

СИНТЕЗЫ
СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

594

СИНТЕЗЫ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Часть I

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1983

УДК 546.65

Батырева В. А., Козик В. В., Серебренников В. В., Якунина Г. М. Синтезы соединений редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1983. — 6,75 л.—1 р. 500 экз. 1802000000.

В книге приводятся некоторые литературные данные и собственные результаты авторов по принципам синтеза соединений редкоземельных элементов, которые описаны в многочисленных литературных источниках. Одновременно в ней указываются основные свойства соединений, характеризующие их как индивидуальные вещества. Она поможет читателю ориентироваться в научной литературе по вопросам синтеза соединений редкоземельных элементов.

Для химиков и материаловедов, интересы которых связаны с получением и исследованием редкоземельных элементов и их соединений.

Рецензент — Д. И. Чемоданов

Редактор — В. В. Серебренников

Б 1802000000
177(012)—83

ПРЕДИСЛОВИЕ

Редкоземельные элементы (р. з. э.) и их соединения получили широкое применение в народном хозяйстве в качестве люминофоров, лазерных материалов, полупроводников, геттеров-газопоглотителей в электронных лампах и лампах накаливания, в стекольной, оптической, керамической промышленности, как катализаторы светоэмиссионных, фотоэлектрических, диэлектрических материалов, переключателей тока и преобразователей тепловых излучений в видимый свет, в производстве экранов телевизионных установок и т. д.

Особенно быстро развиваются исследования по созданию новых материалов на основе р. з. э. или по введению их в качестве добавок, улучшающих необходимые и присущие веществу свойства. Чтобы получить тот или иной новый материал, естественно, нужно обратиться к приемам, которыми осуществляется синтез этого материала — соединения или ряда соединений. Как правило, сведения об отдельных соединениях р. з. э. разбросаны в виде статей по различным журналам и обобщающих или частично обобщающих изданий до настоящего времени нет.

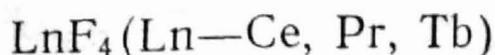
В ограниченного объема книге, безусловно, невозможно поместить синтезы всех соединений р. з. э., известных в настоящее время. Поэтому мы надеемся выполнить несколько аналогичных изданий-справочников. В настоящем справочнике коротко освещены синтезы, которые описаны сотрудниками кафедры неорганической химии Томского университета или другими исследователями за последние годы в журнальной литературе.

Расположение синтезов по главам в книге соответствует переходу от соединений с элементами седьмой, шестой, пятой, четвертой и, наконец, к соединениям с элементами третьей группы, а внутри групп — сверху вниз, например от фтора, хлора, брома к иоду.

Авторы приносят глубокую благодарность А. И. Герману за помощь при оформлении книги.

СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНАМИ

1.1. Тетрафториды



Получение. 1. Трифториды церия или тербия в никелевой лодочке, помещенной в никелевую трубку, окисляют элементарным фтором при нагревании не выше 500° С.

Тетрафторид тербия может быть получен при фторировании трифторида в тигле из фторида бериллия в никелевой трубке, помещенной в электропечь. Трубку сначала продувают сухим аргоном и затем постепенно впускают фтор и при 320° С фторируют в течение 1 часа, охлаждают в токе фтора до 100° С, фтор вытесняют аргоном и продолжают охлаждение до комнатной температуры.

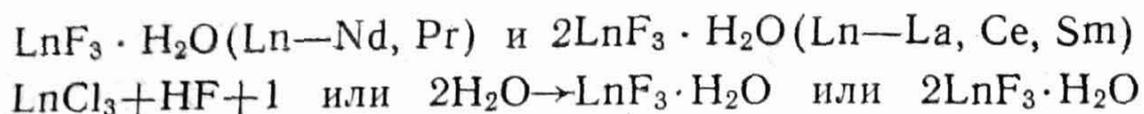
2. Трихлорид церия фторируют так же.

3. Стехиометрические количества Pr_6O_{11} и NaCl нагревают в атмосфере фтора около 400° С. Полученный продукт Na_2PrF_6 обрабатывают при комнатной температуре в платиновой посуде безводным жидким фтористым водородом. Образующийся осадок центрифугируют с использованием платиновой пробирки. Растворы фтористого водорода испаряют и получают остаток PrF_4 .

Свойства. Кристаллические вещества белого цвета с моноклинной решеткой, параметрами: $a=12,60$ (Ce), 12,47 (Pr), 12,10 (Tb); $b=10,60$ (Ce), 10,54 (Pr), 10,30 (Tb) и $c=8,30$ (Ce), 8,18 (Pr), 7,90 (Tb); $\beta=126$ (Ce), 126,4 (Pr), 126 (Tb). $d=4,80$ (Ce), 4,94 (Pr), 5,88 (Tb).

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 190—192; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 56 и 69.

1.2. Трифториды

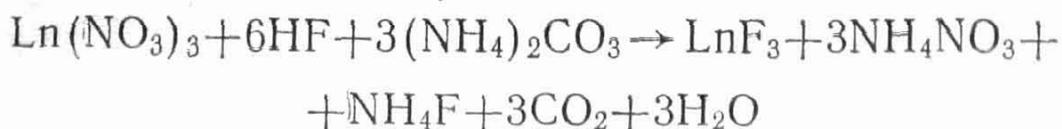
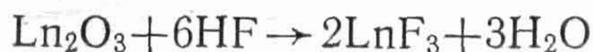
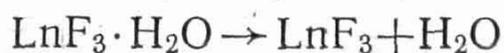
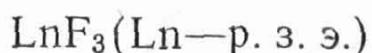


Получение. К раствору хлорида в платиновой или полиэтиленовой посуде прибавляют плавиковой кислоты или фторидов щелочных металлов и кипятят. Хлопьевидный или порошкообразный осадок центрифугируют в полиэтиленовой ячейке и сушат при 110° С.

Свойства. Трудно растворимые в воде, плавиковой кислоте и разбавленных минеральных кислотах вещества, бесцветные (соль неодима — лиловая, празеодима — зеленоватая). После полной потери кристаллизационной воды (около 250° С) переходят в безводные. Разлагаются кипячением с концентрированной серной кислотой.

Литература. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, 69—71; Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 181—182; Серебренников В. В., Алексеенко Л. А. Курс химии редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963, 59—61.

1.3. Безводные фториды



Получение. 1. Нагревают порошкообразный кристаллогидрат фторида в вакууме при 300° С или в атмосфере фтористого водорода при 600° С.

2. Оксиды в порошкообразном виде при 700° С фторируют в атмосфере фтористого водорода.

3. Смесь нитрата и карбоната аммония в молекулярном соотношении 1 : 3 фторируют фтористым водородом. Полученную соль $(\text{NH}_4)_3\text{LnF}_6$ отмывают от нитрата аммония, отфильтровывают, высушивают при 80—100° С и прокалывают при 350—400° С до удаления фтористого водорода и аммиака.

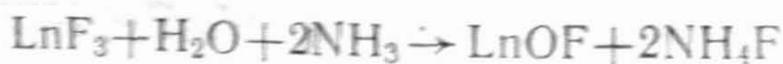
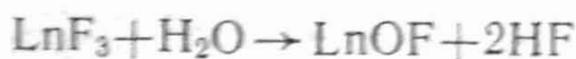
4. Оксид сплавляют с кислым фторидом аммония при 200° С и избыток фторида и гидрофторида аммония отгоняют при 400° С.

Свойства. Кристаллические вещества с орторомбической или гексагональной кристаллической структурой: $a=6,669(\text{La})-6,151(\text{Lu})$; $b=7,059(\text{Sm})-6,758(\text{Lu})$; $c=4,405(\text{Sm})-4,467(\text{Lu})$ и $a=7,124(\text{La})-6,763(\text{Tm})$; $c=7,280(\text{La})-6,927(\text{Tm})$. $T_{\text{пл}}$: $\text{NdF}_3 \sim 1400$, CeF_3-1460 , PrF_3-1370 , LaF_3-1390 , SmF_3-1400 , EuF_3-1390 , GdF_3-1380 , TbF_3-1370 , DyF_3-1360 , HoF_3-1360 , ErF_3-1350 , TmF_3-1340 , YbF_3-1330 , LuF_3-1320 . Нерастворимы в воде, разбавленных минеральных кислотах, плавниковой кислоте и разлагаются лишь концентрированной серной кислотой.

Литература. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, 69—71; Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Изд-во Томск. ун-та, 1959, 181 и 182; Серебренников В. В. Курс химии редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963; 59; Браун Д. Галогениды лантанондов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 81, 82, 86—88.

1.4. Оксифториды

LnOF ($\text{Ln}-\text{Y, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)



Получение. 1. Безводные фториды нагревают до 800° С в потоке воздуха или аммиака (в случае церия и празеодима), насыщенного парами воды, в платиновой трубке.

2. Нагревают кристаллогидраты фторидов при температуре выше 600° С или смесь фторидов с оксидом в мольном соотношении 1 : 1.

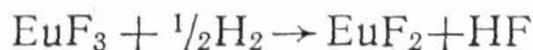
3. Тонкорастертую смесь Ln_2O_3 и LaF_3 в стехиометрическом соотношении нагревают в платиновой лодочке в вакууме при 900° С в течение 36 часов.

Свойства. Кристаллические вещества ромбоэдрической структуры типа LaOF или CaF_2 с постоянными решетками: $a=7,13(\text{La})-6,758(\text{Tb})$. $T_{\text{пл}}=1430(\text{La})-1320(\text{Lu})^\circ\text{C}$. Нерастворимы в воде и разбавленных мине-

ральных кислотах, растворяются при кипячении в концентрированной серной кислоте или сплавлением с пиросульфатом калия (плавленным гидросульфатом калия). Реагируют с фторидами щелочных металлов, образуя двойные фториды типа M_3LnF_6 ($M—Na^+, K^+, NH_4^+$).

Литература. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, 70, 71; Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 181—184 и 185—190; Серебренников В. В., Алексеенко Л. А. Курс химии редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963, 61; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 527; Клемм W., Klein H. A. Z. anorg. Chem., 248, 167 (1941); Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 99—101.

1.5. Дифториды

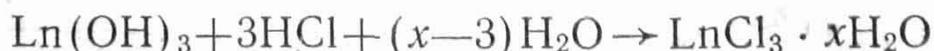
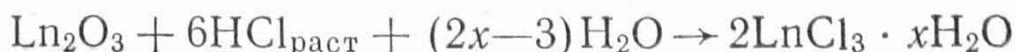


Получение. Трифторид европия (совершенно сухой) помещают в платиновую трубку длиной 20 см, вставленную в кварцевую трубку, быстро нагревают до $900^\circ C$ при значительной скорости потока водорода и далее температуру поднимают до $1100^\circ C$ в течение 3 часов.

Свойства. Светло-желтого цвета, кристаллическое вещество с кристаллической кубической решеткой типа флюорита, с параметрами: 5,81 (Sm), 5,84 (Eu) и 5,57 (Yb), $T_{пл} = 1417$ (Sm), 1416 (Eu) и 1407 (Yb) $^\circ C$.

Литература. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 525; Beck G., Nowacki W. Naturwiss., 27, 495 (1938); Клемм W., Doll W. Z. anorg. Chem., 241, 234 (1939); Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 101—103; Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 181—182.

1.6. Кристаллогидраты хлоридов



Получение. Растворяют металл, оксид, гидроксид или карбонат в соляной кислоте и испаряют на водяной бане до кристаллизации, прибавляют дистиллированной воды до полного растворения. Операцию испарения и растворения кристаллов в воде повторяют многократно до прекращения содержания в парах хлористого водорода. Затем вновь испаряют до кристаллизации и оставляют кристаллизоваться. Отфильтровывают кристаллы на воронке Бюхнера под давлением и отжимают на фильтровальной бумаге.

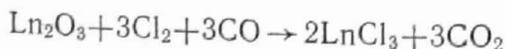
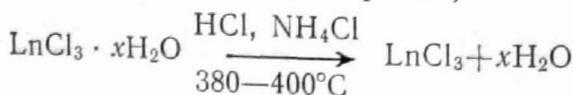
Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Гексагидраты кристаллизуются в моноклинной системе с параметрами: $a=7,88$ (Nd) и $7,98$ (Sm); $b=6,59$ (Nd) и $6,60$ (Sm); $c=9,70$ (Nd) и $9,58$ (Sm); $\alpha=90$; $\beta=93$ и $\gamma=90^\circ$, могут быть орторомбической и триклинной структуры.

Начинают терять кристаллизационную воду при $105-110^\circ\text{C}$ и переходят в кристаллогидраты. В атмосфере хлористого водорода при нагревании до 200°C переходят в безводные хлориды. Теплоты образования: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-759,5$; $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-758,46$; $\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}-758,76$; $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-687,8$ (Pr), $683,58$ (Nd), $684,37$ (Gd), $677,19$ (Er), $679,87$ (Y). $d=2,251$ ($\text{PrCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $2,28$ ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $2,383$ ($\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $2,424$ ($\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $2,575$ ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Хорошо растворяются в воде и этиловом спирте.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 196—213.

1.7. Безводные хлориды



Получение. 1. Высушенные в вакуум-эксикаторе кристаллогидраты хлоридов нагревают в токе смеси хлористого водорода и азота при постепенном поднятии температуры до $300-400^\circ\text{C}$. Для удаления сорбированного хлористого водорода в конце сушки пропускают чистый азот или гелий до отрицательной реакции на хлористый

водород в отходящих газах. Медленный нагрев кристаллогидратов обеспечивает плавление хлорида в кристаллизационной воде, которое приводит к образованию оксихлорида. Охлаждение проводят также в потоке гелия или азота. Осушку хлористого водорода, получаемого из концентрированной соляной кислоты при прибавлении по каплям концентрированной серной кислоты, производят барботажем через несколько промывных склянок с серной кислотой, холодильную ловушку и трубку с хлористым кальцием, погруженную в холодильную смесь твердой уже кислоты с ацетоном.

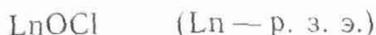
2. Смесь кристаллогидрата хлорида смешивают с 5—6-кратным количеством аммония и нагревают, постепенно поднимая температуру до 300—320° С, и отгоняют избыток хлорида аммония в вакууме.

3. Оксид в лодочке, помещенной в кварцевую трубку, медленно нагревают до 400° С и хлорируют смесью окиси углерода и хлора или хлора и полухлористой серы (S_2Cl_2). Хлорирование лучше всего вести при температуре на 20° С ниже температуры плавления хлорида (см. ниже).

Свойства. Вещества кристаллические, окрашенные в характерный цвет р. з. иона. Они имеют гексагональную решетку с параметрами: $a=7,483$ (La)— $7,363$ (Gd) и $c=4,375$ (La) и $4,105$ (Gd) и тетрагональную с параметрами решетки: $a=6,91$ (Dy)— $6,72$ (Lu); $b=11,97$ (Dy)— $11,60$ (Lu) и $c=6,40$ (Dy)— $6,39$ (Lu); $\beta=111,2$ (Dy)— $110,4$ (Lu). Теплоты образования уменьшаются по ряду: 80,3 (La), 64,2 (Sm). Температура плавления снижается от лантана (852) до тербия (588) и далее снова возрастает до лютеция. Они почти нелетучи, но летучесть возрастает от лантана к лютецию. $d=3,79$ (La)— $4,34$ (Tm). Все безводные хлориды расплываются на воздухе, хорошо растворимы в воде и абсолютном этиловом спирте. В воде растворяются с выделением тепла (ккал/г · моль): 31,3 (La)—50,95 (Yb). Растворимость в 100 г раствора равна 58,4 $NdCl_3$ (100° С), 49,18 $NdCl_3$ (0° С), 50,96 $PrCl_3$ (13° С), 47,64 $PrCl_3$ (0° С), 58,68 $PrCl_3$ (80° С), 48,12 $LaCl_3$ (0° С), 63,02 $LaCl_3$ (92° С). Растворимость в 100 г абсолютного этилового спирта равна 45,5 $NdCl_3$ и 60,1 YCl_3 (г).

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959. 196—213; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 522; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 149—157.

1.8. Оксихлориды



Получение. 1. Нагревают кристаллогидрат хлорида при 450° С.

2. Хлорид нагревают до 600° С в атмосфере водяного пара.

Свойства. Кристаллические вещества со структурой типа PbFCl с параметрами решетки: $a = 4,119 (\text{La}) - 3,88 (\text{Er})$; $c = 6,883 (\text{La}) - 6,58 (\text{Er})$. Теплота образования LaOCl 250,2 ккал. Растворимы в минеральных кислотах.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 219—222; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов — М.: Атомиздат, 1972, 159—161.

1.9. Хлораты

$\text{Ln}(\text{ClO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Nd, Ho, Tm, Yb, Y, $x = 5$ и 4 для соли Nb и Y)

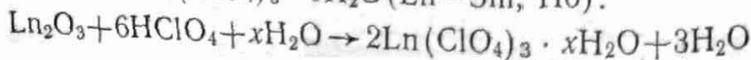
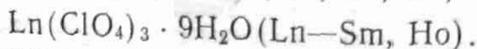
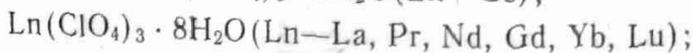
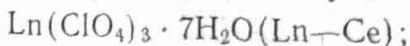
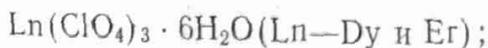


Получение. Получают растворением окислов р. з. э. в хлорноватой кислоте, полученной пропусканием раствора KClO_3 через смолу КУ-2 в Н-форме из расчета 4—5 мг · экв иона калия на 1 г сухой смолы. Растворение окислов и получение хлорной кислоты проводят при 0° С. Хлорат кристаллизуют при pH 6—7 над фосфорным ангидридом в эксикаторе также при 0° С.

Свойства. При нагревании до 80—170° С подвергаются гидролизу с образованием основных солей и выделением хлорноватой кислоты. При 160—225° С разлагаются.

Литература. Якунина Г. М., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 15, вып. 3, 879 (1970).

1.10. Перхлораты



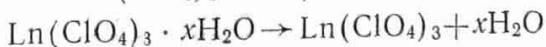
Получение. Растворяют оксид или карбонат в 57%-ной хлорной кислоте, концентрируют на водяной бане до кристаллизации и охлаждают, выпадающие кристаллы подвергают перекристаллизации из горячих водных растворов. Кристаллы отжимают между фильтровальной бумагой и сохраняют в эксикаторе над концентрированной серной кислотой до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Разлагаются при нагревании выше 250—280°С. Термически неустойчивы, разлагаются и теряют воду при следующих температурах, °С (молей воды):

Соединение	2	4	6	8	9	$T_{\text{разлож.}}$
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	94	115	190	257	—	300
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	48	79	128	191	—	—
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	68	84	120	196	—	265
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	88	132	232	269	—	312
$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	61	72	99	188	226	226
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	90	123	153	212	249	265
$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	65	109	144	170	—	240

Литература. Белькова М. М., Алексеенко Л. А. — Ж. неорганической химии, 10, вып. 6, 1374 (1965); Вопросы химии, вып. 1. Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 135 (1963).

1.11. Безводные перхлораты



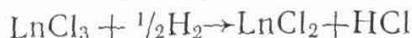
Получение. Тонкий слой перхлората сушат при 130°С (для соли скандия также 130°С) над P_2O_5 в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 10—15 мм рт. ст. до постоянного веса.

Свойства. Гигроскопичные вещества при нагревании выше 280°С разлагаются с образованием оксихлорида LnOCl . Хорошо растворяются во многих органических растворителях с образованием прозрачных растворов. Менее интенсивно окрашены, чем кристаллогидраты.

Литература. Белькова М. М., Алексеенко Л. А., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 3; Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 185, 146 (1965); Славкина Р. И., Сереб-

ренников В. В. — Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1, 181 (1965);
Славкина Р. И., Усубалиев Дж., Серебренников В. В. —
Вопросы химии, вып. 1. Тр/Томск. ун-т: Томск: Изд-во Томск. ун-та,
157, 304 (1963).

1.12. Дихлорид самария, европия и иттербия

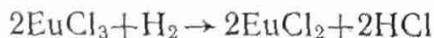


Получение. Безводный трихлорид самария в золотой лодочке, которая помещена в кварцевую трубку, восстанавливают сначала при 450°C , затем в течение 15 часов повышают температуру до 600°C и, наконец, заканчивают процесс при 850°C .

Свойства. Вещество коричнево-красного цвета (Sm). $d^{25} = 4,56$. $T_{\text{пл}} = 848(\text{Sm})$, $731(\text{Eu})$ и $702(\text{Yb})^\circ\text{C}$. При растворении в воде выделяет водород. Вещество белого (Eu) и зеленого цвета (Yb). Это кристаллические вещества с орторомбической кристаллической решеткой типа PbCl_2 с параметрами: $a = 8,95(\text{Sm})$, $8,914(\text{Eu})$ и $6,53(\text{Yb})$; $b = 7,51(\text{Sm})$, $7,499(\text{Eu})$, $6,68(\text{Yb})$; $c = 4,48(\text{La})$, $4,493(\text{Eu})$ и $6,91(\text{Yb})$.

Литература. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. М.: ИЛ, 1956, 524« Jantsch G., Ruppig H., Kunze W. — Z. anorg. Chem., **161**, 210 (1927); Praudte W., Koge H. — Z. anorg. Chem., **172**, 265 (1928); Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов.—М.: Атомиздат, 1972, 161—168.

1.13. Хлорид европия (2)



Получение. 1. Восстанавливают безводный трихлорид европия в кварцевой лодочке, помещенной в трубку электропечи, в потоке смеси водорода с хлористым водородом (1:1) при постепенном подъеме температуры до 120° в течение 20 минут, а затем до 700°C в течение часа. При 700°C продолжают нагревание в течение 2 часов и электропечь выключают. Когда печь остынет, смесь водорода и хлористого водорода вытесняют азотом, высушенным пропуском над пятиокисью фосфора.

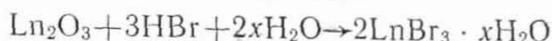
Безводный трихлорид восстанавливают смесью очищенного водорода и хлористого водорода при темпера-

туре ниже 623° С. Восстановление при 580° С заканчивается в течение 3 часов. Продукт охлаждают до 300° С и затем пропускают азот до полного охлаждения.

Свойства. Белое мелкокристаллическое вещество. $d_4^{25} = 4,87$. $T_{пл} = 850^\circ \text{С}$. Кристаллизуется по типу PbCl_2 .

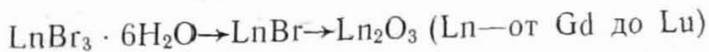
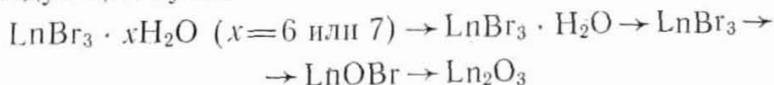
Литература. Неорганические синтезы, сб. 3, М.: ИЛ, 1951, 72; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. М.: ИЛ, 1956, 525; Karfenberger W.—Z. anorg. Chem., 238, 281 (1938); Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. М.: Атомиздат, 1972, 161—162.

1.14. Бромиды



Получение. Растворяют оксиды, гидроксиды или карбонаты в бромистоводородной кислоте или оксиды или гидроксиды в водном растворе бромистого аммония. Раствор испаряют на водяной бане до кристаллизации, прибавляют дистиллированной воды до растворения. Операцию испарения и растворения кристаллов в воде повторяют многократно до прекращения содержания в парах бромистого водорода. Затем вновь испаряют до кристаллизации и оставляют кристаллизоваться. Отфильтровывают кристаллы в воронке Бюхнера под давлением и отжимают на фильтровальной бумаге.

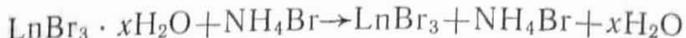
Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Хорошо растворимы в воде и спирте. При нагревании на воздухе разлагаются по одному из следующих путей:



Термическая устойчивость уменьшается по ряду лантаноидов от лантана к лютецию.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 228—230; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 200.

1.15. Безводные бромиды



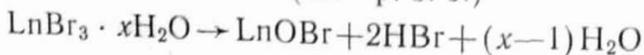
Получение. 1. Нагревают безводный трихлорид, оксид или карбонат в токе сухого бромистого водорода, высушенного над бромистым кальцием и твердой углекислотой, при 400—600° С.

2. Нагревают оксид или кристаллогидрат бромида с 5—6-кратным количеством бромида аммония медленно до 300—320° С, затем избыток бромида аммония отгоняют в вакууме.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет p. з. иона. Бромиды лантана, церия и празеодима имеют гексагональный тип решетки, у бромида неодима, самария — орторомбическая. Постоянные решетки: $a=7,95(\text{La})$, $7,963(\text{Ce})$ и $7,92(\text{Pr})$; $c=4,501(\text{La})$, $4,435(\text{Ce})$, $4,38(\text{Pr})$ и $a=12,86(\text{Nd})$, $12,62(\text{Sm})$; $b=4,10(\text{Nd})$, $4,03(\text{Sm})$; $c=9,15(\text{Nd})$, $9,06(\text{Sm})$. Очень гигроскопичны, расплываются на воздухе. Хорошо растворяются в спирте. $T_{\text{пл}} = 783(\text{La})$, $684(\text{Nd})$, $664(\text{Sm})$, $702(\text{Eu})$, $957(\text{Lu})$ °С.

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск, Изд-во Томск. ун-та, 1959, 228—230; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 196.

1.16. Оксидбромиды



Получение. Кристаллогидрат бромида нагревают при 650—700° С на воздухе (La, Pr, Nd, Sm) или в токе азота, насыщенного парами воды (Y, Ce, Eu—Lu) при 450—500° С.

Свойства. Кристаллические вещества, нерастворимы в воде, но растворимы в бромистоводородной кислоте и других минеральных кислотах. Параметры решетки: $a=4,159(\text{La})$, $3,770(\text{Lu})$ и $3,388(\text{Y})$; $c=7,392(\text{La})$, $8,387(\text{Lu})$ и $8,241(\text{Y})$.

При нагревании до высоких температур разлагаются до оксида.

Литература. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 199; Mayer I, Zolotov S., Kassienger F. — Inorg. Chem., 4, 1637 (1965); Mayer I., Zolotov S. — J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1905 (1965).

1.17. Дибромиды

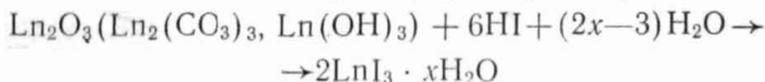
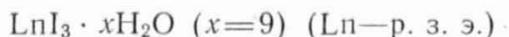


Получение. Безводный (сухой) трибромид помещают в золотую лодочку, которую вводят в кварцевую трубку, нагреваемую медленно электропечью до 500°С, при токе сухого водорода до приобретения массой окраски получаемого дибромида. Конец восстановления определяется по прекращению выделения бромистого водорода. Затем печь охлаждают, не прерывая ток сухого водорода, который в конце вытесняют углекислотой. Остывший продукт сохраняют в эксикаторе, заполненном углекислым газом.

Свойства. Дибромиды — кристаллические вещества, имеющие структуру, аналогичную дибромиду стронция. Дибромид самария — коричневого, европия — белого и иттербия — зеленого цвета. При отсутствии влаги и окислителей они устойчивы на воздухе. $T_{\text{пл}} = 669, 683$ и 613°C . $d_4^{25} = 5,17 (\text{Sm}), 5,44 (\text{Eu})$ и $5,906 (\text{Yb})$.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 228; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 201—203.

1.18. Иодиды



Получение. Растворяют оксиды, гидроксиды и карбонаты в иодистоводородной кислоте, полученной восстановлением сероводородом суспензии иода в воде, или оксиды или гидроксиды в водном растворе иодистого

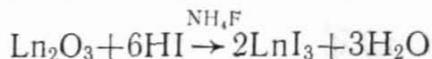
аммония. Раствор испаряют на водяной бане до кристаллизации, прибавляют дистиллированную воду до растворения. Операцию испарения и растворения кристаллов в воде повторяют многократно до прекращения содержания в парах иодистого водорода. Наконец, испаряют до кристаллизации, сливают в кристаллизатор и оставляют кристаллизаться. Кристаллы отделяют от маточного раствора центрифугированием и сушат отжатием на фильтровальной бумаге.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде и этиловом спирте.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 239; Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. 2/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, 70.

1.19. Безводные иодиды

LnI_3 (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)



Получение. 1. Растворяют оксид или карбонат в иодистоводородной кислоте, прибавляют 12 молей иодида аммония и осторожно испаряют основную массу воды на водяной бане. Затем продолжают нагревание в вакууме до удаления избытка иодида аммония. Иодиды самария, европия и иттербия при этой операции целиком или частично переходят в дииодиды.

2. Смесь гексагидрата иодида лантана, празеодима, неодима и самария и иттриевых р. з. э. с иодистым аммонием (в молярном соотношении 1 : 6) обезвоживают нагреванием в потоке смеси иодистого водорода с водородом с постепенным повышением температуры. После окончания обезвоживания иодистый водород удаляют пропусканием азота, тщательно очищенного от кислорода. Для полного удаления иодистого аммония операцию нагревания заканчивают при 600°С в течение 30—40 часов, а охлаждение и сохранение иодида осуществляют в атмосфере азота. Иодиды должны быть защищены от прямого солнечного света.

Свойства. Кристаллические вещества, расплывающиеся на воздухе. Иодиды иттрия и лантана бесцветны. Иодиды La и Nd имеют орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами: $a=4,37$ (La), 4,28 (Nd); $b=14,01$ (La), 13,979 (Nd); $c=10,04$ (La), 9,948 (Nd) и $a=7,49$ (Sm), 7,395 (Lu); $c=20,80$ (Sm), 20,71 (Lu).

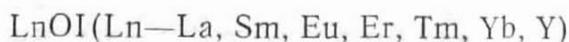
Иодид церия желто-зеленый, празеодима — зеленый, иодид неодима — темно-зеленый, в расплавленном состоянии — черный, гигроскопичен, вследствие чего становится фиолетово-розовым. Иодид гадолиния — желтый, диспрозия — темно-зеленый, гольмия — светло-желтый, эрбия — фиолетово-красный, тулия — ярко-желтый, иттербия — белый, лютеция — коричневый.

Иодиды всех р. з. э. хорошо растворимы в воде, этиловом спирте, пиридине и других органических растворителях. Теплоты образования изменяются от 167,4 (La) до 133,2 (Lu), а теплоты растворения — от 48,0 (La) до 66,0 (Lu) ккал.

$T_{пл} = 772$ (La), 737 (Pr), 784 (Nd) и 1050 (Lu)°C. Иодиды европия, самария, иттербия до плавления разлагаются.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 238—241; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 216—222; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 523; Jantsch G. и др. — Z. anorg. Chem., 185, 56 (1930); 201, 207 (1932); 207, 353 (1932); 212, 65 (1933); Нотманн Е., Воммер Н. — Z. anorg. Chem., 248, 384 и 385 (1941); Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 217—222.

1.20. Оксиодиды



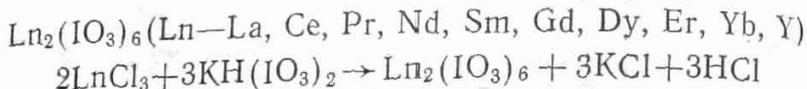
Получение. Для получения иодидов самария, эрбия, иттрия и иттербия нагревают выпаренный раствор трииодида в атмосфере насыщенного водяными парами воздуха или насыщенный иодидом аммония раствор трииодида р. з. э. выпаривают досуха и нагревают в вакууме при 550°С.

Оксиодид эрбия получается при нагревании смеси оксида с иодидом при 1050°С, а оксиодид европия — при окислении диодида европия влажным кислородом, и триидид лантана в не совсем чистом виде — при сплавлении оксида лантана с иодидом лития или кальция.

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие тетрагональную кристаллическую решетку типа PbFCl с параметрами: $a = 4,144$ (La) — 3,870 (Yb); $c = 9,126$ (La) — 9,161 (Yb).

Литература. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 223—225; Kruse T. H., Asprey L. B., Mогосов В. — Acta Cryst., 14, 541 (1961); Baernighausen H. — J. Prakt. Chem., 14, 313 (1961); Angew. Chem., 75, 1109 (1963); Corbett J. D., Pollard D. L., Mee J. E. — Inorg. Chem., 5, 761 (1966).

1.21. Иодаты

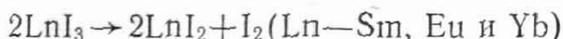


Получение. При сливании растворов хлорида и кислого иодата калия образуется аморфный осадок, который отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Свойства. Вещества трудно растворимы в воде (0,3—0,6 г/л), но хорошо растворимы в минеральных кислотах.

Литература. Васильев Г. И., Серебренников В. В. — Вопросы хим. кинет. и реакцион. способности веществ: Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 154, 103 (1962).

1.22. Диiodиды



Получение. 1. Безводные сухие триiodиды самария, европия и иттербия размещены в золотой лодочке, помещенной в кварцевую трубку, которая обогревается электропечью. Перед нагреванием печи в трубке создается ток сухого водорода, который поддерживается во время всей операции получения диiodида. Восстановление проводят сначала при 200—250°, затем в течение 8—10 часов температуру поднимают до 350° и, наконец, заканчивают при 450° С. Конец восстановления определяется по прекращению выделения иодистого водорода. Затем печь охлаждают, не прерывая тока водорода, который в конце охлаждения вытесняют углекислым газом.

2. Нагревают триiodиды самария, европия и иттербия постепенно, в течение 12 часов до 780° С.

3. Сплавляют триiodиды La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tm с соответствующим металлом.

Свойства. Кристаллические вещества с гексагональным типом решетки с параметрами: $a=8,67(\text{Gd}), 4,52(\text{Tm}), 4,503(\text{Yb})$; $c=5,75(\text{Gd}), 6,967(\text{Tm}), 6,972(\text{Yb})$ и моноклинного типа решеткой с параметрами: $a=7,62(\text{Eu})$; $b=8,23(\text{Eu})$; $c=7,88(\text{Eu})$. Диодид лантана — черный, церия — темно-бронзовый, празеодима — золотисто-бронзовый, неодима — красно-фиолетовый, гадолиния — латунный, самария — темно-зеленый, европия — оливково-зеленый, тулия — черный, иттербия — черный. $T_{\text{пл}}=820, 808, 758, 562, 831, 520, 580, 756, 772^\circ\text{C}$. $d=5,469(\text{Sm}), 5,50(\text{Eu}), 5,702(\text{Yb})$.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 237, 238; Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 224—230.

1.23. Тиогалогениды



Получение. При нагревании в запаянной трубке элементов, входящих в состав тиогалогенидов, при 500°C .

Свойства. Кристаллические свойства, орторомбической симметрии с параметрами решетки и окраской:

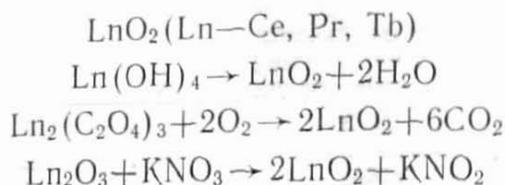
	Цвет	a	b	c
LaSCl	Белый	7,04	13,69	6,83
CeSCl	—»—	7,04	13,46	6,76
LaSBr	—»—	7,19	13,99	7,02
CeSBr	Желто-зеленый	7,12	13,82	6,94
LaSJ	Зеленый	7,38	14,57	7,10
CeSJ	Желтый	7,33	14,35	7,05

Литература. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. — М.: Атомиздат, 1972, 161; Даггон М. — *Compt. rend.*, **260**, 1422 (1965), **262**, 1575 (1966)

Глава II

СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

2.1. Диоксиды



Получение. 1. Спектрально-чистая двуокись церия получается после предварительной очистки экстракцией из азотнокислых растворов церия (4) трибутилфосфатом или диэтиловым эфиром, не содержащим перекисей. В таком случае диоксид церия из смеси р. з. э. может быть выделен следующим образом.

Растворы смеси р. з. э. насыщают сульфатом натрия и осевшие двойные сульфаты отфильтровывают, промывают насыщенным раствором сульфата натрия и обрабатывают едким натром. Полученные гидроокиси сушат при 120—130° С, окисляя при этом церий до четырехвалентного состояния. Сухие гидроокиси смачивают водой, растворяют в концентрированной азотной кислоте и 6н. азотнокислые растворы экстрагируют трибутилфосфатом (1:1) или диэтиловым эфиром. Диэтиловый эфир перед экстракцией должен быть очищен от перекисей путем обработки кристаллическим сернокислым железом (2), твердым едким натром и последующей перегонкой.

Резэкстракцию органической фазы производят равным объемом 6н. азотной кислоты, содержащей перекись водорода. После разрушения избыточной перекиси водорода кипячением раствор вливают в кипящий раствор шавелевой кислоты и осевший осадок центрифугируют, промывают и прокалывают до двуокиси.

2. В толстостенную кварцевую трубку помещают Pr_6O_{11} и хлорат натрия NaClO_3 в количестве, которое при разложении создаст давление кислорода 50 атм. Это достигается разложением рассчитанного количества

NaClO_3 и подбором объема трубки. Когда будет достигнуто разложение NaClO_3 , трубку нагревают при 300°C в течение 48 часов.

3. Сплавляют нитрат празеодима с нитратом калия при 400°C .

4. В толстостенную металлическую трубку помещают кварцевый тигель со смесью оксидов иттрия и тербия в соотношении 5 : 1 и нагревают под давлением кислорода 30 атм при 300°C . После охлаждения оксид иттрия удаляют растворением в разбавленной азотной кислоте, отделяют остаток диоксида тербия от маточного раствора и сушат.

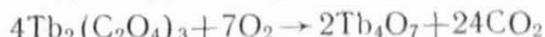
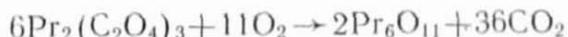
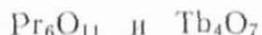
Свойства. Двоокись церия — слабо-желтый кристаллический порошок. Кристаллизуется по типу флюорита с постоянной решетки 5,415. Трудно растворяется в минеральных кислотах и в серной кислоте лишь при нагревании на песчаной бане $d=7,21$.

Диоксид празеодима — темно-бурого или черного цвета вещество, изоморфное с диоксидами церия, тория, циркония и гафния. Постоянная решетки 5,383.

Диоксид тербия — черного цвета, кристаллический порошок, имеющий кубической системы кристаллы типа флюорита с постоянной решетки 5,213. Трудно растворяется в минеральных кислотах.

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, Томск: Изд-во Томск. ун-та, т. 1, 1959, 254—159 и т. 2, 1961, 257; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 526.

