

СИНТЕЗЫ
СОЕДИНЕНИЙ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

СИНТЕЗЫ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Часть 2

Под редакцией доктора химических наук
В. В. Серебrenникова



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск 1986

Батырева В. А., Герман А. И., Серебренников В. В., Якунина Г. М. **Синтезы соединений редкоземельных элементов. Ч. 2.** — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1986. — 160 с. — 1 р. 40 к. 500 экз. 1 802 000 000.

В книге приведены литературные данные и собственные результаты авторов (в дополнение к части 1) по принципам синтеза соединений редкоземельных элементов опубликованным в научных журналах. Описываются 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 — доктор химических наук
Д. И. Чемоданов

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1983 году вышла часть 1 книги «Синтезы соединений редкоземельных элементов», в которой описаны в основном синтезы, осуществленные сотрудниками кафедры неорганической химии Томского университета и рядом других исследователей. В настоящей части 2 содержатся синтезы, разработанные сотрудниками саратовских высших учебных заведений и опубликованные в английских, немецких и французских журналах иностранными исследователями.

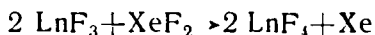
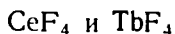
В настоящей книге, как и в части 1, синтезы расположены по главам в порядке от соединений с элементами восьмой, седьмой, шестой, пятой, четвертой и, наконец, третьей групп, а внутри групп — сверху вниз по Периодической системе Д. И. Менделеева. Большей по объему является глава с элементами четвертой и третьей групп, в которой описываются синтезы углерод- и борсодержащих соединений. Расположение материала в них таково, что сначала представлены соединения с углеродом, затем с ацидоцианидными комплексами, простые соли карбоновых кислот, сульфопроизводные, соединения с комплексным катионом и ацидокомплексом, комплексоны уксусной кислоты, фосфорной кислоты и фосфаты, а также аддукты с органическими производными. В конце пятой главы приводятся синтезы борагидридов и их аммиакатов.

В ограниченном объеме 1-й и 2-й частей не могут быть описаны синтезы всех к настоящему времени известных соединений редкоземельных элементов, в связи с этим предполагается в следующие годы издание еще нескольких частей.

ГЛАВА 1

СОЕДИНЕНИЯ С ГАЛОГЕНАМИ

1.1. Тетрафторид церия и тербия



Получение. Фторирование проводят в герметичном замкнутом сосуде из никеля, куда помещают фторид ксенона и трифторид РЗЭ в соотношении 4:1 и нагревают до 200—350 (Ce) и 300—350°C (Tb) в течение 0,5—2 часов.

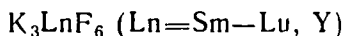
После проведения опыта полученные продукты удаляют от непрореагировавшего XeF_2 при комнатной температуре в вакууме до постоянного веса.

Свойства. Моноклинные кристаллы тетрафторидов церия и тербия.

Тетрафториды празеодима, неодима, самария, гадолиния, диспрозия, гольмия, эрбия и иттербия в указанных условиях не образуются.

Литература. Спицын В. И., Киселев Ю. М., Мартыненко Л. И. — Ж. неорганич. химии, 1974, т. 19, вып. 4, с. 1152.

1.2. Двойные фториды



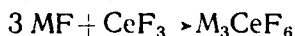
Получение. Синтез ведут из фторида калия и трифторидов РЗЭ. Смеси стехиометрических количеств KF и LnF_3 (3:1) обжигают при 500—600°C в платиновых тиглях, помещенных в кварцевый сосуд в атмосфере сухого аргона в следующем режиме: 100 часов для K_3LnF_6 (Ln=Sm, Eu, Gd); 240 часов — для K_3TbF_6 .

600–800 часов—для K_3LnF_6 ($Ln=Dy-Er, Y$) и 450–500 часов — для K_3LnF_6 ($Ln=Tm-Lu$), затем температуру понижают до комнатной. Для лучшей гомогенизации образцы систематически перетирают в боксе через каждые 20–30 часов обжига.

Свойства. Соединения плавятся конгруэнтно, температуры плавления возрастают от 775 (Sm) до 1015°C (Lu). Соединения существуют в виде четырех полиморфных модификаций $\alpha=K_3LnF_6$ кубической симметрии, пространственная группа $O_h^5-Fm\ 3\ m$, $N=4$; $a=9,329$ (Sm)– $9,187$ Å, высокотемпературная, существует вблизи температур плавления. β -модификация существует при 450–500°C. $\beta=K_3LnF_6$ тетрагональной симметрии, пространственная группа $D_{4h}^{17}-I\ 4\ m\ m\ m$; $N=2$, параметры уменьшаются $a=6,597$, $b=9,329$ (Sm) - $a=6,497$, $b=9,197$ (Lu). В интервале 570–295°C β -модификация переходит в моноклинную γ -модификацию с пространственной группой $C_{2h}^5-P\ 2_1\ n$; $N=2$. Ниже 200°C α -, β -, γ -модификации, построенные на основе криолита, переходят в δ -модификацию, моноклинную, производную от перовскита с пространственной группой либо $P\ 2_1\ n$, либо Pn , либо $P2_1$.

Литература. Решетникова Л. П., Шаймуратов И. Б., Ефремов В. А., Новоселова А. В.—Ж неорган. химии, 1974, т. 19, вып. 5, с. 1186; Дергунов Е. П.—ДАН, 1952, т. 85, с. 1025; Бацанова Л. Р., Доронина В. П.—Неорган. материалы, 1972, т. 12, с. 2143; Шаймуратов И. Б., Ефремов В. А., Решетникова Л. П., Ковба Л. М.—Ж неорган. химии, 1973, т. 18, вып. 8, с. 2077.

1.3. Двойные фториды церия (III)



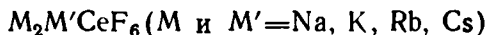
Получение. Тщательно смешивают стехиометрические количества фторидов церия (III) и щелочных металлов, прессуют и нагревают в запаянных ампулах в течение 48 часов при 580° (Rb, Cs) или 500 С (K).

Свойства. Твердые вещества, кристаллизуются в кубической решетке с пространственной группой $Pa\ 3$ и $N=4$. Кристаллографические параметры элементар-

ной ячейки: K_3CeF_6 — $a=9,07 \text{ \AA}$, $d=3,40 \text{ г/см}^3$; Rb_3CeF_6 — $a=9,49 \text{ \AA}$, $d=4,00 \text{ г/см}^3$; Cs_3CeF_6 — $a=9,84 \text{ \AA}$, $d=4,60 \text{ г/см}^3$.

Литература. B e s s e I.-P.—Compt. rend., 1968, v. 266, № 8, p. 551. Bode H.—Z. anorg. allgem. Chem., 1957, B., 290, № 1, S. 1.

1.4. Двойные фторидные комплексы церия (III)

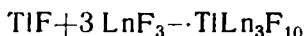
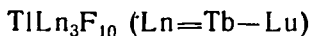


Получение. Тщательно смешивают стехиометрические количества фторидов церия (III) и щелочных металлов, прессуют и нагревают в запаянных ампулах при температуре 580°C в течение 48 часов.

Свойства. Твердые вещества, кристаллизуются в кубической решетке: K_2CsCeF_6 — $a=9,36 \text{ \AA}$, $d=3,75 \text{ г/см}^3$; K_2RbCeF_6 — $a=9,20 \text{ \AA}$, $d=3,45 \text{ г/см}^3$; Rb_2KCeF_6 — $a=9,40 \text{ \AA}$, $d=3,75 \text{ г/см}^3$; Rb_2CsCeF_6 — $a=9,60 \text{ \AA}$, $d=4,20 \text{ г/см}^3$; Cs_2NaCeF_6 — $a=9,26 \text{ \AA}$, $d=4,40 \text{ г/см}^3$; Cs_2KCeF_6 — $a=9,61 \text{ \AA}$, $d=4,30 \text{ г/см}^3$; Cs_2RbCeF_6 — $a=9,75 \text{ \AA}$, $d=4,40 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа $Pa \bar{3}$ и $N=4$.

Литература. B e s s e I.-P.—Compt. rend., 1968, v. 266, № 8, p. 551.

1.5. Таллийдвойные фториды

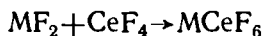
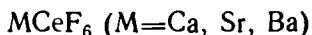


Получение. Стехиометрическую смесь фторидов таллия и РЗЭ помещают в платиновые трубки, которые после заполнения аргоном запаивают. Реакционную смесь нагревают до $400-750^\circ\text{C}$ в течение 72 часов. По окончании реакции образцы закалывают.

Свойства. Кристаллические вещества, кристаллизуются в гексагональной решетке по типу KYb_3F_{10} (Er, Tm), в кубической решетке—по типу KY_3F_{10} (Tb—Ho) и в орторомбической решетке — по типу $RbLu_3F_{10}$ (Yb, Lu).

Литература. Metlin J., Avignant D.—Compt. rend., 1981, v. 292, № 20, p. 1379.

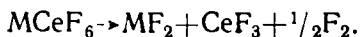
1.6. Фтороцераты щелочно-земельных металлов



Получение. Стехиометрические количества CeF_4 и обезвоженного щелочно-земельного фторида помещают в сосуд с небольшим количеством BrF_3 , вакуумируют и нагревают при 70–80°C.

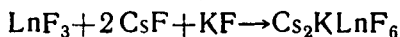
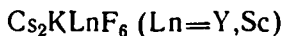
Свойства. Белого цвета кристаллические вещества, стабильные на воздухе, нерастворимы в воде и органических растворителях. Продолжительное нахождение в воде или действие водяного пара вызывает гидролиз. Кристаллизуются по типу LaF_3 в гексагональной решетке с пространственной группой $D_{3h}^{15} P 3 mcs$ и $N=3$. Кристаллографические параметры элементарной ячейки для CaCeF_6 , BaCeF_6 и SrCeF_6 равны соответственно (Å): $a=5,90 \pm 0,02$; $7,34 \pm 0,02$; $7,035 \pm 0,005$; $c=7,09 \pm 0,02$; $7,43 \pm 0,02$; $7,240 \pm 0,005$, $d(\text{г/см}^3)=5,00 \pm 0,06$; $5,70 \pm 0,07$.

При нагревании до 310° (BaCeF_6), 340° (SrCeF_6), 375° (CaCeF_6) происходит разложение фтороцератов по реакции:



Литература. Besse I.-P.—Compt. rend., 1968, v. 266, № 12, p. 912, Keller C.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, v. 29, p. 2925.

1.7. Фторидные комплексы иттрия и скандия



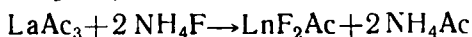
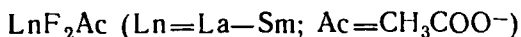
Получение. Cs_2KYF_6 получают фторированием в потоке F_2 , содержащего HF, смеси $\text{KCl} + 2 \text{CsCl} + \text{Y}_2\text{O}_3$ —при медленном нагревании до 500°C с незначитель-

ным выходом целевого продукта. Для увеличения выхода нагревают реакционную смесь в вакууме при 520 С в течение 40 часов, которую затем вторично фторируют в потоке F_2 , содержащего HF . Cs_2KScF_6 получают фторированием смеси $2KCl + 4CsCl + Sc_2O_3$ в потоке F_2 при медленном нагревании до 500 С с последующим отжигом и медленным охлаждением.

Свойства. Бесцветные вещества, кристаллизующиеся в кубической решетке по типу K_2NaCrF_6 с параметрами элементарной ячейки (А): $a=9,443(У)$, $9,320(Sc)$. $d_{рент}(г\text{ см}^3)=4,004(У)$, $3,805(Sc)$.

Литература. Hoppe R., Schneider S.—Z. anorg. allgem. Chem., 1968, В. 361, № 3—4, S. 113.

1.8. Ацетатофториды



Получение. Уксусно-кислые соли РЗЭ готовят растворением окислов лантана, неодима и самария в уксусной кислоте. Уксусно-кислый церий и празеодим готовят осаждением из хлористых солей аммиаком с последующим растворением свежесозажденной гидроокиси в уксусной кислоте.

Затем к 70—80 мл уксусно-кислого раствора, содержащего 10—50 мл уксусной кислоты и $2,5 \cdot 10^{-3}$ г·ион РЗЭ, добавляют при комнатной температуре 10 мл 0,5М раствора фтористого аммония, доводят общий объем раствора до 100 мл водой. Через сутки осадки отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают порциями по 5 мл два-три раза 1%-ным раствором. Осадки высушивают на воздухе, затем в термостате при 200° С в течение 2 часов.

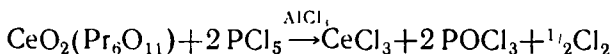
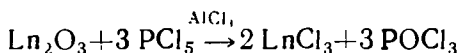
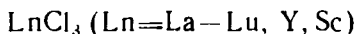
Для образования ацетатофторидов стехиометрического состава должно быть соотношение $Ln:F=1:2$, уксусной кислоты в растворе — свыше 10% по объему, для самария — не ниже 40%.

Свойства. Высушенные при 200° осадки — мелкокристаллические порошки, окрашенные в цвета катионов, не гигроскопичны, устойчивы на воздухе, нерастворимы во многих органических растворителях, плохо ра-

створимы при обычных условиях в воде и минеральных кислотах. Серную и хлорную кислоты растворяют при температуре разложения кислоты. Разлагаются растворами щелочей с образованием гидроокисей. Растворимость в воде увеличивается от 72,38 (La) до 145,31 мг/л (Sm), d — от 3,39 до 3,70 г/см³; N_p уменьшается от 1,570 (La) до 1,555 (Sm). Устойчивы при нагревании до 280° С.

Литература. Агафонов П. Ф. — Ж. неорган. химии, 1976, т. 21, вып. 6, с. 1693.

1.9. Безводные хлориды



Получение. Хлорирующую смесь $\text{AlCl}_3-\text{PCl}_5$ готовят нагреванием компонентов в кварцевом кубе с обратным холодильником, содержание PCl_5 46—58

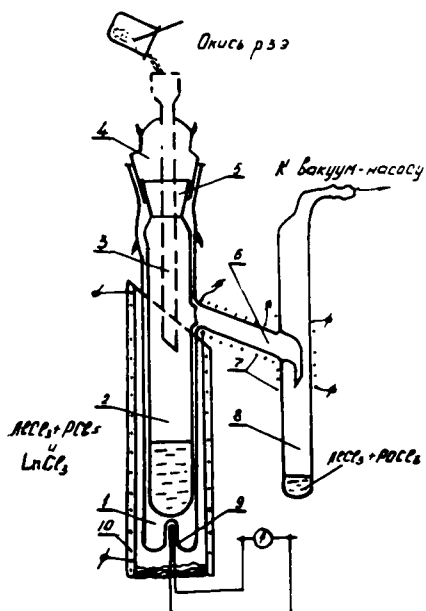


Рис. 1. Хлоратор синтеза безводных хлоридов:

- 1 — корпус, 2 — реакционный стакан;
- 3 — воронка; 4, 5 — шпильки, 6 — патрубок, 7, 10 — нагреватели, 8 — приемник;
- 9 — термометр

мас. %. При использовании хлоридов алюминия и фосфора технической чистоты и частично гидролизированных полученную смесь подвергают ректификации на кварцевой колонне диаметром 30 мм с 20 реальными тарелками.

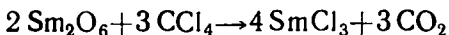
Синтез безводных хлоридов ведут из оксидов в кварцевом хлораторе специальной конструкции (рис. 1), где можно получить 300—400 г хлорида на цикл. Температура хлорирования в начале процесса 200—250°C, затем ее повышают до 450—500 С, время хлорирования 2—3 часа.

Содержание фосфора и алюминия в хлоридах, выгуженных из хлоратора, 0,1—0,5 мас. %. Для более полного удаления примесей хлориды перегоняют под вакуумом порядка 10^{-1} мм рт. ст., содержание примесей после этого менее $1 \cdot 10^{-3}$ мас. %.

Свойства. Безводные хлориды не отличаются от таковых, полученных иными способами.

Литература. Нисельсон Л. А., Лызлов Ю. И., Третьякова К. В.—Ж. неорганической химии, 1975, т. 20, вып. 9, с. 2362

1.10. Трихлорид самария (безводный)

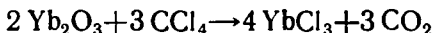


Получение. Безводный хлорид самария получают действием CCl_4 на порошок Sm_2O_3 (3—5 г) при 610—620 °С в течение 8 часов.