2.2. Смешанные оксиды



Получение. Оксалаты или гидроксиды прокаливают при температуре 200°C . Для этого вливают растворы нитратов или хлоридов в кипящий насыщенный раствор щавелевой кислоты или гидроксида аммония. Осадку оксалатов или гидроксидов дают отстояться, фильтруют, промывают водой и прокаливают при $800\text{—}900^\circ\text{C}$.

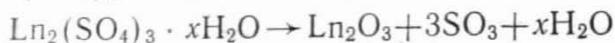
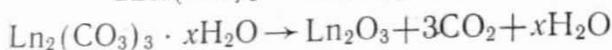
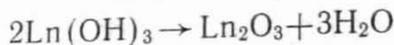
Свойства. Pr_6O_{11} — темно-бурый порошок. При прокаливании в токе водорода восстанавливается до Pr_2O_3 . Хорошо растворяется в минеральных кислотах с выделением кислорода.

Tb_4O_7 — темно-бурое вещество. При прокаливании в токе водорода переходит в Tb_2O_3 . Растворяется легко в смеси азотной кислоты и перекиси водорода.

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 259, 1959.

2.3. Оксиды

Ln_2O_3 (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



Получение. Полуторные оксиды получают разложением на воздухе кислородсодержащих соединений: нитратов при температуре 600—800°, гидроксидов — при 650—850°, оксалатов — при 700—850°, ацетатов — при 680—850°, карбонатов — при 700—850° С. Для получения полуторных оксидов церия, празеодима и тербия эти соединения восстанавливают в атмосфере водорода в случае церия при 1200—1300° и празеодима и тербия при 900° С. С последующим охлаждением при той же атмосфере.

Свойства. Оксиды кристаллизуются в виде трех модификаций: А-формы гексагональной кристаллической решетки, существующей при высоких температурах; с параметрами решетки: $a=3,937$ (La), $3,831$ (Nd); $c=6,130$ (La), $5,999$ (Nd); В-формы орторомбической или моноклинной кристаллической решетки с параметрами: $a=14,177$ (Sm), 13700 (Lu); $b=3,633$ (Sm), $3,410$ (Lu); $c=8,847$ (Sm), $8,425$ (Lu), существующей в промежуточном интервале температур образования А- и С-форм; С-формы кубическая с параметрами решетки: $10,605$ (Y), $10,390$ (Lu), которая наиболее стабильна для р. з. ионов с малым радиусом и метастабильна для р. з. ионов большого радиуса. Оксиды от Ho до Lu кристаллизуются только в кубической системе.

Свойства оксидов приведены в табл. 1.

Оксиды основного характера из воздуха поглощают углекислый газ, в воде нерастворимы, при длительном кипячении с водой переходят в гидроксиды. При раство-

Таблица 1

Физико-химические свойства оксидов редкоземельных элементов

Оксид	Цвет	$T_{пл}$, °C	$T_{кпп}$, °C	Уд. сопр., Ом·см при 1000°C	Эффект магнит. момент, Мд	Диэлектри- ческая проницае- мость	Ширина запре- щенной зоны, эВ
Y_2O_3	Бесцветный или желтый	2386	4300	$5,4 \cdot 10^5$	0	14	—
La_2O_3	Белый	2490	4200	$2 \cdot 10^4$	—	20	5,4
Ce_2O_3	Серо-зеленый	1690	—	$2 \cdot 10^2$	0	—	—
Pr_2O_3	Желтовато-зеленый	2400	—	5,0	3,55	—	4,0
Nd_2O_3	Синий	2485	3000	$2 \cdot 10^2$	3,65	19,7	4,8
Sm_2O_3	Светло-желтый	2263	—	$8 \cdot 10^3$	1,51	18,4	5,0
Eu_2O_3	Светло-розовый	2291	—	$2 \cdot 10^4$	3,50	10,2	4,5
Gd_2O_3	Белый	2330	—	$1 \cdot 10^5$	7,90	11,4	5,3
Tb_2O_3	Розовый или бесцветный	2385	—	$2 \cdot 10^2$	9,62	—	3,4
Dy_2O_3	Желтый	2228	—	$4 \cdot 10^2$	10,5	12,1	5,0
Ho_2O_3	Желтый	2330	—	$3 \cdot 10^3$	10,4	12,3	5,4
Er_2O_3	Красно-желтый или розовый	2244	3000	$3 \cdot 10^4$	9,44	12,5	5,4
Tm_2O_3	Светло-зеленый	2241	—	$2 \cdot 10^4$	7,28	12,6	5,2
Yb_2O_3	Бесцветный	2335	—	$1 \cdot 10^4$	4,6	12,6	5,2
Lu_2O_3	Бесцветный	2373	—	$1 \cdot 10^5$	—	12,9	5,5

рени в минеральных кислотах и уксусной кислоте образуют нормальные соли. С растворами щелочей не взаимодействуют, но реагируют с растворами аммонийных солей, растворяясь в них.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1.—Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959.—540 с.; Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов.—М.: Наука, 1967.—30—60; Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения.—Киев: Наукова думка, 1971.—51—87; Серебренников В. В., Якунина Г. М., Козик В. В., Сергеев А. Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике.—Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979, 9—16; Карякин А. В., Аникина Л. И., Павленко Л. И., Лактионова Н. В. Спектральный анализ редкоземельных окислов.—М.: Наука, 1974, 7—17; Самсонов Г. В., Гильман И. Я. Электронное строение и физические свойства окислов лантаноидов. Препринт № 1.—Киев: ИГМ АН СССР, 1975, 5—18; Чернобровкин Д. И., Кутюлин С. А. Материалы для тонкопленочных микросхем.—Куйбышев, 1977.—95 с.

2.4. Монооксиды



Получение. 1. Монооксид европия получается при медленном нагревании тонкоизмельченной смеси оксида европия с графитом ($\text{C}:\text{Eu}=0,6$) или с металлическим европием в танталовом тигле сначала в вакууме при 1000°C для дегазации, а затем в атмосфере аргона 2 часа при 1300°C с последующей 2—3-минутной выдержкой при $1600—1700^\circ\text{C}$ и медленном охлаждении.

2. Для получения монооксида самария восстанавливают оксид при $1125—1800^\circ\text{C}$ металлическим самарием в вакууме.

3. Монооксид иттербия получается восстановлением оксида углеродом при $1300—1400^\circ\text{C}$ при давлении 10^{-3} мм рт. ст. в виде дистиллята на холодных частях дистиллятора.

Свойства. Монооксид европия темно-красного цвета с кубической гранцентрированной решеткой: $a=5,14 \text{ \AA}$, $d=7,7$. $T_{\text{пл}}$ выше 1700°C , на воздухе устойчивая. Разлагается медленно водой. Монооксид самария — кристаллическое вещество кубической системы с параметром решетки 4,988. Монооксид иттербия — кристалли-

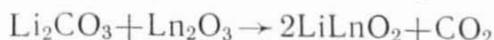
ческое вещество кубической системы с параметром решетки 4,86. $d=8,03$. Монокись — окись европия Eu_2O_3 — темно-красный порошок или черные иголки. Кристаллическое вещество орторомбической структуры с параметрами решетки: $a=10,094$; $b=12,068$; $c=3,500$.

Литература. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, ч. 2, 54; Серебренников В. В., Алексеенко Л. А. Курс химии редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1963, 66; Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. — Л.: Наука, Ленинг. отд.-ние, 1967, 116—119.

2.5. Двойные оксиды

Литийдвойные оксиды

LiLnO_2 (Ln—Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



Получение. 1. Оксид р. з. э. смешивают со стехиометрическим количеством оксида лития и сплавляют в платиновом тигле при 400—1200° С в атмосфере аргона или водорода.

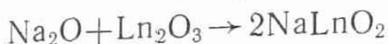
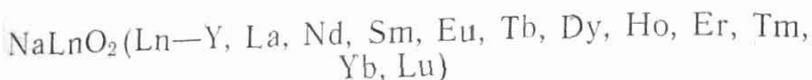
2. Смесь в эквимолярном количестве карбоната лития и оксида р. з. э. иттриевой группы спекают в алундовом тигле в атмосфере азота или аргона при 600—1200° С.

Свойства. LiYbO_2 кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a=4,43$ и $c=10,69$; LiLaO_2 — в кубической с $a=12,22$ или тетрагональной с $a=5,88$; $b=6,22$ и $c=5,84$; LiEuO_2 — в ромбической с $a=5,33$; $b=11,41$; $c=3,47$, $d=5,98$ г/см³; LiHoO_2 — в ромбической с $a=6,14$; $b=6,19$ и $c=6,23$, $\beta=119^\circ 20'$; LiErO_2 — в тетрагональной с $a=4,42$; $b=10,2$; LiYbO_2 — в тетрагональной с $a=4,40$; $c=10,1$; LiLuO_2 — в тетрагональной с $a=4,37$; $c=9,9$; LiGdO_2 — в ромбической с $a=5,27$; $b=11,16$ и $c=3,41$; LiSmO_2 — в ромбической с $a=5,70$; $b=6,02$ и $c=5,69$, $\beta=103^\circ 03'$; LiNdO_2 — в ромбической с $a=5,77$; $b=6,09$ и $c=5,72$; $\beta=109^\circ 07'$; LiPrO_2 — в ромбической с $a=5,83$; $b=6,14$; $c=5,76$; $\beta=102^\circ 53'$.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов. — Минск: Наука и техника, 1974. — 140 с.; Спицын В. И., Муравьева И. А., Ковба Л. М.,

Корчак И. И. — Ж. неорган. химии, **14**, 1451, 1969; Vogges K. S. Rare Earth Res., **2**, 194, 1967; Лантаниды и актиниды/Под ред. К. У. Бэгналла. — М.: Атомиздат, 1977. — 320 с.; Bägñighan K. U. Bэгналла. — Z. anorg. allgem. Chem., **349**, 280, 1967; **374**, 201, 1970. sen H. — Z. anorg. allgem. Chem., **349**, 280, 1967; **374**, 201, 1970.

Натрийдвойные оксиды



Получение. 1. Смешивают эквимольные количества оксидов натрия и р. з. э. и сплавляют в атмосфере азота или водорода при 400—800° С.

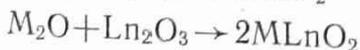
2. Эквимольную смесь оксида р. з. э. и карбоната натрия спекают на воздухе в платиновом тигле при 1100° С.

3. Смесь нитратов натрия и р. з. э. в молярном соотношении 2:1 нагревают в токе азота при 800° С.

Свойства. Кристаллические вещества с различным типом кристаллической решетки. Соединения от NaLaO₂ до NaGdO₂ имеют тетрагональную решетку типа α—LiFeO₂, тогда как от NaTbO₂ до NaErO₂ — решетку типа β—LiFeO₂. Соединениям NaLnO₂, где Ln—Y, Er, Tm, Yb, Lu, присуща гексагональная решетка типа α—NaFeO₂ с параметрами от 3,377 (Er) до 3,322 (Lu); c=16,573 (Er). Они мало устойчивы к влаге и интенсивно поглощают ее из воздуха.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. — Минск: Наука и техника, 1974, 5—11; Лантаниды и актиниды/Под ред. К. У. Бэгналла. — М.: Атомиздат, 1977. — 320 с.; Спицын В. И., Муравьева И. А., Ковба Л. М., Корчак И. И. — Ж. неорган. химии, **14**, вып. 6, 1451, (1969); Муравьева И. А., Ковба Л. М. — Ж. неорган. химии, **10**, вып. 8, 1921, (1960).

Калий-рубидий двойные оксиды



Получение. Смесь стехиометрических количеств оксидов карбонатов или нитратов калия или рубидия и р. з. э. (предварительно тщательно подготовленную) сплавляют в атмосфере азота или водорода при повыше-

нии температуры в интервале 400—1200° С и охлаждаются в той же атмосфере.

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие гексагональную структуру типа NaFeO_2 . Очень чувствительны к влаге, расплываются на воздухе с разложением.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. — Минск: Наука и техника, 1974, 12—28; Лантаноиды и актиноиды/Под ред. К. У. Бэгналла. — М.: Атомиздат, 1977. — 320 с.

Стронций-двойные оксиды



(Ln—Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

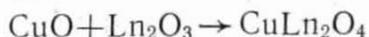


Получение. Проводят высокотемпературное спекание шихты, состоящей из оксида р. з. э. (с содержанием основного вещества не менее 99,95%) и карбоната или оксалата стронция (марки х. ч.) в течение 10—40 часов.

Свойства. Кристаллизуются в структуре феррита кальция с пространственной группой D_{2h}^{16} , $z=4$.

Литература. Поротников Н. В., Коздратов О. И., Петров К. И. — Ж. неорганической химии, 22, вып. 3, 626 (1977).

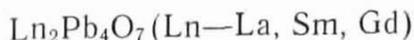
Медь-двойные оксиды



Получение. Стехиометрическая смесь основного карбоната меди (2) и оксида р. з. э. спекают в алундовом тигле при 1000° С на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 с параметрами решетки CuNd_2O_4 : $a=3,94$ и $c=12,15$. Выше 1200° С соединения разлагаются с образованием Cu_2O и Ln_2O_3 .

Плюмбиты



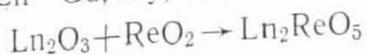
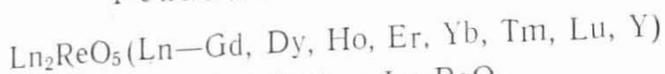
Получение. Тонко растертый порошок смеси оксидов свинца и р. з. э. в стехиометрическом соотношении

спекают при 800—900° С и, когда спекание закончено резко охлаждают.

Свойства. Кристаллические вещества, структура которых сходна со структурой С-модификации Ln_2O_3 . $T_{\text{пл}} = 1225^\circ \text{C}$ (La). Соединение $\text{Gd}_2\text{Pb}_4\text{O}_7$ в виде керамики используется в атомных реакторах.

Литература. Warzle M. H., Maurice M., Halla F., Ruston W. R. — J. Amer. Chem. Soc., 48, 15, 1965; Lehman H., Müller K. — Ber. deutsch. Ker. Ges., 38, 287 (1961).

Рений-двойные оксиды



Получение. Проводят спекание тщательно растертой эквимолярной смеси окислов р. з. э. и двуокиси рения в тигле из окиси бериллия, который находится в инертной атмосфере в запаянной кварцевой ампуле, в интервале температур 900—1150° С в течение 2—4 часа.

Свойства. Изотипные соединения индицируются в моноклинной сингонии с параметрами: от $a = 7,513$; $b = 12,41$; $c = 5,687$; $\beta = 107^\circ 37'$ (Dy) до $a = 7,364$; $b = 12,18$; $c = 5,606$; $\beta = 107^\circ 36'$ (Lu).

Литература. Савельева А. Д., Варфоломеев М. Б., Фомичев В. В., Петров К. И. — Ж. неорган. химии, 22, вып. 11, 2994 (1977).

Двойные оксиды кобальта (3)



Получение. 1. Растворы нитратов р. з. э. и кобальта (при мольном соотношении 1 : 2) тщательно смешивают с раствором карбоната натрия в количестве, равном 1,7—1,9 к сумме нитратов р. з. э. и кобальта. Осадок оставляют под маточным раствором в течение двух суток и затем отфильтровывают, промывают водой, водой и ацетоном (отношение 1 : 1) и ацетоном. Полученную смесь карбонатов высушивают на воздухе до постоянного веса и прокалывают в течение 4 часов при 700—1000° С.

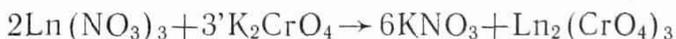
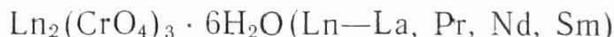
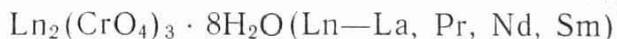
2. Готовят смесь из прокаленных предварительно при 900—1000° С в течение 5—6 часов оксидов р. з. э. и

закиси-окиси кобальта в молярном соотношении 3:1. Тщательно растертую в агатовой ступке смесь по 1—1,5 г превращают в таблетки, которые после 4—6-часового обжига при 750—900° С закаливают, растирают и снова прессуют. Отжиг проводят в токе очищенного азота в трубчатой печи с колебанием температуры $\pm 20^\circ$ С.

Свойства. Черного цвета кристаллические вещества кубической (La, Nd), гексагональной (La, Pr) или ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 3,82$ (La), $3,78$ (Pr), $3,77$ (Nd), $3,75$ (Sm); $a = 5,429$ (La), $5,351$ (Pr) и $c/a = 1,203$ (La) и $1,218$ (Pr); $a = 3,74$ и $a : b : c = 1 : 1,015 : 0,995$ (Sm), $a = 3,725$ и $a : b : c = 1 : 1,02 : 0,985$ (Gd); $a = 5,15$, $b = 5,412$ и $c = 7,38$ (Ho).

Литература. Книга М. В., Выговский И. И., Климентович Е. Е.—Ж. неорганической химии, **24**, вып. 5, 1171 (1979); Недилько С. А., Ермаков М. Н., Ляшко Л. Д., Гождинский С. М.—Ж. неорганической химии, **24**, вып. 5, 139 (1979); Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 268.

2.6. Кристаллогидраты хроматов



Получение. Декагидрат хроматов получается при смешивании водных растворов нитратов и насыщенного раствора хромата или бихромата калия при 10° С.

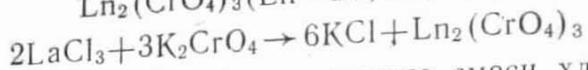
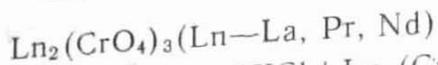
Октагидрат хроматов образуется при растворении оксидов в небольшом количестве насыщенного раствора хромовой кислоты с последующим разбавлением водой и прибавлением 0,1 н. раствора хромата калия.

Гексагидрат возникает при потере декагидратом кристаллизационной воды.

Свойства. Зеленовато-желтые, желто-бурые кристаллические вещества, незначительно растворимы в воде (0,027 г (Pr), 0,043 г (Sm) в 100 мл воды).

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 335—337.

2.7. Безводные хроматы

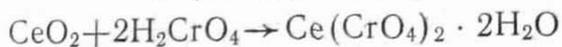
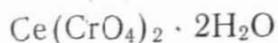


Получение. Стехиометрические смеси хлоридов с хроматом калия, тщательно растертые, сплавляют в кварцевой лодочке или тигле в электропечи при 600–700°С. Сплав измельчают и обрабатывают водой. Желтый осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические порошки желтого цвета — соли лантана и неодима и грязно-зеленые призмы — соль празеодима. Трудно растворяются в воде (в 100 г воды растворяется при 25°С 0,02 г $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$), но легко растворимы в уксусной и минеральных кислотах.

Литература. Панаев. Отношение важнейших редких земель к реактивам, 1909, 33–34, 73 и 75; Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 395, 336 (1959).

2.8. Хромат церия (4)

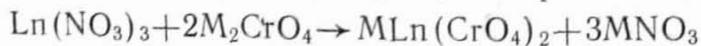


Получение. Кипячением 100 г диоксида церия с 150 г хромовой кислоты в 200 мл воды или электролизом раствора соли церия (3) в хромовой кислоте при напряжении 2–3 В.

Свойства. Кристаллическое вещество, теряющее кристаллизационную воду при 150–180°С и выше 180°С, разлагается.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 337.

2.9. Двойные хроматы



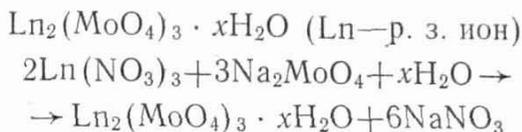
Получение. Нейтральный раствор нитратов, полученных растворением оксидов в азотной кислоте уд. веса 1,2, смешивают со стехиометрическим количеством хромата щелочного металла при энергичном перемешивании, которое продолжают в течение 4 часов при 25°С. Осадки, сначала аморфные, переходящие затем в кристалли-

ческие, фильтруют через стеклянный фильтр № 4, промывают водой и сушат на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Изоморфные кристаллические вещества, устойчивые при нагревании до 150—250° С, дегидратация сопровождается изменением структуры соединений. $d=3,44(Y)$ и $4,18(Lu)$.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 336; Кузина Т. И., Шахно И. В., Плющев В. Е. — Ж. неорган. химии, 21, вып. 1, 1517 (1976).

2.10. Кристаллогидраты молибдатов и молибдаты



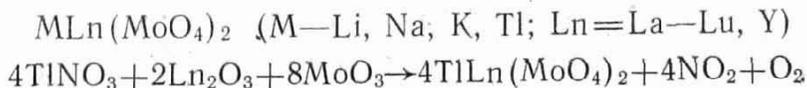
Получение. 1. Кристаллогидраты молибдатов. К раствору хлорида или нитрата прибавляют раствор молибдата натрия. Образующийся осадок молибдата отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

2. Безводные молибдаты получают сплавлением хлоридов с молибдатами щелочных металлов при нагревании до плавления.

Свойства. Белые (Y, Lu), темно-оранжерые (Ce), светло-зеленые (Pr), фиолетовые (Nd), темно-фиолетовые (Sm) кристаллические вещества тетрагональной сингонии с параметрами: $a=3,78(\text{La}), 3,77(\text{Ce}), 3,76(\text{Pr}), 3,74(\text{Nd})$ и $c=5,86(\text{La}), 5,89(\text{Ce}), 5,805(\text{Pr})$ и $5,79(\text{Nd})$. $T_{\text{пл}}=1181(\text{La}), 1070(\text{Pr}), 1176(\text{Nd})^\circ\text{C}$. $d=4,79(Y), 4,77(\text{La}), 5,03(\text{Ce}), 5,84(\text{Pr}), 5,14(\text{Nd}), 5,36(\text{Sm})$. Нерастворимы в воде, но растворимы в разбавленных минеральных кислотах.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 337—341.

2.11. Двойные молибдаты



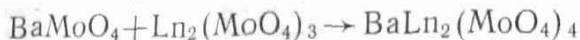
Получение. Спекуют стехиометрические количества нитрата щелочных металлов, оксида р. з. э. и молибденового ангидрида при 400—450° С в течение 3—4 ч и затем при 800° С в течение 1—2 часов.

Двойной молибдат таллия может быть получен также при смешении горячих (90—95° С) 0,2 М растворов нитратов таллия и р. з. э. с раствором молибдата натрия при 5—15% избытка от стехиометрии. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат при 25° С.

Свойства. Кристаллические вещества, существующие в виде нескольких модификаций. При 880—920° С инконгруэнтно плавятся. Наиболее распространенный кристаллический тип шеелита с постоянными решетки: $a=5,307$; $c=11,07$ (LiLa); $a=5,328$; $c=11,699$ (NaLn); $a=5,42$ и $c=12,114$ (KLn).

Литература. Перепелица А. П., Голуб А. М. — Ж. неорганической химии, **21**, вып. 11, 2918 (1976).

Барий-двойной молибдат



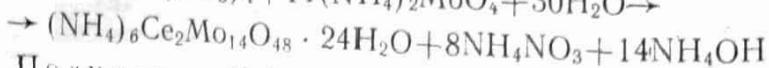
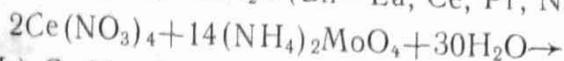
Смесь молибдата бария и р. з. э. в соотношении 1:1 обжигают при 500, 600, 700, 800 и 900° С. Обожженные при определенной температуре образцы растирают в агатовой ступке и обжиг продолжают при температуре на 100° С выше.

Свойства. Окрашены в цвет р. з. иона. Молибдаты Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy и Lu изоструктурны. Плотность изменяется от 5,19 (Pr) до 5,65 (Dy). $N=2,03$ (Pr) — 2,05 (Eu). Молибдаты Ho, Er, Tm, Yb, Y имеют другую структуру. $N=1,83$ (Yb), 1,86 (Ho). $d=4,99$ (Er), 4,98 (Ho) и 4,26 (Y).

Двойной молибдат лантана и бария кристаллизуется по типу шеелита. $N=1,98$, $d=4,8$; $T_{\text{пл}}=940^\circ \text{C}$. Наиболее высокая $T_{\text{пл}}=1080^\circ \text{C}$ у $\text{BaLu}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Литература. Федоров Н. Ф., Ипатов В. В., Рожковская Г. И. — Ж. неорганической химии, **22**, вып. 7, 1745 (1977).

Двойные парамолибдаты аммония



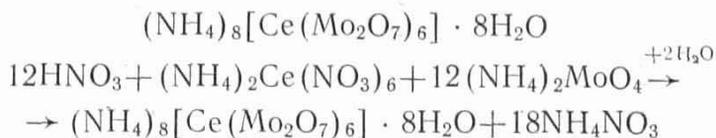
Получение. К 1 л нагретого до 50° 10%-ного раствора парамолибдата аммония прибавляют 13 г кристаллогидрата нитрата или хлорида р. з. э. в 100 мл воды

Сначала появляющийся осадок растворяется в маточном растворе и затем выделяется кристаллический осадок, который после отстаивания в течение суток отсасывают, промывают и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в характерный цвет для р. з. иона. При обработке солями калия, рубидия и цезия превращаются в их соответствующие соли, которые менее растворимы, чем соли аммония.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 342.

2.12. Нормальный гетерополицеримолибдат аммония

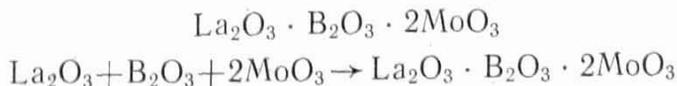


Получение. В кипящий раствор 30 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в 100 мл воды по каплям приливают 50 мл 5%-ного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$. Кристаллический осадок отфильтровывают, промывают раствором нитрата аммония и аниловым спиртом.

Свойства. Желтый кристаллический осадок, нерастворим в воде, но растворяется в разбавленных минеральных кислотах. При обработке щелочами переходит в их соли, которые с солями щелочноземельных металлов, тяжелых металлов и органических оснований образуют желтые осадки. Ион аммония в соединении может обмениваться на р. з. ионы.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 342, 343.

2.13. Боратомолибдат лантана и боратовольфрамат лантана

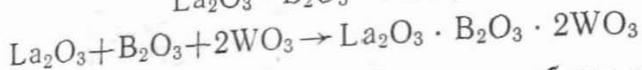


Получение. Стехиометрическую смесь оксида лантана, бора и молибденового ангидрида нагревают, при 200°, затем при 600 и 850°С с периодическим растиранием. При максимальной температуре 850°С выдержка достигает 170—200 часов.

Свойства. Кристаллическое вещество моноклинной сингонии с параметрами: $a=5,964$; $b=4,147$; $c=9,373$; $\beta=99,28^\circ$. $d=5,03$. $T_{пл}=1080^\circ\text{C}$.

Литература. Палкина К. К., Сайфутдинов В. З., Кузнецов В. Г. и др. — Ж. неорганической химии, **24**, вып. 12, 1193 (1979).

Боратовольфрамат лантана

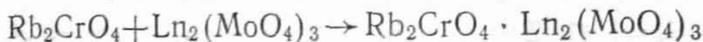


Получение. Так же, как боратомолибдат лантана (см. с. 39).

Свойства. Кристаллическое вещество моноклинной сингонии с параметрами: $a=6,019$; $b=4,106$; $c=9,468$; $\beta=99,71^\circ$. $d=6,22$. Плавится incongruently при 1110°C .

Литература. Палкина К. К., Сайфутдинов В. З., Кузнецов В. Г. и др. — Ж. неорганической химии, **24**, вып. 12, 1193 (1979).

2.14. Двойные хроматолибдаты рубидия

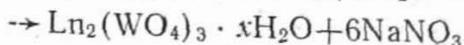
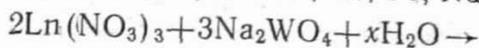
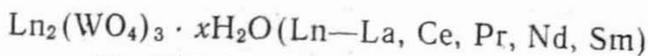


Получение. Оксиды лантана и неодима и молибденового ангидрида в стехиометрических соотношениях спекают при 550°C в течение 10 часов и при 900°C в течение 15 часов. К полученным нормальным молибдатам прибавляют хромат рубидия в молярном соотношении и нагревают при температуре $300—350^\circ\text{C}$.

Свойства. Кристаллические вещества: $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ — моноклинной сингонии с параметрами: $a=10,72$; $b=11,49$; $c=17,70$; $\beta=88,01^\circ$ (Nd); $a=10,63$; $b=12,74$; $c=16,63$; $\beta=88,63^\circ$ (La). $5\text{Rb}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$ тетрагональной сингонии с параметрами: $a=13,30$; $c=10,07$ (La) и $a=13,19$; $c=10,04$ (Nd).

Литература. Бутуханов В. Л., Мохосоев М. В., Самбуева С. Р. — Ж. неорганической химии, **24**, вып. 11, 2978 (1979).

2.15. Нормальные вольфраматы

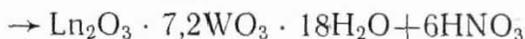
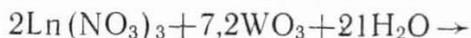


Получение. Смешивают растворы стехиометрических количеств вольфрамата натрия и нитрата р. з. э. Осадку дают отстояться, фильтруют, промывают горячей водой и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества с шеелитовым типом кристаллической решетки и параметрами: $a=5,336$; $c=11,620$ (Ce). $d=6,77$ (Ce) при $16,5^\circ\text{C}$. Белого (La, Sm), буро-желтого (Ce), зеленого (Pr), розового (Nd) цвета. При нагревании окраска меняется. Растворимость в воде при 20°C г/л: 0,14 (La) и 0,25 (Sm).

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 343—345.

2.16. Паравольфраматы



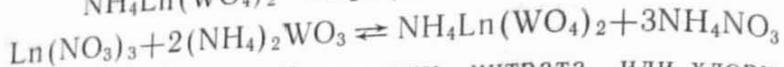
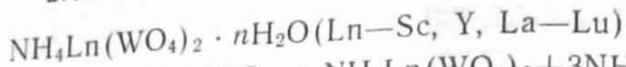
Получение. Сливают растворы паравольфрамата натрия и нитрата соответствующего р. з. э., соблюдая стехиометрическое соотношение исходных компонентов $\text{WO}_3 : \text{Ln}_2\text{O}_3 = 7,2 : 1$.

Полученные осадки отмывают от маточного раствора водой и высушивают на воздухе.

Свойства. Порошкообразные рентгеноаморфные вещества. Окрашены в цвет р. з. иона, практически нерастворимы в воде, разлагаются минеральными кислотами с выделением в осадок вольфрамовой кислоты. При нагревании до $50-170^\circ\text{C}$ происходит удаление 18 молекул воды. Дальнейшее нагревание до $930-970^\circ\text{C}$ приводит к разложению паравольфраматов Sm—Lu с образованием оксида вольфрама и среднего вольфрамата р. з. э.; при разложении паравольфраматов лантана, празеодима и неодима образуются триоксид вольфрама, средний вольфрамат р. з. э. и поливольфрамат р. з. э. предположительного состава 4 : 1.

Литература. Разгон Е. С., Шахно И. В., Бельская Т. И. и др. — Ж. неорган. химии, 25, вып. 6, 1479 (1980).

2.17. Двойные вольфраматы аммония



Получение. 1. К раствору нитрата или хлорида р. з. э. (рН 4—5) приливают при перемешивании раствор вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ (рН 7,6—8,2), который берут в 50%-ном избытке по сравнению с расчетным по реакции, реакционную смесь перемешивают 250—300 часов.

2. К горячему раствору (90—95° С), содержащему нитрат р. з. э. и нитрат аммония в мольном соотношении 1:10, при интенсивном перемешивании прибавляют по каплям горячий раствор $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, взятый в трехкратном избытке. После прибавления последней капли раствор перемешивают еще 20 минут.

Выпавшие осадки отфильтровывают, промывают водой, ацетоном и эфиром, сушат на воздухе и в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы.

Свойства. Кристаллические соли (кроме $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{WO}_4)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$, который рентгеноаморфен).

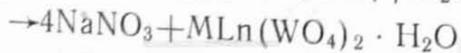
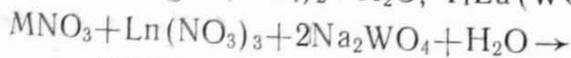
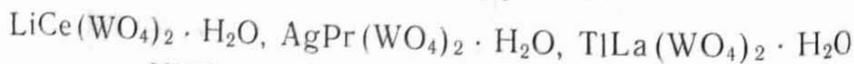
Двойные вольфраматы лантанидов цериевой группы имеют кристаллическую решетку, отличную от соединений иттриевой группы.

Соединения цериевой группы теряют кристаллизационную воду и частично аммиак при 185—260° С. При дальнейшем нагревании безводная соль разлагается на аммиак, воду, вольфрамат р. з. э. и триоксид вольфрама.

Соединения иттриевой группы начинают отщеплять воду и аммиак в интервале 50—300° С. Разложение заканчивается при температуре выше 540° С.

Литература. Максим В. И., Голуб А. М., Капшук А. А. — Ж. неорганической химии, **22**, вып. 1, 105 (1977).

Двойные вольфраматы



Получение. Готовят растворы:

для синтеза $\text{TlLa}(\text{WO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

1,33 г $\text{TlNO}_3 + 2$ г TlNO_3 , 29,8 мл 0,168 мол. раствора

La(NO₃)₃ и 35,8 мл 0,280 мол. раствора Na₂WO₄;
для синтеза AgPr(WO₄)₂ · H₂O:

1,19 г AgNO₃ + 1 г AgNO₃, 3,05 г Pr(NO₃)₃ · 6H₂O
и 50 мл 0,28 мол. раствора Na₂WO₄;

для синтеза LiCe(WO₄)₃ · H₂O:

60 мл 0,5 мол. Li₂WO₄, 2,17 г Ce(NO₃)₃ · 6H₂O
и 13,8 г LiNO₃.

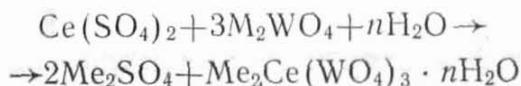
Эти растворы помещают (раздельно) в ампулы из трубок пирексового стекла диаметром 20—25 мм, объемом 100—120 мл, которые заполняются не более чем на 60—65%. T_{снт} = 160—170° С. Давление внутри ампул 15 атм. Ампулу запаивают, помещают в воздушный термостат и перемешивают в течение 50 часов. После охлаждения ампулу вскрывают, осадок отфильтровывают, промывают водой, ацетоном, эфиром и высушивают на воздухе.

Свойства. Кристаллические порошки, прокаленные выше температур полиморфных превращений LiCe(WO₄)₃ (860° С) и AgPr(WO₄)₂ (750° С), имеющие структуру типа шеелита с параметрами решетки: a = 5,28; c = 11,47 (Ce) и a = 5,33; c = 11,62 (Pr).

Литература. Максин В. И., Голуб А. М. — Ж. неорган. химии, 21, вып. 11, 2914 (1976).

Двойные вольфраматы церия (4) и щелочных металлов

M₂Ce(WO₄)₃ · nH₂O (для M—Li, Na, K, Rb n=8
и для Cs n=4)



Получение. Смешивают концентрированные растворы сульфата церия (4) со значительным избытком раствора вольфрамата щелочного металла M₂WO₄: Ce(SO₄)₂ = 10—20 : 1 при постоянном перемешивании в течение 120—160 часов.

Свежеосажденную литиевую соль двойного вольфрамата можно использовать также для получения двойных вольфраматов других щелочных металлов. При приливании к Li₂Ce(WO₄)₃ избытка концентрированного раствора хорошо растворимой соли щелочного металла (хлорида или нитрата) в осадок выпадает соответствующий двойной вольфрамат.

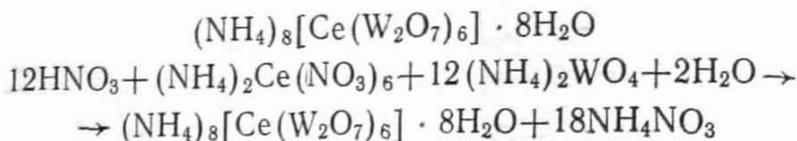
Осадки отделяют от маточного раствора, сушат на воздухе и в эксикаторе над хлоридом кальция.

Свойства. Все соединения рентгеноаморфны, плохо растворимы в воде и в органических растворителях. Свежеосажденный $\text{Li}_2\text{Ce}(\text{WO}_4)_3$ растворяется в воде и в растворе вольфрамата лития, высушенная соль плохо растворяется даже в растворе вольфрамата лития.

Соединения термически неустойчивы. Вся вода удаляется практически при нагревании до 400°C . Разложение двойных солей и отщепление кислорода происходит около 600°C . При 540°C осуществляется кристаллизация безводной соли, при 850°C — полиморфное превращение WO_3 .

Литература. Максим В. И., Голуб А. М. — Ж. неорганич. химии, 22, вып. 1, 115 (1977).

2.18. Гетерополицеривольфрамат аммония



Получение. Образуется аналогично гетерополицеримolibдату аммония (см. с. 33) при действии раствора $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ на раствор нормального вольфрамата натрия в присутствии нитрата аммония. Желтый, похожий на песок осадок отфильтровывают, промывают и сушат на воздухе.

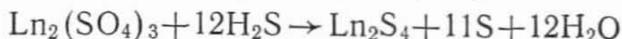
Свойства. Желтого цвета, кристаллическое вещество, трудно растворимо в воде и минеральных кислотах, разлагается аммиаком и щелочами при кипячении. При встряхивании с 10%-ным раствором AgNO_3 дает темно-коричневую кристаллическую массу. Ион аммония в соединении замещается трехвалентным р. з. ионом.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 347; Серебренников В. В. — В кн.: Сообщения о научных работах членов Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева, вып. 1. Изд-во АН СССР, 1953, 50—53.

Глава III

СОЕДИНЕНИЯ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ

3.1. Полисульфиды



Получение. Нагревают безводные сульфаты в атмосфере сухого (над CaCl_2 и P_2O_5) сероводорода при температуре ниже 600°C . Так, если нагреть 2—3 г сульфата при $580\text{—}600^\circ\text{C}$ в токе сухого сероводорода, то превращение сульфата в полисульфид проходит за 16 часов.

Таблица 2

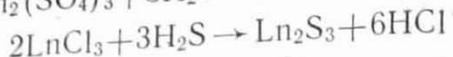
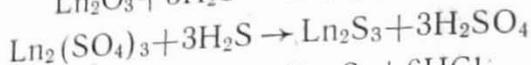
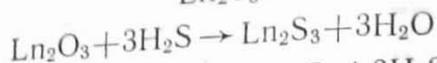
Свойства полисульфидов

Соединение	Цвет	d_4^{25}
LaS_2	Буро-желтый	4,77
CeS_2	Черно-коричневый	4,96
NdS_2	Золотисто-коричнев.	5,36
EuS_2	—»—	5,70
GdS_2	Коричнево-фиолетовый	5,90
DyS_2	Красно-коричневый	6,11

Свойства. La_2S_4 — буро-желтый, Ce_2S_4 — желтый, Pr_2S_4 — бурый (см. табл. 2). Кристаллы тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a = 4,147$; $c = 8,176$ (La). При действии концентрированной соляной кислоты разлагается с выделением H_2S , что указывает на полисульфидный характер соединений Ln_2S_4 . Термически мало устойчив, уже при 620°C разлагается с отщеплением серы и образованием Ln_2S_3 .

Литература. Biltz W. Z. anorg. Chem.; 71, 427 (1911), Ber. dtsh. Chem. Ges., 41, 3341 (1908); Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера.—М.: ИЛ, 1965, 528.

3.2. Сесквисульфиды



Получение. 1. Могут быть получены с использованием установки (рис. 1). Водород через контрольный реометр 1 поступает в печь 2, внутренняя трубка в которой заполнена платинированным асбестом, и нагревается;

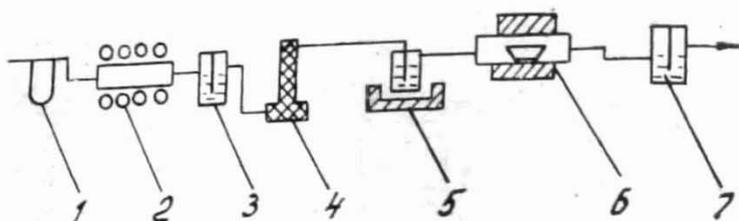


Рис. 1. Схема установки для получения сесквисульфидов р. з. э. при сульфидировании сероводородом.

в электропечи сопротивления до 200—250° С. Очищенный от кислорода водород далее проходит осушительную склянку 3 с серной кислотой и колонку 4 с фосфорным ангидридом. Сухой водород поступает в реактор синтеза сероводорода 5, где он реагирует с расплавленной серой, образуя смесь водорода с сероводородом. Температуру в реакторе синтеза сероводорода 5 поддерживают 520—540° С. Смесь водорода с сероводородом далее идет на сульфидизацию в кварцевый реактор 6, куда вдвигают в фарфоровой лодочке окисел р. з. э. Навески окисла в лодочке должны быть не более 2 г. Температура в кварцевом реакторе постепенно поднимается до 1100—1200° С, при этой температуре процесс проводят в течение 2 часов.

2. При использовании в качестве сульфидирующего агента сероуглерода применяют установку, схематическое изображение которой дано на рис. 2.

Азот, поступающий в установку, осушается при прохождении через склянку 1 с хлористым кальцием и трубку 2 с фосфорным ангидридом. Скорость потока азота 20—25 л/ч контролируется реометром 3 и с помощью трехходового крана 4 он может подаваться либо через склянку 5, либо прямо в кварцевую пробирку 7. При пропускании через склянку 5 он при обыкновенной тем-

пературе насыщается сероуглеродом до концентрации 200 мг/л и поступает в кварцевую пробирку 7, где находится лодочка 8 с навеской окисла. Кварцевая пробирка нагревается горизонтальной печью 10 до 900—1000° С,

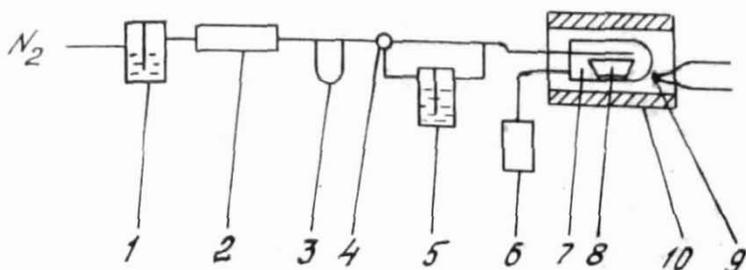


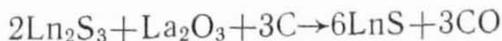
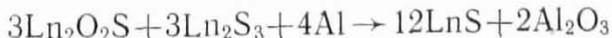
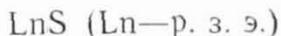
Рис. 2. Схема установки для получения сесквисульфидов р. з. э. при использовании в виде сульфидирующего агента, сероуглерода.

в которую помещают термопару 9 для контроля температуры. Газ выходит через поглотительную склянку 6.

Свойства. Кристаллические вещества, характеристики которых приведены в табл. 3.

Литература. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды.— М.: Metallurgy, 1972, 62, 63; Марковский Л. Я. и др.— Ж. прикл. химии, 38, 411 (1965).

3.3. Моносульфиды



Получение. 1. Готовят эквимолекулярную смесь сульфида и окисульфида р. з. э. и спрессовывают ее с порошком алюминия. Таблетки в тигле из окиси алюминия нагревают в вакуумной печи до 1350° С в течение 4 часов. Затем нагревают продукт реакции в течение 2 часов при 1600° С в графитовом тигле для удаления избытка алюминия в виде монооксида.

2. Стехиометрическую смесь сесквисульфида и окисла р. з. э. с углеродом прессуют в брикеты и помещают

Свойства сесквисульфидов р. з. э.

Соединение	Цвет	$T_{пл.},$ °C	Уд. сопр., Ом · см	Кэф. ТЭДС, мкВ/град	Ширина запр. зоны, эВ	d_4^{25}
La_2S_3	Темно-красный	2750	$1,5-2 \cdot 10^6$ (20°)	+354 (100°)	2,66	4,90
Ce_2S_3	Красный	—	$1,19 \cdot 10^6$ (20°)	+574	—	—
Pr_2S_3	Темно-коричн.	—	$1,10 \cdot 10^6$ (20°)	—	2,20	5,27
Nd_2S_3	Сине-черный	—	$0,7 \cdot 10^6$	—	2,12	5,42
					2,67	
Sm_2S_3	Коричневый	1970	$0,14 \cdot 10^6$	+5000	3,0	5,64
Gd_2S_3	—	—	—	—	—	6,06
Tb_2S_3	—	—	—	—	—	6,28
Dy_2S_3	Черный	1490	10^6	-200 (100) +450 (1000)	—	—
						5,92
Ho_2S_3	Желтый	—	—	—	—	6,07
Er_2S_3	Светло-коричн.	1630	—	—	—	6,27
Tm_2S_3	Желтый	—	—	—	—	—
Yb_2S_3	—	—	$2,6(20) \cdot 4,5 \cdot 10^{-2}$ (1000°)	+300 (100)	—	7,30
Lu_2S_3	Светло-желтый	—	—	—	—	—

их в графитовый патрон вакуумной печи. Нагревают при 1650° С при остаточном давлении 10⁻² мм рт. ст. в течение 2 часов. Первичный продукт растирают и операцию нагревания повторяют.

3. Для синтеза используют П-образную ампулу из термостойкого стекла (см. рис. 3), в одно колено которой помещают серу, а в другое — измельченный в порошок р. з. металл. Ампулу откачивают, заполняют сухим водородом, запаивают и медленно нагревают до 600° С в течение нескольких часов. Для придания получаемому продукту однородности нагревают брикетки при 1600—1800° С. В результате получают крупнокристаллические однофазные образцы, из которых могут быть отобраны отдельные монокристаллики.

С в о й с т в а. Кристаллические вещества, которые характеризуются приведенными в табл. 4 данными.

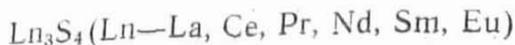
Таблица 4

Свойства моносulfидов

Соединение	Цвет	$T_{пл.},$ °С	Уд. сопр., Ом · см	Коэф. ТЭДС, мкВ/град	d_4^{25}
LaS	Золотисто-желтый	1970	$9,92 \cdot 10^{-4}$ (20°С)	-11,68 (100°)	5,7
CeS	Латунно-желтый	2450	$1,7 \cdot 10^{-4}$ (20°С)	-8,6 (100)	—
PtS	Темно-золотистый	—	$2,4 \cdot 10^{-4}$ (20°С)	-19,3 (100)	—
NdS	Золотистый	2140	$2,42 \cdot 10^{-4}$ (100°С)	-21,8 (100)	6,24
SmS	Черный	1940	$3 \cdot 10^{-2}$	-150 (100)	5,64
EuS	Черный	—	$4,8 \cdot 10^5$	+300 (100)	5,71
GdS	Желтый	—	—	—	—
DyS	Красно-фиолетовый	—	—	—	—

Литература. Picon, Patry. Compt. rend., 242, 1321 (1956); Радзиковская С. В., Самсонов Г. В.—ДАН УССР, 74, 2 (1961).

3.4. Моноэсесквисульфиды



Получение. Нагревают стехиометрическую смесь моносульфида и эсесквисульфида р. з. э. при 1600—1800°С в течение 2 часов.

Свойства. От сине-черного до черного цвета кристаллические вещества. Кристаллы кубической сингонии с постоянными решетками: 8,748 (La), 8,623 (Ce), 8,611 (Pr), 8,541 (Nd), 8,563 (Sm), 8,537 (Eu). $d_4^{25} = 5,34$ (La), 5,51 (Ce), 5,57 (Pr), 6,02 (Nd), 6,11 (Sm), 6,26 (Eu). $T_{\text{пл}} = 2050$ (Ce)°С. Основные физико-химические свойства представлены в табл. 5.

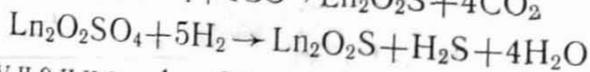
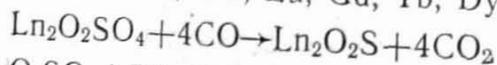
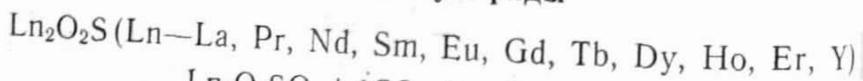
Таблица 5

Свойства моноэсесквисульфидов

Соединение	Цвет	Уд. сопр., Ом·см	d_4^{25}
La_3S_4	Сине-черный	0,24 (20°С)	5,34
Ce_3S_4	Черный	$6 \cdot 10^{-2}$ (20°С)	—
Pr_5S_7	—»—	—	5,39
Nd_4S_7	Коричневый	—	5,32
Eu_3S_7	Черный	—	6,26
Dy_5S_7	—»—	—	6,14
Sm_3S_4	—»—	66,4 (20°С)	—

Литература. Flahaut J. e. a.— Compt. rend., 243, 2073 (1956); J. Amer. Chem. Soc., 72, 2248 (1950).

3.5. Оксисульфиды



Получение. 1. Обезвоженный сульфат р. з. э. при 400—600°С превращают в оксисульфат прокаливанием при 900—1050°С в течение нескольких часов. На веску оксисульфата помещают тонким слоем в кварцевую лодочку и восстанавливают при 780—820°С в течение 20—30 минут в атмосфере водорода или окиси угле-

рода, тщательно очищенной от двуокиси углерода и влаги. Когда восстановление закончено, лодочку выдвигают из горячей зоны и охлаждают в потоке окиси углерода или водорода.

Свойства. Кристаллические вещества (табл. 6). На воздухе при 305—406° С (Ce, Pr, Tb при 230—270° С) окисляются до окисульфатов $Lp_2O_2SO_4$.

Таблица 6

Свойства окисульфидов

Соединение	Цвет	$T_{пл.}, ^\circ C$	d_4^{25}
La_2O_2S	Светло-желтый	1940	5,77
Ce_2O_2S	Коричнево-черный	1950	—
Pr_2O_2S	Черный	—	—
Nd_2O_2S	Светло-синий	—	6,47
Sm_2O_2S	Светло-коричневый	1980	6,90
Eu_2O_2S	Розовый	—	—
Gd_2O_2S	Светло-коричневый	—	—
Tb_2O_2S	—»—	—	7,55
Dy_2O_2S	Светло-серый	—	7,84
Ho_2O_2S	Бежевый	—	7,70
Tm_2O_2S	—»—	—	7,98
Yb_2O_2S	Светло-бежевый	—	—
Lu_2O_2S	Желтый	—	8,44

2. Смесь оксида и сесквисульфида (при 20% избытка) спрессовывают и спекают в графитовой лодочке в вакууме при 1350° С в течение 3 часов, охлаждают, удаляют избыток сульфида промыванием уксусной кислотой и сушат в вакууме.

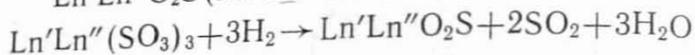
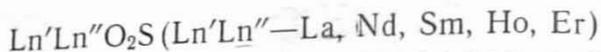
3. Нагревают оксид р. з. э. в парах сероуглерода при 750—780° С в течение 2—8 часов. Продукт после охлаждения помещают в вакуум-эксикатор для удаления сероуглерода. Затем для удаления примесей нагревают в атмосфере кислорода при 800—1200° С в течение 1 часа, при этом окисульфид, окисленный до окисульфата, вновь восстанавливают водородом при 1200—1300° С.

4. Восстанавливают сульфат р. з. э. водородом при 800° С.

Литература. Сургутский В. П., Замаратская Л. В., Стоянова М. И., Серебренников В. В. — Вопросы химии.

вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т, 204. Сер. хим., 368 (1979); Сургутский В. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 4, Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 192, 81 (1968); Сургутский В. П., Серебренников В. В. — Ж. неорган. химии, 2, вып. 4, 786 (1964); Flahaut J. e. a. Bull. Soc. Chem. France, 1958, 7, 990; Eick H. J. Amer. Chem. Soc., 80, 43 (1958); Pit-ha J. J., Smith A. L., Ward R. J. Amer. Chem. Soc., 69, 1870 (1947); Руководство по препарат. неорг. химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1965.

3.6. Смешанные оксисульфиды



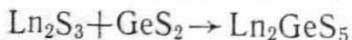
Получение. Навеску 0,2—0,3 г сложных сульфидов состава $\text{Ln}'\text{Ln}''(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3, 4, 5$) помещают в кварцевую лодочку, которую вводят в кварцевую трубку горизонтальной электропечи. Через трубку пропускают ток водорода до полного удаления из системы кислорода, печь включают и, продолжая пропускать ток водорода, нагревают до 600°C .

Восстановление водородом при $600\text{—}700^\circ\text{C}$ проводят в течение 60—70 минут и охлаждают в режиме выключенной печи.

Свойства. Мелкокристаллические вещества, изоструктурные и окрашенные в характерный цвет р. з. ионов.

Литература. Москаленко В. И., Молодкин А. К., Ремизов В. Г. и др. — Ж. неорган. химии, 25, вып. 6, 1698 (1980).

3.7. Тиогерманаты

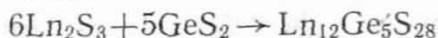
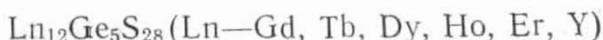


Получение. Смесь сульфида р. з. э., германия и серы в расчете на дисульфид германия при молярном соотношении сульфидов 1:1 тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в кварцевую ампулу, вакуумированную до 10^{-3} мм рт. ст. Ампулу запаивают и помещают в силитовую печь, где нагревают в течение 8—10 часов при $600\text{—}700^\circ\text{C}$. Затем температуру печи поднимают до 1160°C и продолжают нагревание при этой температуре в течение 2—3 часов. Для гомогенизирующего отжига температуру медленно снижают до 700°C и выдерживают при этой температуре 150—200 часов.

Свойства. Кристаллические вещества, песочной, оранжевой или темно-коричневой окраски. Кристаллы гексагональной сингонии с параметрами ячейки: $a=10,7-9,96$ и $c=5,78-5,77$. На воздухе устойчивы до 650°C , перспективные материалы для полупроводниковой техники.

Литература. Бескровная Р. А., Кустова Г. Н., Серебренников В. В. — Изв./АН СССР. Неорганические материалы, 7, № 6, 1078 (1971); Бескровная Р. А., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т, 204. Сер. химич., 303 (1971); Бескровная Р. А., Серебренников В. В., Камаева И. Г., Габидулина, Л. И. — В кн.: Материалы 3-й обл. науч. конференции ВХО им. Д. И. Менделеева, посвященной 75-летию хим. фак-та Томского политех. ин-та, секция неорг. химии. Томск, 45 (1971); Бескровная Р. А., Серебренников В. В. — Электронная техника. Сер. 12, вып. 1 (7), 113 (1971); Степанец М. П., Бескровная Р. А., Серебренников В. В. — Изв./АН СССР. Неорган. материалы, 10, 372 (1971); Бескровная Р. А., Кривоконова Г. К., Серебренников В. В., Камаева И. Г. — Вопросы химии, вып. 10; Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во, 249, 171 (1975).

Тиогерманаты р. з. э. иттриевой группы

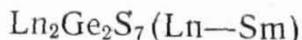


Получение. Смесь сесквисульфида р. з. э. и дисульфида германия в мольном соотношении 6 : 5, запаянную в кварцевую ампулу, нагревают при $830-850^\circ\text{C}$ или при $1050-1150^\circ\text{C}$.

Свойства. Кристаллические вещества коричневого цвета, гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a=9,838(\text{Gd})-9,711(\text{Ho})$ и $c=5,82(\text{Gd})-5,825(\text{Ho})$. $d_4^{25} = 5,32(\text{Gd})-5,61(\text{Ho})$. Тиогерманат эрбия может возгоняться. Устойчивы на воздухе. Растворяются с разложением в минеральных кислотах.

Литература. Степанец М. П., Серебренников В. В., Камаева И. Г., Веденеева Л. В. — Вопросы химии, вып. 8, 95 и вып. 9, 129 и 137; Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 240 и 249 (1973); Mochelet A., Flahaut I. *Compt. rend*, 268, № 4, 326 (1969).

3.8. Тиопирогерманаты



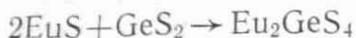
Получение. Смесь сульфида р. з. э., германия и серы в расчете на дисульфид германия при мольном со-

отношении сульфидов 1 : 2 тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в кварцевую ампулу, вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст. Ее запаивают и помещают в силитовую печь, где нагревают в течение 8—10 часов при $600-700^{\circ}\text{C}$. Затем температуру печи поднимают до 1160°C и продолжают нагревание при этой температуре в течение 2—3 часов. Для гомогенизирующего отжига медленно снижают температуру до 700°C , при которой продолжают нагревание в течение 150—200 часов.

Свойства. Янтарные желтые кристаллы.

Литература. Саркисов Э. С., Лидин Р. А., Хожанов Ю. М.—Изв./АН СССР, Неорг. материалы, 4, вып. 1, 203 (1968); Бескровная Р. А., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т, 204. Сер. хим., 303 (1971)

3.9. Ортогерманат европия (2)



Получение. Смесь моносulfида европия с дисulfидом германия состава 2 : 1 в количестве 1 г в течение 10—15 часов нагревают в вакуумированной ампуле до $550-620^{\circ}\text{C}$ при этой температуре 35—40 часов. Медленно охлаждают в режиме выключенной электропечи.

Свойства. Кристаллический порошок оранжевого цвета. Устойчив в атмосфере сухого воздуха и при нагревании до 580°C . Он гидролизуеться водой и разлагается минеральными кислотами. Кристаллизуется в моноклинной сингонии. Параметры элементарной ячейки: $a=8,112$; $b=6,714$; $c=6,583$; $\beta=107^{\circ}24'$. $d_4^{25}=4,86$.

Литература. Сенова Р. Н., Серебренников В. В.—Ж неорг. химии, 24, вып. 2, 302 (1979).

3.10. Тиогерманиты



Получение. Порошкообразную смесь Ln_2S_3 и GeS или Ln_2S_4 и Ge помещают в кварцевую ампулу, вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст., запаивают и нагревают до 585° в течение нескольких часов. Охлаждение ведут в режиме остывания выключенной электрической печи.

Свойства. Кристаллические вещества, термически мало устойчивы и выше 600°C начинают диспропорционировать с выделением элементарного германия. $d^{25} = 3,87(\text{La})$ и $4,03(\text{Ce})$.

Литература. Гуськова В. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 8, 132 и вып. 9, 137 (1973); Ж. неорганической химии, 20, вып. 8, 2058 (1975); 23, вып. 8, 2263 (1978).

3.11. Тиостаннат европия (2)



Получение. Смеси стехиометрических количеств моносulfида европия и дисulfида олова с соотношением 2:1, 3:2 и 1:1 помещают в вакуумированную с остаточным давлением 10^{-3} мм рт. ст. кварцевую ампулу и медленно нагревают до 750°C . Выдерживают при этой температуре 30 часов и охлаждают в режиме выключенной электропечи.

Свойства. Кристаллические порошки черного или темно-серого цвета. При нагревании на воздухе устойчивы до 540°C , медленно гидролизуются водой, разлагаются разбавленными и концентрированными минеральными кислотами. Полупроводники с удельным сопротивлением при 22°C 10^6 — 10^7 Ом·см.

Литература. Серебренников В. В., Сенова Р. И. — Ж. неорганической химии, 24, вып. 9, 2562 (1979).

3.12. Тиостаннаты



Получение. 1. Нагреванием смеси sulfида р. з. э., олова и серы при соотношении 1:1:2 в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст., при 740°C с последующим отжигом при 720 — 740°C в течение 20 часов.

2. Sulfид р. з. э. и дисulfид олова, тщательно перемешанные, помещают в кварцевую ампулу, которую вакуумируют до 10^{-3} мм рт. ст., запаивают, медленно нагревают (2—3 часа) до 740 — 780°C и поддерживают эту температуру в течение 5—6 часов. Затем выдержива-

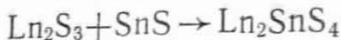
ют ампулу при 1000°C и отжигают при $740\text{--}800^{\circ}\text{C}$ в течение 100 часов.

Возможно получение также из стехиометрической смеси сульфидов р. з. э., металлического олова и серы нагреванием при 580°C (5—6 часов) с последующими операциями по указанному выше режиму.

Свойства. Кристаллические вещества, изоструктурные для La, Pr, Nd и Gd, Dy, Y, т. е. образуют две структурные группы кристаллов, желтого или коричневого цвета.

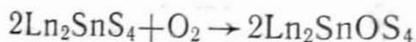
Литература. Гуськова В. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 9; Тр./Томск. ун-т, **249**, 168 (1978); Мельченко Г. Г., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, **18**, вып. 9, 2572 (1979); Вопросы химии, вып. 7, Тр./Томск. ун-т, 273, 197 (1973); Гуськова В. П., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, **22**, вып. 11, 3040 (1977).

3.13. Тиостанниты



Получение. Стехиометрическую смесь моносulfида олова и сульфида р. з. э. в кварцевой ампуле, запаянной с остаточным давлением 10^{-3} мм рт. ст., нагревают при температуре полиморфного превращения моносulfида олова 600°C в течение 2 часов.

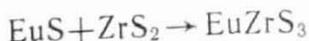
Свойства. Красно-коричневого цвета кристаллы изоструктурные с тигерманитами. $T_{\text{пл}}=780(\text{La})$ и $800^{\circ}\text{C}(\text{Ce})^{\circ}\text{C}$. При плавлении диспропорционируют с образованием сульфида р. з. э., тиостанната и металлического олова $2\text{Ln}_2\text{SnS}_4 \rightarrow \text{Ln}_2\text{S}_3 + \text{Ln}_2\text{SnS}_5 + \text{Sn}$. При нагревании на воздухе при 600°C происходит окисление по уравнениям реакций



Они нерастворимы в воде, разлагаются растворами минеральных и уксусной кислот. Удельная электропроводность $5 \cdot 10^{-11}\text{--}5 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в области температур $20\text{--}400^{\circ}\text{C}$.

Литература. Гуськова В. П., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, **23**, вып. 8, 2263 (1978).

3.14. Метатиоцирконат европия (2)

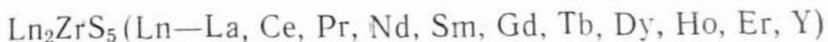


Получение. Смесь моносульфида европия и дисульфида циркония в вакуумированной до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевой ампуле нагревают медленно в течение 15—20 часов до $1050\text{—}1250^\circ\text{C}$, выдерживают при этой температуре 2—3 часа и охлаждают в режиме охлаждающейся выключенной электрической печи.

Свойства. Темно-серый порошок со слабым блеском, если он был нагрет до 1200°C , и темно-серый блестящий кристаллический порошок — при нагревании до 1250°C . Устойчив на воздухе при нагревании до 500°C , к действию воды, но разлагается при действии концентрированных и разбавленных минеральных кислот. Кристаллизуются в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки: $a = 13,322$; $b = 9,695$ и $c = 14,202$.

Литература. Серебренников В. В., Сенова Р. Н., Кохно Г. В. — Ж. неорганической химии, **24**, вып. 5, 1396 (1979).

3.15. Тиоцирконаты

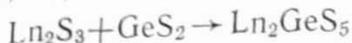
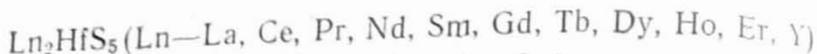


Получение. Смесь сульфида р. з. э. и дисульфида циркония с соотношением 1 : 1 около 1 часа в вакуумированной до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевой ампуле с предварительно набитыми порами графитом пиролиза толуола нагревают при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ в течение 15—20 часов и далее при 1250°C в течение 2,5—3 часов. Охлаждают в режиме остывающей электропечи.

Свойства. Кристаллические порошки коричневого цвета, изменяются при хранении на воздухе, орторомбической сингонии с постоянными решетками: $a = 11,546$, $b = 7,402$, $c = 8,202$ (La); $a = 11,388$, $b = 7,156$, $c = 7,667$ (Er). Начало окисления при температуре ($^\circ\text{C}$): 615 (Y), 680 (La), 570 (Ce), 640 (Pr), 630 (Nd), 600 (Sm), 620 (Gd), 600 (Tb), 530 (Dy), 520 (Ho), 510 (Er) до окисульфата и дицирконата р. з. э.

Литература. Кохно Г. В., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, **22**, вып. 8, 2111 (1977); **23**, вып. 6, 1667 (1978).

3.16. Тиогафнаты

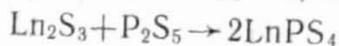
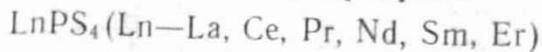


Получение. Смесь сульфида р. з. э. и дисульфида германия в соотношении 1 : 1 в количестве 1 г нагревают в вакуумированной до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевой ампуле в течение 2—2,5 часов до $800—900^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 15—20 часов. Затем температуру повышают до 1250°C и при этой температуре выдерживают в течение 2,5—3 часов. Охлаждение ведут в режиме снижения температуры выключенной электропечи.

Свойства. Кристаллические порошки коричневого или красно-коричневого цвета. Кристаллизуются в орторомбической сингонии, постоянные решетки: $a=11,513$, $b=7,368$, $c=8,051$ (La); $a=11,403$, $b=7,180$, $c=7,580$ (Er). $d_4^{25}=5,98$ (La)— $7,16$ (Er). Удельное сопротивление $8,8 \cdot 10^{10}$ (20°C), $1 \cdot 10^7$ (225°). Температуры окисления (кроме церия) по реакции $2\text{Ln}_2\text{HfS}_5 + \frac{31}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 + \text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7 + 9\text{SO}_2$ по данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии следующие ($^\circ\text{C}$): 695 (La), 590 (Ce), 680 (Pr), 655 (Nd), 650 (Sm), 645 (Gd), 640 (Tb), 635 (Dy), 610 (Ho), 600 (Er), 605 (Y).

Литература. Черкасова Т. Г., Серебренников В. В.—Ж. неорган. химии, **22**, вып. 10, 2711 (1977); Изв./АН СССР, Неорг. материалы, **14**, № 4, 779 (1978); Серебренников В. В., Черкасова Т. Г. Ж. неорган. химии, **23**, вып. 11, 2949 (1978).

3.17. Тиоортофосфаты



Получение. 1. Сесквисульфид р. з. э. и пентасульфид фосфора смешивают в мольном соотношении (1 : 1), помещают в кварцевую эвакуированную ампулу и нагревают в электропечи при 700°C в течение 5—6 часов.

Свойства. Кристаллические вещества, очень гигроскопичны, водой и минеральными кислотами разлагаются с выделением сероводорода, обычно серой, серо-зеленой (соль празеодима), серо-голубой (соль неодима) окраски $d = 3,31$ (соль лантана) и 3,79 (соль эрбия).

Литература. Ямпольская В. В., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т, **204**, 210 (1971); Ж. неорган. химии, **17**, вып. 12, 3372 (1972).

3.18. Тиоарсенаты

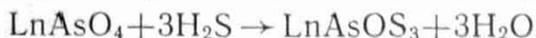
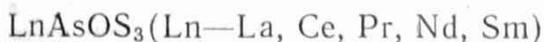


Получение. Смесь эквимольных количеств стеклообразного сульфида мышьяка и сульфида р. з. э. в порошкообразном виде помещают в кварцевую ампулу с остаточным давлением 10^{-3} мм рт. ст. и нагревают при 450°C в течение 30—40 часов. Затем продолжают нагревание в двухзонной печи с температурой в холодной части 450° , а в горячей — до 600°C . Ампулу периодически переворачивают. Процесс считают законченным, когда прекратится образование конденсата летучего продукта на стенках ампулы. Отжиг продукта осуществляется при 350°C в течение 1,5—2 недель.

Свойства. На воздухе устойчивы, желтого цвета, кристаллические вещества с параметрами решетки: $a=8,31$; $b=8,14$; $c=16,47$ (La), изоструктурны.

Литература. Ангапова Л. Е., Камаева И. Г., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 81 (1973).

Тритиооксарсенаты



Получение. Навеску арсената р. з. э. нагревают в атмосфере сероводорода при 400°C .

Свойства. Коричнево-красное или светло-коричневое кристаллическое вещество.

Дитиооксарсенаты

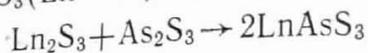
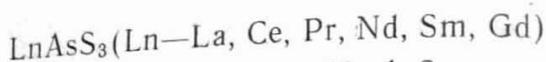


Получение. Навеску арсената р. з. э. нагревают в атмосфере сероводорода при 400°C .

Свойства. Кристаллические вещества темно-коричневого цвета. $T_{\text{пл}} = \text{LaAsOS}_3 - 750$, $\text{NdAsOS}_3 - 780$, $\text{EuAsO}_3\text{S}_2 - 655$, $\text{LuAsO}_2\text{S}_2 - 875^\circ\text{C}$. $d = 4,28$; 4,62; 4,22 и 4,72.

Литература. Ангапова Л. Е., Серебренников В. В. — Матер. 3-й обл. науч. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева, посвящ.

3.19. Тиоарсениты

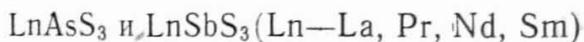


Получение. Стехиометрические количества сульфидов р. з. э. и мышьяка (3) сплавляют в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. и наполненных гелием до давления 550 мм рт. ст. в силитовой печи с верхним обогревом в течение 9 часов при 1200°C и 1 час при механической вибрации с частотой 50 Гц, после чего охлаждают до 600°C при вибрации в течение 2—3 часов. Наконец, подвергают отжигу в атмосфере гелия при 600°C в течение 400 часов.

Свойства. Игольчатые кристаллы, от светло-желтого до темно-желтого цвета. $T_{\text{пл}} = 720(\text{La})—848(\text{Sm})^\circ\text{C}$. $d_4^{25} = 3,58(\text{La})—4,21(\text{Sm})$; $N_D = 1,820(\text{La})—1,856(\text{Sm})$.

Литература. Дашиев М. Д., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 10: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 126 и 131 (1975).

3.20. Стеклообразные тиоарсениты и тиостибиты

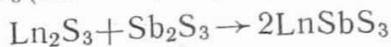


Получение. Стехиометрические смеси сульфидов р. з. э. и мышьяка (3) или сурьмы (3) запаивают в вакуумированные кварцевые ампулы и спекают в силитовой печи с верхним обогревом в течение 9 часов до 1200°C (по этапам 800, 900, 1000, 1100°C выдерживали по 1 часу) и закалывают охлаждением в воде со льдом.

Свойства. Стеклообразные вещества, имеющие раковистый излом, оптическую однородность, вытягиваются в нити и раздуваются в тонкие пластинки. Температура плавления (размягчения) тиоарсенитов ($^\circ\text{C}$): 380—410(La)—380—430(Sm) и тиостибитов ($^\circ\text{C}$): 400—410(La)—460—500(Sm). d_4^{25} тиоарсенитов равна 3,58(La)—4,21(Sm) и тиостибитов—4,13(La)—5,27(Sm).

Литература. Дашиев М. Д., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 10: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 135 (1975).

3.21. Тиостибиты

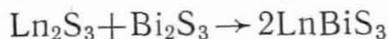


Получение. Стехиометрические количества сульфидов р. з. э. и сурьмы (3) сплавляют в кварцевых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. в силитовой печи с верхним обогревом в течение 9 часов при 1200°C и 1 час при механической вибрации с частотой 50 Гц, после чего охлаждают до 600° при вибрации в течение 2—3 часов. В заключение подвергают отжигу в атмосфере гелия при 600°C в течение 400 часов.

Свойства. Игольчатые кристаллы от светло- до темно-бурого цвета. $T_{\text{пл}} = 852(\text{La}) - 1040(\text{Sm})^\circ\text{C}$. $d_4^{25} = 4,73(\text{La}) - 5,27(\text{Sm})$; $N = 1,883 - 1,918$.

Литература. Дашнев М. Д., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 10: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 126, 131 (1975).

3.22. Тиовисмутиты

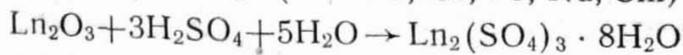
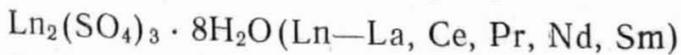


Получение. Стехиометрические количества сульфидов р. з. э. и висмута (3) сплавляют в кварцевых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. и наполненных гелием до давления 550 мм рт. ст., в силитовой печи с верхним обогревом в течение 9 часов при 1200°C и 1 час при механической вибрации в течение 2—3 часов. Отжиг проводят в атмосфере гелия при 600°C в течение 400 часов.

Свойства. Игольчатые кристаллы от светлого до темно-коричневого цвета. $T_{\text{пл}} = 964(\text{La}) - 1208(\text{Sm})^\circ\text{C}$. $d_4^{25} = 5,37(\text{La}) - 6,12(\text{Sm})$; $N = 1,927(\text{La}) - 1,984$.

Литература. Дашнев М. Д., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 10: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 126, 131 (1975).

3.23. Октагидраты сульфатов



Получение. Окислы р. з. э. растворяют в серной кислоте на песчаной бане (двуокись церия с добавкой

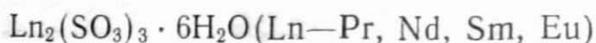
перекиси водорода). Полученные сульфаты прокаливают при 450°С, растворяют в ледяной воде и фильтруют. К фильтрату прибавляют этиловый спирт до появления обильного осадка, который отстаивают в течение 12 часов, отфильтровывают и сушат на воздухе до исчезновения запаха спирта.

Свойства. Сульфаты лантана и церия — бесцветные блестящие кристаллы, празеодима — светло-зеленые листочки с шелковистым блеском, неодима — темно-розовые блестящие кристаллы и самария — бледно-желтые блестящие кристаллы. Они термически неустойчивы.

Соединение	Температура потери молекул воды, °С		
	четырёх	шести	восьми
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	120	148	230
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	125	165	270
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	140	155	230
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	144	158	228
$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	154	185	285

Литература. Алексеенко Л. А., Леменкова А. Ф., Се-ребренников В. В.—Ж. неорган. химии, 4, вып. 6, 1382 (1959).

3.24. Гексагидраты сульфитов

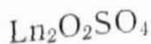


Получение. Пропускают умеренный ток SO_2 через водную суспензию оксидов р. з. э. (чистотой не менее 99,5%). Затем выдерживают осадки под маточным раствором в атмосфере азота в течение 2—3 суток при комнатной температуре.

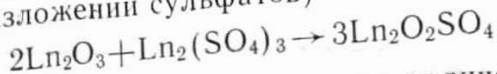
Свойства. Кристаллические изоструктурные соединения, устойчивы при нагревании до 120—130°С, когда происходит образование $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln—Pr, Nd, Sm, Eu), повышение температуры до 565—580°С приводит к образованию окисульфатов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, конечными продуктами разложения являются при температуре выше 1100°С окислы р. з. э. Ln_2O_3 (Pr_6O_{11}).

Литература. Москаленко В. И., Варфоломеев М. Б., Молодкин А. К., Петров К. И.—Ж. неорган. химии, 22, вып. 11, 3017 (1977).

3.25. Оксисульфаты



(Ln—p. з. э., Y, в том числе Tm—Lu, которые не получают при разложении сульфатов)



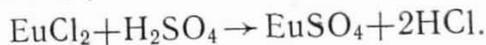
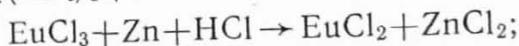
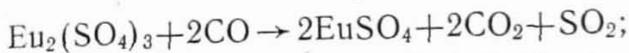
Получение. Стехиометрические количества исходных веществ (окисла и безводного сульфата p. з. э.) тщательно перетирают, прессуют в таблетки и подвергают термической обработке на воздухе при температуре 800° С в течение ~ 100 часов; для получения соединений самария и тербия нагревание ведут при 750° С.

Для получения оксисульфатов празеодима и тербия используют окислы Pr_6O_{11} и Tb_4O_7 .

Свойства. Оксисульфаты p. з. э. изоструктурны между собой и с оксисульфатами актинидов. Термически устойчивы до 1100° С.

Литература. Покровский А. Н., Ковба Л. М. — Ж. неорганич. химии, **22**, вып. 1, 245 (1978).

3.26. Сульфат двухвалентного европия



Получение. 1. Сульфат европия (3) (0,5—0,6 г) смешивают с зернами кварца, всыпают в u-образный сосуд с входом и выходом для окиси углерода. Сосуд помещают в тигельную печь, при пропускании окиси углерода постепенно нагревают до 550° С. Затем реакцию обрывают, т. е. резко понижают температуру печи. После быстрого охлаждения продукт растворяли в 3н. серной кислоте и возможные примеси сульфидной серы удаляют барботажем CO_2 через раствор в течение часа. Осадок сульфата европия (2) после отмучивания от зерен кварца переносят в тигель Шотта, хорошо промывают разбавленной соляной кислотой, которую удаляли метиловым спиртом. Осадок высушивают при 75° С.