Свойства. Бледно-желтые кристаллы. Параметры элементарной ячейки: $a=7,348 \pm 0,004$, $c=4,155 \pm 0,005$. $d_{\text{рент}}=(4,413 \pm 0,005)$ г/см³. $T_{\text{пл}}=(679 \pm 3)$ °С.

Литература. Горюшкин В. Ф., Лаптев Д. М., Астахова И. С., Воронцов Е. С.—Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 3, с. 821.

1.11. Трихлорид иттербия (безводный)



Получение. Безводный YbCl_3 получают действием CCl_4 (скорость подачи 1 капля/с на выходе из

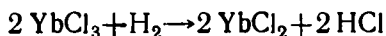
реактора) на порошок Yb_2O_3 (3–5 г) при температуре 640–700 °С в течение 10–12 часов с сохранением атмосферы фосгена на стадиях выдержки и охлаждения.

Свойства. Белый порошок, растворим в воде без остатка или со слабой опалесценцией (0,5 г в 3–4 мл).

Параметры моноклинной ячейки (Å): $a=5,69$, $b=11,64$, $c=6,30$. $\beta=110,5^\circ$. $T_{\text{пл}}=875^\circ\text{C}$.

Литература. Лаптев Д. М., Пошевнева А. И., Астахова И. С., Кулагина Н. М.—Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 9, с. 2317.

1.12. Дихлорид иттербия



Получение. 1. Восстановление водородом. 3–5 г тщательно растертого в сухом боксе порошка YbCl_3 восстанавливают в две стадии: на первой стадии при температуре 540–560 °С трихлорид выдерживают 5–6 часов; на второй стадии температуру увеличивают до 600°, а затем до 650 °С и выдерживают 9–10 часов. Далее печь выключают и образец охлаждают в токе водорода в течение 2–3 часов. Водород получают в аппарате Киппа действием водного раствора едкого кали на алюминий.

2. Восстановление иттербием. а) Твердофазный синтез. Строго стехиометрические количества порошка YbCl_3 и опилок металлического Yb, напыленными от слитка алмазным надфилем и просеянными через сито № 01, помещают в ампулу из молибденового стекла, которую отпаивают при давлении 10^{-2} гПа, нагревают при температуре 350–400 °С в течение 300 часов с вскрытием ампулы и перетиранием смеси после 100 часов от начала выдержки.

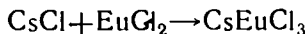
б) Жидкофазный синтез. Нагревают смесь $2 \text{YbCl}_3 + \text{Yb}$ со скоростью 4–5 °С/мин до 750–800° и выдерживают 3–4 часа.

Свойства. Препарат имеет светло-серый цвет (1 и 2 „а“ способы синтеза) или серо-зеленый цвет

(2 „6“). $T_{пл}=(720,5 \pm 2,5)^{\circ} \text{C}$; $\Delta H_{пл}=(20,59 \pm 0,71) \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta S_{пл}=20,72 \text{ Дж} \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Литература. Лаптев Д. М., Пошевнева А. И., Горюшкин В. Ф.—Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 9, с. 2179.

1.13. Двойной хлорид европия (II) и цезия

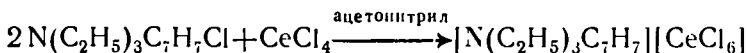
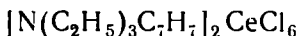


Получение. Стехиометрические количества обезвоженных CsCl и EuCl_2 помещают в ампулу из кварцевого стекла, вакуумируют и нагревают при постоянном встряхивании в течение часа до 1123 К. Затем медленно охлаждают, вскрывают ампулу в сухой инертной атмосфере и отделяют поликристаллы CsEuCl_3 .

Свойства. Ярко-зеленое поликристаллическое вещество, хорошо растворимо в воде. Кристаллизуется в тетрагональной элементарной ячейке с параметрами (Å): $a=5,588$ и $c=5,619$. $N=1$. Пространственная группа $P4mm$. Теплота растворения в воде равна $(1265,0 \pm 5,6) \text{ кДж/г} \cdot \text{мол}$.

Литература. Nocera D. G., Morss L. R., Taney I. A.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42 № 1, p. 55.

1.14. Гексахлорцернат (IV) триэтилбензиламмония

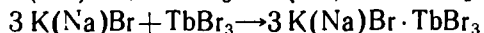
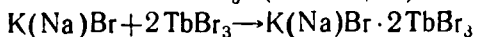
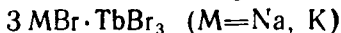
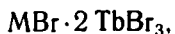


Получение. Монокристаллы соединения получают кристаллизацией вещества из его раствора в ацетонитриле.

Свойства. Соединение оранжево-красного цвета, кристаллизуется в моноклинной сингонии (Å): $a=9,476$, $b=14,658$, $c=13,124$. $\beta=114^{\circ} 85'$. $d=1,51 \text{ г/см}^3$. Пространственная группа $P2_1c$.

Литература. Агре В. М., Киселев Ю. М.—Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 3, с. 597.

1.15. Калий(натрий)двойные бромиды тербия



Получение. Стехиометрические смеси безводных бромидов щелочного металла и тербия общей массой 1—2 г помещают в сосуд Степанова, вакуумируют, заливают и нагревают по определенному температурному режиму, до 400 °С за два часа, а затем выдерживают при 400, 500, 600, 700 и 850 °С в течение 4 часов при каждой температуре. Охлаждение ведут в режиме выключенной печи. Общее время нагрева и обжига 25 часов.

Свойства. Соединения $3 NaBr \cdot TbBr_3$ и $NaBr \cdot 2 TbBr_3$ — однофазные гигроскопичные белые прозрачные вещества; кристаллизуются в моноклинной сингонии.

Соединение $3 KBr \cdot TbBr_3$ образуют прозрачные однородные неправильные кристаллы, возможно, триклинной сингонии.

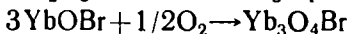
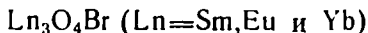
Соединение $KBr \cdot 2 TbBr_3$ образует однофазные неправильные кристаллы моноклинной сингонии.

Соединения $3 NaBr \cdot TbBr_3$ и $3 KBr \cdot TbBr_3$ плавятся инконгруэнтно при 660 и 625 °С и претерпевают полиморфные превращения при 400 и 420 °С соответственно.

Соединения $NaBr \cdot 2 TbBr_3$ и $KBr \cdot 2 TbBr_3$ образуются в твердой фазе и разлагаются при 460 и 300 °С соответственно.

Литература. Дударев А. Г., Стрекачинский А. Б., Гедлу Тамерат и др. — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 4, с. 1073

1.16. Оксидбромиды



Получение. Тщательно перемешанные в атмосфере инертного газа эквимоларные количества $EuOBr$

и Eu_2O_3 (кубической С-формы) помещают в корундовую лодочку и прокаливают в трубчатой печи при 950°C в присутствии чистого азота в течение 24 часов.

Аналогично получается $\text{Sm}_3\text{O}_4\text{Br}$, однако температура прокаливания должна быть повышена на 150°C .

Термоотжиг SmOBr при 680°C позволяет уже через 20 часов получить совершенно чистый $\text{Sm}_3\text{O}_4\text{Br}$.

$\text{Yb}_3\text{O}_4\text{Br}$ получают термоотжигом в трубчатой печи при $440\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 50 часов при непрерывном продувании сухого воздуха.

Свойства. $\text{Sm}_3\text{O}_4\text{Br}$, $\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$ и $\text{Yb}_3\text{O}_4\text{Br}$ представляют собой цвета слоновой кости порошки, не гигроскопичны. Для получения кристаллов, например, $\text{Sm}_3\text{O}_4\text{Br}$ или $\text{Yb}_3\text{O}_4\text{Br}$ необходим 12-часовой отжиг при 950°C в присутствии чистого азота. При этом возникают чешуйчатые кристаллы с сильным блеском. Кристаллизуются в ромбической сингонии. Типовых аналогов нет. Предполагаемая пространственная группа $D_{2h}^{17}\text{--}Bmm$ или $C_{2v}^{12}\text{--}Bb\ 2_1m$. Кристаллографические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные соединений
 $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Br}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}$ и Yb)

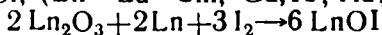
Соединения	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	c	$d_{\text{рент}}, \text{г см}^3$
$\text{Sm}_3\text{O}_4\text{Br}$	$12,049 \pm 0,003$	$11,928 \pm 0,003$	$4,141 \pm 0,001$	6,640
$\text{Eu}_3\text{O}_4\text{Br}$	$11,986 \pm 0,002$	$11,854 \pm 0,002$	$4,124 \pm 0,001$	6,799
$\text{Yb}_3\text{O}_4\text{Br}$	$11,507 \pm 0,004$	$11,406 \pm 0,003$	$4,010 \pm 0,001$	8,367

Оксигалогениды $\text{Ln}_3\text{O}_4\text{Br}$ могут быть использованы для получения оксидов двухвалентных РЗЭ восстановлением.

Литература. Bärnighausen H., Brauer G., Schultz N. — Z. anorg. allgem. Chem., 1965, В. 338, № 3–4, S. 250.

1.17. Оксиниодиды

LnOI , ($\text{Ln}=\text{La}\text{--}\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ha}, \text{Lu}$)



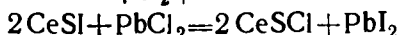
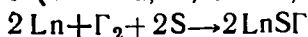
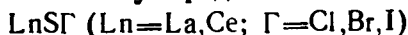
Получение. Ударный синтез проводят в стальных цилиндрических ампулах с внешним диаметром 10 мм

и внутренним 3 мм. Стехиометрическую смесь оксида РЗЭ, порошкообразного металла РЗЭ и иода, приготовленную в сухом боксе, помещают в ампулу с 70%-ной степенью заполнения. Наполнение осуществляют с помощью ВВ, имеющего скорость детонации 6,5 км/с. Подрыв проводят один или два раза без промежуточного вскрытия ампулы.

Свойства. Соединения кристаллизуются в структурном типе $PbFCl$ с параметрами элементарной ячейки (\AA): $a=4,147$, $c=9,130$ (La); $a=4,098$, $c=9,157$ (Ce); $a=3,850$, $c=9,179$ (Lu).

Литература. Бацанов С. С., Копанева Л. И., Дорогов А. Г. В.—Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 8, с. 2150

1.18. Галогеносульфиды лантана и церия



Получение. 1. Металлический лантан или церий превращают в сухом азоте в опилки и помещают вместе с двумя запаянными ампулами, в одной из которых содержится взвешенное количество хлора, брома или иода, а в другой — серы, в вакуумированную кварцевую трубку. Вначале открывают ампулу с галогеном и дают возможность полностью прореагировать металлу. Затем вскрывают ампулу с серой и медленно нагревают реакционную смесь до 500°C в течение нескольких дней. Получается мелкокристаллический порошок.

Для получения кристаллов больших размеров проводят длительное нагревание каждого соединения с иодидом, бромидом или хлоридом соответствующего металла в расплавленном состоянии, поддерживая температуру на 50 выше температуры плавления каждой из этих солей. Затвердевшую массу, полученную в каждом случае, промывают абсолютным спиртом, который растворяет излишек галогенида. Галогеносульфиды освобождают от излишек спирта вакуумной дистилляцией.

2. Иодосульфид церия и хлорид свинца (II) измельчают в порошок, смешивают в сухом азоте и спрессовывают в таблетки ($P=1000 \text{ кг/см}^2$). Полученные таб-

летки нагревают в вакууме до 500°C . Образующийся иодид свинца конденсируется на холодных стенках реакционного сосуда. Хлоросульфид церия имеет такую же кристаллическую структуру, что и полученный способом 1, но приобретает черноватый оттенок из-за присутствия небольшого количества свинца.

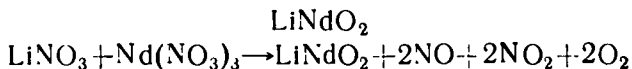
Свойства. LaSI —миндально-зеленого, CeSI —ярко-желтого, LaSBr и CeSI —бело-серого, CeSBr —желто-зеленого, а LaSI —бело-коричневого цвета кристаллические вещества. гигроскопичны. Принадлежат к орторомбической сингонии с пространственной группой $Pcab$. Кристаллографические данные элементарных ячеек для LaSI , CeSI , LaSBr , CeSBr , LaSI , CeSI соответственно равны (А): $a=7,38; 7,33; 7,19; 7,12; 7,04; 7,00; b=14,57; 14,35; 13,99; 13,82; 13,69; 13,46; c=7,10; 7,05; 7,02; 6,94; 6,83; 6,76, d_{\text{рент}} (\text{г/см}^3)=5,18; 5,36; 4,72; 4,90; 4,16; 4,33$. Для CeSI существует и моноклинная форма, которая образуется во время кристаллизации орторомбической формы, внутри расплава CeI_3 . CeSI устойчив в вакууме до 450°C , при 800°C разлагается по реакции: $3\text{CeSI} \rightarrow \text{CeI}_3 + \text{Ce}_2\text{S}_3$.

Литература. D a g r o n Ch.—Compt. rend., 1966, v. 232, № 22, p. 1575. Compt. rend., 1965, v. 260, № 21, p. 1422.

ГЛАВА 2

СОЕДИНЕНИЯ С КИСЛОРОДОМ

2.1. Диоксонеодимат лития

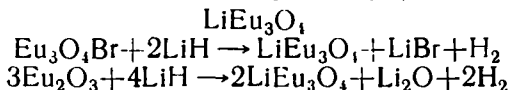


Получение. Оксид неодима и карбонат лития растворяют в концентрированной азотной кислоте, раствор нитратов упаривают досуха, сухой остаток разлагают при 750–900°С в корундовых стаканах. Чистый продукт без примеси оксида неодима получается при использовании смесей нитратов лития и неодима, взятых в мольном отношении $\sim 1,5$ и температуре нагревания 875–900°С в течение 16–17 часов.

Свойства. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (структурный тип $\alpha\text{-LiEuO}_2$) с параметрами ячейки (А): $a=5,77$, $b=5,09$, $c=5,72$. $\beta=103\ 07'$. $d=6,20\ \text{г см}^3$.

Литература. Шкловер Л. П., Захрченко И. Ф., Школьников Л. М., Ободовская А. Е., — Ж. неорганической химии 1975, т. 20, вып. 7, с. 1759; Севостьянова Н. И., Муравьева И. А., Ковба Л. М., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. — ДАН, 1965, т. 161, с. 1359

2.2. Двойной оксид лития, европия (II) и европия (III)

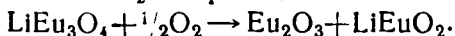


Получение. 1. Исходные вещества, взятые в весовом соотношении 33:1, переводят в мелкодисперсное гомогенное состояние и нагревают в вакуумированной системе до 600°С в течение 2–3 часов. Сублимирующийся при этой температуре LiBr отделяют отгонкой под вакуумом.

2. Eu_2O_3 и LiH берут в весовом соотношении 25:1. Смесь переводят в мелкодисперсное, гомогенное сос-

тояние и прибавляют такое же количество безводного хлорида лития. Полученную смесь вновь гомогенизируют и помещают в никелевую лодочку. Все операции необходимо проводить в сухой инертной атмосфере. Никелевую лодочку нагревают под вакуумом в течение 3 часов до температуры 650°C и выдерживают при ней 4 часа. LiEu_3O_4 в виде кристалликов отделяется механически от шихты, состоящей из Li_2O и $\alpha\text{-LiEuO}_2 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ может быть удален промыванием (небольшими порциями) холодной водой.

Свойства. Мелкокристаллическое вещество, черного цвета. Устойчиво на воздухе. Кристаллы имеют форму иголок. Кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $Pbnm(D_{2h}^{16})$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a = 11,565$, $b = 11,535$, $c = 3,480$. $d_{\text{рент}} = 7,539 \text{ г/см}^3$. При медленном нагревании на воздухе до 300—400°C черный порошок переходит в белый, состоящий из Eu_2O_3 (кубической С-формы) и $\alpha\text{-LiEuO}_2$ по реакции

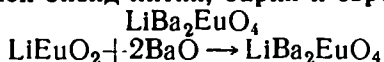


Бромирование при 700—800°C в атмосфере азота приводит к получению EuOBr :



Литература. Bärnighausen H.—J. prakt Chem., 1966, В. 34, № 1, S. 1966; Z. anorg. allgem. Chem., 1967, В. 349, № 3—4, S. 280

2.3. Тройной оксид лития, бария и европия (III)

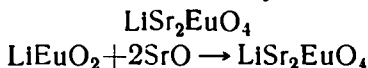


Получение. Взятую в стехиометрическом соотношении мелкодисперсную смесь BaO и $\alpha\text{-LiEuO}_2$ помещают в никелевую лодочку, которая находится в кварцевой трубке, и нагревают при 700°C в течение 20 часов и интенсивном продувании инертного газа.