Чистота EuSO_4 99—99,5%, выход 70—75%.

2. Раствор хлорида европия (3) (около 3,5 г) пропускают через редуктор Джонса, содержащий амальгамиро-

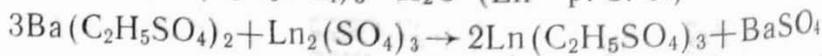
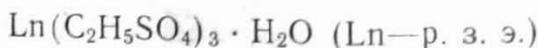
ванный цинк, и собирают вытекаемый из него раствор в стакан с 8 н. серной кислотой, через которую барботируют углекислоту для удаления воздуха. Промывание редуктора проводят раствором 1 н. соляной кислоты. Полученный раствор с осадком нагревают до 80° С, прекращая барботаж углекислоты. Осадок промывают в заключение метанолом с соляной кислоты, отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат при 75° С.

Свойства. Белого цвета кристаллическое вещество. Трудно растворяется в воде и разбавленных минеральных кислотах. Изоморфно с сульфатом стронция.

3. Приблизительно 0,1 М раствор трихлорида европия и соляной кислоты пропускают через редуктор Джонса (трубку, имеющую диаметр около 2 см и длину 50 см с ложным дном перед выпускным краном), который заполнен крупно-зернистым амальгамированным порошком цинка (величина зерна 0,5—1 мм) и предварительно промыт 200 мл 0,1 н. соляной кислоты. Выходная трубка редуктора погружается в стакан, покрытый фильтровальным кружком с 50 мл 8 М раствора серной кислоты. Для вытеснения воздуха через раствор серной кислоты предварительно и во время операции получения пропускают углекислоту. Скорость пропускания раствора трихлорида европия через редуктор не должна превышать 2 мл/мин с целью промывания. За раствором трихлорида европия через редуктор пропускают 150 мл 0,1 н. раствора соляной кислоты. После этого раствор с осадком в стакане нагревают до 80° С, плотный кристаллический осадок сульфата европия (2) после остывания отфильтровывают и промывают разбавленной соляной кислотой и небольшим количеством солянокислого метанола, наконец высушивают при 75°.

Литература. Сургутский В. П., Стоянова М. И., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-т, 204, 371 (1971); Сургутский В. П., Серебренников В. В. — Ж. неорган. химии, 11, вып. 1, 33 (1966); Неорганический синтез. Сб. 2. — М.: ИЛ, 1951, 70; Руководство по препаративной неорган. химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 529

3.27. Этилсульфаты



Получение. Смешивают равные объемы концентрированной серной кислоты и этилового спирта и остав

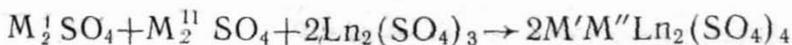
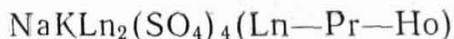
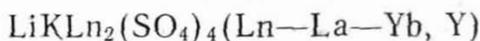
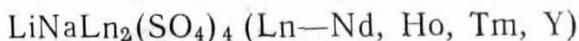
ляют на 24 часа. Смесь этилсерной и серной кислот нейтрализуют водной суспензией карбоната бария. Сульфат бария отделяют фильтрованием и из раствора выкристаллизовывают этилсульфат бария.

Растворы эквимольярных количеств сульфатов р. з. э. и этилсульфата бария, имеющие нейтральную реакцию, смешивают и осадок сульфата бария отделяют от маточного раствора фильтрованием. Раствор этилсульфатов упаривают до небольшого объема и оставляют для кристаллизации при комнатной температуре. Кристаллы отделяют от раствора фильтрованием под давлением, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Свойства. Вещества, окрашенные в характерные для р. з. ионов цвета. Кристаллы гексагональной сингонии с параметрами решетки: $a=14,08$ (La), $13,906$ (Dy) и $c=7,11$ (La), $7,04$ (Dy). $d=1,845$ (La), $1,942$ (Dy). Хорошо растворимы в воде при 25°C (моль/л): $1,097$ (La), $0,849$ (Sm), $1,092$ (Dy), $1,636$ (Lu).

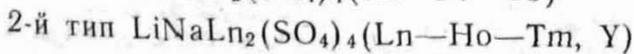
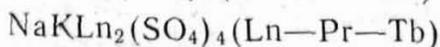
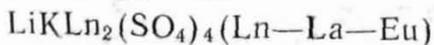
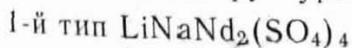
Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, т. 1, 416, 417, 1959 и т. 2, 215, 1961; Орлов П. П.—Журн. Рус. физ.-хим. общества, 60, часть хим., вып. 1, 515 (1928).

3.28. Тройные сульфаты со щелочными металлами



Получение. Исходные сульфаты щелочных металлов и р. з. э. прокаливают при 500°C в течение 4 часов. Смешивают стехиометрические количества сульфатов, тщательно растирают в сухой атмосфере и спекают при 500°C в течение 250—300 часов. Для гомогенизации смеси в процессе спекания неоднократно перетирают с осушенным ацетоном.

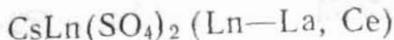
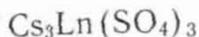
Свойства. Кристаллические вещества, которые относятся к шести структурным типам:



- 3-й тип $\text{LiKLn}_2(\text{SO}_4)_4$ (Ln—Gd—Dy)
 4-й тип $\text{LiKLn}_2(\text{SO}_4)_4$ (Ln—Ho, Er, Y)
 5-й тип $\text{LiKLn}_2(\text{SO}_4)_4$ (Ln—Tm, Yb)
 6-й тип $\text{NaKLn}_2(\text{SO}_4)_4$ (Ln—Dy, Ho)

Литература. Корытная Ф. М., Покровский А. Н. Ж. неорган. химии, 25, вып. 7, 2001 (1980).

3.29. Цезий-двойные сульфаты



Получение. Исходными веществами служат предварительно прокаленные при 500°C в течение 2—3 часов сульфаты цезия марки х. ч. и сульфаты лантана и церия марки х. ч. или ч. д. а.

Смеси стехиометрических количеств Cs_2SO_4 и $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$, где Ln—La, Ce отжигают при 600°C в течение 200 часов с повторным перетирированием образцов и прессованием таблеток через каждые 50 часов отжига.

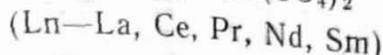
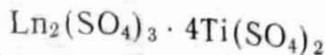
Раствор-расплавным методом со скоростью охлаждения $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ получают монокристаллы соединений $\text{CsLa}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{CsLa}(\text{SO}_4)_2$ размерами $0,1 \times 0,1 \times 0,3$ мм.

Свойства. Изоструктурные $\text{Cs}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Cs}_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$ принадлежат к тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}$ или $R3$; $z = 6$; $d_{\text{эксп}} = 4,13$, $d_{\text{рентг}} = 4,146$; $a = 16,614$; $c = 8,302$ для $\text{Cs}_3\text{La}(\text{SO}_4)_3$; $a = 16,575$; $c = 8,281$ для $\text{Cs}_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$.

Изоструктурные $\text{CsLa}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{CsCe}(\text{SO}_4)_2$ принадлежат к триклинной сингонии, пространственная группа PT ; $z = 2$, $a = 7,944$; $b = 9,532$; $c = 5,359$; $\alpha = 90^\circ 39'$; $\beta = 89^\circ 37'$; $\gamma = 113^\circ 41'$ для $\text{CsLa}(\text{SO}_4)_2$ и $a = 7,831$; $b = 9,377$; $c = 5,503$; $\alpha = 99^\circ 19'$; $\beta = 89^\circ 51'$; $\gamma = 113^\circ 53'$ — для $\text{CsCe}(\text{SO}_4)_2$.

Литература. Самарцев Б. Г., Покровский А. И., Ковба Л. М., Новицков В. А.—Ж. неорган. химии, 24, вып. 8, 2112 (1979).

Титан-двойные сульфаты



Получение. Растворяют сульфаты р. з. э. (х. ч.) в сернокислом растворе титана, содержащем 160 г/л TiO_2

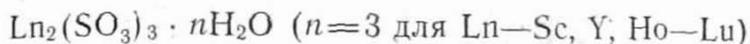
70% серной кислоты и кристаллизуют из кипящего раствора при температуре 150—170°С, мольное отношение $\text{TiO}_2 : \text{Ln}_2\text{O}_3 = 4 : 1$.

Вещества фильтруют на стеклянном фильтре № 4, промывают 70%-ной серной кислотой, этиловым спиртом и сушат при 105—110°С.

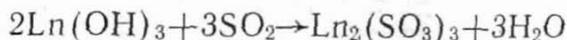
Свойства. Пластинчатые шестигранные или бесформенные кристаллы, окрашены в цвет р. з. иона, изоструктурны. Устойчивы при нагревании до ~600°С, при ~300°С идет удаление адсорбированной кислоты, при нагревании при 500°С в течение 1 часа образуются двойные сульфаты состава $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{TiOSO}_4$. При температуре 1000°С образуется смесь окислов титана и р. з. э.

Литература. Филатова С. А., Горощенко Я. Г., Янкович В. Н., Антишко А. Н.—Ж. неорганической химии, 22, вып. 4, 956 (1977).

3.30. Сульфиты



и ($n=4$ для Ln—La)

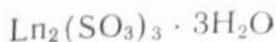


Получение. Насыщают свежеприготовленную суспензию гидроокисей р. з. э. сернистым газом до полного растворения и кипятят. Образующийся осадок сульфита отфильтровывают, промывают водой и сушат.

Свойства. Мелкокристаллические порошки с показателем преломления выше 1,537. Сульфит иттрия изотипен сульфитам Ho—Lu. Сульфит лантана имеет отличную от них дифракционную картину. Сульфит скандия не дает четкой рентгенограммы.

Соединения мало устойчивы термически, отщепление воды начинается при 50 (Sc)—110 (La)°С, тяжелые р. з. э. и иттрий при ~300°С образуют безводные сульфиты, разлагающиеся при 500°С до окисульфатов, которые выше 850°С разлагаются до оксидов.

Литература. Москаленко В. И., Варфоломеев М. Б., Петров К. И., Молодкин А. К.—Ж. неорганической химии, 21, вып. 6, 1508 (1976); 20, 85 (1975); Александрович А. М., Серебрянников В. В.—Вопр. хим. кинетики и реакц. способности веществ: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 154, 105 (1962).



(Ln—Tb, Dy)

Получение. Исходные вещества — окислы Dy_2O_3 и Tb_4O_7 чистотой не менее 99,5% (см. ниже получение сульфита гадолиния).

Свойства. Мелкокристаллические порошки белого цвета, образующие сферолиты из тончайших иглообразных кристаллов. Кристаллы обладают прямым погасанием, отличны от структуры сульфатов р. з. э. в ряду Ho—Lu, но изотипны сульфитам гадолиния, самария и европия. При нагревании до 140—145 и 250—270° С идет двустадийная дегидратация с образованием безводных сульфитов, которые изоструктурны безводным сульфитам тяжелых р. з. э. При нагревании до 565—580° С идет дальнейшее разложение с образованием окисульфатов, при повышении температуры образуются Dy_2O_3 и Tb_4O_7 .

Литература. Москаленко В. И., Варфоломеев М. Б., Петров К. И., Молодкин А. К.—Ж. неорганической химии, 22, вып. 8, 2107 (1977); 20, 85, 2368 (1975).

Кристаллогидраты сульфита гадолиния



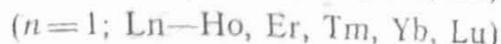
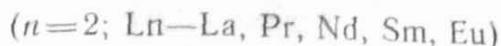
Получение. Пропускают умеренный ток SO_2 через водную суспензию окиси гадолиния (чистотой не менее 99,5%) и приводят кристаллизацию в вакууме при температуре 5—10° С для получения гексагидрата и при температуре 20—25° С для получения тригидрата. В обоих случаях сохраняют вакуум 2—3 часа, после чего эксикатор заполняют азотом. В случае сохранения вакуума при 20—25° С образуется смесь гидратов.

Свойства. $\text{Gd}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3, 6$) — мелкокристаллические порошки белого цвета, состоящие из сферолитов, обладают прямым погасанием.

$\text{Gd}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изотипен европию, который не выделен в чистом виде $\text{Gd}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не изотипен $\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln—от Ho до Lu, Y).

Разложение при нагревании идет с одностадийным выделением воды (180° С) у тригидрата и трехстадийным у гексагидрата (100, 180, 230° С). Дальнейшее нагревание приводит в обоих случаях к образованию $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и выше 1000° С образуется оксид гадолиния.

3.31. Натрий-двойные сульфиты



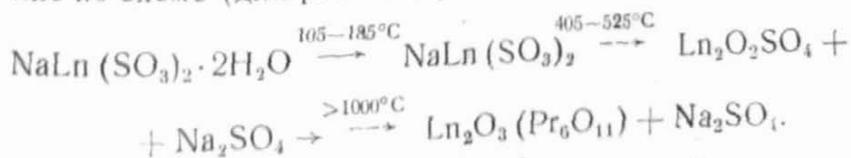
Получение. Навеску оксида р. з. э. (1—1,5 г) чистой не менее 99,5% смешивают со 100 мл бидистиллата. Через полученную суспензию пропускают умеренный ток сернистого газа при комнатной температуре в течение 4—6 часов. Когда оксид полностью растворится и раствор станет прозрачным (рН ~ 1), в него добавляют 8 мл едкого натра, при этом наблюдается небольшое помутнение раствора. Сернистый газ пропускают снова до получения прозрачного раствора. Прозрачный раствор помещают в вакуум-эксикатор, присоединенный к вакуум-наосу для удаления избытка SO_2 и снижения кислотности раствора. При рН 4—5 выпадает осадок двойного сульфита. Для завершения процесса кристаллизации и формирования осадка образующуюся суспензию выдерживают в течение суток (для иттриевых р. з. э.) или двух суток (для цериевых р. з. э.) в инертной атмосфере.

Полученные осадки отфильтровывают, промывают спиртом и хранят в эксикаторе над CaCl_2 .

Свойства. Очень мелкие игольчатые анизотропные кристаллы окрашены в характерный для р. з. иона цвет. Соли цериевых р. з. э. (кроме лантана) изоструктурны и отличны от изоструктурных иттриевых солей (кроме $\text{NaNb}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Плотность меняется в ряду от 3,00 (Pr) до 3,19 (Eu).

Кристаллогидраты устойчивы при нагревании до 80—150°С, при увеличении температуры идет разложение по схеме (для р. з. э. цериевой подгруппы):



Литература. Москаленко В. И., Коротаева Л. Г., Молодкин А. К.—Ж. неорганической химии, 23, № 8, 2072 (1978); Москаленко В. И., Коротаева Л. Г., Молодкин А. К., Пенья Н.—Ж. неорганической химии, 21, вып. 6, 1513 (1976).

3.32. Полиселениды



Получение. В кварцевую трубку при входе тока, очищенного от кислорода с помощью платинированного асбеста, водорода, помещают лодочки с селеном и смесь селеноводорода и водорода проходит над графитовой лодочкой с окислом р. з. э. Температуру в печи, обогревающей лодочку с окислом постепенно в течение 2 часов, повышают до 750—800°С и поддерживают эту температуру в течение 2—3 часов. Избыток селеноводорода поглощают активированным углем и раствором сульфата меди.

Свойства. Черного цвета вещества. Кристаллы тетрагональной сингонии с постоянными решетками: $a = 8,49 (\text{La})$ и $c = 856 (\text{La})$ и $a = 8,18 (\text{Sm})$; $c = 8,38 (\text{Sm})$. Диссоциируют при температуре выше 800°С с образованием смеси фаз Ln_2S_4 и Ln_2S_3 (см. также табл. 7).

Таблица 7

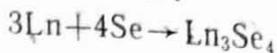
Свойства полиселенидов *

Соединение	$T_{\text{пл.}}$, °С	Уд. сопр., Ом·см	Коэф. ТЭДС, мкВ/град
La_2Se_4	1240	1,46	340
Pr_2Se_4	1280	0,228	190
Gd_2Se_4	—	$0,8 \cdot 10^{-3}$	—

* Цвет полиселенидов серо-черный.

Литература. Оболончик В. А. Селениды. — М.: Metallurgy, 1972, 149, 150.

3.33. Моноселениды



Получение. Стехиометрические количества р. з. м. и селена загружают в два колена П-образной ампулы и нагревают в металлическом блоке до 1500—1600°С.

Свойства. Это темно-коричневого или темно-синего цвета вещества. Они кристаллизуются в кубической сингонии со структурой Th_3P_4 : 8,973 (Ce), 9,055 (La).

8,927 (Pr), 8,879 (Nd), 8,894 (Sm), 8,781 (Gd), 7,00 (Dy), 7,00 (Y), 6,90 (Er), 6,98 (Tm), 13,28 (Yb), 6,85 (Lu)°C. $d_4^{25} = 6,50$ (La), 6,72 (Ce), 6,98 (Pr), 6,98 (Nd), 7,20 (Sm), 7,89 (Gd), 7,00 (Dy), 5,00 (Y) (см. также табл. 8).

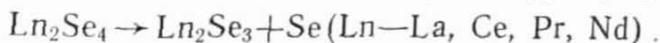
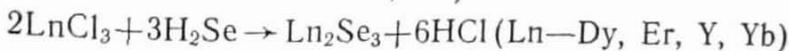
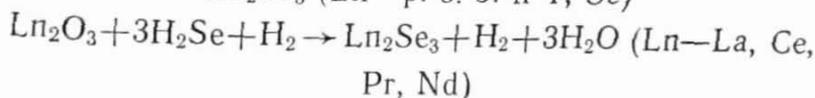
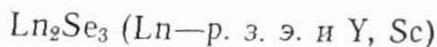
Свойства моносесквиселенидов

Таблица 8

Соединение	Цвет	$T_{пл.},$ °C	Уд. сопр., Ом·см	Коэф. ДЭС, мкВ/град	Тепло- провод., кал/м× ×ч×град
La_3Se_4	Темно- коричн.	1850	$3,3 \cdot 10^{-2}$	10—40	0,136
Ce_3Se_4	Темно- синий	1800	—	—	—
Pr_3Se_4	—>—	1800	$1,42 \cdot 10^{-3}$	30	0,572
Nd_3Se_4	—>—	1750	—	—	—
Sm_3Se_4	—>—	—	—	—	—
Yb_3Se_4	—>—	1200	—	—	—

Литература. Guittard M., Benaceratt A. — J. Flahaut. *Am. Chem.*, 9, 25 (1964). M. Guittard, J. Flahaut, M. Mepellier. *Bull. Soc. Chim. France*, № 24, 759 (1968); Оболончик В. А. Селениды. — М.: Металлургия, 1972; Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: Наука, 1975.

3.34. Сесквиселениды



Получение. Окисел р. з. э. в графитовой лодочке помещают в кварцевую трубку перед лодочкой с селеном по пути потока водорода, который, проходя над лодочкой с селеном, образует селеноводород, вступающий в реакцию с окислом. Температуру над окислом в течение 2,5 часа повышают до 1100—1200°С и поддерживают ее в течение 2—2,5 часов.

Получение сесквиселенидов возможно также нагреванием полиселенидов (см. с. 64) Ln_2Se_4 в фарфоровой или

корундовой лодочке в вакууме в течение часа при 600—800°С и при пропускании селеноводорода над хлоридами при 800°С (в случае диспрозия). Нагревают полиселенид р. з. э. при 350—500°С в токе водорода для ускорения процесса и для фазовой перекристаллизации поднимают температуру до 750—800°С.

Свойства. См. табл. 9.

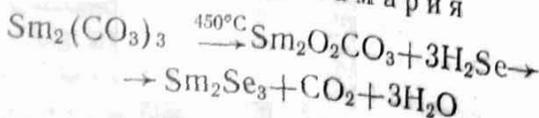
Таблица 9

Свойства сесквиселенидов р. з. э.

Соединение	Цвет	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Уд. сопр., Ом·см
La_2Se_3	Кирпично-красный	1650	$2 \cdot 10^{10}$
Pr_2Se_3	Коричн.-красный	1645	$5 \cdot 10^8$
Nd_2Se_3	Фиолетовый	1650	$2 \cdot 10^7$
Sm_2Se_3	Серый	1810	$6 \cdot 10^5$
Gd_2Se_3	Черный	1750	$1 \cdot 10^{-2}$
Tb_2Se_3	—>—	—	—
Dy_2Se_3	Сине-черный	—	—
Ho_2Se_3	—>—	—	—
Er_2Se_3	Коричн.-черный	—	7,9
Tm_2Se_3	—>—	—	—
Yb_2Se_3	—>—	—	—
Lu_2Se_3	—>—	—	—
Y_2Se_3	—>—	1800	—
Ce_2Se_3	Темно-фиолетовый	1954	$5 \cdot 10^9$

Литература. Голубков А. В., Жукова Т. Б., Сергеев В. М.—Изв. АН СССР; Неорг. материалы, 2, № 1, 77 (1966), Оболончик В. А. Селениды.—М.: Металлургия, 1972, 150—153; Оболончик В. А., Махлина Т. М.—Ж. приклад. химии, 38, № 7, 1451 (1965); Оболончик В. А.—В кн.: Халькогениды, Киев: Наукова думка, 1967, 26, 35, 48.

Селенид самария



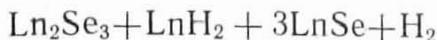
Получение. Навеску карбоната самария (1—1,5 г) выдерживают 2,5 часа в токе селеноводорода при 450°С, после чего полученный полиселенид отжигают в токе водорода с селеноводородом при 950°С 1 час.

Свойства. Полученный Sm_2Se_3 не содержит примеси углерода. Темноокрашенное вещество, устойчивое на воздухе. Минеральные кислоты разлагают с выделением селеноводорода.

Литература. Бескровная Р. А., Серебренников В. В., Жданов М. И. — Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 114 (1973).

3.35. Моноселениды

LnSe (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Dy, Er, Tm, Yb)



Получение. 1. Предварительно получают гидрид р. з. э. взаимодействием металла в виде мелкой стружки с водородом. Гидрирование осуществляют в прокаленной в токе водорода кварцевой трубке. Водород очищают от кислорода, пропуская его через нагретый платинированный асбест (300°C), и осушают гидроксидом и фосфорным ангидридом. Процесс гидрирования проводят при

Таблица 10

Свойства моноселенидов р. з. э.

Соединение	Цвет	$T_{\text{пл.}},$ $^\circ\text{C}$	Уд. сопр., Ом·см
LaSe	Золотисто-желтый	1980	$5,41 \cdot 10^{-5}$
CeSe	Фиолетовый	—	$1,18 \cdot 10^{-4}$
PrSe	Золотисто-желтый	2100	$1,39 \cdot 10^{-4}$
NdSe	—»—	1300	$3,71 \cdot 10^{-4}$
SmSe	Серый	2100	$10^{-1} - 10^{-2}$
EuSe	Коричнево-черный	1300	$3 \cdot 10^6$
GdSe	Металлический	2160	$4,8 \cdot 10^{-4}$
TbSe	—»—	—	—
DySe	—»—	—	—
ErSe	—»—	1800	$1,7 \cdot 10^{-4}$

$250-350^\circ\text{C}$ в течение 1—1,5 часа. Охлаждение гидрида проводят в токе водорода и затем для предотвращения его воспламенения продувают углекислый газ, который пассивирует поверхность гидрида, таким образом появляется возможность его сохранения.

В эквимолярных соотношениях гидрид и сесквиселенид р. з. э. прессуют в брикеты, помещают в графитовую нагревательную камеру вакуумной индукционной электрической печи и при вакууме 10^{-3} мм рт. ст. медленно поднимают температуру до $1350-1400^{\circ}\text{C}$, при которой выдерживают в течение 1 часа и затем в течение 20 минут отжигают при $1600-1700^{\circ}\text{C}$.

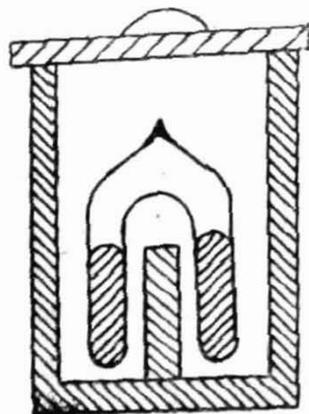


Рис. 3. П-образная трубка-ампула.

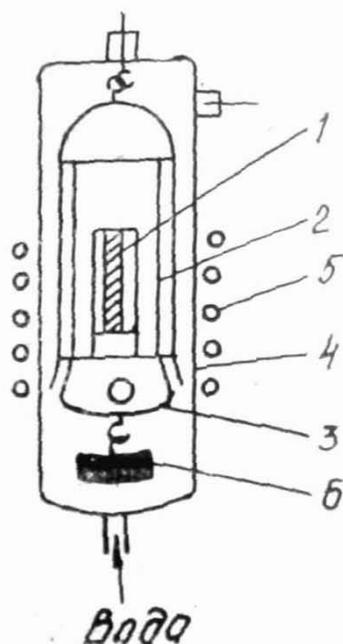


Рис. 4. Установка для высокотемпературного отжига и плавки для получения моноселенидов.

Свойства. Вещества, окрашенные от золотисто-желтого, красного, фиолетового до черного цвета; кристаллы с кубической решеткой типа NaCl: $6,06(\text{La})-5,93(\text{Yb})$. $d_4^{25} = 6,34(\text{La})-7,53(\text{Gd})$ (табл. 10).

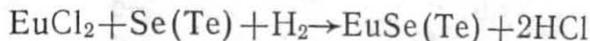
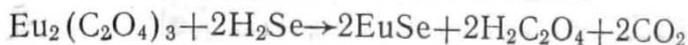
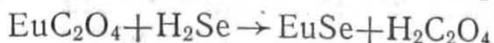
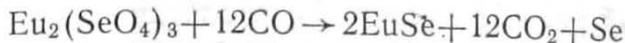
2. В одно колено П-образной трубки-ампулы, показанной на рис. 3, вносят металл в виде тонкой стружки, в другое колено — селен в количествах, отвечающих соотношению 1:1. Производят откачку и запаивают под вакуумом. Ампулу вносят в блок и нагревают не выше 600°C в течение 2 дней. Полученное в ампуле вещество представляет смесь двух фаз Ln_2Se_3 и Ln_3Se_4 в виде порошка, который брикетируют и подвергают высокотемпературному отжигу и плавке при использовании высокочастотного нагрева (рис. 4). Танталовый тигель 1 с образцом и нагреватель из тантала 2 помещают в кварцевую трубку с двойными стенками 3, которая охлаждается проточной водой в трубке 4. Трубка 3 через шлиф при-

соединяется к вакуумной установке. Температуру контролируют оптическим пирометром. Во избежание усадочной раковины в расплаве трубку 3 опускают из зоны нагрева — индуктора 5 в трубку с проточной водой 4 под тяжестью груза 6.

Литература. Оболончик В. А. Селениды. — М.: Металлургия, 1972, 135, 136, 145, 146; Голубков А. В., Жукова Т. Б., Сергеев В. М. — Изв./АН СССР. Неорг. материалы, 2, № 1, 77 (1966).

3.36. Селенид и теллурид европия (2)

EuSe и EuTe



Получение. 1. Восстанавливают селенат европия (3) окисью углерода при 700° С.

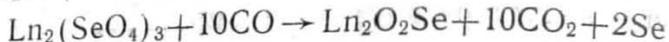
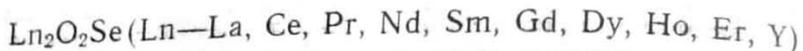
2. Смешивают 2,5 г оксалата европия (2) $\text{EuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с 8 г селена и помещают в танталовую лодочку, которую нагревают в кварцевой трубке в токе водорода до 800° С. Затем температуру повышают до 900° С, нагревают при этой температуре в течение 2 часов и охлаждают в токе водорода до комнатной температуры. Возможно также получение при смешении 3 г оксалата европия (3) с 8 г селена, далее поступают, как отмечено выше.

3. К безводному (сухому) дихлориду европия в лодочке прибавляют многократный избыток селена или теллура. Смесь нагревают в быстром токе водорода при повышенной температуре в течение нескольких часов до 600° С. При этом происходит образование дихалькогенида. Чтобы удалить избыток халькогенида, продукт нагревают в токе водорода при 820° С в течение многих часов.

Свойства. Темноокрашенные вещества, кристаллизующиеся по типу NaCl.

Литература. Белик Н. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 204, 405 (1971); Pink H. Z. anorg. allg. Chem., 364, 248 (1969); Оболончик В. А. Селениды. — М.: Металлургия, 1972, 148; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 531, 532.

3.37. Оксиселениды

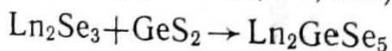
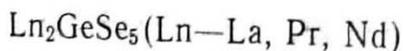


Получение. 1. Навеску кристаллогидрата селената р. з. э. в керамической лодочке помещают в трубчатую печь и нагревают при 220° С. Затем, пропуская окись углерода, полученную из муравьиной кислоты и освобожденную от углекислоты и водяных паров, нагревают до 700—800° С. Восстановление проводят при 700° в течение 2 часов и затем в течение 4 часов отгоняют образующийся селен.

Свойства. Коричневой, черной, желтой, серой или розовой окраски, кристаллическое вещество, с гексагональной кристаллической решеткой и параметрами ее $a=4,08(\text{La})—3,79(\text{Er})$ и $c=7,14(\text{La})—6,72(\text{Er})$. На воздухе окисляются до оксиселенидов по уравнению $2\text{Ln}_2\text{O}_2\text{Se} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$. $d_4 = 6,24(\text{La})—9,38(\text{Lu})$.

Литература. Белик Н. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-т, т. 204. Сер. химическая, 109 (1971); Ж. неорганической химии, 17, вып. 1, 7 (1972).

3.38. Селеногерманаты

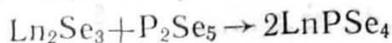
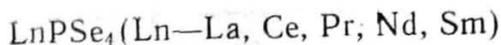


Получение. Навеску в 1 г 50%-ной молярной смеси селенидов р. з. э. (Ln_2Se_3) и диселенида германия запаивают в эвакуированную кварцевую ампулу с остаточным давлением 10^{-3} мм рт. ст. и нагревают при 1100° С в течение 20 часов, охлаждение ведут в режиме выключенной печи.

Свойства. Черного цвета кристаллы гексагональной сингонии с параметрами ячейки: $a=9,96—16,16$; $c=5,77—9,19$.

Литература. Бескровная Р. А., Камаева И. Г., Серебренников В. В. — Изв./АН СССР. Неорганические материалы, 7, № 2, 326 (1971); Бескровная Р. А., Серебренников В. В., Камаева И. Г., Габидулина Л. И. — Матер. 3-й обл. научн. конф. ВХО им. Д. И. Менделеева, посвященной 75-летию хим.-тех. фак-та ТПИ. Секц. неорг. химии, Томск, 45 (1971).

3.39. Селенофосфаты

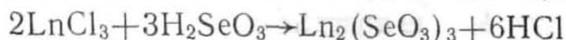


Получение. Сплавлением селенидов лантана, празеодима и неодима, и селенида фосфора, взятых в соотношении 1:1, в кварцевых вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. ампулах; селенофосфаты церия и самария получены аналогично из элементов.

Свойства. Устойчивы в вакууме до 1150°C и на воздухе, окисляются при нагревании выше 300°C до фосфатов. Изоструктурны между собой. Плотность меняется от 5,41 (La), 5,47 (Ce), 5,52 (Pr), 5,65 (Nd) до 5,81 (Sm). Удельное сопротивление при 25°C составляет 10^{10} — 10^{11} Ом·см.

Литература. Серебрянников В. В. — Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 181 (1973).

3.40. Селениты

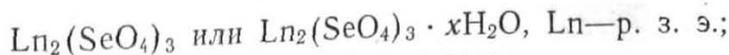


Получение. Смешивают растворы стехиометрических количеств хлорида р. з. э. и селенистой кислоты и высаливают 96%-ным спиртом. Осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и промывают водой.

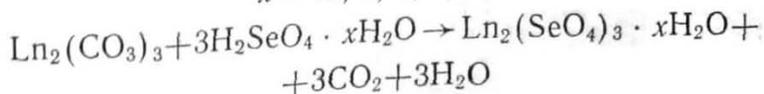
Свойства. Кристаллические вещества цвета р. з. иона. Мало растворимы в воде. Произведение растворимости $1 \cdot 10^{-28}$ — $1 \cdot 10^{-32}$. Растворимость (г/л): La—1,976, Ce—1,730, Pr—1,192; Nd—0,973 и Sm—0,613.

Литература. Васильев Г. И., Серебрянников В. В. — Вопр. хим. кинетики и реакц. способности в-в: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 153, 103 (1962); Изв. вузов. Физика, № 1, 173 (1958).

3.41. Селенаты



$$x = 12, 9, 8, 6, 5, 4$$



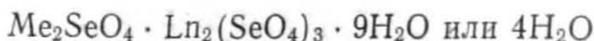
Получение. Растворяют карбонаты или гидроксиды в селеновой кислоте и выпаривают до кристаллизации

цин, кристаллы центрифугируют, промывают небольшим количеством воды. Для обезвоживания кристаллогидраты прокаливают не выше 200°С до постоянного веса.

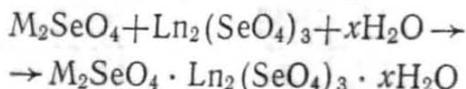
Свойства. Кристаллические иглообразные или иной формы вещества, окрашенные в цвет р. з. иона с моноклинной кристаллической решеткой. Имеют отрицательный температурный коэффициент растворимости.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 329—335, 1959; Белик Н. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 204, 109 (1971).

3.42. Двойные селенаты



M—Na, K, Rb и Ln—р. з. э.



Получение. Смешивают концентрированные растворы селената щелочного металла и р. з. э. и при испарении на водяной бане кристаллизуют.

Свойства. Кристаллические игольчатой формы вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Хорошо растворимы в воде.

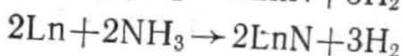
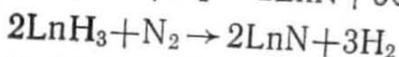
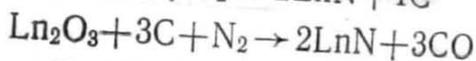
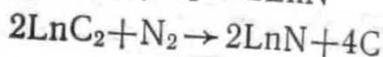
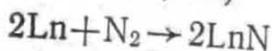
Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 329—335, 1959.

АЗОТ-, ФОСФОР-, МЫШЬЯК-, СУРЬМА-, ВИСМУТ-, ВАНАДИЙ-, НИОБИЙ- И ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

4.1. Нитриды



(Ln—Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er,
Tm, Yb, Lu)



Получение. 1. Нагревают р. з. металл до температуры, близкой к плавлению в атмосфере азота.

2. Нагревают карбид или смесь оксида с углеродом в атмосфере азота первоначально при 1400°С и заканчивают азотирование при 1700—1800°С.

3. Превращают гидрид нагреванием в атмосфере азота при 1200—1250°С в нитрид.

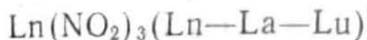
4. Нагревают металл в атмосфере аммиака при 400—600°С.

Свойства. Большинство темноокрашенные кристаллические вещества (исключая LaN — белого и CeN — бронзового цвета). Кристаллические вещества с гранцентрированной кубической решеткой с параметрами: 5,286 (La) — 4,760 (Lu). Химическая связь в нитридах преимущественно ионная и металлическая. Это тугоплавкие соединения с $T_{\text{пл}} < 2500^\circ\text{C}$. Расплавленные хорошо проводят электрический ток. Около 1,8 К нитриды лантана и церия обнаруживают сверхпроводимость. Удельное сопротивление, например, у нитрида лантана равно $2,37 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. Нитриды гольмия и тербия обладают ферромагнетизмом.

Во влажном воздухе разлагаются с образованием аммиака и гидроксида. С углекислым газом образуют основные карбонаты $\text{Ln}(\text{OH})\text{CO}_3$, водой и растворами щелочей полностью превращаются в гидроксиды. Минеральные кислоты растворяют их, но устойчивость к действию кислот повышается по ряду La—Lu .

Литература. Серебренников В. В., Якунина Г. М., Козик В. В., Сергеев А. Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979; Лютая М. Д. Исследования в области химии нитридов: Автореф. Дис. ... докт. хим. наук. — М.: Ин-т общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, АН СССР, 1972; Гшнейдер К. Сплавы редкоземельных металлов. — М.: Мир, 1965; Руководство по препаративной химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 532.

4.2. Нитриты



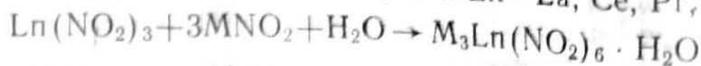
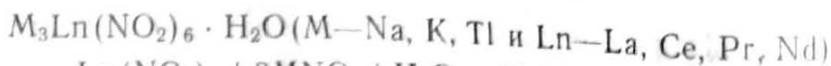
Получение. 1. При осторожном прибавлении нитрита натрия к раствору нитрата или хлорида р. з. э. образуется кристаллический осадок нитрита, который становится аморфным при прибавлении избытка раствора нитрита натрия.

2. Растворы нитритов могут быть получены при смешении растворов эквимолекулярных количеств нитрита бария и сульфата р. з. э.

Свойства. Очень неустойчивы, легко разлагаются.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 349.

4.3. Двойные нитриты

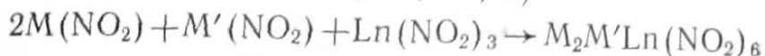
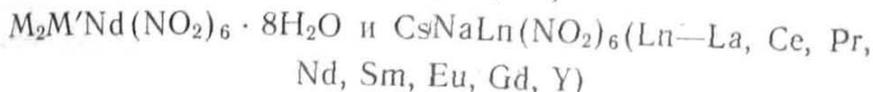
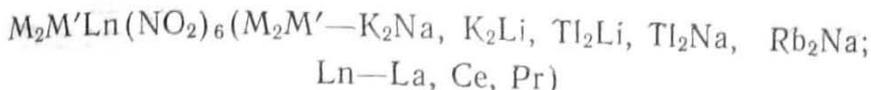


Получение. Испарением над серной кислотой в вакуум-эксикаторе раствора стехиометрических количеств нитритов одновалентного металла и р. з. э. и последующем охлаждении раствора выделяются кристаллы двойного нитрита. Их оставляют на несколько суток под маточным раствором, отфильтровывают, отсасывают, промывают сначала 25%-ным раствором нитрита натрия, затем 50%-ным раствором ацетона и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Свойства. Пластинкообразные кристаллы, окрашенные в характерный цвет р. з. иона. Они хорошо растворяются в воде, но растворы неустойчивы, медленно разлагаются с образованием гидроксидов и выделением окислов азота. Стабильность растворов возрастает с уменьшением растворимости в воде: $\text{Na} < \text{K} < \text{Tl}$.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 350.