Свойства. Продукт реакции представляет собой плотное твердое вещество, белого цвета. Очень неустойчиво на воздухе, гигроскопично. $\text{LiBa}_2\text{EuO}_4$ изоструктурно LiEu_3O_4 . Пространственная группа $Pbnm$. Орторомбическая элементарная ячейка имеет параметры (Å): $a = 11,883$, $b = 12,130$, $c = 3,601$ и содержит четыре формульные единицы. $d_{\text{рент}} = 6,369 \text{ г/см}^3$.

Литература. Bärnighausen H., Schmidt R. D.—Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 354, № 1—2.

2.4. Тройной оксид лития, стронция и европия

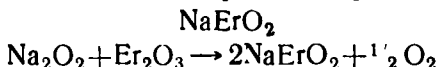


Получение. Мелкодисперсную смесь $\alpha\text{-LiEu}_2\text{O}_2$ и SrO, взятых в весовом соотношении $\text{LiEuO}_2\text{:SrO}-0,9213$, помещают в корундовую лодочку, которая находится в трубке Шленка. Реакционную смесь нагревают до 700°C и выдерживают при этой температуре в течение 15 часов при непрерывном продувании сухим азотом.

Свойства. Белый мелкокристаллический порошок, весьма гигроскопичен, в связи с чем требует хранения в инертной атмосфере. Взаимодействует с водой. Кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой $Pbm(D_{2h}^{11})$, $N=4$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=11,611$, $b=11,540$, $c=3,485$. $d_{\text{рент}}=5,663$ г/см³.

Литература. Bärnighausen H.—J. prakt. Chem., 1966, B. 34, № 1. S. 1966; Z. anorg. allgem. Chem. 1967, B. 349, № 3—4, S. 280.

2.5. Диоксоэрбиат натрия

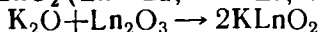


Получение. Na_2O_2 и Er_2O_3 тщательно перемешивают в соотношении $\text{Na:Er}=1,1:1,0$ и нагревают при $550\text{—}650^\circ\text{C}$ в течение 3 недель в присутствии постоянного объема сухого кислорода.

Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество, весьма гигроскопично, распадается во влажной атмосфере. Кристаллизуется в кубической решетке NaCl с параметрами элементарной ячейки: $a=4,76(\text{Å})$; $N=2$, $d_{\text{рент}}=6,84$, а $d_{\text{плки}}=5,7$ г/см³. Кубическая форма NaErO_2 превращается, начиная с 650°C , в гексагонально-ромбоэдрическую, соответствующую $\alpha\text{-NaErO}_2$ типу с параметрами элементарной ячейки (Å): $a=3,38$, $c=16,59$; $c/a=4,91$. Легко разлагается органическими и разбавленными кислотами.

Литература. Hestermann K., Hoppe R. — Z. anorg. allgem. Chem., 1968, В. 361, № 3—4, S. 121; Муравьева Е. А., Ковба Л. М., Спицын В. И. — ДАН, 1967, т. 172, с. 1380

2.6. Двойные оксиды калия и РЗЭ

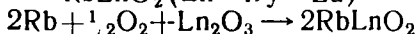
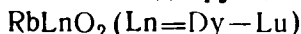


Получение. Серебряный тигель, заполненный размолотой смесью эквимольных количеств K_2O и Ln_2O_3 , помещают в запаянную кварцевую трубку и выдерживают при 560°C в течение 24 часов. Затем реакционную смесь растирают в ступке из гидроксида алюминия, нагревают и выдерживают при 560°C в течение 48 часов.

Свойства. Белого цвета вещества, очень гигроскопичны. Легко подвергаются гидролизу даже без нагревания. Реакция с водой экзотермическая. Кристаллизуется по типу $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Пространственная группа D_{3d}^1 или $R\bar{3}m$. Параметры элементарной ячейки этих соединений, вычисленных в гексагональной системе, следующие (Å): $a=3,70(\text{La}), 3,59(\text{Nd}), 3,55(\text{Sm}), 3,53(\text{Eu}), 3,51(\text{Gd}), 3,49(\text{Tb}), 3,47(\text{Dy}), 3,43(\text{Er}), 3,39(\text{Yb})$; $c=18,71(\text{La}), 18,65(\text{Nd}), 18,55(\text{Sm}), 18,58(\text{Eu}), 18,62(\text{Gd}), 18,61(\text{Tb}), 18,57(\text{Dy}), 18,58(\text{Er}), 18,49(\text{Yb})$. $V_{\text{эл. я.}}(\text{Å}^3)=221,8(\text{La}), 208,2(\text{Nd}), 202,15(\text{Sm}), 200,5(\text{Eu}), 198,7(\text{Gd}), 196,3(\text{Tb}), 191,4(\text{Dy}), 189,3(\text{Er}), 184,0(\text{Yb})$. $d(\text{г/см}^3)=4,68(\text{La}), 5,15(\text{Nd}), 5,43(\text{Sm}), 5,47(\text{Eu}), 5,65(\text{Gd}), 5,79(\text{Tb}), 5,95(\text{Dy}), 6,11(\text{Ho}), 5,94(\text{Er}), 6,54(\text{Yb})$.

Литература. Paletta E. — Naturwiss., 1966, В. 23, 611, Hoppe R. — Bull. Soc. Chim. France, 1965, v. 4, p. 1115, Clos R. — Compt. rend., 1967, v. 263, № 15, p. 801

2.7. Двойные оксиды рубидия и РЗЭ



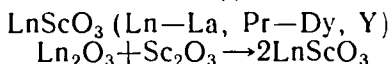
Получение. Металлический рубидий предварительно окисляют до оксида состава $\text{RbO}_{0,6}$. Полученное соединение смешивают с оксидом РЗЭ в таком соотношении, чтобы $\text{Rb}:\text{Ln}=1:1$. Смеси нагревают в тщательно осушенном и освобожденном от остатков кислорода аргоне в следующем режиме: нагревание в течени-

2 часов до 520—550° С, закаливание при этой температуре в течение 2—3 часов и быстрое охлаждение.

Свойства. Бесцветные кристаллические вещества, очень гигроскопичны, быстро разлагаются на воздухе. При растворении в воде гидролизуются. Минеральные кислоты полностью разлагают соединения. При длительном нагревании в аргоне при 600° С происходит термическое разложение. Кристаллизуются в гексагонально-ромбической сингонии по типу α - NaFeO_2 ($N=3$) со следующими параметрами элементарной ячейки (Å): Dy— $a=3,48$, $c=19,4$; Ho— $a=3,46$, $c=19,4$; Er— $a=3,45$, $c=19,4$; Tm— $a=3,44$, $c=19,4$; Yb— $a=3,41$, $c=19,2$; Lu— $a=3,40$, $c=19,15$.

Литература. Seeger K., Hoppe R.—Z. anorg. allgem. Chem. 1972, B. 365, № 1—2, S. 22

2.8. Скандиаты

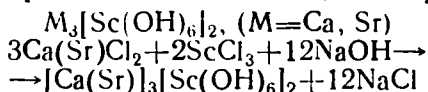


Получение. Стехиометрические количества оксидов нагревают при 1400° С в течение 40—100 часов.

Свойства. Полученные соединения относятся к структуре ромбического перовскита (D_{2h}^{16} — $Pbnm$, $N=4$), изоструктурны с GdFeO_3 .

Литература. Поротников Н. В., Кондратьев О. И., Петров К. И. — Ж. неорганич. химии, 1980, т. 25, вып. 5, с. 1229

2.9. Гидроксоскандиаты кальция и стронция

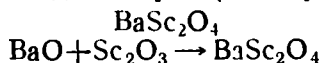


Получение. Синтез ведут взаимодействием смеси хлоридов и щелочно-земельного металла и скандия, взятых в мольном соотношении 3 : 2 с избытком кипящего раствора гидроксида натрия в тефлоновой посуде в боксе с инертной атмосферой.

Свойства. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии, принадлежат к классу гидрогранатов с параметрами (Å): 12,771(Ca) и 133,17(Sr). d (г/см³) = 2,69(Ca) и 3,13 (Sr). Устойчивы до 280(Ca)—300° С(Sr).

Литература. Иванов-Эмин Б. Н., Невская Н. А., Зайцев Б. Е., Цирельников В. И. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 9, с. 2228.

2.10. Скандиат бария (монокристалл)

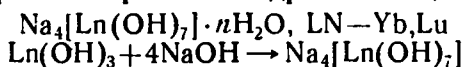


Получение. Монокристаллы могут быть получены методом медленного 2 град/мин охлаждения расплава с температуры 2200°C в иридиевых тиглях.

Свойства. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки (Å): $a=9,836$, $b=20,578$, $c=5,8147$. $\gamma=89^\circ 57'$; $z=12$. Пространственная группа $B2/b$.

Литература. Ковба Л. М., Лыкова Л. Н., Калинин Т. А., Чижев С. М. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 4, с. 553.

2.11. Гидрокситтербиат и гидроксолутецинат натрия

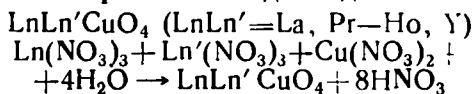


Получение. Синтез ведут взаимодействием гидроксидов РЗЭ с насыщенным раствором гидроксида натрия в автоклаве при 175°C в течение 12 часов.

Свойства. Бесцветные хорошо ограненные кристаллы в виде ромбододекаэдров размерами 0,05 — 0,1 мм. Соединения неустойчивы на воздухе, изоструктурны, образуют кубическую объемно центрированную ячейку (Å): $a=19,418(\text{Yb})$, $a=19,331(\text{Lu})$. $z=27$. $d(\text{г/см}^3)=2,61(\text{Yb})$ и $2,65(\text{Lu})$.

Литература. Невский Н. Н., Иванов-Эмин Б. Н., Невская Н. А. — Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 7, с. 1891.

2.12. Тройные оксиды меди и РЗЭ



Получение. К смеси нитратов РЗЭ и меди, взятых в соотношении 1:1:1, при непрерывном перемешивании добавляют раствор карбоната натрия, чтобы

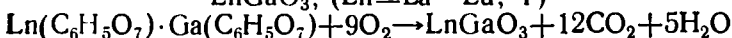
соотношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Ln}^{3+}-\text{Ln}'^{3+}+\text{Cu}^{2+}$ равнялось 1,65:1,75. Осадки выдерживают под раствором в течение двух суток, отфильтровывают, промывают 0,1—0,2%-ным раствором нитрата аммония до отрицательной реакции на ион Na^+ , водой с ацетоном (1:1 в объемном отношении), ацетоном и высушивают на воздухе. Полученную шихту прокаливают на воздухе при 800°C .

Свойства. Черные мелкозернистые порошки, легко растворимы в минеральных кислотах (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) и нерастворимы в растворах щелочей, устойчивы до 1000°C , кристаллизуются в тетрагональной сингонии (\AA): $a=3,986$, $c=12,35$ (LaPrCuO_4); $a=3,896$, $c=13,18$; (GdGdCuO_4); в моноклинной сингонии кристаллизуется LaLaCuO_4 : $a=3,806$, $c=13,18$; $\gamma=90,5^\circ$. $d(\text{г/см}^3)=6,96$ (LaLaCuO_4)—8,09 (GdGdCuO_4).

Литература. Недилько С А — Ж неорган химии, 1982, т. 27, вып 5, с 1130

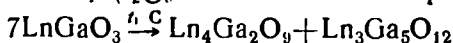
2.13. Галлаты

LnGaO_3 , ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$, Y)



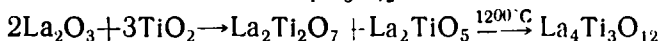
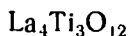
Получение. Смешанный лимонно-кислый комплекс РЗЭ и галлия, полученный испарением аммиачного раствора цитрата галлия и цитрата РЗЭ, смешанных в эквимольных количествах, подвергаются пиролизу при температурах $650-780^\circ\text{C}$ со скоростью нагревания от исходной 150°C/ч .

Свойства. Кристаллические вещества, кристаллизуются в гексональной решетке (La , Eu) с параметрами элементарной ячейки (\AA): $a=4,138(\text{La})$, $3,893(\text{Pr})$, $3,87(\text{Nd})$, $3,825(\text{Sm})$, $3,823(\text{Eu})$; $c=10,42(\text{La})$, $10,70(\text{Pr})$, $10,72(\text{Nd})$, $10,71(\text{Sm}, \text{Eu})$, либо в структуре перовскита или граната. На кривых ДТА имеются ярко выраженные максимумы при температурах ($^\circ\text{C}$) соответственно для $\text{La}(750 \text{ и } 920)$, $\text{Pr}(760 \text{ и } 930)$, $\text{Nd}(750 \text{ и } 920)$, $\text{Sm}(775 \text{ и } 945)$, $\text{Eu}(760 \text{ и } 900)$, $\text{Gd}(780 \text{ и } 910)$, $\text{Dy}(775 \text{ и } 875)$, $\text{Y}(765)$, $\text{Yb}(780)$. Для Sm и Eu получается смесь гранатовой фазы и $\text{Ln}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ в соответствии с реакцией:



Галлаты тяжелых РЗЭ при нагревании до температур свыше 800°C разлагаются.

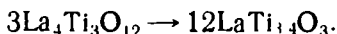
2.14. Трититанат лантана



Получение. Синтез ведут из оксидов, прокаленных при температуре 1000°C . Обжиг проводят ступенчато при 1200, 1300, 1400°C выдержки соответственно 10, 20 и 40 часов с многократными перетираниями и прессованием при давлении 1000 кг/см^2 .

Свойства. Соединение устойчиво до 1450°C , при которой в твердой фазе образуется смесь $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и LaTiO_5 , плавящаяся при 1690°C ; обладает высоким светопреломлением $N_g=2,78$, $N_p=2,24$.

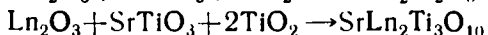
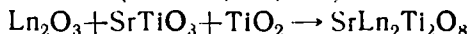
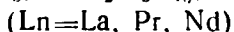
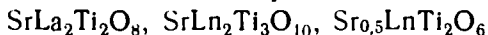
Соединение имеет перовскитоподобную слоистую структуру гексагональной сингонии (A): $a=5,559$, $c=26,23$. $d_{\text{эксп}}=5,1\text{ г/см}^3$, $d_{\text{рент}}=6,2\text{ г/см}^3$. Если принять $N=3$, то формула соединения должна иметь вид



Отсюда следует, что ячейка состоит из 12 перовскитоподобных слоев, в которых ионы Ti^{4+} занимают $3/4$ позиций типа B в структуре перовскита.

Литература. Федоров Н. Ф., Мельников О. В., Салтыкова В. А., Чистякова М. В. — Ж неорган химии, 1979, т 24, вып 5, с 1166

2.15. Титанаты стронция и РЗЭ



Получение. Твердофазный синтез ведут из SrTiO_3 , TiO_2 и Ln_2O_3 , взятых в стехиометрических соотношениях при 1200°C , время обжига до 100 часов. Через каждые 15–20 часов образцы охлаждают и перетирают.

Свойства. Состав $\text{SrLaTi}_2\text{O}_8$ характерен только для La, для Pr и Nd получаются двухфазные продукты.

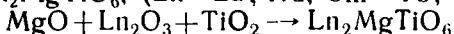
Соединения состава $\text{SrLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ получаются для La Nd, для Sm, Eu, Gd образуются двухфазные продукты.

Соединения состава $\text{Sr}_{0.5}\text{LnTi}_2\text{O}_6$ имеют узкую область гомогенности и получены для La—Nd, для Sm—Gd получаются двухфазные продукты. Пикнометрическая плотность соединения $\text{SrLa}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$ составляет 4,72 г/см³, соединения $\text{Sr}_{0.5}\text{LaTi}_2\text{O}_6$ —5,25 г/см³; Соединения кристаллизуются со структурой тетрагонально искаженного перовскита с параметрами (Å): $a=3,87$, $c=7,69$ (La) — $a=3,84$, $c=7,61$ (Nd).

Литература. Сидорова О В, Поротников Н В, Петров К И — Ж неорган химии, 1982, т 27, вып 8, с 1959.

2.16. Тройные оксиды с магнием и титаном

$\text{Ln}_2\text{MgTiO}_6$, (Ln=La, Nd, Sm—Yb, Y)



Получение. Синтез проводят прокаливанием стехиометрических количеств оксидов при 1300—1400°С в течение 150 (La) 300 (Yb) часов.

Свойства Тройной оксид лантана кристаллизуется в кубической сингонии (A): $a=7,868$; $z=4$. Тройные оксиды Nd, Sm, Eu, Gd характеризуются ромбической сингонией (A): $a=5,587$, $b=7,768$, $c=5,460$ (Nd) — $a=5,603$, $b=7,677$, $c=5,363$ (Gd), $z=2$.

Тройные оксиды Tb—Yb, Y образуют моноклинную ячейку (A): $a=5,343$, $b=7,649$, $c=5,591$. $\gamma=90,17^\circ$ (Tb); $z=2$. $d=6,39$ г/см³.

Литература. Герман М, Ковба Л М — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 4, с 1034

2.17. Титанаты калия и РЗЭ

$0,5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$, (Ln=La—Gd)

$\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Ln=Pr—Yb;



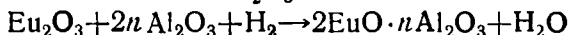
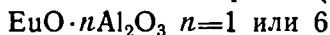
Получение. Реакционные см.си готовят совместным осаждением гидроксидов РЗЭ и титана, взятых в

мольном соотношении 1:3 (в пересчете на оксиды). Концентрация K_2O в исходном растворе составляет 0,5—4,0 моль/л. Реакционную смесь нагревают при $280^\circ C$ в течение суток. Продукты кристаллизации отмывают от жидкой фазы спиртом и высушивают при $70-80^\circ C$.

Свойства. Мелкодисперсные соединения. Титанат $0,5K_2O \cdot Nd_2O_3 \cdot 3TiO_2$ индицируется в кубической сингонии с параметром $a=3,86 \text{ \AA}$, изоструктурен La, Sm, Gd; соединения неустойчивы по отношению к воде и кислотам.

Литература. Панасенко Е. Б., Бегунова Р. Г. — Ж. неорганич. химии, 1983, т. 28, вып. 4, с. 1081.

2.18. Алуминаты европия (II)

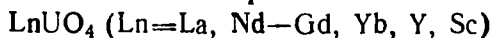


Получение. $EuO \cdot Al_2O_3$ получают нагреванием стехиометрической смеси $Eu_2O_3 - 2Al_2O_3$ в течение 6 часов при $1500^\circ C$ в потоке сухого водорода. $EuO \cdot 6Al_2O_3$ получают нагреванием стехиометрической смеси $Eu_2O_3 - 12Al_2O_3$ в течение 6 часов при $2000^\circ C$ в потоке сухого водорода.

Свойства. Алуминаты европия в расплавленном состоянии желтого цвета. Имеют идентичную структуру с алуминатами стронция. При облучении УФ-излучением флуоресцируют в желтом диапазоне длин волн. При нагревании в вакууме при $2000^\circ C$ $EuO \cdot Al_2O_3$ переходит в $EuO \cdot 6Al_2O_3$.

Литература. Achar J.-C. — Compt. rend., 1966, v. 262, № 13, p. 1066.

2.19. Ураниты

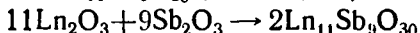
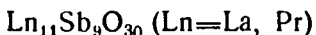


Получение. Оксиды РЗЭ обезвреживают нагреванием до $700-800^\circ C$, тщательно перемешивают с UO_2 и UO_3 и нагревают до $1000-1100^\circ C$ без доступа воздуха.

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие окраску от черного до черного с синеватым оттенком. Кристаллизуются по типу флюорита с постоянными элементарной ячейки (\AA): $a=5,501(\text{La})$, $5,441(\text{Nd})$, $5,410(\text{Sm})$, $5,401(\text{Eu})$, $5,385(\text{Gd})$, $5,530(\text{Y})$, $5,313(\text{Yb})$ и $5,235(\text{Sc})$. Растворяются в кислотах при одновременном окислении. При температурах от -189°C до $+200^\circ\text{C}$ являются диамагнетиками.

Литература. Rudorff W., Erfurth H., Kemmler-Sack S., Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 354, № 5—6, S. 273; Kemmler-Sack S., Stumpp E., Rudorff W., Erfurth H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1967, B. 354, № 5—6, S. 287.

2.20. Антимониты

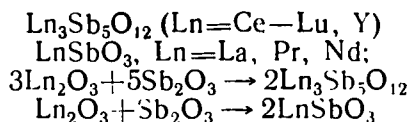


Получение. Синтез ведут в стандартных автоклавах для гидротермального синтеза методом прямого температурного перехода. Рабочий объем реакционной зоны 140 см^3 . Температура синтеза $500\text{—}550^\circ\text{C}$, давление $1100\text{—}1500\text{ атм.}$ температурный градиент $1,4\text{—}1,6$ град/см. Мольное соотношение исходных оксидов $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3=(1\text{—}3):1$, концентрация водного раствора фтористого калия $10\text{—}40\text{ мас. \%}$.

Свойства. Соединение лантана бесцветного, празеодима—зеленого цвета, образует четко выраженные тетрагональные и дитетрагональные призмы, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами (\AA): $a=12,170$, $c=11,526(\text{La})$ и $a=11,982$, $c=11,359(\text{Pr})$. Пространственная группа $D_{4h}^8=P4\text{ ncc}$; $z=2$. $d(\text{г/см}^3)=5,90(\text{La})$ и $6,25(\text{Pr})$. Кристаллы обладают ярко выраженным двулучепреломлением, для $\text{La}_{11}\text{Sb}_9\text{O}_{30}$ $N_p=1,90$, $N_g=2,07$, у кристаллов $\text{Pr}_{11}\text{Sb}_9\text{O}_{30}$ показатели преломления больше $2,10$.

Литература. Гукалова А. Г., Цейтлин М. Н., Курбаков Х. М. — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 7, с 1670

2.21. Двойные оксиды сурьмы (III)



Получение. Оксиды сурьмы (III) и РЗЭ, взятые в соотношении 5:3, отжигают при 650—660°C в вакууме при 10⁻² мм рт. ст. в течение 20—24 часов.

В случае празеодима и церия используют смеси Sb₂O₃, Pr₆O₁₁ или CeO₂ и металлический Sb в количестве, необходимом для восстановления четырехвалентного празеодима или церия до трехвалентного состояния.

Лантан, празеодим, неодим образуют при тех же условиях также соединения состава LnSbO₃ из оксидов, взятых в соотношении 1:1.

Свойства. Поликристаллические вещества, окрашенные в цвет иона РЗЭ. Устойчивы к действию воды и органических растворителей, растворяются в концентрированной соляной кислоте и в царской водке.

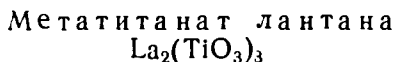
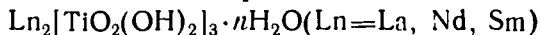
Соединения состава Ln₃Sb₅O₁₂ изоструктурны, параметры элементарной ячейки (А): $a=11,01(\text{Pr})-10,57(\text{Lu})$, $z=4$, $d(\text{г/см}^3)=6,35(\text{Nd})$, $6,26(\text{Sm})$.

Соединения состава LnSbO₃ изоструктурны, кристаллические решетки являются искаженным упорядоченным вариантом ГЦК решетки с параметром $\sim 5\text{\AA}$.

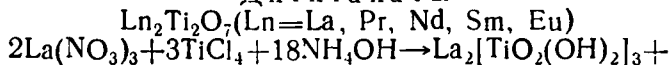
Соединения устойчивы при нагревании до 700—800°C, далее LnSbO₃ и Ln₃Sb₅O₁₂ окисляются до LnSbO₄, причем LnSbO₃ окисляются ступенчатого с образованием промежуточного продукта Ln₃Sb₃O₁₁.

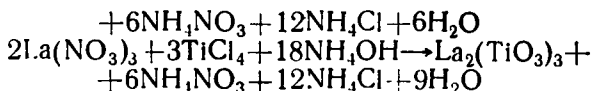
Литература. Топоренская Т. А., Варфоломеев М. Б. Ж неорган химии, 1982, т 27, вып 10, с 2458

2.22. Гидроксотитанаты



Дититанаты





Получение. Совместно осажденные гидроксиды РЗЭ (цериевая группа) и титана получают при действии водных растворов аммиака на метанольные растворы РЗЭ и титана. Исходными соединениями служат $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 . Соотношение $\text{Ln}:\text{Ti}$ в исходных растворах 1:1 или 2:3, содержание метанола 50%.

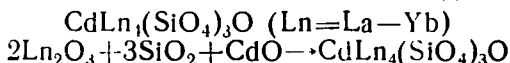
Степень химического взаимодействия между РЗЭ и титаном в момент осаждения составляет 15–45%. При нагревании она увеличивается и достигает 100% при 600° для лантана и при 700° — для самария.

Выше температуры кристаллизации (800–840°С) при соотношении $\text{Ln}:\text{Ti}$ от 1:1 до 2:3 образуют соединения состава $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Свойства. Метатитанат лантана кристаллизуется по типу перовскита. Параметры ромбической элементарной ячейки (Å): $a=4,06$, $b=4,11$, $c=8,00$. $d_{\text{рент}}=4,69$, $d_{\text{экср}}=4,67$ г/см³. $N=2$. При температуре $\approx 800^\circ\text{C}$ метатитанаты РЗЭ разлагаются с образованием дититанатов состава $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, которые образуют решетку типа пирохлора.

Литература. Новик Т. В., Сыч А. М. — Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, вып. 1, с. 68

2.23. Силикат-апатиты РЗЭ и кадмия



Получение. Для синтеза используют оксиды РЗЭ, оксид кадмия и аморфный кремнезем. Твердофазный синтез проводят ступенчатым обжигом при 800–1300°С в плотно закрытых боксах из кварцевого стекла в атмосфере паров оксида кадмия. Время выдержки 2–20 часов. Синтез и кристаллизацию из расплава проводят в электровакуумных печах типа ТВВ-4 и печах системы Галахова.

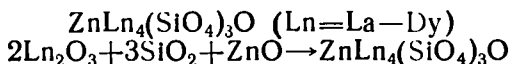
Свойства. Соединения изоструктурны фторапатиту с параметрами (А). $a=9,64$ (La) — 9,332 (Yb), $c=7,09$ (La) — 6,655 (Yb).

Кристаллы одноосные с отрицательным оптическим знаком, отрицательным удлинением и высокими показателями преломления: для лантана — $N_g = 1,835$, $N_p = 1,822$; для иттербия — $N_g = 1,885$; $N_p = 1,868$. $d(\text{г/см}^3) = 5,50(\text{La}) - 7,19(\text{Tm})$.

Плавление конгруэнтное при $1800\text{--}1820^\circ\text{C}$ для соединений от La до Dy и инконгруэнтное выше 1700°C для Ho—Yb.

Литература. Федоров Н. Ф., Туник Т. А., Сидоров П. М., Разумовский С. Н. — Ж неорган химии, 1975, т. 20, вып. 9, с. 2347.

2.24. Силикат-апатиты РЗЭ и цинка



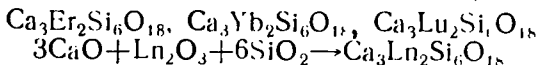
Получение. Твердофазный синтез проводят ступенчатым обжигом оксидов РЗЭ, цинка и аморфного кремнезема при $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ в течение 10—40 часов. Синтез образцов путем кристаллизации из расплава проводят в электровакуумной печи системы Галахова.

Свойства. В ряду La—Dy получают мономинеральные образцы, в ряду Ho—Lu — двухфазные. Соединения устойчивы до температур плавления, которые увеличиваются от $1680^\circ\text{C}(\text{La})$ до $1730^\circ\text{C}(\text{Dy})$. Плотность увеличивается от 5,19(La) до 6,48 г/см³ (Dy). Параметры элементарной ячейки (Å): $a = 9,64$, $c = 7,09(\text{La})$; $a = 9,30$, $c = 6,71(\text{Dy})$.

Кристаллы одноосные, с отрицательным оптическим знаком, отрицательным удлинением и высокими показателями преломления: для лантана — $N_g = 1,831$, $N_p = 1,818$; для гадолиния — $N_g = 1,894$, $N_p = 1,879$.

Литература. Федоров Н. Ф., Туник Т. А., Сидоров П. М. — Ж неорган химии, 1976, т. 21, вып. 3, с. 666

2.25. Гексасиликаты РЗЭ и кальция



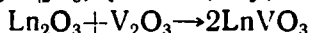
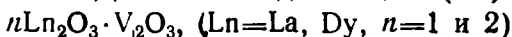
Получение. Синтез соединений ведут спеканием оксидов РЗЭ, карбоната кальция и оксида кремния люминофорной чистоты при 1350°C в течение 10

часов с промежуточными перетираниями и прессованием в таблетки через каждые 2 часа обжига.

Свойства. Соединения иттербия и лютеция плавятся incongruently при 1490°C , эрбия — при 1520°C . Соединения кристаллизуются в триклинной сингонии с параметрами (\AA): для эрбия— $a=8,084$, $b=8,285$, $c=7,810$; $\alpha=113^{\circ}20'$; $\beta=89^{\circ}45'$; $\gamma=100^{\circ}26'$; для иттербия— $a=8,020$, $b=8,235$, $c=7,782$; $\alpha=113^{\circ}10'$; $\beta=89^{\circ}35'$; $\gamma=100^{\circ}10'$; для лютеция— $a=8,018$, $b=8,231$, $c=7,779$; $\alpha=113^{\circ}10'$; $\beta=89^{\circ}31'$; $\gamma=100^{\circ}$. Показатели преломления: для эрбия— $N_g=1,672$, $N_p=1,664$; для иттербия— $N_g=1,674$, $N_p=1,666$; для лютеция— $N_g=1,676$, $N_p=1,667$.

Литература. Андреев Н. Ф., Шевяков А. М., Смородина Т. П., Семенов Н. Е. — Ж. неорганической химии, 1975, т. 20, вып. 9, с. 2351.

2.26. Двойные оксиды ванадия (III)

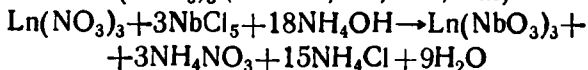


Получение. Оксиды РЗЭ и оксиды ванадия (III), взятые в стехиометрических соотношениях, отжигают в вакуумной печи при температуре выше 1500°C в течение 20—100 часов.

Свойства. Соединения $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ и $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ плавятся конгруэнтно при 2240° и 2190°C . LaVO_3 индицируется в тетрагональной сингонии с параметрами (\AA): $a=5,34$, $c=7,85$. Соединение $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ плавится при 2100°C .

Литература. Молодкин А. К., Белан В. Н., Богатов Ю. Э., Москаленко В. И. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 4, с. 1033.

2.27. Метаниобаты



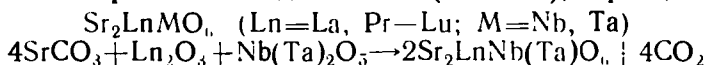
Получение. Смесь спиртовых растворов нитратов РЗЭ и пентахлорида ниобия (при соотношении металлов 1:3) приливают к водному раствору аммиака до

достижения рН 9,0—9,5, осадки высушивают и нагревают. При 700—750° метаниобаты кристаллизуются.

Свойства. Кристаллы со структурой дефектного перовскита. Параметры решетки (А): $a=3,91$, $b=4,03$, $c=7,7$ (Pr). $d=5,22$ г/см³ (Pr). Диэлектрическая проницаемость 70(Pr).

Литература. Сыч А. М., Еременко М. А., Пасечник Л. А. — Ж неорган химии, 1976, т 21, вып 1, с 66, Сыч А. М., Новик Т. В., Еременко Л. А., Кушков В. Д. — Укр хим журнал, 1978, т 44, с 794

2.28. Тройные оксиды ниобия (тантала), стронция



Получение. Синтез проводится керамическим методом из стехиометрических количеств углекислого стронция, оксидов ниобия (V) или тантала (V) и оксидов лантаноидов при 950°С в течение 14 суток и при 1350°С в течение 48 часов. Закладку образцов проводят на воздухе.

Свойства. Низкотемпературные модификации ниобия для РЗЭ от La до Nd и танталаты La и Pr кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пространственная группа $I4_1^1 2_1$).