4.4. Тройные нитриты



Получение. Получаются как двойные (см. предыдущий раздел), только промывка кристаллов раствором нитрита натрия опускается.

Соли цезия получают при смешении:

$\text{Cs}_2\text{NaLa}(\text{NO}_2)_6$ — 5 г CsNO_3 в 25 мл воды и 5,56 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ и 7,97 г NaNO_2 в 25 мл воды;

$\text{Cs}_2\text{NaCe}(\text{NO}_2)_6$ — 5,57 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и 7,97 г NaNO_2 в 25 мл воды с раствором 5 г CsNO_3 в 20 мл воды;

$\text{Cs}_2\text{NaPr}(\text{NO}_2)_6$ — 5,4 г CsNO_3 в 25 мл воды с раствором 2,59 г $\text{Pr}(\text{NO}_2)_3$ и 8,66 г NaNO_2 в 25 мл воды;

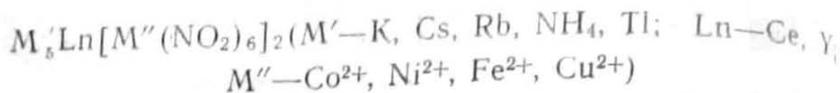
$\text{Cs}_2\text{NaY}(\text{NO}_2)_6$ — 5 г CsNO_3 в 20 мл воды с раствором 1,94 г $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и 7,97 г NaNO_2 в 10 мл воды.

Свойства. Соли цезия кристаллизуются в виде октаэдров, устойчивы при обыкновенной температуре и трудно растворимы в воде. Характеризуются следующими данными:

Соединение	Цвет	Постоянная решетки	N	d
La	Бледно-зеленые	11,24	3,88	3,192
Ce	Канареечно-желтые	11,20	3,87	3,233
Pr	Бледно-зеленые	11,18	4,00	3,355
Y	Светло-зеленые	11,06	4,11	3,295

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 350.

Тройные гексанитриты



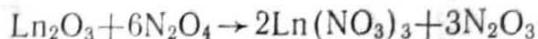
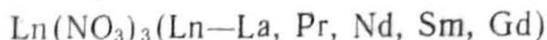
Получение. Смешение концентрированных растворов солей в количествах, указанных в табл. 11, с последующим упариванием до кристаллизации.

Соли кобальта и железа получают в атмосфере водорода. Водный раствор нитрита железа получают смешением растворов нитрита бария и сульфата железа (2) в атмосфере водорода и фильтруют в раствор нитрата церия (3).

Свойства. Кристаллические вещества, характеристики которых приведены в табл. 11. Хорошо растворимы в воде.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 351—353.

4.5. Безводные нитраты



Получение. В бомбу из нержавеющей стали перегоняют около 30 мл двуокиси азота, в которую предварительно внесены при 950°С прокаленные окислы. Затем ее отсоединяют от источника двуокиси азота и нагревают до 150°С в течение 24 часов. После охлаждения бомбы до комнатной температуры, чтобы поглотить избыточные окислы азота, присоединяют ее к поглотителям, заполненным перхлоратом магния.

Свойства. Объемистые порошки, окрашенные в характерный цвет р. з. иона. Хорошо растворяются в воде, спиртах, этилендиаmine и других органических растворителях.

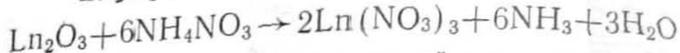
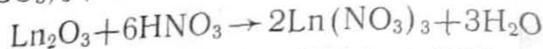
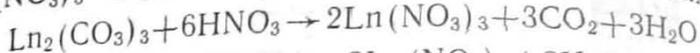
Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 354.

Свойства гексанитрикатов *d*-металлов первой и восьмой групп с внешнесферным катионом первой группы и р. з. ионов

M'	M'' (NO_3) ₂ , г	Ln (NO_3) ₃ , г	$M(\text{NO}_2)$ или $M\text{NO}_3$, г	NaNO_2 г	Цвет	a , Å	$d_{\text{эксн}}$
$M_5\text{Ce}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	7,25	10,88	12,4	—	Темно-зеленый	10,49	2,52
Rb^+	7,25	8,14	8,22	6,90	—»—	10,64	3,20
Cs^+	1,16	1,30	3,57	2,21	—»—	10,92	—
NH_4	7,25	8,14	12,0	13,8	—»—	10,54	2,555
Ti^+	7,25	8,14	15,65	6,94	—»—	10,59	4,85
$M_5\text{Y}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	2,42	3,47	1,77	2,3	—»—	10,34	—
Ti^+	3,33	2,42	7,15	3,15	—»—	10,60	—
$M_5\text{Ce}[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	1,24	4,07	21,3	—	Оранжево-желтый	10,38	—
Ti^+	4,49	8,14	15,65	12,94	—»—	10,57	—
$M_5\text{Ce}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	7,27	8,14	5,32	11,2	Кирпично-красный	10,56	—
Rb^+	7,27	8,14	5,22	6,90	—»—	10,74	2,970
Cs^+	1,16	1,30	3,58	2,21	—»—	10,83	—
NH_4	7,27	8,14	12,0	13,8	—»—	—	—
Ti^+	7,27	8,14	15,65	6,90	—»—	10,55	—
$M_5\text{Y}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	3,32	2,42	2,43	3,15	—»—	10,36	—
$M_5\text{Ce}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]_2$							
K^+	9,38	8,14	5,32	6,90	Черный	10,64	—
Rb^+	9,38	8,14	8,22	6,90	—»—	10,68	3,06
Cs^+	1,5	1,3	3,58	3,21	—»—	11,00	—
Ti^+	4,69	4,07	7,82	3,45	—»—	10,79	4,82
$M_5\text{Y}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]_2$							
Ti^+	4,35	2,42	7,15	3,15	—»—	10,70	—

4.6. Кристаллогидраты нитратов

$Ln(NO_3)_3 \cdot 5$ или $6H_2O$ (5 у Er, Yb, Lu, у остальных 6)

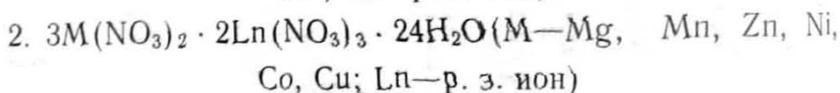
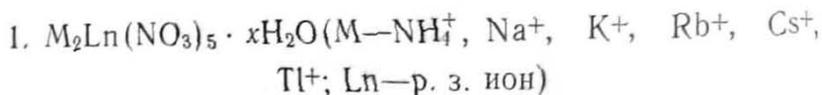


Получение. Кристаллизацией подкисленного азотной кислотой раствора нитрата, выпаренного до сиропообразного состояния, после растворения карбоната или оксида в азотной кислоте или оксида в растворе нитрата аммония.

Свойства. Кристаллические вещества, триклинной сингонии с параметрами решетки: $a=8,906$; $b=10,667$; $c=6,632$; $\alpha=78^\circ 56'$; $\beta=102^\circ 12'$ и $\gamma=92^\circ 30'$ (La). Окрашены в цвет, характерный для р. з. иона. Очень хорошо растворимы в воде. Легко образуют пересыщенные растворы. При нагревании разлагаются с образованием оксидов.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 354—360.

4.7. Двойные нитраты



Получение. 1. Кристаллогидраты нитрата р. з. э. и нитрат одновалентного металла в мольном отношении 1:2 растворяют в минимальном количестве 6н. азотной кислоты и упаривают на водяной бане до кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и сохраняют в закрытых сосудах.

2. Кристаллогидраты нитрата р. з. э. и нитрата двухвалентного металла в мольном соотношении 2:3 растворяют в минимальном количестве разбавленной азотной кислоты и упаривают на водяной бане до кристаллизации. При охлаждении выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора и сушат в эксикаторе над концентрированной серной кислотой и сохраняют в безвлажной атмосфере.

Свойства. Вещества хорошо растворимы в воде и этиловом спирте. Их основные характеристики приведены в табл. 12:

$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Gd) — легко растворимые в воде иголки, моноклинной системы, плавятся в кристаллизационной воде при 700—800° С. $2\text{NaNO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce—Lu) — легко растворимые мелкие иголки. $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce) — мелкие кристаллы гексагональной системы. $2\text{RbNO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce, Pr, Nd) — кристаллы моноклинной системы, окрашенные в цвет р. з. иона.

$2\text{CsNO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln—Ce, Lu) — табличкообразные кристаллы. $2\text{TlNO}_3 \cdot \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce) — кристаллические друзы, белые. $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (Ln—р. з. ионы) — кристаллы гексагональной системы в виде шестигранных табличек, ромбоэдри, окрашены в характерные для р. з. ионов цвета, хорошо растворимы в воде и спирте.

Двойные нитраты типа $3\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ образуют изоморфные кристаллы гексагональной системы.

$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — синие кристаллы.

$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — —,—

$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — малиново-синие кристаллы.

$3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ — зеленые кристаллы.

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 362—374; Молодкин А. К., Одинец З. К., Чувелев А. В., Иванова Т. Н. — Ж. неорганической химии, 23, вып. 8, 2250 (1978); 23, вып. 9, 2355 (1978); Молодкин А. К., Одинец З. К., Чувелев А. В., Иванова Т. Н., Ежов А. И. — Ж. неорганической химии, 24, вып. 9, 2402 (1979).

4.8. Фосфи́ды

LnP (Ln—Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)

Ln_3P_2 (Ln—Eu)

$\text{Ln} + \text{P} \rightarrow \text{LnP}$

$3\text{Ln} + 2\text{P} \rightarrow \text{Ln}_3\text{P}_2$

Получение. Стехиометрическую смесь р. з. металлов и фосфора нагревают в вакуумированных ампулах

Свойства двойных нитратов р. з. з. (L=растворимость при 15°C, %)

Таблица 12

Двой- ной нит- рат	Ni			Co			Zn			Mg		
	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	d	$L^{15} \text{ } \%$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	d	$L^{15} \text{ } \%$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	d	$L^{15} \text{ } \%$	$T_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	d	$L^{15} \text{ } \%$
La	110,5	2,08	—	101,8	2,161	—	98,0	2,131	—	87,2	2,146	—
Ce	108,5	2,102	—	98,5	2,188	—	92,8	2,157	—	83,7	2,173	—
Pr	108,0	2,109	64,4	97,5	2,215	67,6	91,5	2,176	66,3	81,0	2,195	71,8
Nd	105,6	2,144	68,4	95,5	2,208	68,3	88,5	2,195	69,1	77,0	2,202	73,8
Sm	92,2	2,188	—	83,2	2,283	—	76,5	2,237	—	70,2	2,272	—
Gd	72,5	—	—	63,3	2,351	—	56,5	2,315	—	—	2,356	—

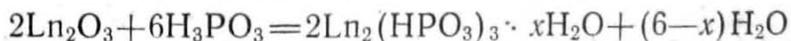
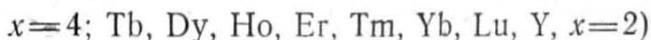
до температуры, близкой к температуре плавления металла. Так, фосфид самария получают при 1000—1050°С, фосфид лантана — при 900—950°С в течение 10—15 часов.

Свойства. Кристаллические вещества с кубической решеткой типа NaCl и параметрами: 6,016(La)—5,553(Lu). Они высокоогнеупорны: $T_{пл} \text{PrP} = 2850$, NdP и GdP выше 2500°С. Имеют смешанный металлический и ковалентный тип связи. Фосфиды с металлической связью имеют низкое удельное сопротивление: PrP— $1,5 \cdot 10^{-2}$, TbP и DyP— 10^{-3} Ом·см, Eu_3P_2 — ферромагнитный полупроводник.

В атмосфере кислорода и на воздухе при нагревании фосфиды окисляются до фосфатов. Вода медленно их разлагает, легко растворяются в кислотах.

Литература. Самсонов Г. В., Верейкина Л. Л. Фосфиды. Изд-во АН УССР, 1961; Спицина Е. Д., Васильева И. Г., Миронов К. Е. Химия фосфидов с полупроводниковыми свойствами. — Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1970.

4.9. Фосфиты



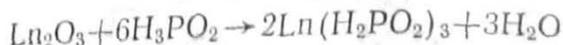
Получение. Растворяют окислы р. з. э. в фосфористой кислоте и кристаллизуют при выпаривании на водяной бане. Кристаллы фосфитов отмывают от свободной кислоты и сушат на воздухе.

Свойства. Вещества с окраской, характерной для р. з. иона. Плохо растворяются в воде. Растворимость равна (моль/л) $23,7 \cdot 10^{-5}(\text{La}) - 7,688 \cdot 10^{-5}(\text{Yb})$. $d_4^{25} = 1,77(\text{La}) - 3,257(\text{Yb})$; $N_g = 1,59(\text{La}) - 1,586(\text{Lu})$ и $N_p = 1,57(\text{La}) - 1,569(\text{Lu})$. Кристаллизуются в моноклинной сингонии, образуя две изоструктурные группы La—Gd и Tb—Lu, Y в виде игольчатых мелких кристаллов. Термически устойчивы до 90°С, дальнейшее нагревание ведет к двустадийной потере воды.

Литература. Серебренников В. В., Малинина А. Т., Швец Д. П. — Журн. неорган. химии, 15, вып. 7, 1731 (1970); Малинина А. Т., Бриюдина В. Н., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7, Тр./Томск. ун-т, Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, 115 (1973).

4.10. Гипофосфиты

$Ln(H_2PO_2)_3$ (Ln—Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



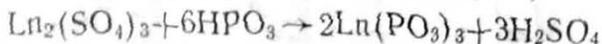
Получение. Растворяют окисел р. з. э. в 0,2 М фосфорноватистой кислоте, полученной из гипофосфита натрия пропусканием через заполненную катионитом КУ-2—8 в водородной форме колонку с последующей кристаллизацией при упаривании на водяной бане. Затем кристаллы отмывают от избытка кислоты и сушат над фосфорным ангидридом.

Свойства. Кристаллические вещества, термически неустойчивы, уже при 200—290°С начинают разлагаться. Гипофосфиты р. з. э. цериевой группы от La до Gd (включительно) кристаллизуются в моноклинной сингонии, иттриевой группы — в ромбической сингонии, изоструктурны внутри группы; анизотропные кристаллы с $N_g = 1,582(Y) - 1,683(Sm)$; $N_p = 1,563(Y) - 1,665(Sm)$. Мало растворимы в воде (моль/л): $1,02 \cdot 10^{-2}(Y) - 13,31 \cdot 10^{-2}(Gd)$.

Литература. Малинина А. Т., Швец Д. П., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 4: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1968, 192, 31; Малинина А. Т., Бирюлина В. Н., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, 115, 1973.

4.11. Метафосфаты

$Ln(PO_3)_3$ (Ln—Y, La, Ce, Sm, Yb)

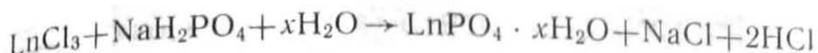
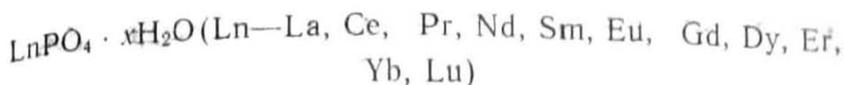


Получение. В расплавленной метафосфорной кислоте растворяют сульфат р. з. э. до полного удаления серной кислоты. Сплав дают охладиться и обрабатывают водой. Осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

Свойства. Микрочастицы порошки. $d = 3,059(La), 3,272(Ce)$. Нерастворимы в воде и разбавленных минеральных кислотах.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 378, 377.

4.12. Ортофосфаты

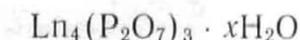


Получение. Сливают эквимольные растворы хлорида р. з. э. и однозамещенного фосфата натрия, нагретых до кипения, оставляют на водяной бане в течение нескольких часов. Осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и промывают водой для удаления ионов натрия и хлора. Затем высушивают при комнатной температуре.

Свойства. Аморфные вещества, мало растворимы в воде ($4—7 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и разбавленных минеральных кислотах (при $\text{pH}—2:3—4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Литература. Васильев Г. И., Рублев Б. Л., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 3: Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 185, 54 (1965).

4.13. Пирофосфаты

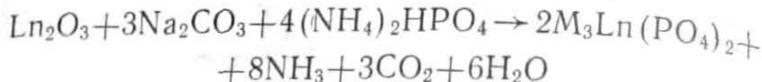
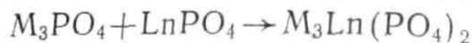
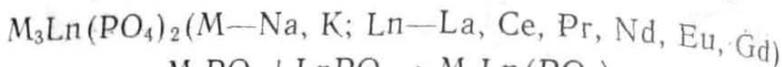


Получение. Сливают 0,5 М растворы хлорида р. з. э. и среднего фосфата натрия в стехиометрическом соотношении при pH 4. Осадок пирофосфата с маточным раствором нагревают на водяной бане несколько часов, отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат на воздухе.

Свойства. Большинство пирофосфатов белого цвета, пирофосфат празеодима — зеленого, неодима — сиреневого, эрбия — розового. Растворимость пирофосфатов в воде незначительна, незначительна и в минеральных кислотах: 2н. HClO_4 растворяет $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л соли лантана и $49 \cdot 10^{-5}$ соли тулия.

Литература. Меркушева С. А., Скорик Н. А., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 204, 333 (1971); Васильев Г. И., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 9, вып. 7, 1613 (1964).

4.14. Двойные ортофосфаты натрия и калия



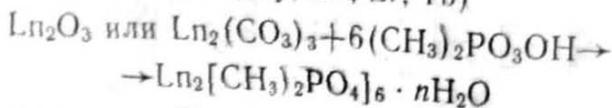
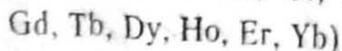
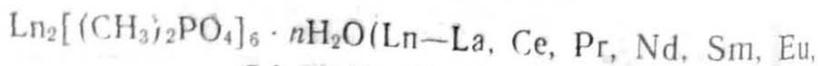
Получение. 1. Сплавляют стехиометрические количества ортофосфатов натрия и р. з. э. или оксида р. з. э., соды и кислого фосфата аммония $(NH_4)_2HPO_4$ при $1150^\circ C$.

2. Осаждением растворов нитратов р. з. э. фосфатом щелочного металла получают осадок, который выдерживают в течение нескольких часов в расплаве соответствующих хлоридов щелочных металлов или сплавлением оксида р. з. э. и фосфата щелочного металла в присутствии плавня хлоридов щелочных металлов при $1200^\circ C$ с последующей промывкой водой нерастворимого осадка.

Свойства. Трудно растворимые в воде и в расплавах хлоридов щелочных металлов соединения, изоструктурные, тригональной сингонии с параметрами: $a=9,09$; $c=14,27$; $d=3,16$ ($K_3Sm_2(PO_4)_3$) и $a=8,86$; $c=14,29$; $d=3,61$ ($K_3Gd_2(PO_4)_3$).

Литература. Крюкова А. И., Коршунов И. А., Митрофанова В. А., Воробьева Н. В., Казанцев Г. Н., Скинба О. В. Ж. неорганической химии, **22**, вып. 9, 2301 (1977); **21**, вып. 9, 2560 (1976).

4.15. Диметилфосфаты



Получение. Растворяют окислы или карбонаты в диметилфосфорной кислоте при $90^\circ C$ или обменом диметилфосфата натрия с хлоридом р. з. э. Для осуществления синтеза предварительно получают диметилфосфорную кислоту взаимодействием хлорокиси фосфора $POCl_3$ с метиловым спиртом. Для синтеза берут колбу, снабженную пробкой с подводящей трубкой для газового перемешивания, капельной воронкой для газообразного хлористого водорода и метилхлорида и отводящей трубкой. В ней к хлорокиси при $30^\circ C$ приливают сухой метиловый спирт, наг-

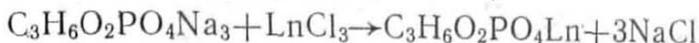
ревают на водяной бане до удаления хлористого водорода, а диметилфосфорную кислоту используют для синтеза диметилфосфата р. з. э., как указано выше.

Свойства. Кристаллы в виде гексагональных, листочки, иголки или пластинки. Обладают отрицательным температурным коэффициентом растворимости, которая уменьшается по ряду от La до Lu. Окрашены в характерный цвет р. з. иона.

Литература. Morgan, James. J. Amer. Chem. Soc., 36, 10 (1914); Marsh J. Chem. Soc., 1930, 554; Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, т. 1, 415, 1959; т. 2, 219, 220, 1961.

4.16. Глицерофосфаты

$C_3H_6O_2PO_4Ln \cdot H_2O$ (Ln—La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu и Y)

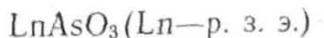


Получение. 0,1 М раствор глицерофосфата натрия сливают с 0,1 М раствором хлорида р. з. э. в равных объемах. Осадок промывают водой до отрицательной реакции на хлор-ион, сушат при 25—30°С в течение 30 часов в сушильном шкафу.

Свойства. Соединения имеют окраску, характерную для р. з. иона. Кристаллы оптически изотропны, n_D изменяется по ряду лантанидов в пределах 1,552—1,556. $d_4^{25} = 2,23—2,28$.

Литература. Пахомова Д. В., Кумок В. Н., Серебрянников В. В.—Ж. неорганической химии, 6, вып. 11, 2986 (1971).

4.17. Арсениты



Получение. Смесь оксида р. з. э. и мышьяковистого ангидрида (с избытком против стехиометрии) в запаянной кварцевой ампуле нагревают при 640°С. Избыток мышьяковистого ангидрида удаляют нагреванием арсенита при 350°С на воздухе до постоянного веса.

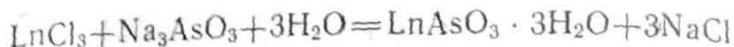
Свойства. Кристаллические вещества. При нагревании на воздухе от 520 до 680°С происходит одновременно окисление до арсената и термическая диссоциация на оксид р. з. э. и мышьяковистый ангидрид, а при 850°С

в вакууме — диспропорционирование с образованием арсенатов р. з. э. и поликристаллов металлического мышьяка.

Литература. Насонова С. А., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-та, 237, 193 (1973).

Тригидраты арсенитов

$\text{LnAsO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln—Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu)



Получение. В 0,5н. водно-спиртовой (50%-ный этиловый спирт) раствор хлорида р. з. э. вводят небольшими порциями 0,5н. свежеприготовленный водно-спиртовой (50%) раствор арсенита натрия с рН 6,3. Конечный рН смеси растворов должен быть 6,2. Выпадающий осадок отфильтровывают, промывают 50%-ным спиртовым раствором с рН 6,2 и сушат при 50—60°С.

Свойства. Вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Трудно растворимы в воде (10^{-4} моль/л), но легко растворяются в минеральных кислотах.

Литература. Васильев Г. И., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 6, вып. 12, 2716 (1961); Вопросы химической кинетики и реакционной способности веществ: Тр./Томск. ун-т, Томск: Изд-во Томск. ун-та, 154, 115 (1962); Вопросы химии, вып. 1: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 66 (1963).

4.18. Арсенаты

$\text{LnAsO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Nd, Pr, Sm, Gd, Yb)



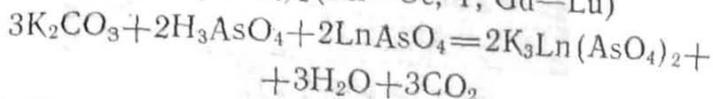
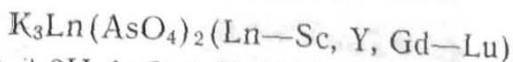
Получение. Готовят раствор арсената натрия с ацетатным буфером с рН для La—6,4, для Nd—6,3; для Pr—6,35; для Sm—6,5, для Gd—6,5, для Yb—5,8. К приготовленному раствору арсената натрия прибавляют раствор хлорида р. з. э. Осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием, промывают и сушат на воздухе.

Свойства. Прокаленные при 700—800°С гидраты арсенатов становятся кристаллическими. Изоструктурны от LaAsO_4 до NdAsO_4 (структура хаттонита) и от SmAsO_4 до LuAsO_4 (структура циркона). $T_{\text{пл}} =$

$\approx 1830(\text{La}) - 1980 - 2000(\text{Lu})^\circ \text{C}$. Растворимость в воде 0,1—0,2 г/л. $d = 5,76 - 6,82$. Термически устойчивы. При 120°C теряют воду. Обнаружены полупроводниковые и сегнетоэлектрические свойства. Безводные арсенаты плавятся в области $1800 - 2000^\circ \text{C}$.

Литература. Габисония Ц. Б., Нанобашвили Е. М. *Сообщ. АН Груз.ССР*, 97, № 2, 345 (1980); Васильев Г. И., Казанцева С. П., Серебренников В. В. — *Тр./Томск. ун-т*, 1962, 154, 110; Ангапова Л. Е., Серебренников В. В. — *Ж. неорганической химии*, 18, вып. 6, 1706 (1973).

4.19. Двойные арсенаты

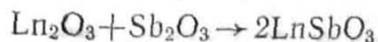
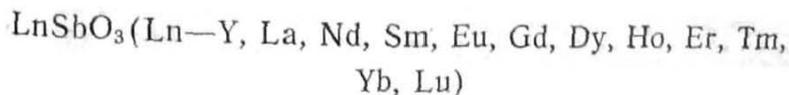


Получение. Сплавлением стехиометрических количеств исходных компонентов при 500°C в течение 80 часов.

Свойства. Кристаллизуются в тригональной сингонии: $a = 9,749 - 10,02$; $b = 5,868 - 5,693$; $c = 7,549 - 7,837$. $d = 4,22 - 4,17 (\text{Gd} - \text{Er})$.

Литература. Калинин В. П., Пускиня Г. Я., Ефремов В. А. и др. — *Ж. неорганической химии*, 23, вып. 4, 943 (1978).

4.20. Стибиты

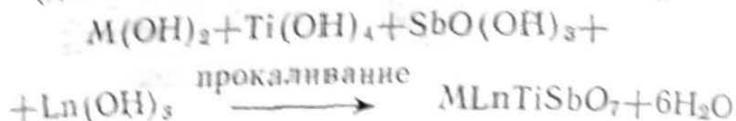


Получение. Навески оксидов в эквимолекулярном соотношении смешивают и тщательно растирают в агатовой ступке и помещают в кварцевую ампулу. Ампулу со смесью оксидов вводят в электропечь и нагревают при 660°C в вакууме до образования однородного спека.

Свойства. Соединения светло-серого цвета. Устойчивы на воздухе, к действию воды и органических растворителей. Они растворяются в разбавленных и концентрированных серной, соляной, азотной кислотах и слабо при нагревании в щелочи. Кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами решетки: 5,520 (Nd), 5,560 (Er), 5,380 (Y). $d = 5,61 (\text{La}) - 8,01 (\text{Lu})$, 5,69 (Y). $N = 1,813 (\text{La}) - 1,806 (\text{Lu})$, 1,827 (Y).

4.21. Титаностибаты свинца, цинка и кадмия

$M\text{LnTiSbO}_7$ (M —Pb, Zn, Cd; Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu
(для соли Pb) и Nd (для солей Cd и Zn))



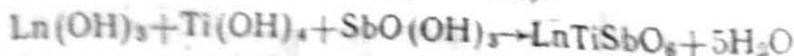
Получение. Водные растворы нитратов свинца (цинка или кадмия) р. з. э. и метанольных растворов тетраоксида титана и пентаоксида сурьмы с соотношением компонентов $\text{Pb} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Sb} = 1 : 1 : 1 : 1$ осаждают при pH 6,5—7 водным (Zn или Cd) раствором аммиака. Свежеосажденные гидроксиды высушивают промывкой ацетоном. Затем подвергают их ступенчатому нагреванию. Сначала нагревают до 200°C и выдерживают при этой температуре в течение 2 часов для того, чтобы устранить сублимацию оксида свинца. Медленно повышают температуру до 600°C , а затем до 1100 — 1200°C . Для получения соли церия нагревание ведут в атмосфере углекислоты.

Свойства. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии типа пирохлора с параметрами решетки: 10,44 (La), 10,36 (Eu). $d = 7,28$ (La) — 7,61 (Eu). При $r_{\text{Ln}} < 0,80$ (Lu, Sc) А они кристаллизуются по типу La_2NbO_7 с параметрами решетки: $a = 7,66$; $b = 7,39$; $c = 10,46$. $d = 6,16$.

Литература. Сыч А. М., Гарбуз В. В. — Ж. неорганической химии, 24, вып. 7, 1745 (1979) и 23, вып. 8, 2045 (1978).

4.22. Титаностибаты

LnTiSbO_6 (Ln—Lu)



Получение. Водный раствор нитрата р. з. э., метанольный раствор тетраоксида титана и водно-метанольный раствор пентаоксида сурьмы, содержащий соляную кислоту при соотношении компонентов $\text{Ln} : \text{Ti} : \text{Sb} = 1 : 1 : 1$, осаждают водным раствором аммиака при pH 8,5—9 и при нагревании. Затем свежеосажденные

гидроксиды центрифугируют, промывают ацетоном и нагревают медленно до 800° С.

Свойства. Соединения существуют в виде двух полиморфных модификаций: низкотемпературная метастабильная (кубическая), которая необратимо переходит в высокотемпературную при нагревании до 800—1250° С. Высокотемпературная модификация имеет три формы: гексагональную (La, Ce, Pr) со структурой $PbSb_2O_6$; ромбическую (Nd—Gd) со структурой эшнитта и моноклинную (Tb—Lu) со структурой искаженного дефектного пирохлора.

Литература. Сыч А. М., Кавун Г. А. — Ж. неорган. химии, 25, вып. 5, 1184 (1980).

4.23. Висмутиты

$LnBiO_3$ (Ln—La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Lu, Y)



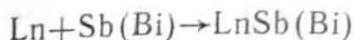
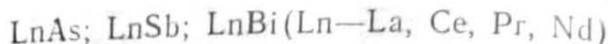
Получение. Тщательно растертую смесь оксидов Ln_2O_3 и Bi_2O_3 , взятых в стехиометрическом отношении 1:1, спекают при 730° С в кварцевых стаканчиках.

$TbBiO_3$ получается при соотношении исходных оксидов $Tb_4O_7 : Bi_2O_3 = 1 : 2$.

Свойства. Вещества желтого цвета кубической сингонии с параметрами: 5,536 (Sm), 5,396 (Er) Å. Плотность, определенная пикнометрически, меняется от 7,33 (La) до 9,42 (Lu); $N = 1,773$ (La)—1,806 (Yb): Висмутиты не гидролизуются водой, устойчивы к действию органических растворителей, растворяются в разбавленных концентрированных серной, соляной и азотной кислотах и при нагревании слабо в щелочи. При хранении на воздухе сорбируют влагу, которая удаляется при 100° С. Удельное сопротивление в области температур 20—500° С изменяется в пределах 10^{11} — 10^6 Ом·см.

Литература. Насонова С. Н., Серебрянников В. В. — Ж. неорган. химии, 18, вып. 6, 1700; вып. 9, 2350 (1973); Вопросы химии, вып. 5—6: Тр. Томск. ун-та, Томск. Изд-во Томск. ун-та, 204, 411, 412 (1971).

4.24. Монониктиды (стибиды, висмутиды, арсениды)



Получение. 1. Синтез проводят в две стадии в вакуированных кварцевых ампулах. Сначала смесь порошков р. з. э. и мышьяка, или сурьмы, или висмута нагревают в откаченных кварцевых ампулах при постоянном нагреве в течение 52 часов до 600°С. Затем ведут гомогенизирующий отжиг при 1000°С 50 часов с последующей закалкой льдом.

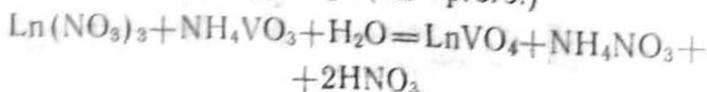
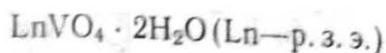
2. Медленно нагревают стехиометрические количества р. з. м. и висмута в течение 20—30 часов до 800—850° и при этой температуре продолжают нагревание в течение 50 часов.

Свойства. Однофазные образцы с кубической кристаллической решеткой типа NaCl. Постоянные решетки:

LaAs	LaSb	LaBi	CeAs	CeSb	CeBi
6,125	6,475	6,565	6,06	6,399	6,487
PrAs	PrSb	PrBi	NdAs	NdSb	
5,997	6,353	6,448	5,958	6,302	

Литература. Абдусаламова М. Н., Ковенская Б. А.— В кн.: Исследования в области новых материалов, Киев, 1977, 123; Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I.— Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 384.

4.25. Ортованадаты



Получение. К 0,01 н. раствору нитрата р. з. э. прибавляют 0,05 н. раствор метаванадата аммония, образующийся осадок центрифугируют или фильтруют через стеклянный фильтр, промывают и сушат на воздухе до постоянного веса. Для отдельных р. з. э. должны быть выдержаны значения pH:

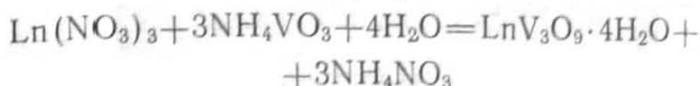
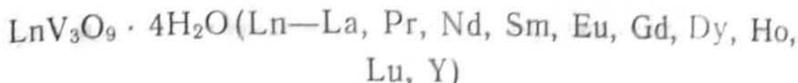
La	Nd	Sm	Eu	Gd	Du	Ho	Lu	Y
5,15	5,00	4,80	4,50	4,50	4,9	5,20	5,90	5,40

Свойства. Трудно растворимы в воде (моль/л): La— $31 \cdot 10^{-5}$, Nd— $6 \cdot 10^{-5}$, Sm— $6,6 \cdot 10^{-5}$, Eu— $5,6 \cdot 10^{-5}$,

Gd— $1,9 \cdot 10^{-5}$, Ho— $4,7 \cdot 10^{-5}$, Lu— $10,5 \cdot 10^{-5}$. Темно-желтого цвета, при нагревании до $75-170^\circ\text{C}$ теряют воду, при нагревании выше 320°C образуют изоструктурный ряд кристаллов. Удельная электропроводность колеблется в пределах $10^{-6}-10^{-8}\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Литература. Гулиа В. Г., Немкова О. Г.—Ж. неорган. химии, 7, 86 (1962); Арбит Е. А., Серебренников В. В.—Вопросы химии: Тр./Томск. ун-т. Изд-во Томск. ун-та, 157, 311 (1963); Хим. свойства соединений редкоземельных элементов.—М.: Наука, 49, 1973.

4.26. Метаванадаты



Получение. К 0,05 н. раствору метаванадата аммония приливают 0,01 н. раствор нитрата р.з.э. Значения рН осаждения метаванадатов для отдельных р.з.э. должны быть:

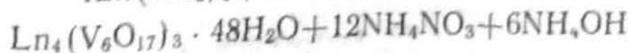
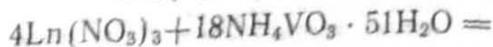
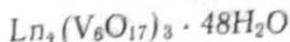
La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Lu	Y
5,40	5,10	4,90	4,70	4,75	4,40	4,80	5,30	5,70	4,8

Образующийся осадок центрифугируют, промывают и сушат.

Свойства. Довольно трудно растворимые в воде вещества (моль/л): $17,3 \cdot 10^{-5}$ (La), $3,2 \cdot 10^{-5}$ (Gd) и $9,3 \cdot 10^{-5}$ (Lu), но легко растворимы в минеральных кислотах.

Литература. Чувахина Е. А., Серебренников В. В.—Ж. неорган. химии, 10, вып. 2, 410 (1965); Хим. свойства соединений р.з.э.—М.: Наука, 49, 1973.

4.27. Гексаванадаты



Получение. Смешивают раствор метаванадата аммония и нитрата р.з.э. при рН для отдельных р.з.э.:

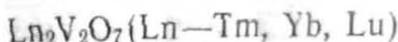
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Lu	Y
4,90	4,70	4,30	4,10	3,70	3,70	3,20	3,40	3,45	3,45	3,70	3,30

с равным объемом спирта. Образующийся осадок центрифугируют, промывают водой и сушат.

Свойства. Трудно растворимые в воде вещества: (моль/л): $7,1 \cdot 10^{-5}$ (La) — $0,9 \cdot 10^{-5}$ (Gd) — $4,9 \cdot 10^{-5}$ (Lu), но хорошо растворимы в минеральных кислотах. $N = 1,89$ (La) — $1,87$ (Gd) — $2,03$ (Lu). Обезвоживаются до $140-160^\circ \text{C}$. Кристаллы изоморфны, возможно, моноклинной сингонии. Удельная электропроводность прокаленных солей колеблется в пределах $10^{-6}-10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$.

Литература. Арбит Е. А., Серебренников В. В. — Ж. неорган. химии, 10, вып. 2, 410 (1965); Вопросы химии, вып. 4; Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 192, 40 (1968); Хим. свойства соед. р. з.-з. — М.: Наука, 49, 1973.

4.28. Гипованадиты

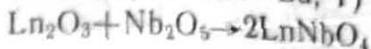
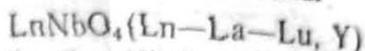


Получение. Смесь предварительно прокаленного при 900°C оксида р. з. э. и диоксида ванадия, полученного из V_2O_5 и V_2O_3 при спекании в вакууме при 600°C в течение 5 часов и 900°C в течение 20 часов, в мольном отношении 1 : 2 тщательно смешивают, прессуют в диски, которые помещают в молибденовые тигли, и прокаливают в вакууме $10^{-4}-10^{-5}$ мм. рт. ст. или в атмосфере высокочистого гелия при давлении 300 и 750 мм рт. ст. и температурах 1150 (Lu, Yb) и 1250 (Tm) $^\circ \text{C}$.

Свойства. Черного цвета порошки, не растворимые в воде, устойчивые при хранении на воздухе при комнатной температуре. Концентрированные и разбавленные соляная, серная и азотная кислоты медленно растворяют. При нагревании на воздухе неустойчивы и при $350-400^\circ \text{C}$ начинают окисляться с образованием ортованадатов. Кристаллы имеют структуру кубического пирохлора с параметрами решетки: 9,932 (Lu), 9,946 (Yb) и 9,972 (Tm). $d = 7,5$ (Lu) и 7,43 (Yb).