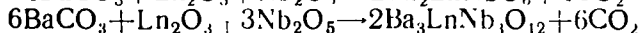
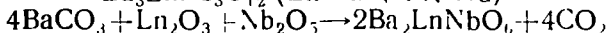
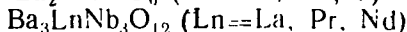
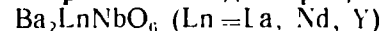
Высокотемпературные модификации $\text{Sr}_2\text{LnNbO}_6$ (Ln = Pr, Nd) и $\text{Sr}_2\text{PrTaO}_6$ кристаллизуются в кубической сингонии.

Высокотемпературные модификации $\text{Sr}_2\text{LaNbO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{LaTaO}_6$ имеют ячейку типа криолита

Ниобаты стронция и РЗЭ от самария до лютеция, танталаты от неодима до лютеция, изоструктурны Ca_2LnMO_6 .

Литература. Трунов В. К., Сиротипкин В. П., Евдокимов А. А. — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 3, с 622

2.29. Тройные оксиды бария, ниобия



Получение. Синтез ведут керамическим методом из карбоната бария, оксидов ниобия (V) и лантанидов,

взятых в стехиометрических количествах, путем отжига таблетированных образцов в алундовых тиглях при 1300—1450°С, перетирая образцы через 50 часов.

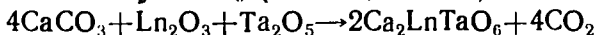
Для установления равновесия образцы выдерживают 340 часов при 1300°С.

Свойства. Структура соединений состава $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ построена на основе структуры криолита. Параметры элементарных ячеек (Å): $a=6,13$, $b=6,08$, $c=8,59$; $\gamma=90^\circ 35'(\text{La})$; $a=6,07$, $b=6,04$, $c=8,53$; $\gamma=90^\circ 35'(\text{Nd})$. Соединения состава $\text{Ba}_2\text{LnNb}_3\text{O}_{12}$ имеют параметры элементарных ячеек (Å): $a=5,752$, $c=28,16(\text{La})$; $a=5,741$, $c=28,12(\text{Pr})$; $a=5,744$, $c=28,14(\text{Nd})$.

Литература. Меньшенина Н. Ф., Евдокимов А. А., Хомченко Г. П.—Ж. неорган. химии, 1983, т 28, вып 3, с 755

2.30. Двойные танталаты кальция

$\text{Ca}_2\text{LnTaO}_6$ (Ln=La, Pr—Lu)



Получение. Синтез ведут нагреванием стехиометрических количеств CaCO_3 , Ta_2O_5 и оксидов РЗЭ, спрессованных в таблетки, при 1250—1400°С в течение 70 часов.

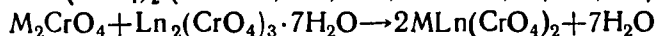
Монокристаллы соединений можно получить при охлаждении раствора их в расплаве CaCl_2 с 1450 до 1000°С со скоростью 5 град/ч.

Свойства. Соединения образуют решетку, родственную криолиту, пространственная группа $P2_1n$, $z=2$, параметры элементарных ячеек (Å): $a=5,677$, $b=5,892$, $c=8,173$; $\beta=90^\circ(\text{La})$ — $a=5,573$, $b=5,765$, $c=8,011$; $\beta=90^\circ 01'(\text{Lu})$.

Литература. Трунов В. К., Константинова Л. И., Евдокимов А. А.—Ж. неорган химии, 1983, т 28, вып 6, с 1431.

2.31. Двойные хроматы со щелочными металлами

$\text{MLn}(\text{CrO}_4)_2$ (Ln=Pr, Nd, Sm; M=Na, K, Rb, Cs)



Получение. В качестве исходных веществ применяют семиводные средние хроматы РЗЭ, полученные

из оксидов РЗЭ, и хроматы щелочных металлов после предварительной перекристаллизации их из водных растворов и прокаливания при 400—500°С.

Твердофазный синтез стехиометрических количеств хроматов щелочных металлов и РЗЭ проводят при 350—520°С.

Свойства. Порошки желто-зеленоватого цвета, не гигроскопичны, трудно растворимы в воде и хорошо растворимы в разбавленных минеральных кислотах.

Соединения $\text{NaLn}(\text{CrO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ изоморфны друг другу, но не изоструктурны $\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$. Соединения $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, и $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ изоструктурны $\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$ и кристаллизуются в другой модификации, чем соединения натрия. Соединения $\text{CsLn}(\text{CrO}_4)_2$, где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$ изоструктурны $\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$. 7 изоструктурных групп установлено для хроматов. Одна из них состоит из соединений: $\text{KLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$), $\text{RbLn}(\text{CrO}_4)_2$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$) и $\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$, которые изотипны крокоиту PbCrO_4 . Параметры элементарных ячеек уменьшаются в ряду лантанидов (Å): от $a=14,36$, $b=7,43$, $c=13,68$; $\beta=103^\circ, 14'$ ($\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$) до $a=14,16$, $b=7,34$, $c=13,57$; $\beta=102,84$ ($\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2$).

Двойные хроматы $\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2$ и $\text{CsSm}(\text{CrO}_4)_2$ выпадают из указанных закономерностей.

Значения плотностей приведены в табл. 2.

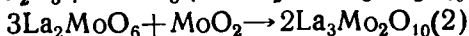
Таблица 2

Значения плотностей соединений $\text{MLn}(\text{CrO}_4)_2$

Соединение	d г/см ³	Соединение	d г/см ³
$\text{NaLa}(\text{CrO}_4)_2$	3,65	$\text{RbLa}(\text{CrO}_4)_2$	4,05
$\text{NaPr}(\text{CrO}_4)_2$	3,83	$\text{RbPr}(\text{CrO}_4)_2$	4,12
$\text{NaNd}(\text{CrO}_4)_2$	3,86	$\text{RbNd}(\text{CrO}_4)_2$	4,17
$\text{NaSm}(\text{CrO}_4)_2$	3,91	$\text{RbSm}(\text{CrO}_4)_2$	4,18
$\text{KLa}(\text{CrO}_4)_2$	3,79	$\text{CsLa}(\text{CrO}_4)_2$	4,20
$\text{KPr}(\text{CrO}_4)_2$	3,86	$\text{CsPr}(\text{CrO}_4)_2$	4,31
$\text{KNd}(\text{CrO}_4)_2$	3,91	$\text{CsNd}(\text{CrO}_4)_2$	4,34
$\text{KSm}(\text{CrO}_4)_2$	4,02	$\text{CsSm}(\text{CrO}_4)_2$	4,19

Литература. Савельева М. В., Шахно И. В., Плющев В. Е., Петров К. И., Захарова Н. И. — Ж. неорганической химии, 1975, т. 20, вып. 9, с. 2354; Кузина Т. И., Сидоренко Г. А., Шахно И. В., Бельская Т. И. — Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, вып. 2, с. 368.

2.32. Молибдат (5,6) лантана



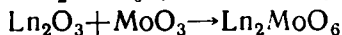
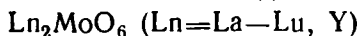
Получение. 1. Смесь оксидов (La_2O_3 , MoO_3 , MoO_2) нагревают в вакууме или в атмосфере инертного газа (аргона) до 1250°C со скоростью $375^\circ\text{C}/\text{ч}$, но не выше 1300°C в течение часа.

2. Смесь La_2MoO_6 и MoO_2 нагревают до 1250°C (но не выше 1300°C) в течение часа.

Свойства. Порошок черного цвета, гигроскопичен. Пикнометрическая плотность в вакууме в декалине при 25°C равна $5,9 \pm 0,1$. Кристаллизуется в кубической решетке по типу Bi_4MoO_9 с параметром элементарной ячейки a , равным $(5,61 \pm 0,01) \text{ \AA}$, и пространственной группой $Fm 3m$.

Литература. Hubert P. H.—Compt. rend., 1969, v. 268, № 21, p. 1287.

2.33. Оксимолибдаты



Получение. Оксид РЗЭ и молибденовый ангидрид в течение 20 минут перетирают в агатовой ступке, затем при температуре 400°C начинают изотермический отжиг в течение 15 часов.

Температуру постепенно повышают через каждые 50° , каждые 100 от 700 до 1200°C .

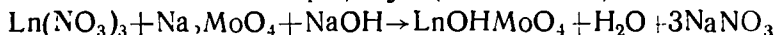
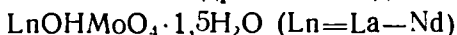
Свойства. Кристаллические вещества двух структур—тетрагональной (La) и (Nd) и моноклинной (Sm—Lu, Y). Свойства оксимолибдатов приведены в табл. 3. Не растворяются в воде и органических растворителях (четырёххлористый углерод, этанол). При нагревании растворяются в соляной и азотной кислотах с разложением.

Литература. Blasse G. J.—Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1488. Алексеев Ф. А., Гетман Е. И., Кошечев Г. Г., Мохосоев М. В. — Укр. хим журнал, 1973, т. 39, с. 655.

Характеристика оксимолибдатов

Соединение	Сингония	Параметры решеток, Å			Плотность, г см ³	Т _{пл} , °С
		a	b	c		
La ₂ MoO ₈	Тетрагональная	4,100	—	15,95	5,81	—
Nd ₂ MoO ₈		4,022	—	15,55	6,45	—
Sm ₂ MoO ₈	Моноклинная	5,261	5,449	16,88	6,93	—
Sm ₂ MoO ₈		5,253	5,449	16,948	—	—
Eu ₂ MoO ₈	.	5,242	5,439	16,90	6,80	—
Gd ₂ MoO ₈		5,226	5,404	16,78	7,02	1720
Tb ₂ MoO ₈	.	5,207	5,379	16,73	7,18	1620
Dy ₂ MoO ₈		5,191	5,371	16,60	7,36	1750
Ho ₂ MoO ₈	.	5,191	5,331	16,49	7,54	1780
Er ₂ MoO ₈		5,157	5,325	16,44	7,60	1790
Tm ₂ MoO ₈	.	5,147	5,304	16,40	7,84	1830
—Yb ₂ MoO ₈		5,133	5,291	16,36	8,02	1840
Lu ₂ MoO ₈	.	5,181	5,272	16,58	8,14	1890

2.34. Моногидроксомолибдаты

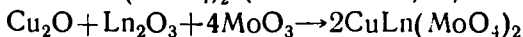
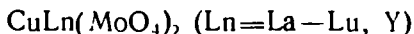


Получение. Кипящий раствор нитрата РЗЭ приливают по каплям к кипящему раствору молибдата натрия со щелочью (концентрация 0,2—0,5 моль/л). Соотношение $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1 : 1$. Осадок отфильтровывают и высушивают на воздухе.

Свойства. Полная термодиссоциация протекает в интервале температур 350—540°С с образованием $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$.

Литература. Серебренников В В Химия редкоземельных элементов — Томск Изд-во Том ун-та, 1961, т 2, с. 537, Шарло Г Методы аналит химии. — М. Химия, 1965, с 597, Голуб А. М., Аганиязов К. — Укр хим журнал, 1969, т 35, с 1239

2.35. Двойные молибдаты меди (I)



Получение. Твердофазным методом при 500—1000°С в течение 24 часов в стационарном потоке аргона или гелия с парциальным содержанием кислорода

0,9—1,3 Па. Расход инертного газа 10^{-2} м³/г, давление (102,1 ± 0,6) кПа.

Свойства. Соединения кристаллизуются в трех структурных типах: $\text{CaWO}_4 - d_1$, $\text{CaWO}_4 - d_2$, $\beta - \text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$. Фазы $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Er}$) сверхструктурны по отношению к шеелиту и обладают тетраэдрической координацией молибдена по кислороду.

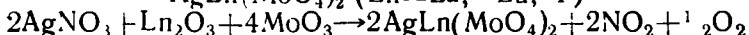
При нагревании часть фаз $\text{CuLn}((\text{MoO}_4)_2)$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$, плавятся конгруэнтно, часть ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) — инконгруэнтно, в случае $\text{Ln} = \text{Er} - \text{Lu}$ двойные молибдаты разлагаются в твердом состоянии.

Полученные методом спонтанной кристаллизации из расплава кристаллы $\text{CuLn}((\text{MoO}_4)_2)$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Tb}$) со структурой $\text{CaWO}_4 - d_1$ представляют собой прозрачные красные бипирамиды размером 3×6 мм, ромбической сингонии, пространственная группа Pmm ; параметры элементарных ячеек (Å): $a = 11,82$, $b = 11,66$, $c = 12,08$ (La); $a = 11,30$, $b = 11,20$, $c = 11,34$ (Er); $a = 14,39$, $b = 11,52$, $c = 11,07$; $\beta = 90^\circ 96'$ (Tm) — $\alpha = 14,37$, $b = 11,55$, $c = 11,02$; $\beta = 91^\circ 32'$ (Lu). ($d/\text{см}^3$) = 4,13 (La), 4,76 (Dy), 6,01 (Yb).

Литература. Арзуманян Г. А. — Коорд химия, 1982, т. 8, вып. 10, с. 1372; Провоторов М. В., Арзуманян Г. А., Грошенко Н. А., Майер А. А. — Коорд химия, 1977, т. 3, вып. 3, с. 382.

2.36. Двойные молибдаты РЗЭ и серебра (I)

$\text{AgLn}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, -\text{Lu}, \text{Y}$)



Получение. 1. Синтез ведут спеканием нитрата серебра оксида РЗЭ и триоксида молибдена, взятых в стехиометрическом соотношении первоначально при 450—500°С в течение 8 часов, последующей гомогенизацией и спеканием при 800—850°С в течение 6 часов.

2. Из водных растворов синтез ведут добавлением к горячей смеси (90—95°С) 0,2 М раствора нитрата серебра (рН 1,8) и нитрата РЗЭ (рН 4,5—5,5) 0,2 М раствора молибдена натрия (рН 7,6) с таким расчетом, чтобы достигалось соотношение

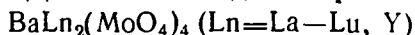


Выпавшие осадки отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе.

Свойства. Соединения кристаллизуются в структурном типе шеелита тетрагональной сингонии с параметрами (Å): $a=5,352$, $c=11,754$ (La), которые уменьшаются до $a=5,171$, $c=11,333$ (Lu). Соединения плавятся incongruently 1100° (La)— 970° C(Lu).

Литература. Перепелица А. П., Артеменко М. В., Ищенко В. Н. — Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 8, с. 1981, Голуб А. М., Перепелица А. П., Слободяник Н. С., Попель П. П. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 4, с. 1142.

2.37. Двойные молибдаты бария и РЗЭ

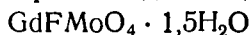


Получение. Синтез ведут из карбоната бария, оксидов молибдена и лантанидов. Отжиг шихты проводят с промежуточным перетиранием в течение 250 часов. Синтезированную шихту сплавляют в платиновом тигле объемом 90 см³. Выращивание монокристаллов проводят на воздухе в установке „Донец-1“ способом нагрева на затравочный кристалл.

Свойства. Соединения кристаллизуются в просторанственной группе $B2/b=C_{2h}^6$; $z=4$.

Литература. Вакулюк В. В., Фомичев В. В., Евдокимов А. А. — Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 3, с. 650.

2.38. Фторомолибдаты гадолиния



Получение. 1. Кипячением суспензии GdOHMoO_4 с эквивалентным количеством 2 н. HF получают GdFMoO_4 .

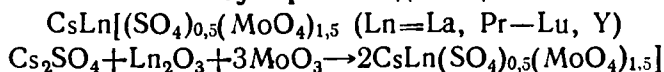
2. Гидротермальный синтез ведут в расчете получения 1 г продукта в стальных автоклавах с фторопластовыми вкладышами (объем ~ 40 мл), заполняя 75% объема, при 250°C (~40 атм) в течение 7 суток, применяя в качестве минерализатора хлоритый литий (1 моль/л) из стехиометрических количеств $\text{Gd}(\text{OH})\text{MoO}_4$ и HF , которые дают более чистый продукт (pH 32).

Свойства. Продукт по методике 1 плохо закристаллизован, по методике 2 закристаллизован лучше. Соединение термически устойчиво до 90°C , при $>90^{\circ}\text{C}$ начинается дегидратация, которая идет в две стадии и

заканчивается при $\sim 350^\circ\text{C}$. При $460\text{--}580^\circ\text{C}$ происходит кристаллизация безводного GdFMoO_4 , которое не плавится до 950°C . При $850\text{--}880^\circ\text{C}$ наблюдается обратимый эндотермический эффект, обусловленный полиморфным превращением.