Литература. Базуев Г. В., Маркова О. В., Швейкин Г. П. — Ж. неорган. химии, 23, вып. 3, 624 (1978).

4.29. Ортониобаты



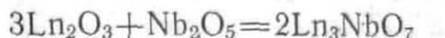
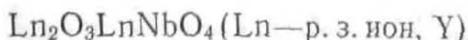
Получение. Стехиометрическую смесь окислов нагревают в течение нескольких часов до $1100-1300^\circ \text{C}$.

Реакция взаимодействия протекает более энергично, если смесь окислов получают осаждением аммиаком из раствора пентахлорида ниобия и нитрида р. з. э. Полнота синтеза при этом достигает уже при 800° С.

Свойства. Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами решетки: $a = 5,567$; $b = 11,525$; $c = 5,205$; $\beta = 94^{\circ}03'$ (LaNbO_4) и $a = 5,223$; $b = 10,819$; $c = 5,038$; $\beta = 94^{\circ}20'$ (LuNbO_4), изоморфны фергусониту $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов редкоземельных элементов.— Минск: Наука и техника, 1974, 114—126; Година Н. А., Панова Т. И.— Изв./АН СССР. Неорг. матер., 5, 1970 (1969).

4.30. Основные ортониобаты

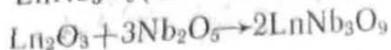
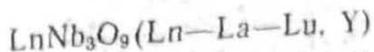


Получение. Смесь окислов, полученных из раствора стехиометрических количеств трихлорида р. з. э. и пентохлорида ниобия осаждением аммиаком и последующим прокаливанием, нагревают в течение нескольких часов до 1100—1300° С.

Свойства. Соединениям характерны разнообразные полиморфные переходы, зависящие от природы р. з. э. Соединения лантана, неодима и самария ниже 1300° С — ромбической симметрии (у La_3NbO_7 постоянные решетки: $a = 7,62$; $b = 7,76$; $c = 11,15$). Выше 1300° С устойчива моноклинная модификация, вблизи температуры плавления (1800° С) моноклинная модификация переходит в кубическую флюоритового типа. Все полученные отдельных модификаций соединения изоструктурны.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных окислов р. з. элементов.— Минск: Наука и техника, 1974, 114—126; Година Н. А., Панова Т. И.— Изв./АН СССР. Неорг. матер., 5, 1970 (1969).

4.31. Метаниобаты



Получение. Смесь окислов, полученных из раствора стехиометрических количеств трихлорида р. з. э.

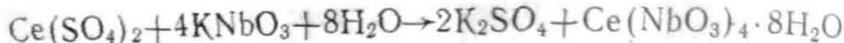
и пентахлорида ниобия осаждением аммиаком и последующим прокаливанием, нагревают в течение нескольких часов до 1100—1250° С.

Свойства. Метаниобат лантана может взаимодействовать с пятиокисью ниобия выше 1250—1300° С с образованием соединения $\text{La}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$. Празеодим и неодим эти соединения образуют только в случае прокаливании соосажденных гидрооксидов.

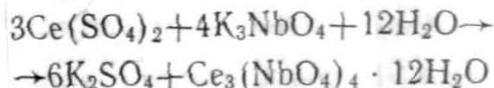
Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных оксидов р. з. элементов. — Минск: Наука и техника, 1974, 114—120.

4.32. Ниобаты церия (4)

$\text{Ce}(\text{NbO}_3)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ мета



$\text{Ce}_3(\text{NbO}_4)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ орто



Получение. Синтез осуществляют при растирании стехиометрических количеств сульфата церия (4) с метаниобатом калия в ступке с минимальным количеством воды, ниобатов калия брать 15—20% больше от стехиометрии. Кашицеобразные смеси, полученные вследствие растирания, заливают водой, перемешивают и фильтруют. Осадки тщательно промывают и высушивают на воздухе.

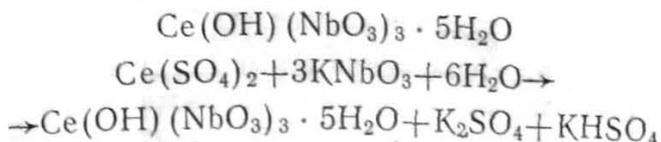
Свойства. Соединения нерастворимы в воде, но сравнительно легко разлагаются азотной и серной кислотами. Воздушно-сухие соли не растворяются в избытке метаниобата калия в отличие от ниобатов церия (3).

При нагревании до 50—250° С идет дегидратация солей.

Метаниобат церия (4) устойчив при нагревании до 900° С, прокаленный при этой температуре образец индифференцируется на основе ромбической решетки с параметрами: $a = 3,85$; $b = 3,92$; $c = 7,90$. Ортониобат церия (4) рентгеноаморфен, при 800° С разлагается на CeO_2 и метаниобат.

Литература. Голуб А. М., Максакова Р. В., Федорук Т. И., Буцик Т. М. — Ж. неорганич. химии, 21, вып. 10, 2675 (1976).

4.33. Основной метаниобат церия (4)

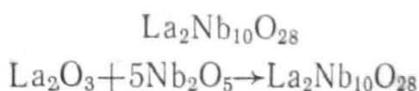


Получение. Смешивают растворы сульфата церия (4) и ниобата калия при соотношении количеств Ce:Nb более 1:4, причем состав осадка не зависит от увеличения количества сульфата церия.

Свойства. Нерастворимое в воде соединение, которое разлагается серной и азотной кислотами. При нагревании до 160° С отщепляет воду и при 730° С кристаллизуется безводный продукт, по-видимому, состава $\text{Ce}_2\text{O(NbO}_3)_6$.

Литература. Голуб А. М., Максимова Р. В., Федорук Т. И., Буцник Т. М.—Ж. неорганической химии, 21, вып. 10, 2675 (1976).

4.34. Деканиобат лантана

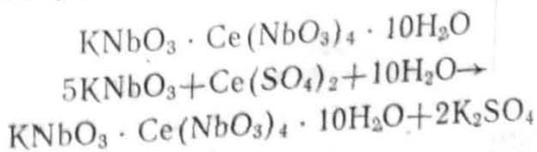


Получение. Получают отжигом стехиометрических количеств оксидов лантана и ниобия при 800—1400° С в течение 50 часов с последующим медленным охлаждением или закалкой в CCl_4 (α -модификация).

Свойства. Высокотемпературная α -модификация переходит при понижении температуры ниже 1210° С в β -модификацию. α -модификация имеет параметры: $a = 17,55 \pm 0,01$; $b = 16,92 \pm 0,01$; $c = 3,893 \pm 0,012$.

Литература. Лыкова Л. Н., Трунов В. К.—Ж. неорганической химии, 21, вып. 6, 1630 (1976); Трунов В. К., Ковба Л. М.—Ж. неорганической химии, 11, вып. 10, 2419 (1966).

4.35. Двойной ниобат калия и церия (4)



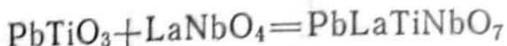
Получение. Смешивают растворы сульфата церия и ниобата калия при соотношении Ce:Nb как 1:4, причем увеличение прибавляемого количества ниобата

калия до соотношения 1 : 10 не влияет на состав соединения. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Свойства. Нерастворимое в воде аморфное вещество, разлагающееся при действии азотной и серной кислот. При нагревании до 600°С разлагается на метаниобат калия и метаниобат церия (4).

Литература. Голуб А. М., Максимова Р. В., Федорук Т. И., Буцник Т. М.— Ж. неорган. химии, 21, вып. 10, 2675 (1976).

4.36. Титаниобат лантана и свинца

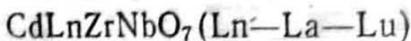


Получение. Синтез ведут при соотношении $\text{PbTiO}_3 : \text{LaNbO}_4 = 1 : 1$, смесь прессуют в диски под давлением 2500 кг/см² и прокаливают при 1000°С в течение 8 часов.

Свойства. Гомогенное кристаллическое вещество со структурой типа пироклора и параметром элементарной ячейки 10,383.

Литература. Беляев И. Н., Аверьянова Л. Н., Соловьев Л. А., Ежов В. М.— Ж. неорган. химии, 16, вып. 3, 868 (1973).

4.37. Цирконониобаты р. з. э. и кадмия



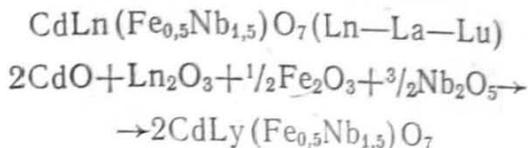
Получение. Твердофазный синтез осуществляют ступенчатым отжигом смеси, состоящей из стехиометрических количеств оксидов р. з. э., оксида кадмия, пятиокси ниобия и двуоксида циркония при 800, 1000 и 1200°С с выдержкой при указанных температурах в течение 2—6 часов в плотно закрытых боксах из кварцевого стекла в атмосфере паров окиси кадмия. Отжиг при 1400°С в течение 1—2 часов ведут в герметически закрытых платиновых капсулах.

Свойства. Слабоокрашенные в цвет р. з. иона кристаллы прозрачны и бесцветны в проходящем свете, изометричны и изотропны. Показатель преломления увеличивается от 2,078 (La) до 2,152 (Dy, Ho), плотность — от 5,70 (La) до 6,66 (Lu). Соединения от La до Gd кристаллизуются в структурном типе пироклора [$a =$

= 10,62(La), 10,453(Gd)], от Dy до Lu — в типе флюорита, $a = 5,193(\text{Dy}), 5,156(\text{Lu})$.

Литература. Федоров Н. Ф., Туник Т. А., Сердюк И. Л., Разумовский С. Н., Шевяков А. М. — Ж. неорган. химии, 22, вып. 3, 685 (1977).

4.38. Железосодержащие ниобаты р.з.э. и кадмия



Получение. Исходные смеси готовят из оксидов р.з.э. оксида кадмия, пентоксида ниобия и оксида железа (3). Вещества синтезируют реакцией в твердой фазе (1) и кристаллизацией из расплава (2).

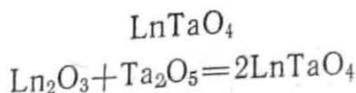
1. Твердофазный синтез ведут ступенчатым обжигом при 800, 1000, 1200°С с выдержками при этих температурах в течение 2—6 часов в плотно закрытых боксах из кварцевого стекла в атмосфере паров окиси кадмия.

2. Синтез выполняют путем кристаллизации из расплава исходной смеси оксидов, расплавленной при 1700°С, при медленном охлаждении.

Свойства. Светло-желтые кристаллы изотропны. $N-2,26(\text{Y})—2,33(\text{Nd})$. Температура плавления увеличивается по ряду от 1575(La) до 1675(Lu)°С. Кристаллизуется в структурном типе пирохлора с параметрами: 10,429(La)—10,275(Lu). $d = 5,92(\text{La})—6,78(\text{Lu})$.

Литература. Федоров Н. Ф., Туник Т. А., Разумовский С. Н., Михайлова Л. И. — Ж. неорган. химии, 21, вып. 1, 89 (1976).

4.39. Ортоганталаты



Получение. Стехиометрическую смесь оксидов обрабатывают азотной кислотой, выпаривают и для удаления оксидов азота прокалывают при 800°С в течение 3 часов. Прокаленный остаток превращают в таблетки, которые обжигают сначала при 1000—1200°С на воздухе в течение 10—25 часов и при 1700—1750°С в течение 20 часов. Для завершения реакций дополнительно

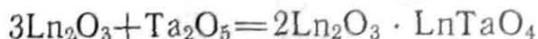
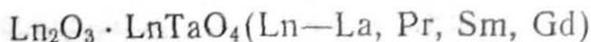
обжигают в течение 5 минут при температуре, близкой к температуре плавления ($1830-2100^{\circ}\text{C}$).

Свойства. Большинство ортотанталатов кристаллизуются в моноклинной сингонии типа фергусонита. При температурах выше 1300°C моноклинная модификация переходит в тетрагональную. Обе модификации при комнатной температуре существуют у YbTaO_4 и LuTaO_4 с параметрами решетки: $a = 7,651$; $b = 5,577$; $c = 7,82$; $\beta = 101^{\circ}31'$ (LaTaO_4); $a = 5,03$; $b = 10,82$; $c = 5,23$; $\beta = 84^{\circ}22'$ (YbTaO_4); $a = 5,03$; $b = 10,78$; $c = 5,23$; $\beta = 84^{\circ}22'$ (LuTaO_4); $a = 5,10$; $c = 10,81$ (YbTaO_4); $a = 5,09$; $c = 10,79$ (LuTaO_4). $d = 7,63$ (La) — $9,83$ (Lu). $T_{\text{пл}} = 1830-2100^{\circ}\text{C}$.

Соединения обладают люминесцентными свойствами. Они устойчивы против концентрированных кислот, щелочей и воды.

Литература. Рубинчик Я. С. Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов. — Минск: Наука и техника, 1974, 114—126; Пинаева М. М., Крылов Е. И. — Ж. неорганической химии, 11, вып. 4, 728 (1966).

4.40. Основные ортотанталаты



Получение. 1. Спекуют стехиометрические количества безводных оксидов при 1200°C в течение 3 суток при перешихтовке после полутора суток спекания.

2. Смесь стехиометрических количеств оксидов для гомогенизации обрабатывают азотной кислотой, выпаривают и прокалывают для удаления оксидов азота при 800°C в течение 3 часов. Далее табулируют и обжигают при $1000-1200^{\circ}\text{C}$ на воздухе в течение 10—35 часов и при $1700-1750^{\circ}\text{C}$ в течение 20 часов. Наконец, подвергают дополнительному обжигу в течение 5 минут при температуре плавления $1830-2100^{\circ}\text{C}$.

Свойства. Кристаллические вещества, структура которых (кроме La_3TaO_7 и Pr_3TaO_7) перестраивается от структуры, близкой к вебериту, к структуре, близкой к пирохлору (Gd_3TaO_7). Температуры плавления изменяются в интервале $1960-2380^{\circ}\text{C}$. $d = 9,97-8,80$.

Литература. Пинаева М. М., Крылов Е. И. — Ж. неорганической химии, 11, вып. 4, 728 (1966); Гундобин Н. В., Петров К. И., Плоткин С. С. — Ж. неорганической химии, 22, вып. 11, 2973 (1977); Рубинчик Я. С. Соединения двойных оксидов р. з. э. — Минск: Наука и техника, 1974, 114—126.

4.41. Метатанталаты



Получение. Смесь стехиометрических количеств оксидов обрабатывают азотной кислотой, выпаривают и прокаливают при 800°C около 3 часов. Затем образцы спрессовывают в таблетки, которые сначала обжигают при $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 10—35 часов, а затем 20 часов при $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$. В заключение температуру поднимают до близкой к плавлению ($1830\text{--}2100^\circ\text{C}$), при которой выдерживают в течение 5 минут, и охлаждают.

Свойства. Кристаллические вещества со структурой перовскита — тетрагональной (La, Pr, Nd, Sm), орторомбической (Eu, Gd) и моноклинной (Tb—Lu). $d = 7,9(\text{La})\text{--}8,80(\text{Lu})$. $T_{\text{пл}} = 1780(\text{La})\text{--}1760(\text{Lu})^\circ\text{C}$. Обладают высокой химической стойкостью: устойчивы к кислотам, щелочам и воде.

Литература. Пинаева М. М., Крылов Е. И. — Ж. неорганической химии, 11, вып. 4, 728 (1966); Рубничик С. Я. Соединения двойных оксидов р. з. э. — Минск: Наука и техника, 1974, 114—126.

4.42. Декатанталат лантана и церия

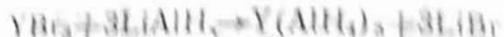


Получение. Стехиометрические количества исходных оксидов в течение 120 часов обжигают при 1350°C , затем 20 часов при 1500°C и в заключение доводят до плавления в молибденовых тиглях в инертной атмосфере индукционной печи. После охлаждения расплава осуществляют дополнительный отжиг на воздухе при 1200°C в течение 120 часов.

Свойств. Кристаллы с ромбической базоцентрированной ячейкой с параметрами: $a = 17,59$; $b = 16,98$; $c = 3,85(\text{La})$ и $a = 17,56$; $b = 16,95$; $c = 3,863(\text{Ce})$. Кислотоустойчивые.

Литература. Лыкова Л. Н., Ковба Л. М. — Ж. неорганической химии, 22, вып. 3, 832 (1977).

4.43. Гидридоалюминат иттрия



Получение. Исходные вещества — перекристаллизованный $LiAlH_4$, абсолютный диэтиловый эфир, безводный YBr_3 , полученный бромированием гидрида иттрия при $450^\circ C$.

Реакцию проводят в вакууме при $110^\circ C$ с постепенным размораживанием слоев эфирных растворов исходных компонентов и последующим нагреванием и перемешиванием при комнатной температуре в течение 15—20 часов. Белый осадок гидридоалюмината отфильтровывают, промывают эфиром и сушат в вакууме 1—2 часов при температуре реакции. Все операции проводят в атмосфере осушенного аргона. Соотношение исходных $LiAlH_4 : YBr_3 = 3 : 1$.

Для очистки и десольватации необходимо полученный осадок многократно промыть эфиром и высушить в вакууме при комнатной температуре 1—2 часа.

Свойства. Белый порошок, воспламеняющийся на воздухе, нерастворим в эфире и тетрагидрофуране, ренгеноаморфен.

Литература. Кост М. Е., Голованова А. И. — Ж. неорганической химии, 22, вып. 3, 832 (1977).

Глава V

УГЛЕРОД-, БОР- и ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

5.1. Карбиды



Получение. 1. Нагревают 100 частей La_2O_3 с 40 частями сахарного угля в электропечи при силе тока 350 А и 50 В или те же количества Nd_2O_3 и Pr_6O_{11} и сахарного угля при 900 А и 50 В. $3\text{m}_2\text{O}_3$ и сахарного уг-

Таблица 13

Физико-химические свойства карбидов р. з. в.

Карбид	Период решетки		$T_{пл}$, °C	Уд. сотр., мг/Омсм, при 20°C	Кэф. Холла, 10^{-4} см^3	Эффект, магн. момент, магнетонны Воль
	a	c				
YC_2	3,66	6,10	2570	30	—11	
LaC_2	3,94	6,57	2630	45	— 5,3	Диамагн.
CeC_2	3,88	6,46	2500	60	— 9,8	9,19
PrC_2	3,86	6,40	2390	36	— 5,4	3,15
NdC_2	3,83	6,40	2480	49	— 4,5	3,53
SmC_2	3,77	6,33	2500	34	— 4,4	2,85
GdC_2	3,71	6,27	2500	35	— 3,0	7,69
ThC_2	3,69	6,21	2370	65	— 2,6	9,57
DyC_2	3,67	6,17	2520	32	— 3,0	10,53
HoC_2	3,64	6,14	—	—	—	10,47
ErC_2	3,64	6,14	—	—	— 3,3	8,75
ErC_2	3,62	6,09	2550	57	—	—
TmC_2	3,60	6,05	2450	461	+ 36	—
YbC_2	3,64	6,11	—	—	—	3,89
LuC_2	3,66	6,14	—	—	—	—

ля — при 900 А и 45 В и 192 части CeO_2 с 48 частями са- харного угля при 50 А и 60 В.

2. Смесь оксида р. з. э. и углерода (сажи) нагревают в графитовом тигле или лодочке при температуре выше 1600°C .

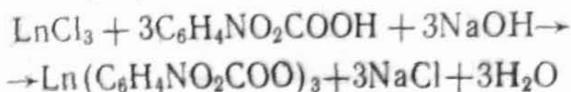
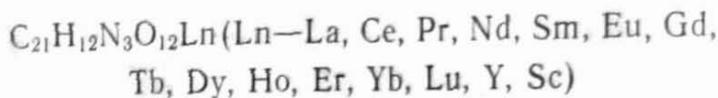
Свойства. Кристаллические вещества с объемно-центрированной тетрагональной решеткой типа CaC_2 . Химическая связь преимущественно ковалентно-металлическая.

Некоторые физико-химические свойства карбидов приведены в табл. 13.

Им свойственна высокая химическая активность. Они легко гидролизуются водой, причем выделяется водород, метан и ряд других углеводородов, в том числе и ацетилен.

Литература. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. — М.: Металлургия, 1964, 112—131; Самсонов Г. В., Винницкий И. Н. Тугоплавкие соединения. — М.: Металлургия, 1976, 86—140; Юнко В. Л., Макаренко Г. Н., Падерно Ю. Б. Тугоплавкие карбиды. — Киев: Наукова думка, 1970, 50—210; Серебренников В. В., Якунина Г. М., Козик В. В., Сергеев А. Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979, 36—42.

5.2. Антринилаты



Получение. Готовят два раствора. Раствор 1 содержит 1,8 г LnCl_3 в 50 мл воды с рН 3.

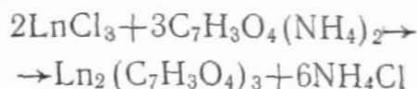
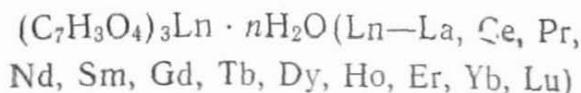
Раствор 2 получают растворением в теплой дистиллированной воде 4—4,5 г порошкообразной антриниловой кислоты и смешением с 10 мл 80%-ного едкого натра. Затем объем раствора доводят до 50 мл, а рН — до 6.

Медленно приливают раствор 2 к раствору 1, энергично перемешивая смесь, при 60°C . Окончательный рН смеси растворов должен быть для антринилатов р. з. э. и иттрия 4—4,5, а для скандия 2—2,2. Осадок дважды декантируют дистиллированной водой, отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают. Затем снимают с фильтра, сушат при 60°C . Выход 80—85%.

Свойства. Антранилаты — кристаллические вещества. Растворимость в воде (г/л): 2,951 (La) — 1,014 (Lu) и 1,23 (Y), 0,061 (Sc), в 0,0025 н. HCl — 3,51 (La), 3,55 (Sm), 3,53 (Gd), в 0,01 н. HCl — 4,99 (La), 4,25 (Sm), 5,40 (Gd).

Литература. Сургутский В. П., Серебренников В. В., Аверьянов Н. И., Балдова О. И. — Вопросы химии, вып. 5—6: Тр./Томск. ун-т, 204. Сер. хим., 282 (1971).

5.3. Хиолинаты

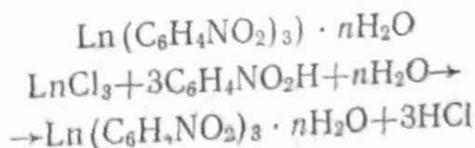


Получение. К суспензии хиолиновой кислоты добавляют аммиака до pH 6. К этому раствору прибавляют раствор хлоридов в количествах при мольных соотношениях 3:2. Образующийся творожистый осадок при нагревании превращается в порошкообразный, имеющий желто-коричневую окраску. Его промывают спиртом и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Свойства. Кристаллические вещества с низшей сингонией с $N_g = 1,650—1,685$ и $N_p = 1,592—1,594$. Растворимость в воде приблизительно 2—3 г/л, которая возрастает по ряду от лантана до лютеция.

Литература. Чупахина Р. А., Журавлева М. Д., Гранкина З. С., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т, 204, 340 (1971); Ж. общ. химии, 44, 621 (1974).

5.4. Пиколинаты



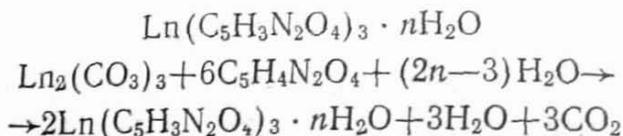
Получение. 10 мл раствора 0,5 г хлоридов р. з. э. смешивают с 10 мл раствора 0,5 г α -пиколиновой кислоты. Полученный раствор нейтрализуют раствором едкого натра до pH 5—6 и нагревают на водяной бане. Порошкообразный осадок центрифугируют, промывают и подсушивают на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Порошкообразные вещества с окраской р. з. иона. Кристаллы пиколинатов р. з. э. черневого груп-

пы в виде гексагональных призм анизотропны и обла-
дают двойным лучепреломлением, иттриевой группы
изотропны. $N_p = 1,625$; $N_g = 1,754$. При $100-200^\circ\text{C}$
теряют воду, выше 400°C разлагаются. $d_4^{25} =$
 $= 1,79(\text{La}) - 2,16(\text{Lu})$.

Литература. Чупахина Р. А., Серебренников В. В.,
Журавлева М. Д.—Ж. общ. химии, **44**, 621 (1974); Чупа-
хина Р. А., Князев Т., Серебренников В. В.—Вопросы
химии, вып. 5—6; Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 204,
131 (1971).

5.5. Оротаты

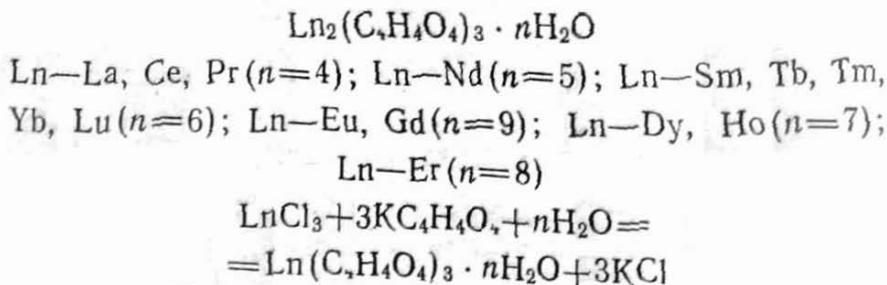


Получение. Свежеполученные карбонаты р.з.э.
растворяют при кипячении в насыщенном растворе оро-
товой кислоты в мольном отношении 1 : 3 с рН 4,5—5.
Раствор оставляют на сутки и выпавший мелкокристал-
лический осадок отфильтровывают и сушат.

Свойства. Мало растворимые в воде (10^{-4} мол/л)
кристаллические порошки, окрашенные в характерный
для р. з. иона цвет. Плотность изменяется по ряду от
1,62 до 2,24. Термически неустойчивы, разлагаются без
плавления.

Литература. Касимова Л. В., Бирюлина В. Н., Сереб-
ренников В. В.—Ж. общ. химии, **48**, вып. 7, 1433 (1978).

5.6. Метилмалонаты



Получение. Исходные вещества: метилмалоновая
кислота (перекристаллизованная), КОН и свежесаж-
денные карбонаты р.з.э.

Навеску карбоната растворяют в соляной кислоте
1 : 1 с таким расчетом, чтобы часть карбоната осталась

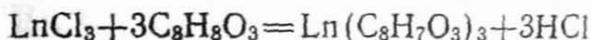
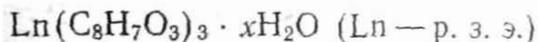
нерастворенной. К фильтрату прибавляют эквивалентное количество раствора метилмалоната калия $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (рН 4—5).

Выпавшие осадки промывают водой до отсутствия хлорид-иона и высушивают до постоянной массы при комнатной температуре.

Свойства. Метилмалонаты лантана, церия, празеодима и неодима — рентгеноаморфные вещества. Метилмалонаты ряда европий-лютеций являются кристаллическими веществами, изоструктурными между собой; метилмалонат самария — кристаллическое вещество, отличающееся по структуре от группы европий — лютеций.

Литература. Захарова Т. В., Пиркес С. Б. — Ж. неорганической химии, 24, вып. 7, 1843 (1979).

5.7. Миндаляты

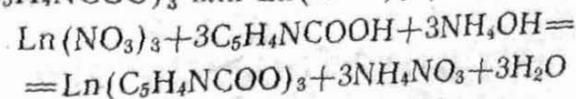
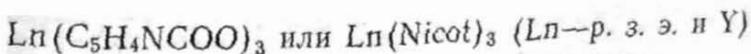


Получение. Раствор хлорида смешивают с насыщенным раствором миндальной кислоты (16 г на 100 мл) или миндалята аммония. Нейтрализуют разбавленным раствором аммиака до рН 3 (от Sm до Lu) и 5 (от La до Sm). Осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и промывают от иона хлора.

Свойства. Творожистые осадки, бесцветные или окрашенные в цвет р. з. иона. Под микроскопом имеют вид тонких игл, собранных в друзы. Растворимость в воде (моль/л): $1-4 \cdot 10^{-3}$ (La, Nd, Sm) и $1,5 \cdot 10^{-2}$ (Ce).

Литература. Пиркес С. Б., Красовская Т. А. Исследование в обл. химии р. з. элементов. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 13, 27 (1969); Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, т. 2, 1961. — 254 с.

5.8. Никотинаты



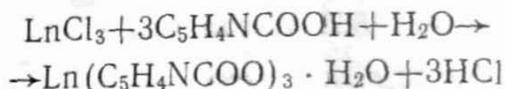
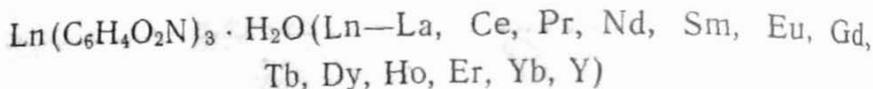
Получение. Около 1 г никотиновой кислоты растворяют в 25 мл воды при нагревании на кипящей водяной бане. К раствору никотиновой кислоты прибавляют 0,4—0,5 г нитрата р. з. э. и добавляют аммиака до рН 4.

Продолжают нагревание на водяной бане до образования кристаллического осадка, который отфильтровывают и сушат.

Свойства. Кристаллические вещества цвета р.з. иона. Кристаллы в виде призм, пинакоидов и моноэдров. $N_g = 1,680$ (La) — $1,688$ (Lu); $N_p = 1,560$ (La) — $1,575$ (Lu). Растворимость в воде (г/л): $6,08$ (La) — $5,24$ (Lu).

Литература. Чупахина Р. А., Серебренников В. В. — Ж. неорганич. химии, 8, вып. 5, 1284 (1963).

5.9. Изоникотинаты

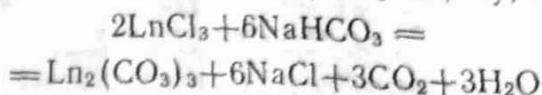
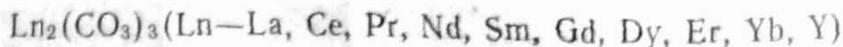


Получение. Растворяют в 50 мл воды 1 г изоникотиновой кислоты и добавлением раствора аммиака доводят pH до 4—5. Затем приливают 10 мл раствора 1 г хлорида р.з.э. и, если у полученного раствора pH менее 4, добавляют раствора аммиака до pH 4—5. Этот раствор сохраняют при комнатной температуре в течение 7—10 дней. Выпавший осадок центрифугируют и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Свойства. Кристаллические вещества в виде срощенных иголочек «ежиков» желтого цвета. $N_g = 1,632$; $N_p = 1,597$. Растворимость равна 8—9 г/л.

Литература. Чупахина Р. А., Чучелина Г. Я., Журавлева М. Д., Гранкина З. Я., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр. Томск. ун-та. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, 167 (1973).

5.10. Карбонаты

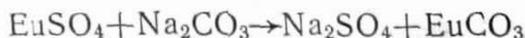


Получение. Раствор хлорида р.з.э. осаждают раствором бикарбоната натрия, насыщенного углекислотой. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества белого цвета или цвета р. з. иона. Растворимость в воде равна 0,1—0,65 г/л.

Литература. Васильев Г. И., Серебренников В. В. — Вопросы хим. кинет. и реакц. способ. вещ-в: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 154, 103 (1962).

5.11. Карбонат европия (2)



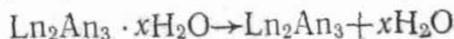
Получение. К 300 мл кипящего раствора, содержащего 12,6 г бикарбоната натрия и 10,8 г. едкого натра, постепенно прибавляют 5 г сульфата европия (2). При кипячении первоначально темный цвет смеси исчезает и образуется лимонно-желтый кристаллический осадок. Его отфильтровывают и сушат на воздухе.

Свойства. Лимонно-желтое кристаллическое вещество.

Литература. Неорганические синтезы. Сб. 2. — М.: ИЛ, 1951, 71; Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауера. — М.: ИЛ, 1956, 532.

5.12. Безводные дикарбоновые соли

Ln_2An_3 (Ln — р. з. э., An — анион дикарбоновой кислоты)



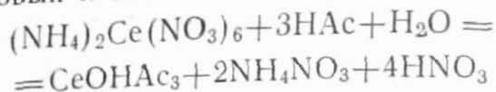
Получение. Кристаллогидрат дикарбоновой соли, полученный по прописи на с. 118, нагревают до температуры области существования безводной соли, которая указана в таблице на с. 120, и выдерживают при этой температуре до постоянного веса (3—4 часа).

Свойства. Кристаллические вещества, легко растворимы в кислотах.

Литература. Турова А. И., Леяин В. С., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 10: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 118 и 122 (1975); Азиков Б. С., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 3: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 185, 71, 111, 118 (1965); Ж. неорганической химии, 12, вып. 2, 445 (1967); Турова А. И., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, 27 и 33 (1973).

5.13. Основные сукцинаты, глутараты, адипинаты и азелаинаты церия (4)

$\text{CeOHAc}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ac — янтарный, глутаровый, адипиновый и азелаиновый кислотный остаток)

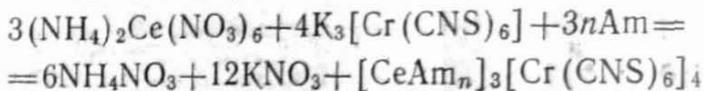
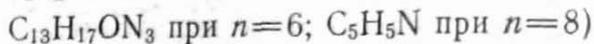
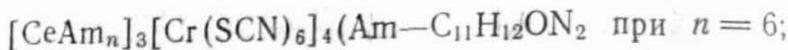


Получение. К раствору $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ прибавляют рассчитанные количества дикарбоновой кислоты при pH 2,3—2,2. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают слабым раствором дикарбоновой кислоты и сушат на воздухе.

Свойства. Вещества, малорастворимые в воде и разбавленных минеральных кислотах [2 м HClO_4 растворяют $3 \cdot 10^{-4}$ М (сукцинат), $2,2 \cdot 10^{-4}$ М (азелаинат) и в 4 м HCl $5,5 \cdot 10^{-4}$ М (глутарат) и $5,77 \cdot 10^{-4}$ М (адипинат)].

Литература. Меркушева С. А., Скорик Н. А., Серебренников В. В.—Радиохимия, 10, 731 (1968).

5.14. Гексароданохромиаты церия (4) с амидопирином, антипирином, пиридином и диметилформамидом

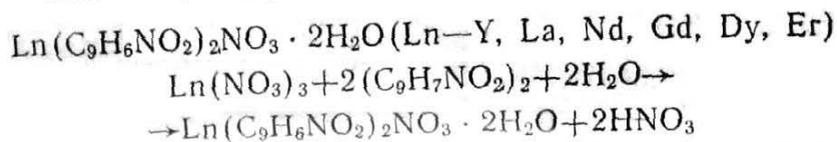


Получение. Стехиометрическую смесь $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ и $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют раствор амидопирин, антипирина, пиридина или диметилформамида до полного прекращения образования осадка. Осадок промывают сначала разбавленным раствором лиганда, а затем чистой водой и сушат на воздухе.

Свойства. Бледно- или ярко-сиреневого цвета вещества. Растворимость в воде при 25° С комплекса с амидопирином $5,7 \cdot 10^{-4}$, с антипирином $1,1 \cdot 10^{-3}$, с пиридином $7,2 \cdot 10^{-3}$ и диметилформамидом $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л, плотность соответственно 1,182; 1,147; 1,737; 1,385.

Литература. Меркушева С. А., Скорик Н. А., Серебренников В. В.—Радиохимия, 10, 531 (1968).

5.15. Нитраты р. з. э. с N-оксидом о-оксихинолина

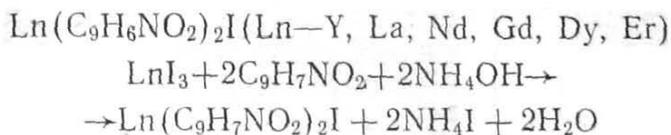


Получение. Горячие водные растворы N-окиси о-оксихинолина и нитратов р. з. э. в молярном отношении 3:1 сливают и по каплям добавляют раствор аммиака до pH 6—7. Творожистый осадок желтого цвета отфильтровывают и сушат.

Свойства. Растворимость в воде (моль/л): 1,32(Y)—0,73(La). $N=1,478(\text{Y}), 1,514(\text{La}), 1,511(\text{Er})$. $d_4^{25}=2,47(\text{La})—3,69(\text{Er})$. При длительном пребывании в воде темнеют.

Литература. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 120 (1973); Ж. общ. химии, 45, 2263 (1975); Вопросы химии, вып. 8: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 240, 38 (1973).

5.16. Иодиды р. з. э. с N-оксидом о-оксихинолина

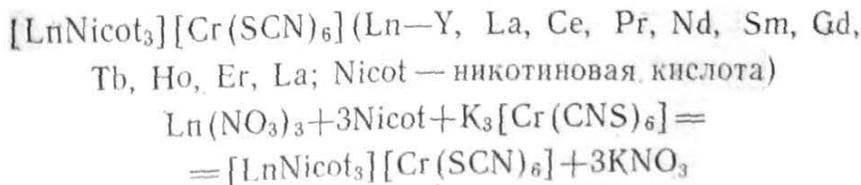


Получение. Сливают горячие растворы иодидов р. з. э. и N-оксида о-оксихинолина (с избытком) и аммиака до pH 6—8, отфильтровывают и сушат.

Свойства. Желтые вещества. Растворимость (моль/л): 1,13(Y), 0,27(La), 0,18(Er). $d^{25}=1,91(\text{Y}), 2,75(\text{La})—2,32(\text{Er})$. $N=1,518(\text{Y}), 1,539(\text{La}), 1,551(\text{Er})$.

Литература. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 124 (1973).

5.17. Гексароданохромиаты никотинатов р. з. ионов



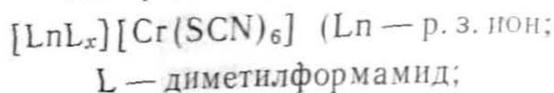
Получение. Около 1 г никотиновой кислоты растворяют в 70 мл воды. В одной половине его растворяют

0,6 г нитрата р. з. э., а в другой — 0,5—0,6 г гексароданохромиата калия. Затем эти растворы сливают в один стакан. В течение нескольких минут образуются фиолетовые кристаллические осадки. Их отфильтровывают, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества в виде вытянутых параллелепипедов. На воздухе устойчивы. Трудно растворимы в холодной воде (2—4 г/л), лучше в горячей. Минеральные кислоты разлагают. Их раствор приобретает зеленую окраску (Cr^{3+}).

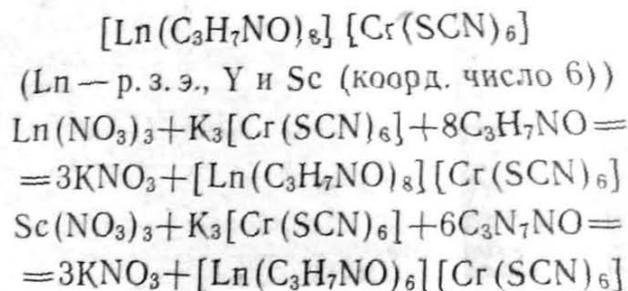
Литература. Чупакина Р. А., Серебренников В. В. — Ж. неорг. химии, 7, вып. 12, 2699 (1962); Вопросы химии, вып. 1: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 22 (1963).

5.18. Комплексы с диметилформамидом и N-окисями пиридина и триэтиламина гексароданохромиат-аниона



N-окись пиридина, хинолина и триэтиламина; $x = 8$ для диметилформамида и для цериевой группы с N-окисью пиридина; $x = 7$ для N-окиси хинолина и для иттриевой группы с N-окисью пиридина; $x = 6$ в комплексах с N-окисью триэтиламина).

Комплексы с диметилформамидом



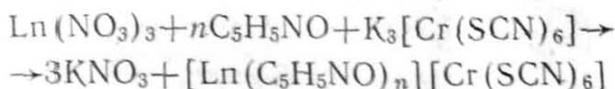
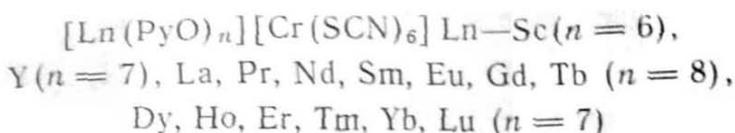
Получение. 1 г нитрата р. з. э. растворяют в 4 мл воды и смещивают с эквивалентным количеством гексароданохромиата калия, растворенного в 4 мл воды, и прибавляют по каплям диметилформамида с избытком (5—6 мл). Осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием, промывают водой и сушат при комнатной температуре на воздухе.

Свойства. Мелкокристаллические вещества, сиреневого цвета, хорошо растворимы в воде, но не гигро-

скопичны. $N_g \approx 1,645(\text{La}) - 1,619(\text{Lu})$; $N_p \approx 1,612(\text{La}) - 1,593(\text{Lu})$.

Литература. Павленко Э. С., Кумок В. Н., Капилевич З. Ш., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 4: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 192, 167 (1968).

Комплексы с N-окисью пиридина



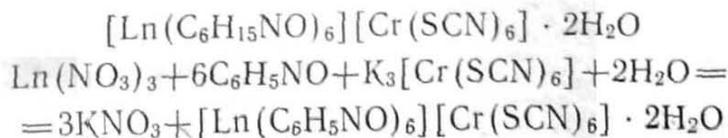
Получение. Сливают концентрированный раствор нитрата р. з. э., гексароданохромната калия и по каплям N-окись пиридина. Соотношения ингредиентов приведены в табл. 14. Мелкокристаллические осадки отделяют фильтрованием под вакуумом, промывают 4—5 раз водой и сушат на воздухе.

Свойства. Удлиненные призматические кристаллы малинового цвета.

$N_g = 1,732(\text{La})$, $N_p = 1,688(\text{La})$; $N_g = 1,710(\text{Lu})$, $N_p = 1,685(\text{Lu})$.

Литература. Павленко Э. С., Кумок В. Н., Капилевич З. Ш., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 4: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 192, 170 (1968).

Комплексы с N-окисью триэтиламина



Получение. Около 1 г нитрата р. з. э. и иттрия, растворенного в 3 мл воды, и эквивалентного количества гексароданохромната калия в таком же объеме воды смешивают и по каплям прибавляют избыток раствора N-окиси триэтиламина (около 5—6 мл). Мелкокристаллический сиреневый осадок фильтруют, промывают водой и сушат на воздухе.

Свойства. Соединения плохо растворимы в воде. $N_g = 1,578(\text{La}) - 1,599(\text{Ho})$; $N_p = 1,588(\text{Pr}) - 1,596(\text{Ho})$.

Таблица 14

Соотношение ингредиентов при синтезе

112

Соединение	$K_2[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$, г	$Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$, г	H_2O , мл	56% раствор N-оксида пиридина, мл	Характеристика осадков
$[Sc(PyO)_6][Cr(SCN)_6]$	1,54	0,79	8	4,5	Мелкокристаллич.
$[Y(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	2,60	1,69	8	7,5	—>>—
$[La(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	1,50	1,1	8	4,7	—>>—
$[Pr(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	1,72	1,27	8	5	—>>—
$[Nd(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	0,93	0,74	10	3*	Крупнокристаллич.
$[Sm(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	1,61	1,20	12	4,5	Мелкокристаллич.
$[Eu(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	1,2	1,0	8	4	—>—
$[Gd(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	0,73	0,55	6,5	2,5	—>—
$[Tb(PyO)_8][Cr(SCN)_6]$	1,33	1,02	8	4	—>—
$[Dy(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	1,16	0,89	8	3	—>—
$[Ho(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	0,91	0,68	7,5	3	—>—
$[Er(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	1,4	0,85	10	2,5	Крупнокристаллич.
$[Tm(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	1,43	1,04	12	4*	—>—
$[Yb(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	1,29	1,01	10	4*	—>—
$[Lu(PyO)_7][Cr(SCN)_6]$	1,09	0,86	10	3*	—>—

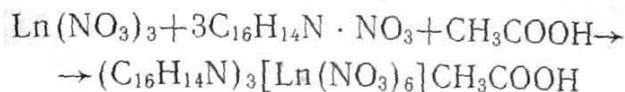
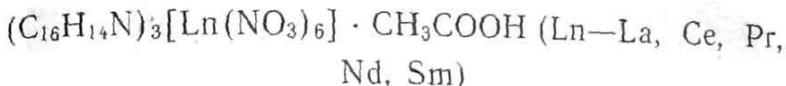
* 63%-ный раствор.

Литература. Павленко Э. С., Кумок В. Н., Серебренников В. В.—Ж. общ. химии, 38, 2720 (1968).

Свойства. Мелкокристаллические вещества малинового цвета. Комплексы с диметилформамидом и N-окисью пиридина хорошо растворимы, а с N-окисью хинолина и триэтиламина трудно растворимы в воде.

Литература. Кумок В. Н., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т. 237, Томск: Изд-во Томск. ун-та, 104. (1973).

5.19. Гексанитраты с N-бензилхинолинием

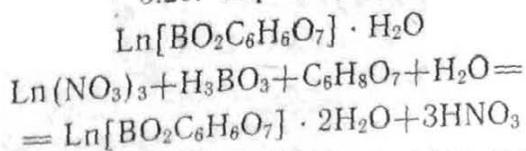


Получение. Смешивают растворы, содержащие 7,2 г $C_{16}H_{14}N \cdot HNO_3$ в 70 мл раствора и 3,0 г $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в 10 мл раствора. В качестве растворителя используют смесь из 90% (по объему) ледяной уксусной кислоты и 10% 5М раствора HNO_3 . Осадки солей р. з. э. образуются сразу после смешения исходных растворов. Через 30—40 минут выдержки осадок отделяют на стеклянном фильтре, промывают 3—5 мл охлажденного раствора уксусно-азотнокислой смеси и высушивают на вакуум-фильтре в токе воздуха.

Свойства. Кристаллические порошки, окрашенные в цвет р. з. иона. Устойчивы на воздухе. Длительное высушивание при $105^\circ C$ приводит к потере уксусной кислоты. Растворимы в воде, ацетоне, метиловом и этиловом спирте, практически нерастворимы в эфире, четыреххлористом углероде, хлороформе. При нагревании до $340—700^\circ C$ происходит разложение до окисла р. з. э.

Литература. Марков Г. С., Никольский Б. П., Посвольский М. В.—Ж. неорган. химии, 21, вып. 6, 1498 (1976).

5.20. Борцитраты



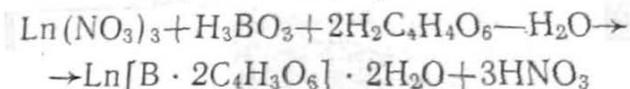
Получение. 10 мл 0,005 М раствора смеси молярного соотношения 1 : 1 лимонной и борной кислот смешивают

вают с 10 мл 0,005 М раствора нитрата р. з. э. Раствор должен быть прозрачным с рН 1,2—1,3. К нему добавляют трехкратное количество ацетона, причем выпадает аморфный осадок, или нейтрализуют концентрированным раствором аммиака до рН 4,5—5,0, причем образуется довольно плотный осадок. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и высушивают в вакуум-сушильном шкафу над фосфорным ангидридом.

Свойства. Растворимость в воде сопровождается гидролизом. Кажущаяся растворимость равна 0,7 (La) — 12,08 (Yb) г/л. Вещества оптически изотропны. $N_D^{25} = 1,576 (La) - 1,551 (Yb)$. $d^{24} = 2,113 (La) - 2,333 (Yb)$.

Литература. Гевлич Л. М., Серебренников В. В. — Ж. общ. химии, 39, 2286 (1969).

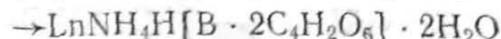
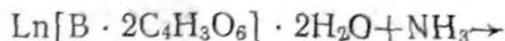
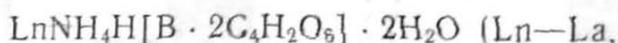
5.21. Бородитараты



Получение. Сливают 0,005 М растворы нитрата р. з. э. в смесь борной и винной кислот (1 : 2). При этом раствор остается прозрачным. К нему добавляют трехкратное количество ацетона или смеси спирта и эфира. Сразу же выпадает аморфный осадок, который отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу над фосфорным ангидридом.

Свойства. Вещества, окрашенные в цвет р. з. иона. Устойчивы в области рН 2,5—7,0, но при растворении в воде гидролизуются, изотропны. $N_D^{25} = 1,539 (La) - 1,529 (Yb)$. $d_4^{25} = 1,706 (La) - 1,910 (Yb)$. Растворимость (г/л): 6,45 (La) — 2,95 (Yb). Литература — см. 5.22.

5.22. Двойные бородитараты р. з. э. и аммония



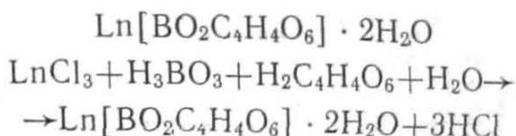
Получение. Растворяют бородитарат в концентрированном растворе аммиака и высаливают ацетоном при рН 11 для соединений La, Pr, Nd, Sm и при рН 8

для соединений Gd, Tb, Dy, Er, Yb и Y. Осадок отфильтровывают и сушат в вакуум-сушильном шкафу.

Свойства. Растворяются в воде с гидролизом г/л): 0,64(La)—3,62(Yb). $N_D^{25} = 1,538(\text{La})—1,535(\text{Yb})$. $d_4^{25} = 1,647(\text{La})—1,885(\text{Yb})$.

Литература. Гевлич Л. М., Серебренников В. В. — Ж. общ. химии, 39, 2641 (1969).

5.23. Моноборотартраты

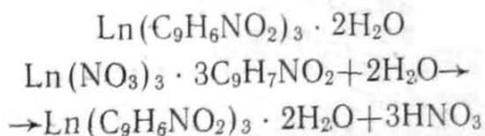


Получение. Водный раствор хлорида р.з.э. смешивают с водным раствором смеси борной и винной кислот (1:1) и высаливают трехкратным объемом спирто-эфирной смеси (2:1). Отцентрифугированный осадок сушат в вакуум-сушильном шкафу над фосфорным ангидридом.

Свойства. Кристаллические вещества цвета р.з. иона. Растворяются в воде с гидролизом. Оптически изотропны. $N_D^{25} = 1,579(\text{La})—1,536(\text{Yb})$. $d^{25} = 2,251(\text{La})—2,529(\text{Yb})$.

Литература. Гевлич Л. М., Чурилова Н. Н., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, Сер. химия, 96 (1973).

5.24. Три-N-оксид-о-оксихинолинаты

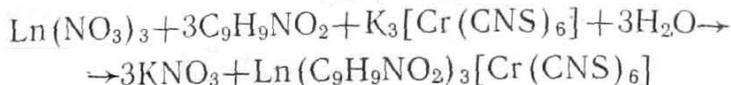
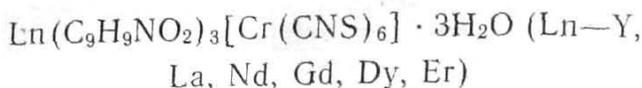


Получение. Горячие растворы стехиометрических количеств нитратов р.з.э. и N-оксида о-оксихинолина сливают и добавляют аммиака до pH около 5. Осадок отфильтровывают, промывают и сушат.

Свойства. Желтого цвета вещества. $N = 1,531(\text{La})—1,507(\text{Er})$. $d_4^{25} = 1,310(\text{La})—1,442(\text{Er})$. Растворимость в воде (моль/л): $1,80 \cdot 10^{-3}(\text{La})$ и $1,51 \cdot 10^{-3}(\text{Er})$.

Литература. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск:

5.25. Комплексы с N-окисью о-оксихинолина



Получение. 1. Смешивают горячие водные растворы нитратов р. з. э. и гексароданохромиата калия с N-окисью о-оксихинолина (при соотношении нитрата к N-окиси 1:3). Затем нейтрализуют смесь растворов аммиаком до pH 6—7 и выпадающий зеленого цвета осадок центрифугируют и сушат.

Свойства. Зеленого цвета вещества, слабо растворимы в воде ($0,5—3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). $d_4^{25} = 1,83(\text{La})—1,88(\text{Er})$.

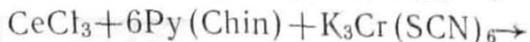
Литература. Шевченко Т. М., Павленко Э. С., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 9: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 249, 115 (1973); Ж. общ. химии, 45, 2263 (1975).

2. Навеску нитрата р. з. э. (1 г) растворяют в 5 мл воды и смешивают с таким же объемом соответствующего по стехиометрии количества гексароданохромиата калия. К смеси растворов небольшими порциями прибавляют 50 мл 10%-ного раствора N-окиси хинолина. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме над фосфорным ангидридом.

Свойства. Мелкокристаллические вещества сиреневого цвета, плохо растворимы в воде, нерастворимы в толуоле, ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, тетрагидрофуране, хлороформе; набухают и растворяются в пиридине и хинолине. Кристаллы анизотропны. $N_g = 1,726(\text{La})—1,728(\text{Yb})$; $N_p = 1,705(\text{La})—1,706(\text{Yb})$. $T_{пл} = 102(\text{La})—112^\circ\text{C}(\text{Er})$. $d_4^{25} = 1,358(\text{Y}), 1,432(\text{Pr}), 1,505(\text{Yb})$. Растворимость в воде (моль/л): $0,95 \times 10^{-3}(\text{La})—0,75 \cdot 10^{-3}(\text{Tb}), 0,94 \cdot 10^{-3}(\text{Yb})$.

Литература. Серебренников В. В., Павленко Э. С., Кумок В. Н., Белоусова Н. И. — Ж. общ. химии, 39, 306 (1969).

5.26. **Пиридин- и хинолинкомплексы
гексароданохромиаты**

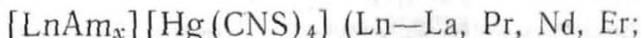


Получение. Растворы 3 г трихлорида церия и 6 г гексароданохромиата калия в воде смешивают с 8 г пиридина (или 10 г хинолина), растворенного в воде. Сиреневые осадки отфильтровывают и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

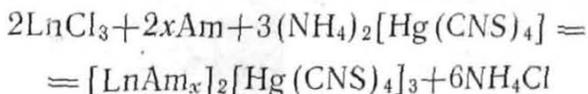
Свойства. Пиридиновый комплекс очень легко теряет пиридин, но медленно хинолин. Потеря пиридина происходит и при хранении над серной кислотой.

Литература. Серебренников В. В., Иванова Е. И., Алексеенко Л. А.—Ж. неорганической химии, 4, вып. 6, 1377 (1959).

5.27. **Тетрароданомеркураты аминатов р.з.э.**



Am — антипирин и пирамидон; $x = 6$ и 3)



Получение. а) Соль лантана ($x = 6$ с антипиринном и $x = 3$ с пирамидоном). Раствор 0,75 г хлорида лантана в 3 мл воды смешивают с 2,65 г антипирина в 6 мл воды или 1,62 г пирамидона в 9 мл воды и затем с раствором 1,65 г $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в 3 мл воды. Раствор с осадка сливают, осадок промывают водой и сушат над серной кислотой в эксикаторе.

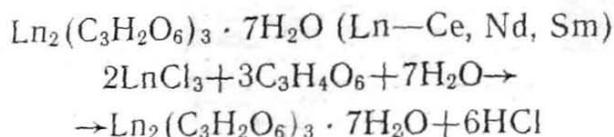
б) Соль празеодима и неодима ($x = 6$ с антипиринном и $x = 3$ с пирамидоном). Раствор 0,7 г хлорида в 5 мл смешивают с 2,6 г антипирина в 6 мл воды или 1,5 г пирамидона в 9 мл воды с раствором 1,6 г $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ в 3 мл воды. Раствор с осадка сливают, промывают водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой.

в) Соль эрбия ($x = 3$ с антипиринном). Раствор 0,5 г хлорида в 3 мл воды смешивают с раствором 1,47 г антипирина в 5 мл воды и затем с раствором 2,14 г $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ в 4 мл воды. Раствор с осадка сливают, промывают водой и сушат в эксикаторе над серной кислотой.

Свойства. Вещества коричневого цвета, клееобразные, с антипирином или тестообразные зеленого цвета (с пирамидоном) в случае лантана, клееобразные сиреневого цвета (соль неодима) и зеленого цвета (соль празеодима), клеевидные коричневого цвета (соль эрбия) — при высыхании они затвердевают, но легко растираются в порошок. Они нерастворимы в воде, бензоле, ацетоне, этиловом эфире, но хорошо растворимы в пиридине.

Литература. Серебренников В. В., Тычинская И. И., Чулакина Р. А.—Тр./Томск. ун-т, 145, Сер. хим., 161 (1957).

5.28. Диоксималонаты

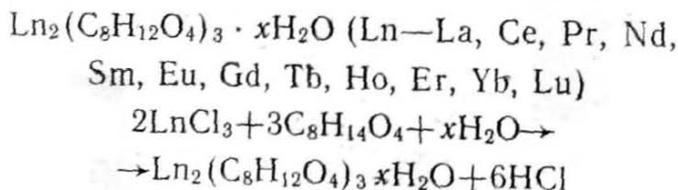


Получение. Сливают растворы рассчитанных количеств диоксималоната натрия и хлорида р.з.э. Кристаллический осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием и сушат на воздухе.

Свойства. Мелкокристаллические, мало растворимые в воде вещества, окрашенные в цвета, характерные для р.з. ионов.

Литература. Лапидская А. В., Пиркес С. Б.—В кн.: Исслед. в обл. химии р. з. э.—Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 6, 1969.

5.29. Суберинаты (соли пробковой кислоты)



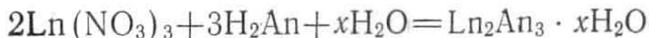
Получение. Смешивают раствор хлорида р.з.э. с пробковой кислотой в мольном соотношении 2:3, рН полученного раствора доводят раствором свежеперегнанного аммиака до 4,5—5. Маточный раствор с осадком выдерживают на кипящей водяной бане 3 часа, оставляют для отстаивания на 12 часов, фильтруют, промывают горячей водой до удара иона хлора и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллы в виде призматических табличек или иголок. Трудно растворимы в воде ($0,6-0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л, но хорошо растворяются в минеральных кислотах и нерастворимы в органических растворителях. $d_4^{25} = 1,72(\text{La})-2,15(\text{Lu})$. Кристаллы анизотропны, обладают двойным лучепреломлением, $N_g = 1,584(\text{La})$, $N_p = 1,552(\text{La})$; $N_g = 1,548(\text{Tb})$, $N_p = 1,524(\text{Tb})$. Термически неустойчивы, теряют воду при $140-160^\circ\text{C}$ и становятся безводными, при $400-700^\circ\text{C}$ превращаются в оксиды. В качестве газообразного продукта при разложении обнаруживается циклогексанон ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$).

Литература. Турова А. И., Серебренников В. В., Князев Г. Б.—Ж. общ. хим., 47, 737 (1977).

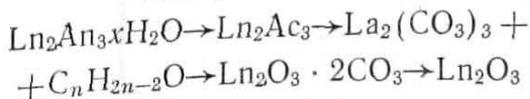
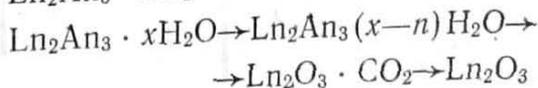
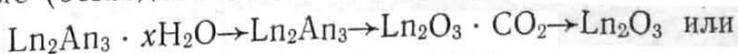
5.30. Дикарбоновокислые соли (оксалаты, малонаты, сукцинаты, глутараты, адипинаты, пимелинаты, суберинаты, азелаинаты, себацинаты)

$\text{Ln}_2\text{An}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y; An—анион дикарбоновой кислоты)



Получение. Растворы дикарбоновых кислот и нитрата р. з. э. нагревают до кипения, сливают при перемешивании и доводят pH раствора аммиаком, свободным от углекислоты до 4,5—5,5. Через 12 часов осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, а через фильтр с белой лентой и промывают подкисленной соответствующей дикарбоновой кислотой горячей водой, сушат на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества белого цвета (исключение соли неодима — сиреневые и празеодима — зеленоватые). При нагревании разлагаются по схеме (безводные соли см. табл. 15):



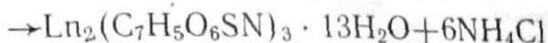
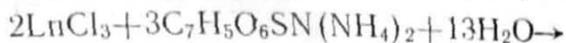
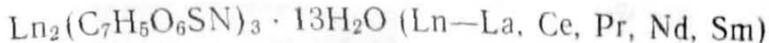
Литература. Азиков Б. С., Серебренников В. В.—Вопросы химии, вып. 3: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 185, 72 (1965); Турова А. И., Серебренников В. В.—Ж. общ. химии, 47, вып. 4, 737 (1977).

Таблица 15.

Области существования безводных солей р. з. э., °С

Р. з. э.	Малонаты	Сукциаты	Глутараты	Адипины	Пимеллаты	Суберинаты	Азеланы
	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Y	180—220	175—270	—	—	—	—	—
La	198—226	130—230	125—370	340—397	207—357	170—360	205—347
Ce	180—190	245—160	123—236	168—208	192—202	200—380	192—202
			130—360	235—331	230—455	—	203—277
Pr	180—240	208—244	175—330	300—321	199—231	180—380	199—231
Nd	230—240	245—250	190—380	169—197	173—199	160—380	276—391
			130—256	192—287	235—382	—	—
Sm	230—233	213—250	190—400	197—330	216—326	150—320	185—300
Eu	198—240	228—255	163—240	129—256	223—223	140—280	214—240
Gd	178—240	180—255	150—290	252—427	187—336	160—340	203—376
Tb	178—225	238—233	180—320	—	198—320	150—350	164—331
Dy	180—230	165—330	155—360	208—338	201—351	—	219—405
Ho	177—238	153—380	—	—	—	140—340	—
Er	190—250	180—325	160—400	—	168—333	130—340	156—306
Tm	181—220	148—270	—	225—370	—	—	167—347
Yb	174—240	183—500	—	—	188—383	130—340	192—397
Lu	190—230	—	159—380	196—340	151—341	140—340	—
Sc	163—165	110—243	—	—	—	—	—

5.31. 3-Амино-5-сульфосалицилаты



Получение. Получают предварительно аммонийную соль 3-амино-5-сульфосалициловой кислоты нейтрализацией водного раствора кислоты аммиаком и хлориды или нитраты р.з.э. При сливании растворов, содержащих расчетные количества исходных компонентов при кристаллизации в течение 2—3 суток, выпадает кристаллический осадок соли. При синтезе соли самария выпадает небольшое количество кристаллов, которые при повторном синтезе используются в качестве центров кристаллизации.

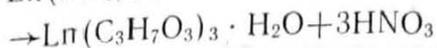
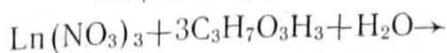
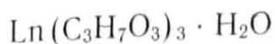
Полученные соли промывают водой до отрицательной реакции на хлор или нитрат-ион.

Свойства. Полученные соли устойчивы при нагревании до 60—80°С, растворимость в воде увеличивается с повышением температуры (г безводной соли на 100 г воды):

T, °C	La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	0,71	0,59	0,48	0,63	1,01
60	1,57	1,00	0,82	0,86	1,52

Литература. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Илюшина Т. Я., Чулкевич А. К.—Ж. неорг. химии, **24**, вып. 5, 1219 (1979).

5.32. Глицераты

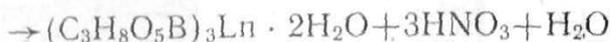
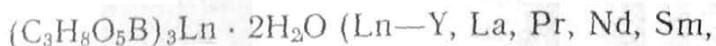


Получение. Раствор нитратов р.з.э. в 96% -ном этаноле смешивают с шестикратным количеством (по объему) глицерина, прибавляют аммиачно-ацетоновый раствор (1 объем 25% -ного аммиака и 5 объемов ацетона) до pH 8,8—9,6. Осадок отмывают от нитрат-иона ацетоном и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 40°С в течение 8 часов.

Свойства. Порошкообразные вещества с характерной окраской р. з. иона. Теряют воду при 120°С и устойчивы до 160°С, выше происходит частичное разложение.

Литература. Пахомова Д. В., Кумок В. Н., Серебренников В. В.—Ж. неорганич. химии, 16, вып. 11, 2991 (1971).

5.33. Глицеробораты

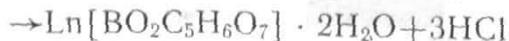
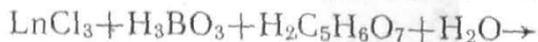
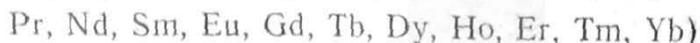


Получение. К смеси 30 мл 0,5 М раствора борной кислоты с 20 мл глицерина прибавляют 25 мл 0,2 М раствора нитрата р. з. э. К полученному раствору добавляют аммиачно-ацетоновую смесь (10 мл 25% аммиака и 50 мл ацетона) до рН 9,3—10. Осадок промывают ацетоном до отрицательной реакции на нитрат-ион и сушат в сушильном шкафу при 25°С над P₂O₅ в течение 16 часов.

Свойства. Порошкообразные вещества с окраской р. з. иона. $d_4^{25} = 2,08—2,17$.

Литература. Пахомова Д. В., Кумок В. Н., Серебренников В. В.—Ж. общ. хим., 41, 2490 (1971).

5.34. Боротриоксиглутараты



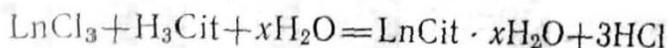
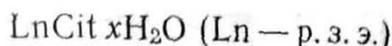
Получение. В 20 мл воды растворяют 0,31 г борной кислоты и 0,9 г триоксиглутаровой кислоты (по 0,05 м) и прибавляют хлорида (г): La—1,766, Pr—1,776, Nd—1,793, Sm—1,824, Eu—1,836, Gd—1,858, Tb—1,866, Dy—1,884, Ho—1,896, Er—1,908, Tm—1,916, Yb—1,937, —растворенного в небольшом количестве воды. Добавлением спирто-эфирной смеси высаливают аморфные осадки, которые отфильтровывают, промывают спирто-эфирной смесью и высушивают в вакуум-сушильном

шкафу над фосфорным ангидридом. Аморфные осадки становятся кристаллическими.

Свойства. Соединения окрашены в цвет р. з. иона.

Литература. Гевлич Л. М., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 5, 6: Тр./Томск. ун-т, 204, 306 — 1971»; Гевлич Л. М., Чурилова Н. Н., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т, 237, Томск: Изд-во Томск. ун-та, 96 (1973).

5.35. Цитраты

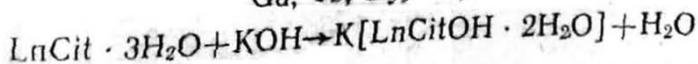
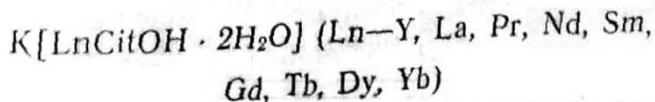


Получение. Сливанием растворов хлоридов р. з. э. (1—1,5 г в 100 мл воды) с раствором цитрата калия (1—2 г в 200 мл воды) при соотношении $\text{Ln}^{3+} : \text{Cit}^{3-} = 1 : 1$ или осаждением растворов ацетатов разбавленным раствором лимонной кислоты. Маточный раствор с осадком цитрата выдерживают несколько часов на горячей водяной бане и затем отфильтровывают, промывают и сушат до воздушно-сухого состояния.

Свойства. Кристаллические вещества. Растворимость цитратов зависит от рН среды: с возрастанием рН уменьшается, а затем резко возрастает.

Литература. Скорик Н. А., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 10, вып. 2, 407 (1965); Вопросы химии, вып. 1. Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 198 (1963).

5.36. Гидроксоцитраты

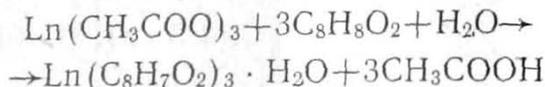
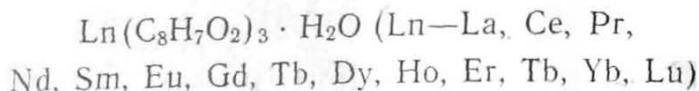


Получение. К взвешенному количеству цитратов р. з. э. приливают такое количество 0,1 н. едкого калия, чтобы молярное отношение их было 1 : 1. Цитраты La, Pr, Nd растворяются при нагревании на водяной бане, а цитраты Sm, Gd, Y, Yb, Tb и Dy — без нагревания. К полученному щелочному раствору приливают смесь спирта и эфира (1 : 1), при этом выделяются мелкокристаллические или аморфные осадки, которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

Свойства. Вещества, окрашенные в цвет р. з. иона, хорошо растворимы в воде. Соли иттриевых р. з. э. более растворимы, чем соли цериевых р. з. э. Водные растворы имеют щелочную реакцию.

Литература. Скорик И. А., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 9, вып. 6, 1483 (1964).

5.37. Фенилацетаты

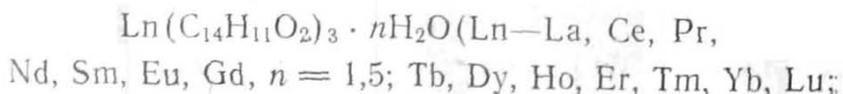


Получение. Сливают растворы ацетатов соответствующих р. з. э. и дважды перекристаллизованной фенилуксусной кислоты на водяной бане. Для полноты осаждения рН доводят до 4—5 добавлением разбавленного раствора аммиака. Полученные осадки промывают водой на фильтре и высушивают до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

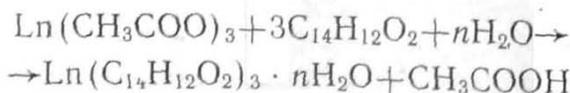
Свойства. Все соединения окрашены в цвет соответствующего иона р. з. э. Плохо растворимы в воде, лучше растворяются в кислотах, плавятся в интервале 120—190°С. Фенилацетаты по структуре близки между собой, образуя две изоструктурные группы La—Ho и Er—Lu. Обезвоживание при 90—110°С в течение двух суток не меняет структуры солей.

Литература. Пиркес С. Б., Красовская Т. А. — Ж. неорганической химии, 21, вып. 10, 2665 (1976).

5.38. Дифенилацетаты



$$n = 2)$$

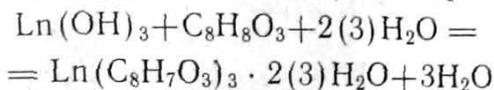
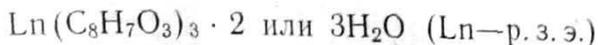


Получение. При сливании растворов ацетата р. з. э. и дифенилацетата аммония при рН 5,0—5,5 выпадают осадки дифенилацетатов р. з. э. Осадки промывают на фильтре водой, затем небольшими порциями этилового спирта.

Свойства. Нерастворимые в воде соединения, изо-
структурны между собой.

Литература. Красовская Т. А., Пиркес С. Б., Курбаго-
ва С. В.—Ж. неорганической химии, 23, вып. 2, 385 (1978).

5.39. Феноксиацетаты

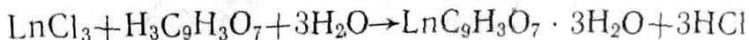
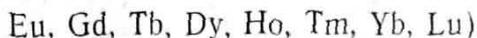
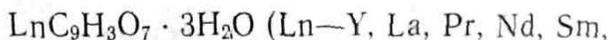


Получение. Растворяют гидроокись р. з. э. в горя-
чем растворе феноксиуксусной кислоты и кристаллизуют
из него. После освобождения от гидроокисей кристаллы
соли промывают спиртом и сушат на воздухе или в ва-
куум-эксикаторе над КОН.

Свойства. Соли легких р. з. э. кристаллизуются
в виде игл, соли тяжелых р. з. э.— в виде чешуек или
призм. $T_{\text{пл}} = 126(\text{La})—92(\text{Yb})^\circ\text{C}$. Растворимость
(моль/л): соли лантана $4,3 \cdot 10^{-3}$ и эрбия $12,5 \cdot 10^{-3}$.

Литература. Кумок В. Н., Калеева В. А., Серебренни-
ков В. В.—Изв. вузов. Химия и химическая технология, № 6,
633 (1968).

5.40. 2-Окситримезинаты

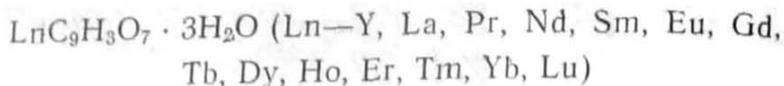


Получение. Сливают растворы стехиометриче-
ских количеств хлорида р. з. э. и окситримезиновой ки-
слоты и с помощью аммиака доводят pH раствора до
5,5. Полученный осадок с маточным раствором выдержи-
вают на кипящей водяной бане 3 часа, отстаивают в те-
чение 12 часов, фильтруют, промывают горячей водой
и сушат на воздухе.

Свойства. Белые или окрашенные в цвет р. з. нона
порошки. Растворимость в 1 М HCl равна $9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
 $d_4^{25} = 2,018(\text{Y}), 2,382(\text{La})—2,531(\text{Lu})$.

Литература. Губанова С. М., Скорик Н. А., Серебрен-
ников В. В.—Журн. общ. химии, 47, вып. 12, 2641 (1977).

5.41. 5-Окситримеллитаты

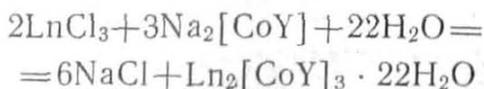
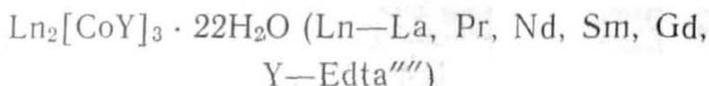


Получение. Сливают растворы хлорида р. з. э. и 5-окситримеллитовой кислоты в стехиометрическом соотношении (1 : 1) и нейтрализуют аммиаком до pH 5,5. Полученный раствор с осадком выдерживают на кипящей водяной бане, отстаивают 12 часов, фильтруют, промывают горячей водой и сушат на воздухе.

Свойства. Белые или окрашенные в цвет р. з. иона порошки. Растворимость в воде при pH 6 равна $9-10 \times 10^{-4}$ г/л. $d_4^{25} = 2,082(\text{Y}), 2,455(\text{La})-2,540(\text{Lu})$. Они растворимы в минеральных кислотах, плохо растворимы в органических растворителях и немного растворяются в диметилформамиде.

Литература. Губанова С. М., Скорик Н. А., Серебренников В. В.—Ж. неорган. химии, **22**, вып. 3, 668 (1977).

5.42. Соли с этилендиаминтетраацетатом кобальта

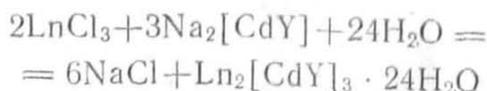
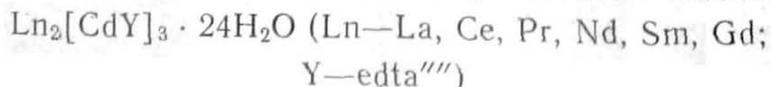


Получение. Сливают 0,2 М растворы хлорида р. з. э. и $\text{Na}_2[\text{CoY}]$, образующийся осадок отделяют от маточного раствора через бумажный фильтр, промывают и сушат на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет иона кобальта. Растворимость в воде: (моль/л): $0,72 \cdot 10^{-3}(\text{La})-4,25 \cdot 10^{-3}(\text{Gd})$.

Литература. Скорик Н. А., Серебренников В. В.—Ж. неорган. химии, **10**, вып. 1, 279 (1965).

5.43. Соли с этилендиаминтетраацетатом кадмия

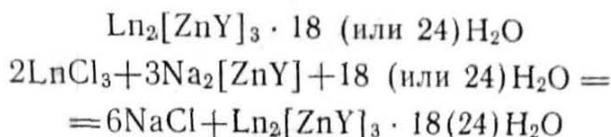


Получение. Сливают 0,2 М растворы хлоридов, р. з. э. и $\text{Na}_2[\text{CdY}]$; медленно образующийся осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают водой и сушат на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в сиреневый цвет — соли неодима и зеленый — соли празеодима. Растворимость в воде (моль/л): $0,25 \times 10^{-3} (\text{La}) - 2,96 \cdot 10^{-3} (\text{Gd})$.

Литература. Скорик Н. А., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 10, вып. 1, 279 (1965).