Литература. Шацкий В. М., Пушкина Г. Я., Харитонova Г. В. и др. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 12, с. 1633.

2.39. Сульфомолибдаты цезия



Получение. Сульфат цезия, оксид молибдена (VI), оксиды РЗЭ, взятые в стехиометрических количествах, нагревают в течение 100 часов в интервале температур $450\text{--}750^\circ\text{C}$ с многократной промежуточной гомогенизацией.

Свойства. Соединения кристаллизуются в различных структурных типах в зависимости от условий заделки.

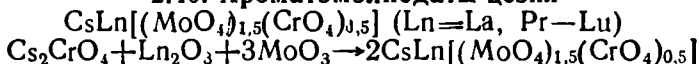
$\alpha\text{-CsLa}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$ — отдельный тип, $a=7,155\text{\AA}$, закален в N_2 с 900°C . Тип $\alpha\text{-RbLa}(\text{MoO}_4)_2$ — $\beta\text{-CsLa}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$ и $\alpha\text{-CsPr}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$ закалены в азоте с 800° и 995°C соответственно.

Соединения $\text{CsLn}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$, где $\text{Ln}=\text{Nd}—\text{Tb}$, и $\beta\text{-CsLn}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$ для $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Dy}, \text{Tm}$ и γ -фазы для Ho и Er изоструктурны $\text{CsPr}[(\text{MoO}_4)_2]$. Структурный тип $\alpha\text{-RbIn}(\text{MoO}_4)_2$ образуют α -модификации Ho , Er , Tm , Yb , Lu .

Структурный тип $\beta\text{-CsEr}[(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{MoO}_4)_{1,5}]$ образуют α -модификация Dy , β -модификации Ho , Er и Y .

Литература. Евдокимов А. А., Балданова Д. Д., Фомичев В. В. — Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 6, с. 1457.

2.40. Хроматолибдаты цезия



Получение. Синтез ведут методом твердофазных реакций, отжигом хромата цезия, оксида молибдена (VI) и оксида РЗЭ, взятых в стехиометрических количествах, при 400°C в течение 200 часов.

Свойства. Соединения кристаллизуются в трех структурных типах:

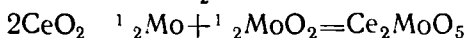
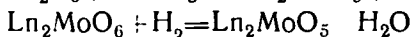
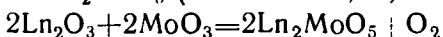
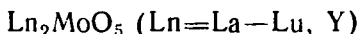
1) α -RbLa(MoO₄)₂ для La с параметрами (Å): $a=6,590$; $c=9,600$;

2) γ -CsLa[(MoO₄)₁₅(SO₄)_{1,5}] для Pr с параметрами (Å). $a=9,552$, $b=5,113$, $c=8,248$; $\beta=90^\circ 56'$;

3) CsPr(MoO₄)₂ для Ln=Nd—Lu с параметрами (Å): $a=9,548$, $b=5,098$, $c=8,221$; $\beta=90^\circ 70'$ (Nd)— $a=9,503$, $b=4,991$, $c=7,868$; $\beta=92^\circ 26'$ (Lu).

Литература. Евдокимов А. А., Проскурякова Е. В., Фомичев В. В. — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 9, с. 2424.

2.41. Мономолибдаты



Получение 1. Эквимольные количества оксидов РЗЭ и молибдена помещают в платиновую лодочку, которую нагревают в вакууме до $1000—1400^\circ\text{C}$. Для полноты протекания реакции достаточно нагревать при 1200°C в течение 5 часов, при 1300°C — 30 минут, 1400°C — 5 минут. При более низких температурах скорость реакции очень мала.

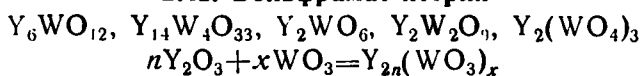
2. Восстанавливают нагреванием в потоке водорода до 800°C в течение 15 минут молибдаты, предварительно полученные взаимодействием эквимольных количеств Ln_2O_3 и MoO_3 при нагревании до 1200°C на воздухе.

3. Смешивают порошки CeO_2 , Mo и MoO_2 в эквивалентном соотношении 4:1:1, помещают в платиновую лодочку и нагревают в вакууме до 145°C .

Свойства. Серого или черного цвета вещества, кристаллизующиеся в псевдоорторомбической или моноклинной решетке. При 20°C в ксилоле $d(“/\text{см}”) = 7,10(\text{Sm})$, $5,55(\text{Y})$, $8,15(\text{Yb})$.

Литература. Hubert P. H. — Compt. rend., 1977, v. 285, № 16, p. 537, Compt. rend., 1968, v. 267, № 25, p. 1611

2.42. Вольфрамат иттрия

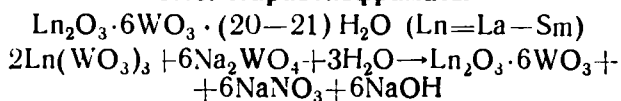


Получение. Для получения соответствующего вольфрамата исходные навески оксидов, взятые в стехиометрических количествах, растворяют: оксид вольфрама—в водном растворе винной кислоты с добавлением небольшого количества аммиака при кипячении; оксид иттрия—в разбавленной азотной кислоте, доводя pH раствора соли до 4—5. Полученные растворы сливают при перемешивании; в случае выпадения небольшого осадка добавляют несколько капель азотной кислоты до полного исчезновения муты. Раствор упаривают досуха и проводят осторожное выжигание органической части в кварцевой чашке.

Свойства. Полученные порошки рентгеноаморфны. Отожженные становятся кристаллическими. Температура отжига 900—1000°C, 24 часа для Y_6WO_{12} , $\text{Y}_{14}\text{W}_4\text{O}_{33}$ и Y_2WO_6 и 600—800°C, 24 часа—для $\text{Y}_2\text{W}_2\text{O}_9$ и $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$.

Литература. Варфоломеев М. Б., Аликеев Б. Д. — Ж неорган. химии, 1975, т 20, вып. 7, с 1989.

2.43. Паравольфраматы



Получение. При приливании равновесного раствора вольфрамата натрия (кислотность 1,17) к раствору нитрата РЗЭ, взятых в стехиометрических соотношениях, получают однофазные осадки $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{WO}_3 \cdot (20-21)\text{H}_2\text{O}$. Изменение порядка сливания компонентов или изменения кислотности ведут к нарушению однофазности продукта.

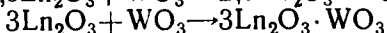
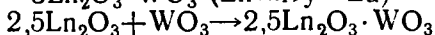
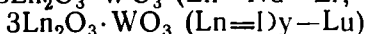
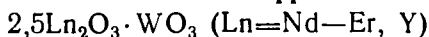
Свойства. Соли кристаллизуются в виде ромбоэдрических пластинок триклинной сингонии, изоструктурны. $N_g=1,734$, $N_p=1,772$ (La); $N_g=1,751$, $N_p=1,734$ (Nd).

Термически устойчивы до 220—240°C, дегидратация приводит к переходу соединений в аморфное состояние,

при 460—520°С образуют оксид вольфрама (VI) и ортовольфрамат РЗЭ.

Литература. Розанцев Г. М., Кривобок В. М., Пицунга В. Г. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 4, с. 923.

2.44. Оксовольфраматы



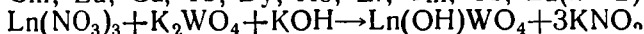
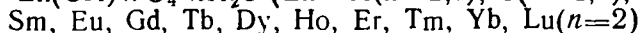
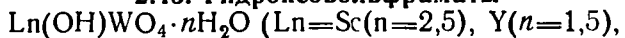
Получение. Оксиды РЗЭ и вольфрама готовят по обычной керамической методике и отжигают на воздухе при 1200—1700°С в течение 20—25 часов, закаливают в воду или четыреххлористый углерод (предварительный отжиг при 800—1000°С 50 часов).

Свойства. Соединения $2,5\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ кристаллизуются в тетрагональной сингонии (тетрагонально искаженная ячейка флюорита) ($\bar{4}$): $a = 10,931$, $c = 16,335$ (Nd); $a = 10,576$, $c = 15,803$ (Ho).

Соединения $3\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ имеют параметры (\bar{A}): $a = 9,791$, $c = 9,374$ (Dy); $a = 9,617$, $c = 9,151$ (Lu).

Литература. Трунов В. К., Кудин О. В. — Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, вып. 5, с. 1184.

2.45. Гидроксовольфраматы



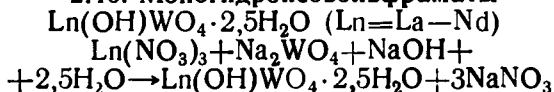
Получение. К щелочному раствору предварительно перекристаллизованного K_2WO_4 с исходной концентрацией 0,1—0,3 мол/л приливают по каплям раствор нитрата РЗЭ так, чтобы $\text{Ln} : \text{W} : \text{KOH} = 1 : 1 : 1$. Перемешивают горячие (80—90°С) растворы, что способствует выделению плотного осадка. После отделения осадка от маточника его промывают 4—5 раз водой, затем спиртом и эфиром.

Свойства. При нагревании до 300°С полностью улетучивается кристаллизационная и окклюдируемая вода; вода, входящая в состав гидроксильной группы

отщепляется при нагревании до 650°С. При 660—760°С идет кристаллизация образовавшихся оксосолей.

Литература. Голуб А. М., Максим В. И., Соломаха В. Н., Аганиязов К. — Ж. неорганической химии, 1973, т. 21, вып. 12, с. 3203.

2.46. Моногидроксвольфраматы

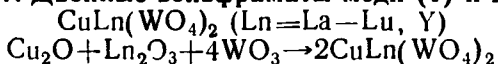


Получение. К кипящему раствору вольфрамата натрия со щелочью добавляют кипящий раствор нитрата РЗЭ (концентрация раствора 0,2—0,5 моль/л). Соотношения $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 : \text{NaOH} = 1 : 1 : 1$. Полученный осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе.

Свойства. При нагревании выше 560°С образуется соль типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{WO}_3$.

Литература. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов — Томск: Изд-во Том. ун-та, 1961, т. 2, с. 537; Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.: Химия, 1965, с. 597; Голуб А. М., Аганиязов К. — Укр. хим. журнал, 1969, т. 36, с. 1239.

2.47. Двойные вольфраматы меди (I) и РЗЭ

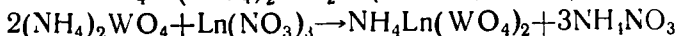
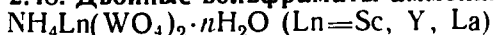


Получение. Твердофазным методом, сплавлением оксидов при 550—1000°С в течение 32 часов в стационарном потоке аргона и гелия с парциальным содержанием кислорода 0,9—1,3 Па. Расход аргона (гелия) 10^{-2} м³/г, давление $(102,1 \pm 0,6)$ кПа.

Свойства. Соединения кристаллизуются в четырех структурных типах: Tb—Er—типа $\alpha\text{-LiPr}(\text{WO}_4)_2$; Ho—Lu, Y—типа $\text{NaIn}(\text{WO}_4)_2$ с параметрами (Å): $a = 9,96$, $b = 5,890$, $c = 5,148$; $\beta = 94^\circ 32'$ (Ho) и $a = 9,98$, $b = 5,838$, $c = 5,048$; $\beta = 93^\circ 28'$ (Lu). d (г/см³) = 7,85 (Ho) и 8,01 (Tm). Третий тип $\beta\text{-CuPr}(\text{WO}_4)_2$ образуют Ln от Ce до Nd и четвертый тип $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3 - d_2$ образуют Ln от La до Gd с параметрами (Å): $a = 11,68$, $b = 11,78$, $c = 21,75$ (La); $a = 11,48$, $b = 11,46$, $c = 21,55$ (Gd).

Литература. Арзуманян Г. А.— Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 11, с. 1464, Провоторов М. В., Арзуманян Г. А., Грошенко Н. А., Майер А. А. — Коорд. химия, 1977, т. 3, вып. 3, с. 382

2.48. Двойные вольфраматы аммония



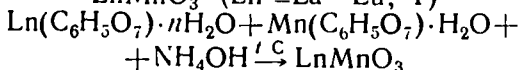
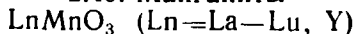
Получение. Раствор вольфрамата аммония (рН 7,8—8,2) смешивают с раствором нитрата Sc(рН3), Y(рН 4,0—4,5), La(рН 4—5). При $n=1,5$ ($n=\frac{\text{WO}_4}{\text{Ln}}$) образуются вольфраматы состава Ln_2WO_4 . Избыточное количество вольфрама аммония (50%) приводит к образованию двойных вольфраматов в виде осадков, которые отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе и над CaCl_2 в эксикаторе.

Свойства. $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{WO}_4)_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ рентгеноаморфное вещество, $\text{NH}_4\text{Y}(\text{WO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ изоструктурен с двойными вольфраматами калия и рубидия с РЗЭ иттриевой группы, $\text{NH}_4\text{La}(\text{WO}_4)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ — соответствующими солями калия и рубидия с La, Ce, Pr. Мало растворимы в воде, разлагаются растворами соляной, серной и азотной кислот и щелочей.

При нагревании двойные вольфраматы превращаются в тетравольфраматы (La), триоксид вольфрама (Sc) и частично восстановленный триоксид вольфрама (Y).

Литература. Разгон Е. С., Плюшев В. Е. — Ж. неорганической химии, 1969, т. 14, вып. 11, с. 3114, Разгон Е. С., Плюшев В. Е. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1962, т. 15, с. 1136, Максим В. Н. — Укр. хим. журнал, 1980, т. 46, с. 631

2.49. Манганиты



Получение. Аммиачный раствор эквимольных количеств цитратов лантаноида и марганца нагревают. При испарении выпадает осадок, который подвергают пролизу до 800°C со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{ч}$.

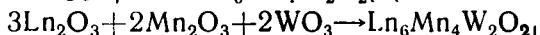
Свойства. Кристаллические вещества, ярко-красного или бурого цвета. Кристаллизуются в систем

перовскита. При нагревании соединений гольмия, диспрозия и иттербия при $T > 800^\circ\text{C}$ происходит переход в гексагональную форму: $\text{Y MnO}_3 (850-950^\circ\text{C})$, $\text{Ho MnO}_3 (1000-1100^\circ\text{C})$, $\text{Dy MnO}_3 (1650^\circ\text{C})$.

Литература. Sallavard G.—Compt. rend., 1969, v. 268, № 6, p 513

2.50. Сложные оксиды марганца, вольфрама

$\text{Ln}_2\text{Mn}_1\text{W}_2\text{O}_7$ или $\text{Ln}_6\text{Mn}_4\text{W}_2\text{O}_{21}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Yb}$, Y)



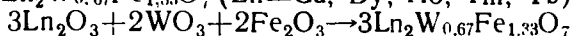
Получение. Тщательно перетертые и спрессованные в диски смеси оксидов Ln_2O_3 , Mn_2O_3 и WO_3 , взятые в мольном соотношении 3:2:2 соответственно, помещают в алуновы тигли и спекают при $1200-1300^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. После прокаливания смеси перетирают.

Свойства. Соединения черного цвета, не проводят электрический ток, обладают пироксидоподобной структурой, параметры решеток в гексагональной упаковке (\AA). $a=15,07$, $c=17,05(\text{Sm})$ — $a=14,57$; $c=16,85(\text{Yb})$. Плотность соли Er составляет $8,08 \text{ г/см}^3$.

Литература. Базуев Г. В., Макарова О. В., Швейкин Г. П. — Ж неорган химии, 1983, т 28, вып 8, с 1919

2.51. Ферровольфраматы

$\text{Ln}_2\text{W}_{0,67}\text{Fe}_{1,33}\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Gd}$, Dy, Ho, Tm, Yb)



Получение. Смесь оксидов вольфрама, железа и РЗЭ в стехиометрическом соотношении 2:2:3 помещают в платиновую лодочку и проводят отжиг при температурах $1350(\text{Gd})-1200^\circ\text{C}(\text{Yb})$ в течение нескольких часов. Необходимо проводить многократную гомогенизацию реакционной смеси между несколькими процессами отжига до получения чистой фазы.

Свойства. Серого цвета кристаллические вещества. Устойчивы на воздухе. Кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами (\AA): $a=14,98(\text{Gd})$, $14,85(\text{Dy})$, $14,82(\text{Ho})$, $14,78(\text{Er})$, $14,72(\text{Tm})$, $14,67(\text{Yb})$; $c=16,97(\text{Gd})$, $16,89(\text{Dy})$, $16,89(\text{Ho})$, $16,88(\text{Er})$, $16,85(\text{Tm})$, $16,81(\text{Yb})$; $c/a=1,060(\text{Gd})$, $1,028(\text{Dy})$, $1,015(\text{Ho})$;

1,004(Er), 0,990(Tm), 0,980(Yb); $d_{\text{рент}}(\text{Er})=8,04 \text{ г/см}^3$,
 $d_{\text{экср}}(\text{Er})=8,09 \text{ г/см}^3$.

Литература. Basile F.—Annales de Chimie, 1977, № 6, p. 283.

2.52. Двойные оксиды рения (IV)

$\text{Ln}_4\text{Re}_6\text{O}_{18}$, $\text{Ln}_6\text{Re}_4\text{O}_{17}$, $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ (Ln=Nd)

Ln_2ReO_5 (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy—Lu)

$\text{Ln}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$ (Ln=Nd, Sm, Gd)

La_4ReO_8 (Ln=Dy, Er, Y)

$2\text{Ln}_2\text{O}_3 + 6\text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_4\text{Re}_6\text{O}_{18}$

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 + 4\text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_6\text{Re}_4\text{O}_{17}$

$2\text{Ln}_2\text{O}_3 + 3\text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$

$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{ReO}_5$

$3\text{Ln}_2\text{O}_3 + 2\text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_6\text{Re}_2\text{O}_{13}$

$2\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{ReO}_2 \rightarrow \text{Ln}_4\text{ReO}_8$

Получение. Длительным спеканием оксидов в вакууме при 900—1200°С, а также в атмосфере аргона при 1100—1400°С,

Свойства. Кристаллические вещества с окраской от светло-коричневой до черной, нерастворимы в воде, неустойчивы на воздухе при нагревании.

Соединения LnReO_5 в ряду Gd—Lu, Y характеризуются моноклинной симметрией с параметрами элементарной ячейки (A): $a=7,603$, $b=5,697$, $c=12,550$; $\gamma=107^\circ 63'$ (Gd)— $a=7,364$, $b=5,606$, $c=12,18$; $\gamma=107^\circ 36'$ (Lu).

Литература. Варфоломеев М. Б., Илюхин В. В.—Кoord. химия, 1982, т. 8, вып. 5, с 579; Савельева А. Д., Варфоломеев М. Б., Фомищев В. В., Петров К. И.—Ж. неорган химии, 1977, т. 22, вып. 11, с 2994.

2.53. Ортоферриты

LnFeO_3 (Ln=Er, Tm)

$\text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{LnFeO}_3$

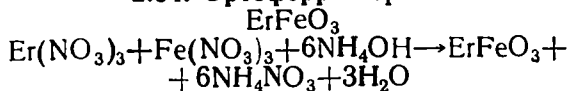
Получение. Ln_2O_3 и Fe_2O_3 смешивают в стехиометрическом соотношении, спрессовывают в таблетки под давлением $\sim 2000 \text{ кР}\cdot\text{см}^2$ и прокаливают в токе кислорода при $\sim 1200^\circ\text{C}$ в течение 1,5—2,0 часов. Затем спек измельчают, вновь прессуют в таблетки и выдерживают в течение часа при $\sim 1300^\circ\text{C}$.

Свойства. Соединения представляют собой тем-

ного цвета кристаллические порошки. Кристаллизуются в орторомбической сингонии с пространственной группой D_{2h}^{16} и $N=4$ и в моноклинной сингонии с $N=1$. Параметры элементарной орторомбической ячейки TmFeO_3 равны (Å): $a=5,249$, $b=5,572$, $c=7,582$; $b/a=1,061$; $V=221,75\text{Å}^3$. Параметры элементарной моноклинной ячейки TmFeO_3 равны: $a=3,827$, $b=c/a=3,791$; $\beta=93,4^\circ$. $d_{\text{рент}}=8,235\text{ г/см}^3$ (TmFeO_3).

Литература. Will G., Eberspächer O.—Z. anorg. allgem. Chem., 1968, В. 356, № 1–3, S. 163; Naturwiss., 1966, В. 53, S. 609.

2.54. Ортоферрит эрбия

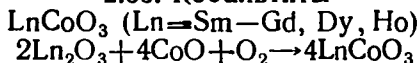


Получение. Берут растворы нитрата эрбия и нитрата железа (III) (1:1) и проводят совместное осаждение 10%-ным раствором аммиака. Объем осадителя для полного осаждения устанавливается потенциометрически. pH маточного раствора равно 9. Осадки высушивают при комнатной температуре над CaCl_2 в эксикаторе и обжигают в интервале температур 200—1400°C в течение 2 часов.

Свойства. Кристаллические вещества с параметрами (Å): $a=5,266$, $b=5,574$, $c=7,586$.

Литература. Макарова З. Я., Гаврилова Л. Г., Данильченко К. Г., Пищай Н. Я. — Укр. хим. журнал, 1982, т. 48, с. 798.

2.55. Кобальтиты

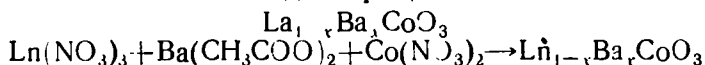


Получение. Синтез ведут из оксида кобальта CoO , измельченного в шаровой мельнице и прокаленного при 1000—1100°C на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру, и из оксидов РЗЭ, предварительно прокаленных при 1400°C в течение одного часа. Синтез проводят твердофазным методом—взаимодействием порошкообразных Ln_2O_3 и CoO в интервале температур 920—1030°C.

Свойства. Свойства приведены в кн.: Синтезы соединений редкоземельных элементов. Томск:—Изд-во Том. ун-та, 1983, с. 28.

Литература. Кропанев А Ю, Петров А Н, Рабинович Л Я. — Ж неорганической химии, 1983, т 28, вып 10, с 2609.

2.56. Сложные оксиды бария, кобальта и лантана



Получение. 1. По методу керамической технологии синтез ведут, нагревая до плавления соли $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятые в отредленном мольном соотношении, выпаривают и разлагают при 900°C . Синтез соединений ведут при $900\text{—}1200^\circ\text{C}$ в течение 2—6 часов. Из синтезированных порошков прессуют образцы размерами $3 \times 0,5 \times 0,5$ см при давлении $400\text{—}620$ МН/м², которые затем спекают при $1100\text{—}1200^\circ\text{C}$ на воздухе.

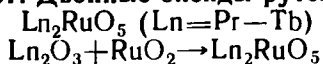
2. Смесь солей $\text{LaBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и BaCl_2 в заданном мольном соотношении растворяют в воде. Раствор приливают в раствор содержащий рассчитанное количество карбоната натрия по уравнениям реакций взаимодействия с каждой солью. Добавлением избытка карбоната натрия рН доводят до 9—10. Получаемый осадок отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы Br^- , Cl^- , Na^+ , сушат и нагревают в интервале температур $700\text{—}1200^\circ\text{C}$ на воздухе. Затем из них прессуют параллелепипеды, которые спекают далее при $1000\text{—}1700^\circ\text{C}$.

Свойства. Соединения, полученные по методу 1, однофазны и обладают структурой перовскита до $x=0,6$; по методу 2— $x=0,7$.

С увеличением содержания бария параметр элементарной ячейки увеличиваетя от $3,82$ ($x=0$) до $3,94$ Å ($x=0,7\text{—}0,8$). С ростом x уменьшается ромбоэдрическое искажение структуры, и при $x>0,2$ соединения можно рассматривать практически как кубические.

Литература. Толочко С П, Кононюк И Ф, Ламскина Л М — Ж неорганической химии, 1983, т 28, вып. 6, с 1396

2.57. Двойные оксиды рутения

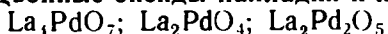


Получение. Оксиды RuO_2 в Ln_2O_3 , взятые в соотношении 1:1, нагревают на воздухе при 1150—1200°С в течение 120 часов.

Свойства. Соединения изоструктурны с титанатами такого же состава, ромбическая ячейка (\AA): $a = 10,702$, $b = 3,804$, $c = 11,310$ (Pr) — $a = 10,489$, $b = 3,708$, $c = 10,906$ (Tb). Пространственная группа $R_{\text{птв}}$, $z = 4$. $d(\text{г/см}^3)$ $a = 6,70$ (Pr) — $7,80$ (Tb).

Литература. Кочергина Л. Л., Кондратов О. И., Шориков Ю. С. и др. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 5, с. 1137.

2.58. Двойные оксиды палладия и лантана



Получение. Смесь оксалата лантана и диметилглиоксимата палладия прессуют и обжигают на воздухе в течение 2—3 часов при 500—600°С. Затем их отжигают при 750—950°С последовательно через 50° в течение 50—250 часов.

Свойства. La_4PdO_7 светло-коричневого, La_2PdO_4 — коричневого цвета; пространственная группа I'_{mm} ; $z = 2$, относится к тетрагональной сингонии с параметрами (\AA): $a = 4,055$, $b = 12,62$, $d_{\text{рент}} = 7,177$ г/см³.

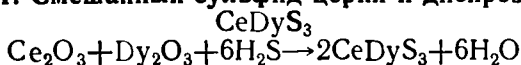
Соединение $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ ярко-желтого цвета, относится к тетрагональной сингонии с параметрами (\AA): $a = 6,686$, $c = 5,616$. Пространственная группа P'_{2m} ; $z = 2$, $d_{\text{рент}} = 7,555$ г/см³.

Литература. Кахан Б. Г., Лазарев В. Б., Шаплыгин П. С. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 8, с. 2090.

ГЛАВА 3

СОЕДИНЕНИЯ С СЕРОЙ, СЕЛЕНОМ И ТЕЛЛУРОМ

3.1. Смешанный сульфид церия и диспрозия

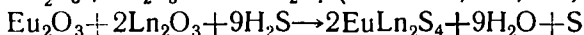
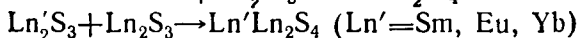
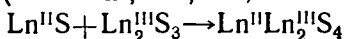
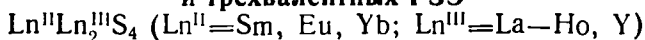


Получение. Тщательно растертую смесь оксидов церия и диспрозия, взятых в стехиометрическом соотношении 1:1, нагревают в потоке сероводорода до 1300°C в течение 4 часов. Получаемый смешанный сульфид церия и диспрозия представляет собой монокристаллы, достигающие размеров 75×110×100 мм.

Свойства. Мелкокристаллическое вещество, черного цвета. Кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой *Pnma*, $N=4$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=7,34$, $b=3,95$, $c=15,28$. Изотипно Ln_2S_3 . Монокристаллы имеют форму усеченной пирамиды.

Литература. Rodier N.— *Compt. rend.*, 1977, т. 265, p. 133

3.2. Двойные сульфиды двухвалентных и трехвалентных РЗЭ



Получение. 1. Смешивают моносulfиды двухвалентных РЗЭ в стехиометрическом соотношении 1:1 с сульфидом трехвалентных РЗЭ. Смесь нагревают до 1200°C в вакууме в течение 2 часов.

2. Смесь сульфидов РЗЭ помещают в вакуумированную кварцевую ампулу и нагревают при 1200°C.

3. В случае с европием проводят сульфидирование смеси оксидов европия и других РЗЭ сероводородом при 1300°C.

Свойства. Кристаллические вещества, темно-серого или черного цвета, сравнительно устойчивы на воздухе. Кристаллизуются в кубической сингонии по типу Th_3P_4 . Кристаллографические параметры элементарной ячейки соединений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Кристаллографические параметры соединений
 $\text{Ln}^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{S}_4$, кристаллизующихся по типу Th_3P_4

$\text{Ln}^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{S}_4$	$a, \text{\AA}$	$\text{Ln}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{S}_4$	$a, \text{\AA}$	$\text{Ln}^{\text{II}}\text{Ln}_2^{\text{III}}\text{S}_4$	$a, \text{\AA}$
SmLa_2S_4	8,747	EuLa_2S_4	8,745	YbLa_2S_4	8,651
SmCe_2S_4	8,686	EuCe_2S_4	0,685	YbCe_2S_4	8,589
SmPr_2S_4	8,644	EuPr_2S_4	8,642	YbPr_2S_4	8,549
SmNd_2S_4	8,596	EuNd_2S_4	8,603	YbNd_2S_4	8,512
Sm_2S_4	8,553	EuSm_2S_4	8,558	YbSm_2S_4	8,465
SmGd_2S_4	8,500	EuGd_2S_4	8,507	YbGd_2S_4	8,409
SmTb_2S_4	8,454	EuTb_2S_4	8,462	YbTb_2S_4	8,369
SmDy_2S_4	8,438	EuDy_2S_4	8,440	YbDy_2S_4	8,349
				YbY_2S_4	8,322

Литература. Tien V.—Compt. rend., 1966, v. 262, № 3, p. 278;
Ring, Tecotzky.—Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1954,

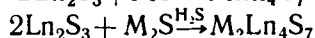
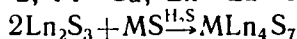
3.3. Двойные сульфиды



$n=1$; $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $\text{Ln}=\text{La}$;

$n=1$; $\text{M}=\text{Fe}$; $\text{Ln}=\text{La}-\text{Nd}$;

$n=2$; $\text{M}=\text{Cu}$; $\text{Ln}=\text{La}-\text{Pr}$;



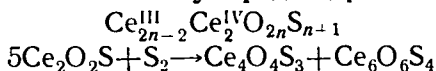
Получение. Смесь соответствующих сульфидов РЗЭ и Fe, Mn, Co, Ni или Cu нагревают в атмосфере сероводорода при 1320—1400°С.

Свойства. Темного цвета кристаллические вещества, кристаллизуются в гексагональной сингонии с пространственной группой $P6_3$ и $z=2$. Параметры решетки (А): $a=10,330$ (Mn, La), 10,311 (Fe, La) 10,285 (Co, La), 10,264 (Ni, La), 10,217 (Mn, Ce), 10,202 (Fe, Ce), 10,193 (Co, Ce), 10,152 (Fe, Pr), 10,098 (Fe, Nd), 10,331 (Cu, La), 10,232 (Cu, Ce), 10,184 (Cu, Pr); $c=$

=5,751 (Mn, La), 5, 749 (Fe, La), 5,747 (Co, La), 5,744 (Ni, La), 5,660 (Mn, Ce), 5,657 (Fe, Ce), 5,645 (Co, Ce), 5,553 (Fe, Pr), 5,524 (Fe, Nd), 5,833 (Cu, La), 5,677 (Cu, Ce), 5,624 (Cu, Pr).

Литература. Collin M G — Compt rend, 1968, v 266, № 10, p. 689.

3.4. Оксисульфиды церия



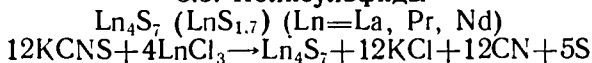
Получение. Смесь оксисульфида $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ и серы в стехиометрическом соотношении 5:1 нагревают в ампуле до 600°C . Кристаллы обоих соединений отделяют механически.

Свойства. $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$ кристаллизуются в орторомбической решетке с пространственной группой $Pbam$ и $N=2$. Кристаллографические параметры (Å): $a=6,851$, $b=14,528$, $c=3,958$. $d=6,05$ (г/см³).

$\text{Ce}_6\text{O}_6\text{S}_4$ кристаллизуется также в орторомбической решетке с пространственной группой $Pnam$ и $N=2$. Параметры элементарной ячейки (Å): $a=6,856$, $b=21,491$, $c=3,971$.

Литература. Guittard M.—Compt rend, 1978, v. 287, № 5, p 173

3.5. Полисульфиды

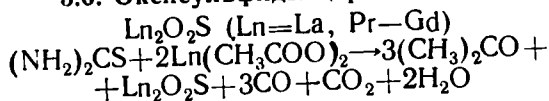


Получение. В расплав роданида натрия или калия, нагретый выше температуры плавления на $50—70^\circ\text{C}$, небольшими порциями вносят кристаллогидрат хлорида РЗЭ. Расплавленную смесь интенсивно перемешивают. Через 0,5—1 час на дне пробирки отмечается интенсивно-коричневый осадок сульфата РЗЭ, который отделяют сначала простым сливанием расплава, а после остывания осадка примесь застывшего роданида вымывают водой до отрицательной реакции на следы роданид- и цианид-ионов. Омытые осадки осушают ацетоном или спиртом, выдерживают при необходимости в термощкафу при температуре не выше 80°C .