5.44. Соли с этилендиаминтетраацетатом цинка

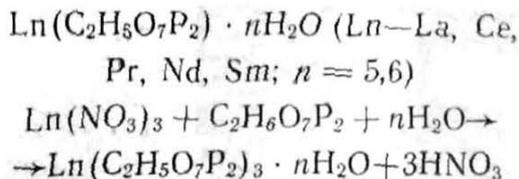


Получение. Сливают 0,2 М растворы хлорида р. з. э. и $\text{Na}_2[\text{ZnY}]$ при длительном стоянии осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают водой и сушат на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Окрашенные в цвет иона р. з. э. кристаллические вещества. Растворимость (моль/л): $2,73 \times 10^{-3} (\text{Pr}) - 2,91 \cdot 10^{-3} (\text{Nd})$.

Литература. Скорик Н. А., Серебренников В. В. — Ж. неорганической химии, 10, вып. 1, 279 (1965).

5.45. Оксиэтилендифосфонаты



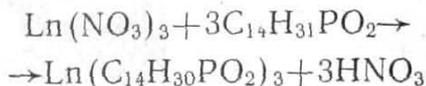
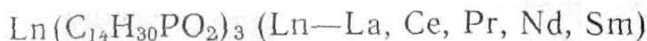
Получение. Твердые соли получают взаимодействием концентрированного раствора оксиэтилендифосфоновой кислоты с нитратами р. з. э. в стехиометрическом соотношении. Выпадающий осадок отделяют от маточного раствора, промывают водой и сушат до постоянного веса над CaCl_2 .

Свойства. Кристаллические вещества с окраской соответствующего катиона, нерастворимы в воде, спирте, ацетоне, бензоле, щелочах, принадлежат к низкосимметричной сингонии. При нагревании до 380°C идет

ступенчатая дегидратация солей, при увеличении температуры до 650°С — их термоллиз.

Литература. Храмов В. П., Кольцов А. А. — Ж. неорган. химии, 18, вып. 11, 2947 (1973).

5.46. Дигептилфосфинаты

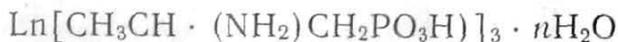


Получение. Синтез ведут сливанием стехиометрических количеств 0,01 М спиртовых растворов дигептилфосфиновой кислоты и нитратов р.з.э. Выпадающие осадки отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают до постоянного веса.

Свойства. Соли представляют собой воскообразные вещества с окраской соответствующего катиона р.з.э. за исключением соли лантана, имеющей порошкообразный вид. Соли нерастворимы в воде, спирте, ацетоне, постепенно растворяются в эфире, толуоле, хлороформе с предшествующим набуханием.

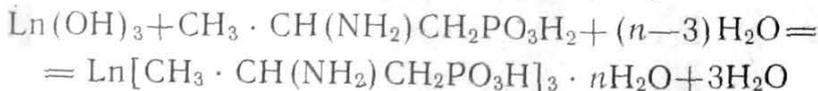
Литература. Храмов В. П., Иванов А. Б., Рыжов В. Н. — Ж. неорган. химии, 18, вып. 12, 3180 (1973).

5.47. β-Аминопропилфосфонаты



($n=1$ для Ln—Pr, Nd, Eu, Sm; $n=3$ для

Ln—Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb)



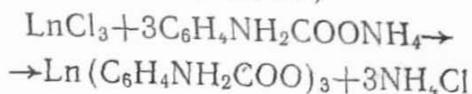
Получение. Действуют водным раствором $\text{CH}_3\text{CH} \cdot (\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (LH_2) на гидроокиси р.з.э. при соотношении свободной кислоты $\text{LH}_2 : \text{Ln} = 3 : 1$. После растворения гидроокиси удаляют воду в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и остаток сушат при 120°С.

Свойства. Магнитная восприимчивость изменяется от 3,47 (Pr) до 10,70 (Dy).

Литература. Войцеховский В., Арковска А., Яблоньски А. — Ж. неорган. химии, 22, вып. 4, 941 (1977).

5.48. *n*-Аминобензоаты

$\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ для Ln—La, Ce, Pr, Nd, Sm; $n = 2$ для Ln—Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



Получение. При сливании стехиометрических количеств растворов перекристаллизованного *n*-аминобензоата аммония (рН 6—7) и хлоридов р.з.э. (марка ч. д. а. или х. ч.) выпадает осадок *n*-аминобензоата р.з.э. при рН 5—5,5. Осадок кристаллизуют в течение суток, затем отфильтровывают и отмывают от хлорид-иона.

Свойства. Мало растворимые вещества с ПР 10^{-9} — 10^{-10} . Образуют две изоструктурные группы La—Tb и Dy—Lu.

Литература. Ефремова Г. И., Бучкова Р. Т., Лапчикова А. В., Пиркес С. Б.—Ж. неорган. химии, 22, вып. 4, 948 (1977).

5.49. Какодилаты

$\text{Ln}_2[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2]_6 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Ln—р.з.э.)



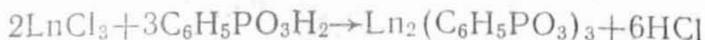
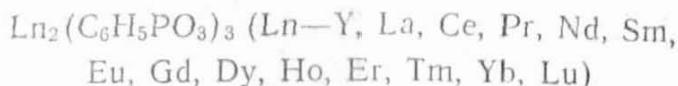
Получение. Гидроксиды р.з.э. растворяют при длительном кипячении в необходимом стехиометрическом количестве для растворения какодиловой кислоты, которая должна быть свободной от иона хлора. Полученный раствор фильтруют, упаривают и оставляют кристаллизоваться. Кристаллы отфильтровывают, промывают спиртом (какодилаты лантана и церия могут превратиться при промывке спиртом в студенистую массу).

Свойства. Мелкокристаллические вещества менее растворимы в горячей воде, чем в холодной.

Литература. Willemore, James. J. Am. Chem. Soc., 35, 127 (1913); James, Heben, Robinson. J. Am. Chem. Soc., 34, 276 (1912); Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1, Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 417.

5.50. Фосфонаты

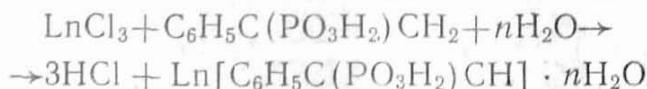
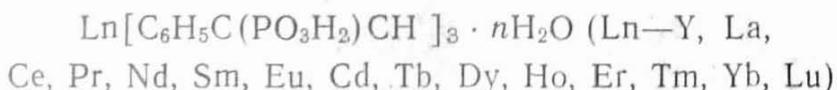
Фенилфосфонаты



Получение. Смешивают концентрированные водные растворы хлоридов и фенилфосфоновой кислоты в мольном соотношении 2 : 3. Аморфный осадок отфильтровывают, промывают водой до удаления иона хлора и сушат.

Свойства. Рентгеноаморфные порошки, окрашенные в характерные для р.з. ионов цвета, мало растворимы в воде ($1,73—3,43 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Изменение растворимости в воде по ряду носит пилообразный характер. Хорошо растворяются в минеральных кислотах, нерастворимы в органических растворителях.

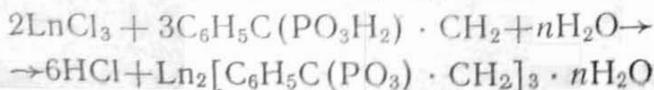
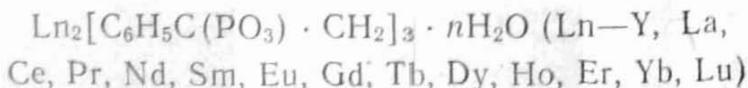
Фенилвинилфосфонаты кислые



Получение. Смешивают концентрированные водные растворы хлоридов р.з.э. и α -фенилвинилфосфоновой кислоты в мольном соотношении 1 : 1 при pH 2—3. Мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают до удаления иона хлора и сушат.

Свойства. Кристаллы анизотропны, двуосные с $N_g = 1,623—1,604$ и $N_p = 1,598—1,583$. $d_4^{25} = 1,678(\text{La})—1,905(\text{Lu})$. Хорошо растворяются в диметилформамиде. Мало растворимы в воде $,2,4—0,6 \times 10^{-4}$ моль/л), растворимы в минеральных кислотах.

Фенилвинилфосфонаты средние

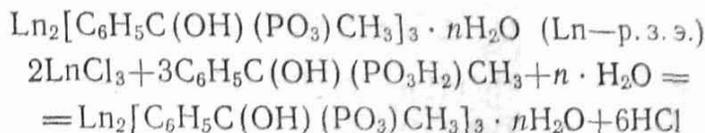


Получение. Смешивают концентрированные водные растворы хлоридов р.з.э. и α -фенилвинилфосфоной кислоты, нейтрализованных раствором едкого натра до рН 7, в мольном соотношении 2:3, фильтруют, промывают и сушат.

Свойства. Аморфные вещества. Трудно растворимы в воде (4,65—9,12 · 10⁻⁶ моль/л), растворимы в минеральных кислотах.

Литература. Бирюлина В. Н., Серебренников В. В. — Ж. общ. химии, 42, 1691 (1972); Вопросы химии, вып. 11: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 264, 109 (1975); Малинина А. Г., Бирюлина В. Н., Серебренников В. В. — Вопросы химии, вып. 7: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 237, 115 (1973).

5.51. Фенилгидроксиэтилфосфонаты

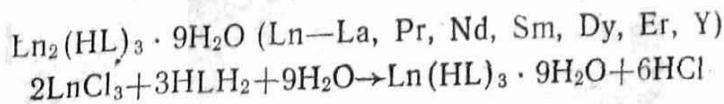


Получение. Концентрированные растворы хлоридов и фенилгидроксиэтилфосфоновой кислоты в мольном отношении 2:3 смешивают и нейтрализуют до нейтральной реакции едким натром. Выпадает аморфный осадок, который фильтруют и сушат между фильтровальной бумагой.

Свойства. Аморфные, мало растворимые в воде соединения, но хорошо растворяются в минеральных кислотах. В органических растворителях практически не растворяются. Азотной кислотой окисляются до фосфатов. Растворимость в воде (моль/л): 1,5—8,7 · 10⁻⁵, $d_{45}^2 = 1,932—2,107$.

Литература. Бирюлина В. Н., Серебренников В. В. — Ж. общ. химии, 43, 1865 (1973).

5.52. Орто-оксифенилиминодиацетаты



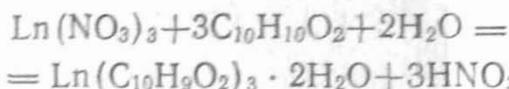
Получение. При взаимодействии растворов хлоридов р.з.э. (при мольном отношении реагентов 2:3) с орто-оксифенилиминодиуксусной кислотой (о-ОФИМДК). Предварительно о-ОФИМДК переводят

в растворимую соль K_2HL добавлением к навеске о-ОФИМДК раствора KOH до pH 9,3. При сливании растворов pH понижается до 3,9 и выпадают осадки комплексов, которые отфильтровывают, промывают водой и высушивают до постоянного веса на воздухе.

Свойства. В интервале температур 80—190° происходит полная дегидратация комплексов; убыль веса составляет 15%, что соответствует удалению 9 молекул воды. Порядок реакции термического разложения $Ln_2(HL_3) \cdot 9H_2O$ (где $Ln—La, Nd, Y$) равен 2. Значения энергии активации для (ккал/моль): $La_2(HL_3) \cdot 9H_2O—16,9$; $Nd_2(HL_3) \cdot 9H_2O—12,5$; $Y_2(HL_3) \cdot 9H_2O—13,2$.

Литература. Мартыненко Л. И., Митрофанова Н. Д., Муратова И. М., Курбатова С. В.—Ж. неорганической химии, 23, вып. 7, 1804 (1978).

5.53. Бензоилацетонаты

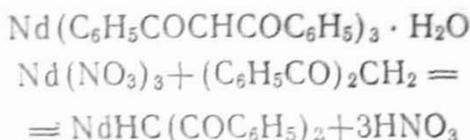


Получение. Растворяют 2 г гексагидрата нитрата р.з.э. в смеси 3 мл воды и 5 мл спирта и добавляют 20 мл спиртового раствора 3 г бензоилацетоната. К полученной смеси раствора прибавляют 12 мл воды, осторожно нагревают и нейтрализуют спиртовым раствором аммиака.

Свойства. Близки к соответствующим ацетилацетонатам, но более устойчивы. Нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в органических растворителях. Соль лантана — соломенная, празеодима — зеленовато-желтая, неодима — зеленовато-желтая, самария — соломенная, гадолиния — бесцветная, церия(4) — бурокрасная. $T_{пл} = 108—109(La)$, $106—108(Pr, Nd)$, $103—105(Sm)$, $100—101(Gd)$, $187—188(Ce^{4+})$.

Литература. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1.—Томск: Изд-во Томск. ун-та, 393, 394 (1959); Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов/Под ред. Л. Айринга.—М.: Металлургия, 1970, 294; Trombe F. e. a.—Now Weau Traite de chimie Minevale, Ed. P. Pasaal, Masson et cie.—Paris, 1959.

5.54. Дибензоилметанаты

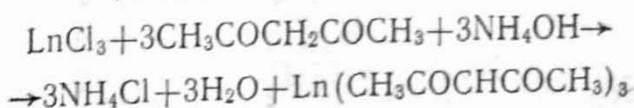
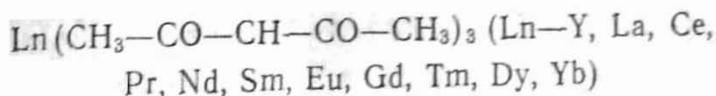


Получение. Раствор 3,6 г дибензоилметана в 40 мл этилового спирта прибавляют к 2 г гексагидрата нитрата неодима в нескольких каплях воды и 6 мл этилового спирта. Нейтрализуют спиртовым раствором аммиака. Осадок сушат над H_2SO_4 в вакууме. Суспендируют его в 70 мл этилового спирта, нагревают на водяной бане, удаляют аммиак барботажем воздуха, осадку дают отстояться и отделяют от маточного раствора. Выход 2,9 г. Аналогично могут быть получены дибензоилметанаты других р. з. э.

Свойства. Твердые вещества, окрашенные в различные цвета: соль лантана — соломенно-желтая, празеодима — желтая, неодима — сиренево-зеленая, самария — золотисто-желтая, гадолиния — зеленовато-желтая, соль церия $\text{Ce}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4$ — буро-красная.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. 1. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 394, 395; Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов/Под ред. Л. Айринга. — М.: Металлургия, 1970, 294.

5.55. Ацетилацетонаты



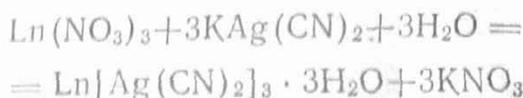
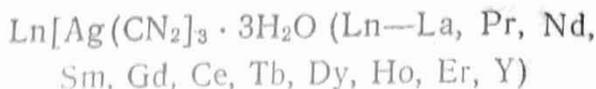
Получение. К водному раствору соли р. з. э. прибавляют спиртовый раствор ацетилацетона и к этой смеси по каплям раствор аммиака. Образующийся осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и затем над CaCl_2 . рН осаждения соли Y—6,2, La—7,8, Ce—6,9; Pr, Nd, Sm, Eu—6,5. Выход 83—96%.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в характерный для р. з. иона цвет. Растворимы в спиртах, эфире, хлороформе, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле, сероуглероде. Растворимость возрастает с температурой. $T_{\text{пл}} = 131(\text{Y}), 142(\text{La})$ —

145(Gd)⁰ С. $d^{425} = 1,403(\text{Y}), 1,542(\text{La}) - 1,748(\text{Yb})$. В вакууме могут перегоняться.

Литература. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов/Под ред. Л. Айринга, М., Металлургия, 1970, 292; Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I.—Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959, 389—391; Trombe F. e. a. *Nouveau Traite de Chimie Minerale*. Ed. P. Pascal Masson et Cie. — Paris, 1959.

5.56. Аргентоцианиды

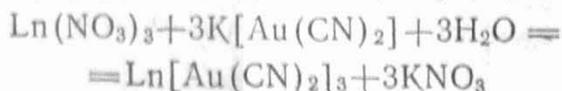


Получение. Концентрированные растворы нитратов с рН 6,0—6,1 (для гадолиния рН 5,9) смешивают с насыщенным раствором аргентоцианида калия с той же рН. Нужную рН устанавливают добавкой уксусной кислоты и аммиака. Оставляют на воздухе для кристаллизации в течение двух суток. Образующиеся кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллы, имеющие окраску р. з. иона; анизотропны, сфероподобные, часто призматической формы с $N_g = 1,699(\text{La}) - 1,719(\text{Gd}) - 1,729(\text{Er})$ и $N_p = 1,660(\text{La}) - 1,689(\text{Gd}), 1,686(\text{Er})$. Растворимость в воде при 25° С (г/л): 8,7(La), 13,2(Pr), 17,6(Nd), 3,8(Gd).

Литература. Чупахина Р. А., Индукаев Ю. В., Серебрянников В. В.—Ж. неорганической химии, 6, вып. 12, 2713 (1961); Чупахина Р. А., Шевелева Н. В., Серебрянников В. В.—Учен. зап./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, № 49, 14, 1964.

5.57. Аууроцианиды

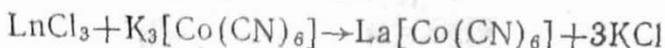


Получение. Сливают насыщенные растворы нитрата р. з. э. и аууроцианида калия с рН 6—7 и оставляют на сутки. Через сутки образующийся кристаллический осадок отделяют через пористый стеклянный фильтр и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллические вещества окрашены в цвет р. з. иона. Растворимость (г/л): 6,5 (La), 4,98 (Pr), 6,18 (Nd), 6,21 (Sm) и 6,50 (Gd).

Литература. Чупахина Р. А., Серебрянников В. В. — Вопросы химии, вып. 1: Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 128 (1963).

5.58. Гексацианокобальтаты лантана

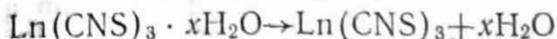
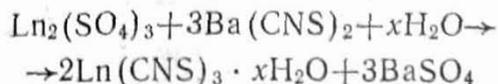
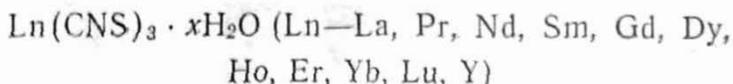


Получение. Медленно выпаривают водные растворы LaCl_3 и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ на водяной бане.

Свойства. Кристаллы относятся к гексагональной сингонии: $a = 7,507$; $c = 14,343$. Плотность экспериментальная равна 2,094.

Литература. Mullica D. F., Milligan W. O., Kowba W. T. — J. Anorg. and Nuclear Chem., 41, № 7, 967 (1979).

5.59. Безводные роданиды

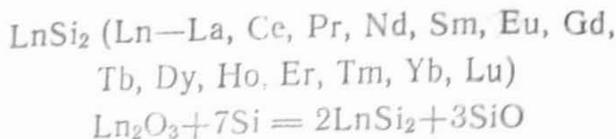


Получение. Смешивают растворы сульфата р. з. э. и роданида бария при нагревании, осадок сульфата бария отделяют фильтрованием и кристаллизуют роданиды р. з. э. из раствора при испарении. Обезвоживание роданидов проводят в вакуумсушильном шкафу при остаточном давлении 100 мм рт. ст. в присутствии фосфорного ангидрида в течение 7 суток по 8 часов: в первый день 40°C в последующие четыре дня 50°C до постоянного веса.

Свойства. Вещества хорошо растворимы во многих органических растворителях и в воде с образованием прозрачных растворов.

Литература. Славкина Г. И., Усумбалнев Дж., Серебрянников В. В. — Вопросы химии, вып. 1. Тр./Томск. ун-т. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 157, 304 (1963).

5.60. Дисилициды

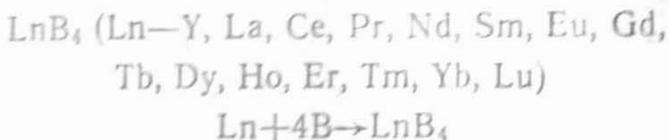


Получение. Стехиометрическую смесь оксида р.з.э. с порошком кремния в алундовой лодочке в вакууме нагревают до 1100—1600°С, но не выше 1600° до полного отгона монооксида кремния.

Свойства. Кристаллические вещества серо-стального цвета с тетрагональной (LaSi_2 , CeSi_2 , PrSi_2 , NdSi_2 , EuSi_2), орторомбической ($(\text{SmSi}_2$, GdSi_2 , DySi_2 , $\text{YSi}_2)$) или гексагональной (HoSi_2 , ErSi_2 , TmSi_2 , YbSi_2 , LuSi_2) кристаллической решеткой. $T_{\text{пл}} = 1500\text{—}2100^\circ\text{C}$. Устойчивы к воздействию воды и щелочей, инертны при низких температурах хлора.

Литература. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. — М.: Металлургия, 1964, 170—172; Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова. — М.: Высшая школа, 1976, 75.

5.61. Тетрабориды



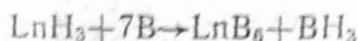
Получение. Стружку р.з. металла и бор в порошке в стехиометрических количествах нагревают в молибденовом тигле или лодочке в атмосфере водорода при 1500°С или нагревают смесь порошков бора, углерода и окислов р.з.э. в атмосфере водорода при 1500—1800°С.

Свойства. Кристаллические вещества с тетрагональной кристаллической решеткой типа UB_4 с параметрами: $a = 7,324$; $c = 4,181$ (La) и $a = 6,983$; $c = 3,930$ (Lu). При нагревании в вакууме переходят в гексабориды. Теплота образования — около 81 ккал/моль.

Литература. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова, ч. 2. М.: Высшая школа, 1976, 76; Успехи химии и технологии редкоземельных элементов/Под ред. Л. Айринга. — М.: Металлургия, 1970, 275.

5.62. Гексабориды

LnB_6 (Ln—Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd,
Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



Получение. 1. Смесь порошков металла или гидроксида и бора в стехиометрическом соотношении в виде брикетов спекают в графитовой печи при 1375—1800° С.

2. Смесь порошков оксидов и карбида бора в стехиометрическом соотношении в вакууме при 2000° С.

Таблица 16

Физико-химические свойства гексаборидов р. з. э. (1,2)

Борид	Работа выхода, эВ	Цвет	Параметр решетки	d рентг.	T _{пл.} , °С	Уд. сопр., мкОм·см
YB ₆	2,52	Сине-фиолетовый	4,126	3,70	2300	40
LaB ₆	2,86	Пурпурно-фиолетовый	4,154	4,72	2530	15,0
CeB ₆	2,93	Сине-фиолетовый	4,141	4,80	2190	29,4
PrB ₆	3,35	Синий	4,132	4,85	2330	19,5
NdB ₆	3,31	—	4,125	4,95	2540	20,0
SmB ₆	3,7	—	4,131	5,08	2540	207,0
EuB ₆	4,6	Черный	4,175	4,94	2480	84,7
GdB ₆	2,78	Синий	4,121	5,30	1980	44,7
TbB ₆	2,99	—	4,092	5,39	2190	37,4
DyB ₆	—	—	4,13	—	—	—
HoB ₆	3,42	—	4,098	5,53	—	—
ErB ₆	3,37	—	4,101	5,58	—	—
TmB ₆	3,50	—	4,110	5,59	—	—
YbB ₆	3,13	Черный	4,136	5,5	2780	46,6
LuB ₆	3,00	—	4,110	5,74	—	—

Свойства. Кристаллические вещества с кубической решеткой типа CaB₆. T_{пл} выше 2500° С. Основные физико-химические свойства боридов приведены в

табл. 16. Они устойчивы на воздухе и в атмосфере кислорода при комнатной температуре. Окисление кислородом заметно при 800°С и лишь выше 1100°С наблюдается полное окисление. Устойчивы к воде, при нагревании окисляются кислотами окислителями, разлагаются расплавленными щелочами.

Литература. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. — М.: Металлургия, 1964, 53; Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова, ч. 2. — М.: Высшая школа, 1976, 76, 77; Серебренников В. В., Якунина Г. М., Козик В. В., Сергеев А. Н. Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1979, 42—45.

5.63. Борогидрид эрбия



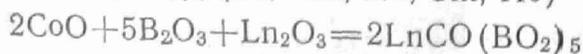
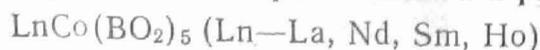
Получение. Взаимодействие осуществляют в колбе с обратным холодильником и термометром в отсутствие доступа воздуха и влаги с применением аргоно-вакуумной техники. Все исходные вещества предварительно обезвоживают.

К 4,5 г твердого хлорида эрбия или его раствора в тетрагидрофуране добавляют NaBH_4 (избыток 60—200%) и тетрагидрофуран до объема 300—400 мл. Смесь перемешивают при 20—50°С в течение 20—40 часов до исчезновения хлора в жидкой фазе. Продукт выделяют из прозрачного раствора испарением растворителя или высаливанием диэтиловым эфиром, сушат при 70—80°С в вакууме.

Свойства. Сольватированный борогидрид эрбия — светло-розовый, гигроскопический порошок, быстро теряющий гидридный водород на открытом воздухе. Растворимость в тетрагидрофуране составляет 5,8 мас. % при обычных условиях.

Литература. Мирсаидов У.—Ж. неорган. химии, 22, вып. 10, 2862 (1977).

5.64. Двойной метаборат кобальта и р. з. э.



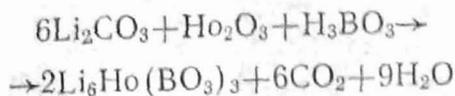
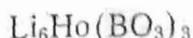
Получение. Монокристаллы двойного метабората р. з. э. и кобальта размером до 5 мм синтезируют из

раствора в расплаве системы $\text{CoO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Ln}_2\text{O}_3$ методом изотермического насыщения кобальто-боратного расплава окисью р. з. э.

Свойства. Двойные метабораты кобальта красно-фиолетового цвета, почти не растворяются в концентрированной соляной кислоте при нагревании, при быстром охлаждении от 1000° до комнатной температуры не растрескиваются и не мутнеют. $T_{\text{пл}} = 1038 \pm 5^\circ \text{C}$, пикнометрическая плотность 4,59. Прочное соединение, не разлагается, не наблюдается потери массы вплоть до температуры плавления. Твердость 6—6,5 по шкале Мооса. Кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами: $a = 8,502$; $b = 7,580$; $c = 9,385$; $\beta = 93,86^\circ (\text{Ho})$; $V_{\text{крит}} = 603,4$; $z = 4$; $d_{\text{рент}} = 4,84$; пространственная группа $P2_1/n$.

Литература. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Амрасланов И. Р., Джафаров Г. Г., Алиев О. А., Усубалиев Б. Т.—Ж. неорганической химии, 23, вып. 9, 2332 (1978); Рзазаде П. Ф., Ахмедова Д. А., Абдуллаев Г. К., Алиев О. А.—Ж. неорганической химии, 10, 1654 (1974); Алиев О. А.—Уч. зап./Азерб. ун-т. Сер. х. н., № 1, 3 (1976).

5.65. Двойной ортоборат лития и гольмия

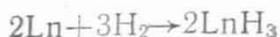


Получение. Исходные вещества — углекислый литий, окись гольмия и борная кислота. Синтез ведут в платиновом тигле емкостью 20 см^3 при постоянном перемешивании расплава платиновой мешалкой (1 об/мин) с равномерным понижением температуры (2—3 град/ч) в интервале $1100-840^\circ \text{C}$. Выдержка расплава при максимальной температуре 18 часов, температура кристаллизации $880-840^\circ \text{C}$.

Свойства. Пластинчатые монокристаллы бледно-желтого цвета. $N_g = 1,288$; $N_p = 1,817$. Параметры моноклинной ячейки: $a = 7,17$; $b = 6,64$; $c = 16,46$; $\gamma = 105,0^\circ$; $z = 4$; $\rho_{\text{распер.}} = 3,47$; пространственная группа $P2_1/c$.

Литература. Абдуллаев Г. К., Мамедов Х. С., Рзазаде П. Ф., Гусейнова Ш. А., Джафаров Г. Г.—Ж. неорганической химии, 22, вып. 12, 3239 (1977).

5.66. Гидриды



Получение. Медную лодочку со стружкой р. з. металла помещают в реактор, в который пропускают водород, и при температуре 250—300° осуществляют образование гидрида. При получении гидридов иттриевых р. з. э. температура, при которой осуществляется процесс, может быть поднята до 400° С.

Свойства. Кристаллические вещества с решеткой типа Na_3As с параметрами: $a = 3,78$; $c = 6,78$ (SmH_3) и $a = 3,599$; $c = 6,489$ (TmH_3), имеющие окраску: CeH_3 — красно-коричневую, LaH_3 — черную, NdH_3 — индиго-синюю, PrH_3 — зеленую, YH_3 — сине-серую.

При высоких температурах теряют водород, полное разложение наблюдается в вакууме при 800—900° С. При нагревании выделяющийся водород взаимодействует с кислородом воздуха; в атмосфере азота превращаются в нитриды. Во влажном воздухе переходят в карбонаты или гидроксиды. Процесс выделения водорода из гидрида церия сопровождается на воздухе самовоспламенением. Щелочами разлагаются, а в кислотах растворяются с образованием нормальных солей.

При низких температурах обладают сверхпроводимостью. Температурный коэффициент электросопротивления имеет отрицательное значение. Удельное сопротивление, например, у LaH_3 равно 10^7 Ом · см.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов, т. I. — Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1959; Михеева В. И., Кост М. Е. Усп. химии, 2955 (1960); Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К. А. Большакова. М.: Высшая школа, 1976, 76.

Оглавление

Предисловие 3

Глава I. Соединения с галогенами

1.1. Тетрафториды 4. 1.2. Трифториды 5. 1.3. Безводные фториды 5. 1.4. Оксифториды 6. 1.5. Дифториды 7. 1.6. Кристаллогидраты хлоридов 7. 1.7. Безводные хлориды 8. 1.8. Оксихлориды 10. 1.9. Хлораты 10. 1.10. Перхлораты 10. 1.11. Безводные перхлораты 11. 1.12. Дихлорид самария, европия и иттербия 12. 1.13. Хлорид европия (2) 12. 1.14. Бромиды 13. 1.15. Безводные бромиды 14. 1.16. Оксидбромиды 14. 1.17. Дибромиды 15. 1.18. Иодиды 15. 1.19. Безводные иодиды 16. 1.20. Оксииодиды 17. 1.21. Иодаты 18. 1.22. Диiodиды 18. 1.23. Тиогалогениды 19.

Глава II. Соединения с кислородом

2.1. Диоксиды 20. 2.2. Смешанные оксиды 21. 2.3. Оксиды 22. 2.4. Монооксиды 24. 2.5. Двойные оксиды 25. 2.6. Кристаллогидраты хроматов 29. 2.7. Безводные хроматы 30. 2.8. Хромат церия (4) 30. 2.9. Двойные хроматы 30. 2.10. Кристаллогидраты молибдатов и молибдаты 31. 2.11. Двойные молибдаты 31. 2.12. Нормальный гетерополимолибдат аммония 33. 2.13. Боратомолибдат лантана и боратовольфрамат лантана 33. 2.14. Двойные хроматомолибдаты рубидия 34. 2.15. Нормальные вольфраматы 35. 2.16. Паравольфраматы 35. 2.17. Двойные вольфраматы аммония 36. 2.18. Гетерополицивольфрамат аммония 38.

Глава III. Соединения с серой, селеном и теллуром

3.1. Полисульфиды 39. 3.2. Сесквисульфиды 40. 3.3. Моносульфиды 41. 3.4. Моносесквисульфиды 44. 3.5. Оксисульфиды 44. 3.6. Смешанные оксисульфиды 46. 3.7. Тиогерманаты 46. 3.8. Тиопрогерманаты 47. 3.9. Ортоиогерманат европия (2) 48. 3.10. Тиогерманиты 48. 3.11. Тиостаннат европия (2) 49. 3.12. Тиостаннаты 49. 3.13. Тиостанниты 50. 3.14. Метатиоцирконат европия (2) 51. 3.15. Тиоцирконаты 51. 3.16. Тиогафнаты 52. 3.17. Тиоортофосфаты 52. 3.18. Тиоарсенаты 53. 3.19. Тиоарсениты 54. 3.20. Стеклообразные тиоарсениты и тиостибиты 54. 3.21. Тиостибиты 55. 3.22. Тиовисмутиты 55. 3.23. Октагидраты сульфатов 55. 3.24. Гексагидраты сульфатов 56. 3.25. Оксисульфаты 57. 3.26. Сульфат двухвалентного европия 57. 3.27. Этилсульфаты 58. 3.28. Тройные сульфаты со щелочными металлами 59. 3.29. Цезий-двойные сульфаты 62.

3.30. Сульфиты 61. 3.31. Натрий-двойные сульфиты 63. 3.32. Полиселениды 64. 3.33. Моноселениды 64. 3.34. Сесквиселениды 65. 3.35. Моноселениды 67. 3.36. Селенид и теллурид европия (2) 69. 3.37. Оксиселениды 70. 3.38. Селеногерманаты 70. 3.39. Селенофосфаты 71. 3.40. Селениты 71. 3.41. Селенаты 71. 3.42. Двойные селенаты 72.

Глава IV Азот-, фосфор-, мышьяк-, сурьма-, висмут-, ванадий-, ниобий- и танталсодержащие соединения

4.1. Нитриды 73. 4.2. Нитриты 74. 4.3. Двойные нитриты 74. 4.4. Тройные нитриты 75. 4.5. Безводные нитраты 76. 4.6. Кристаллогидраты нитратов 78. 4.7. Двойные нитраты 78. 4.8. Фосфиды 79. 4.9. Фосфиты 81. 4.10. Гипофосфиты 82. 4.11. Метафосфаты 82. 4.12. Ортофосфаты 83. 4.13. Пирофосфаты 83. 4.14. Двойные ортофосфаты натрия и калия 84. 4.15. Диметилфосфаты 84. 4.16. Глицерофосфаты 85. 4.17. Арсениты 85. 4.18. Арсенаты 86. 4.19. Двойные арсенаты 87. 4.20. Стибиты 87. 4.21. Титаностибаты свинца, цинка и кадмия 88. 4.22. Титаностибаты 88. 4.23. Висмутиты 89. 4.24. Монопниктиды (стибиды, висмутиды, арсениды) 90. 4.25. Ортованадаты 90. 4.26. Метаванадаты 91. 4.27. Гексаванадаты 91. 4.28. Гипованадаты 92. 4.29. Ортониобаты 92. 4.30. Основные ортониобаты 93. 4.31. Метаниобаты 93. 4.32. Ниобаты церия (4) 94. 4.33. Основной метаниобат церия (4) 95. 4.34. Деканиобат лантана 95. 4.35. Двойной ниобат калия и церия (4) 95. 4.36. Титано ниобат лантана и свинца 96. 4.37. Цирконо ниобаты р. з. э. и кадмия 96. 4.38. Железосодержащие ниобаты р. з. э. и кадмия 97. 4.39. Орто танталаты 97. 4.40. Основные орто танталаты 98. 4.41. Метатанталаты 99. 4.42. Декатанталат лантана и церия 99. 4.43. Гидридоалюминат иттрия 100.

Глава V. Углерод-, бор- и водородсодержащие соединения

5.1. Кадбиды 101. 5.2. Антрацилаты 102. 5.3. Хинолинаты 103. 5.4. Пиколинаты 103. 5.5. Оротаты 104. 5.6. Метилмалонаты 104. 5.7. Миндаляты 105. 5.8. Никотинаты 105. 5.9. Изоникотинаты 106. 5.10. Карбонаты 106. 5.11. Карбонат европия (2) 107. 5.12. Безводные дикарбоновые соли 107. 5.13. Основные сукцинаты, глутараты, адипинаты и азелаинаты церия 108. 5.14. Гексароданохромнаты церия с амидопирином, антипирином, пиридином и диметилформамидом 108. 5.15. Нитраты р. з. э. с N-оксидом о-оксихинолина 109. 5.16. Иодиды р. з. э. с N-оксидом о-оксихинолина 109. 5.17. Гексароданохромнаты никотинатов р. з. э. ионов 109. 5.18. Комплексы с диметилформамидом и N-оксидами пиридина, хинолина и триэтиламина гексароданохромнат-аниона 110. 5.19. Гексанитраты с N-бензилхинолинием 113. 5.20. Борцитраты 113. 5.21. Бордитартраты 114. 5.22. Двойные бордитартраты р. з. э. и аммония 114. 5.23. Моноборатартраты 115. 5.24. Три-N-оксид-о-оксихинолинаты 115. 5.25. Комплексы с N-оксидом о-оксихинолина 116. 5.26. Пиридин- и хинолинкомплексы гексароданохромнаты 117. 5.27. Тетрароданомеркураты аминатов р. з. э. 117. 5.28. Диоксималонаты 118. 5.29. Суберинаты (соли пробковой кислоты) 118. 5.30. Дикарбоновокислые соли (оксалаты, малонаты, сукцинаты, глутараты, адипинаты, пимелинаты, суберинаты, азелаинаты, себацинаты) 119. 5.31. 3-Амино-5-сульфосалицилаты 121. 5.32. Глицераты 121. 5.33. Глицеробораты 122. 5.34. Боротриоксиглутараты 122. 5.35. Цитраты 123. 5.36. Гидроксцитраты 123. 5.37. Фенилацетаты 124. 5.38. Дифенилацетаты 124. 5.39. Феноксиацетаты 125. 5.40. 2-Окситримезинаты 125.

5.41. 5-Окситримеллитаты 126. 5.42. Соли с этилендиаминтетраацетатом кобальта 126. 5.43. Соли с этилендиаминтетраацетатом кадмия 126. 5.44. Соли с этилендиаминтетраацетатом цинка 127. 5.45. Оксипропилендифосфонаты 127. 5.46. Дигептилфосфинаты 128. 5.47. β -Аминопропилендифосфонаты 128. 5.48. *n*-Аминобензоаты 129. 5.49. Какодилаты 129. 5.50. Фосфонаты 130. 5.51. Фенилгидроксипропилендифосфонаты 131. 5.52. Орто-оксифенилиминодиацетаты 131. 5.53. Бензоилацетонаты 132. 5.54. Дибензойлметанаты 133. 5.55. Ацетилацетонаты 133. 5.56. Аргентоцианиды 134. 5.57. Аурицианиды 134. 5.58. Гексацианокобальтаты лантана 135. 5.59. Безводные роданиды 135. 5.60. Дисилициды 136. 5.61. Тетрабориды 136. 5.62. Гексабориды 137. 5.63. Боргидрид эрбия 138. 5.64. Двойной метаборат кобальта и р. з. э. 138. 5.65. Двойной ортоборат лития и гольмия 139. 5.66. Гидриды 140.