Свойства. Не отличаются от свойств полисульфидов, синтезированных (например, см.: Вальцев В. К., Карамзин А. А. Авт. св. СССР № 167498, кл. С 01 17/00.—Бюл.обр. и изобр., № 2 1965).

Литература. Балашевский Г. Ф., Вальцев В. К. — Ж. неорган химии, 1983, т 28, вып 7, с 1677

3.6. Оксисульфиды цериевых РЗЭ



Получение. Кристаллогидраты ацетатов и пропионатов РЗЭ и тиокарбамид, взятые в мольном соотношении 1:3, тщательно растирают в течение двух часов до однородной массы. Далее используют установку, представленную на рис. 2. Аргон 1 пропускают через

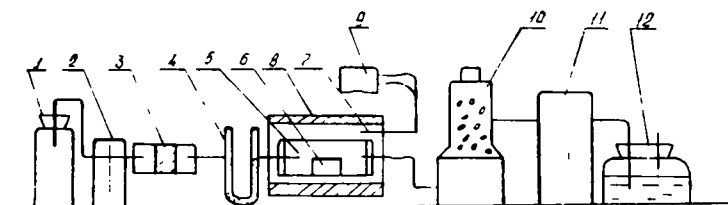


Рис 2 Установка для синтеза оксисульфидов

склянку Тищенко с хлористым кальцием 2 и трубку с фосфорным ангидридом 3, затем аргон поступает в стеклянный реактор синтеза 4 через отвод 5, опущенный в отверстие вертикальной печи 8. На дно стеклянного реактора помещают кварцевый тигель 6, в котором находится вещество. Газ пропускают через реакционный сосуд 30—40 минут, затем ток аргона отключают и включают электропечь, температуру которой поднимают в течение 3—3,5 часа до 310—320°С и выдерживают при этой температуре в течение часа. Затем продукт охлаждают до комнатной температуры. Полученный оксисульфид имеет черный цвет из-за загрязнения свободным углеродом.

Очистку проводят на установке, схема которой приведена на рис. 3. Углекислый газ, полученный из твер-

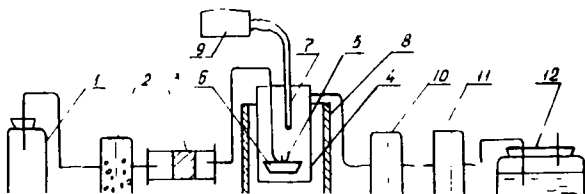


Рис. 3. Установка для очистки оксисульфидов

дой углекислоты, из баллона 1 пропускают через серию осушающих средств 2—4. Сухой углекислый газ поступает в кварцевую трубку 5, в которой находится лодочка 6 с тщательно растертым загрязненным оксисульфидом. Затем, проходя через реакционный сосуд, газ поступает в колонку с хлористым кальцием 10, пустую склянку Тищенко 11 и барботер с разбавленным раствором щелочи 12.

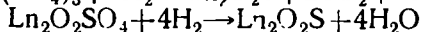
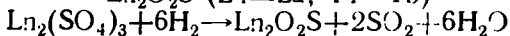
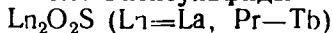
Прибор перед работой проверяют на герметичность, потом через него пропускают осушенный углекислый газ со скоростью 3—4 пузырька в минуту в течение часа для полного вытеснения воздуха. Не прекращая подачу углекислого газа, поднимают температуру в печи до 600—700°C со скоростью 5—7 град/мин. При этих условиях вещество выдерживают до полного выгорания углерода. Полученный продукт в токе углекислого газа охлаждают до комнатной температуры.

При указанных условиях оксисульфид церия окисляется до двуокиси церия, получить оксисульфид церия в чистом виде не удается.

Свойства. Эти соединения не отличаются по свойствам от оксисульфидов, полученных другими методами (см., например: Синтезы соединений редкоземельных элементов Ч. 1.—Томск: Изд-во Том. ун-та, 1983, с. 44—46).

Литература. Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М. — Ж. неорган. химии, 1979, т 24, вып 3, с 625

3.7. Оксисульфиды



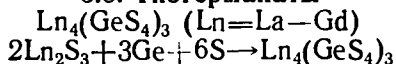
Получение. Синтез ведут в печи, представляющей собой запаянную с одного конца кварцевую трубку

длиной 800 мм и диаметром 40 мм, на которую намотана спираль нагревателя. Открытый конец трубки выступает из печи на 200 мм и охлаждается окружающим воздухом. Оптимальная температура синтеза 800°C, газообразные продукты реакции удаляют потоком азотоводородной смеси (4:1) 1 л/мин, время восстановления 10 г сульфата за 30 мин.

Свойства. Однородные продукты.

Литература. Лаптев В. И., Супоничкий Ю. Л., Воробьев А. Ф.—Ж. неорганич. химии, 1982, т. 27, вып. 8, с. 1935.

3.8. Тиогерманаты

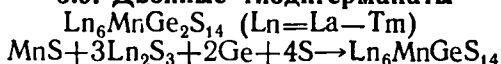


Получение. Произвольные количества германия и серы смешивают, помещают в запаянную кварцевую ампулу и интенсивно нагревают до 500°C, а затем ступеньками до 1050°C в течение недели.

Свойства. Темные кристаллические вещества со сверкающими гранями, устойчивы при обычных условиях. Кристаллическая система ромбоэдрическая. Пространственная группа $R\bar{3}$ или $R3c$, $N=2$. Параметры элементарной гексагональной ячейки (Å): $a=19,40(\text{La})$, $19,36(\text{Ce})$, $19,30(\text{Pr})$, $19,24(\text{Nd})$, $19,19(\text{Sm})$, $19,09(\text{Gd})$; $c=8,10(\text{La})$, $8,06(\text{Ce})$, $8,01(\text{Pr})$, $7,98(\text{Nd})$, $7,95(\text{Sm})$, $7,90(\text{Gd})$; $ca=0,4175(\text{La})$, $0,4163(\text{Ce})$, $0,4150(\text{Pr})$, $0,4148(\text{Nd})$, $0,4143(\text{Sm})$, $0,4138(\text{Gd})$; в ромбоэдрической ячейке (Å): $a=11,52(\text{La})$, $11,49(\text{Ce})$, $11,46(\text{Pr})$, $11,42(\text{Nd})$, $11,39(\text{Sm})$, $11,33(\text{Gd})$; $\beta=114^\circ 41'(\text{La})$, $114^\circ 43'(\text{Ce})$, $114^\circ 45'(\text{Pr})$, $114^\circ 44'(\text{Nd})$, $114^\circ 46'(\text{Sm})$, $114^\circ 46'(\text{Gd})$. $d_{\text{рент}}(\text{г/см}^3)=4,37(\text{La})$, $4,43(\text{Ce})$, $4,50(\text{Pr})$, $4,59(\text{Nd})$, $4,73(\text{Sm})$, $4,92(\text{Gd})$; $d_{\text{эксп}}(\text{г/см}^3)=4,29(\text{La})$.

Литература. Michelet A. — Compt. rend., 1966, v. 262, № 9, p. 753.

3.9. Двойные тиодигерманаты



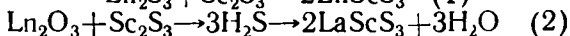
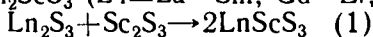
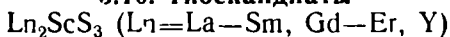
Получение. Смесь сульфидов MnS и Ln_2S_3 с германием и произвольным количеством серы помещают в

кварцевую ампулу, нагревают до 1000°C и отжигают длительное время.

Свойства. Поликристаллические вещества. При длительном нагревании получают монокристаллы. Кристаллизуются в гексагональной решетке по типу $\text{La}_6\text{MnSi}_2\text{S}_{14}$ с параметрами элементарных ячеек (Å): $a=10,35(\text{La})$, $10,26(\text{Ce})$, $10,19(\text{Pr})$ и $c=5,78(\text{La})$, $5,76(\text{Ce})$, $5,76(\text{Pr})$.

Литература. Michelet A.—Compt. rend., 1968, v. 268, № 12, p. 1203

3.10. Тиоскандиаты



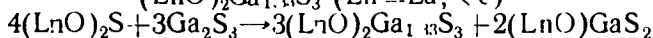
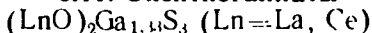
Получение. 1. Смесь полуторных сульфидов РЗЭ и скандия спрессовывают в таблетки под давлением 6 т/см² и помещают в кварцевую ампулу, которую герметизируют. Реакционную смесь нагревают в течение 2 часов до 1200°C, затем 3—4 дня отжигают при 1050—1100° и погружают в воду.

2. Смесь оксида лантана и сульфида скандия нагревают при 1300—1400°C в потоке сероводорода в течение 1,5 часа.

Свойства. Кристаллические вещества, кристаллизуются в орторомбической решетке с пространственной группой $Pna2_1$. Элементарная ячейка с $z=4$ имеет следующие параметры (Å): $a=7,18(\text{La})$, $7,15(\text{Ce})$, $7,11(\text{Pr})$, $7,11(\text{Nd})$, $7,07(\text{Sm})$, $7,04(\text{Gd})$, $7,00(\text{Y})$; $b=6,53(\text{La})$, $6,51(\text{Ce})$, $6,49(\text{Pr})$, $6,45(\text{Nd})$, $6,43(\text{Sm})$, $6,39(\text{Gd})$, $6,36(\text{Y})$; $c=9,60(\text{La})$, $9,55(\text{Ce})$, $9,53(\text{Pr})$, $9,50(\text{Nd})$, $9,50(\text{Sm})$, $9,47(\text{Gd})$, $9,46(\text{Y})$.

Литература. Rodier N.—Compt. rend., 1968, v. 268, № 22, p. 1391.

3.11. Окситиогаллаты



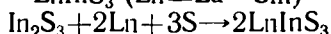
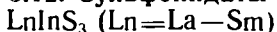
Получение. Однородную смесь $(\text{LnO})_2\text{S}$ и Ga_2S_3 нагревают в кварцевой ампуле между 1000 и 1100°C в течение 1 часа и затем медленно охлаждают. Реак-

ционную смесь растирают, смешивают с равным количеством KBr и нагревают при 900°С в течение 8 дней. Получающиеся монокристаллы $(\text{LnO}_2)_2\text{Ga}_{1-x}\text{S}_3$ отделяют механически.

Свойства. Кристаллические вещества со слоистой квадратной решеткой. Пространственная группа $R4/n$ или $R4/nmm$. Кристаллографические параметры элементарной ячейки (Å): $a=4,13(\text{La}), 4,10(\text{Ce})$; $c=18,50(\text{La}), 18,36(\text{Ce})$. Плотность цериевого соединения равна 5,35 г/см³.

Литература. Guittard M. — Compt. rend., 1977, v 284, № 1, p. 37.

3.12. Сульфоиндаты

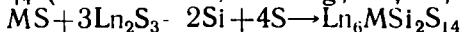
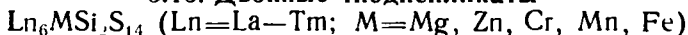


Получение. Стехиометрические количества РЗЭ, сульфида индия (In_2S_3) и серы помещают в кварцевые ампулы и нагревают до 1000 со скоростью 200—250° в час при давлении $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Свойства. Кристаллы темно-коричневого цвета ромбической структуры с параметрами (Å): $a=3,99, b=11,80, c=21(\text{La})$; $a=3,95, b=11,78, c=20,96(\text{Ce})$; $a=3,93, b=11,79, c=20,94(\text{Pr})$; $a=3,92, b=11,78, c=20,96(\text{Nd})$; $a=3,89, b=11,76, c=20,95(\text{Sm})$. d (г/см³) = 4,71(La), 4,78(Ce), 4,81(Pr), 4,87(Nd), 5,00(Sm); $T_{\text{пл.}}$ = 1050 (La), 1160 (Ce), 1180 (Pr), 1180°(Nd), 1210°С(Sm); они являются полупроводниками n -типа.

Литература. Карасев З. М., Гадымов А. М., Кейсерухская Л. Г., Мурзузов М. И. — Укр хим журнал, 1967, т 38, с 797

3.13. Двойные тиодисиликаты

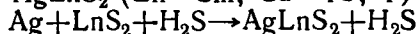


Получение. Смесь сульфидов MS и Ln_2S_3 с кремнием и произвольным количеством серы помещают в кварцевую ампулу, нагревают до 1000°С и отжигают длительное время. Для Cr, Mn, Fe получают соединения от La до Tm включительно, для Zn—от La до Er включительно, для Mg—от La до Ho включительно,

Свойства. Поликристаллические вещества. При длительном нагревании получают небольшие монокристаллы. Кристаллизуются в гексагональной решетке с параметрами элементарных ячеек для соединений La (Å): $a=10,35(\text{Mg})$, $10,34(\text{Zn})$, $10,34(\text{Cr})$, $10,35(\text{Mn})$, $10,32(\text{Fe})$ и $c=5,71(\text{Mg})$, $5,75(\text{Zn})$, $5,76(\text{Cr})$, $5,73(\text{Mn})$, $5,76(\text{Fe})$; для Y (Å): $a=9,86(\text{Mg})$, $9,80(\text{Zn})$, $9,74(\text{Cr})$, $9,85(\text{Mn})$, $9,80(\text{Fe})$ и $c=5,62(\text{Mg})$, $5,65(\text{Zn})$, $5,68(\text{Cr})$, $5,63(\text{Mn})$, $5,65(\text{Fe})$.

Литература. Michelet A.—Compt. rend., 1969, v. 268, № 12, p. 1203.

3.14. Двойные серебросульфиды РЗЭ

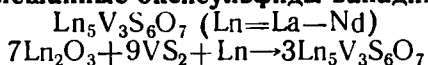


Получение. На смесь дисульфида РЗЭ и металлического серебра действуют сероводородом при медленном нагревании до 900°C . Продукт реакции является гомогенным, без примесей других соединений.

Свойства. Серого или черного цвета кристаллические вещества. Кристаллизуются в деформированной моноклинной решетке, соответствующей деформации двойной квадратичной ячейки, за исключением AgYbS_2 с параметрами (Å): $a=b=7,78(\text{Sm})$, $7,73(\text{Gd})$, $7,70(\text{Tb})$, $7,63(\text{Dy})$, $7,65(\text{Ho})$, $7,63(\text{Er})$, $7,60(\text{Tm})$, $7,57(\text{Yb})$, $7,66(\text{Y})$; $c=12,32(\text{Sm})$, $12,15(\text{Gd})$, $12,12(\text{Tb})$, $12,05(\text{Dy})$, $11,99(\text{Ho})$, $11,92(\text{Er})$, $11,86(\text{Tm})$, $11,80(\text{Yb})$, $12,02(\text{Y})$; $\beta=88^\circ53'(\text{Sm})$, $89^\circ13'(\text{Gd})$, $89^\circ17'(\text{Tb})$, $89^\circ25'(\text{Dy})$, $89^\circ32'(\text{Ho})$, $89^\circ52'(\text{Tm})$, $90^\circ(\text{Yb})$, $89^\circ30'(\text{Y})$. Пространственная группа 14_1md . Синтез при очень высоких температурах приводит к образованию некоторых из вышеприведенных соединений со структурой типа NaCl , где атомы Ag и Ln расположены в узле решетки беспорядочно, например, ErAgS_2 ($a=5,51\text{Å}$), TmAgS_2 ($a=5,50\text{Å}$), YbAgS_2 ($a=5,49\text{Å}$), LuAgS_2 ($a=5,48\text{Å}$).

Литература. Ballesstracci R.—Compt. rend., 1966, v. 262, № 16, p. 1253.

3.15. Смешанные оксисульфиды ванадия и РЗЭ

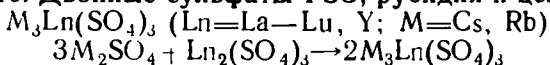


Получение. Смесь оксида РЗЭ (III), дисульфида ванадия и соответствующего металла РЗЭ помещают в кварцевую ампулу, вносят небольшое количество иода (в весовом соотношении 1:1000) и запаивают. Нагревание смеси до 950°C ведут в течение дня. Вместо иода можно использовать КВг, при этом нагревают смесь до 850°C в течение 2—4 недель.

Свойства. Кристаллические вещества, темно-серого цвета. $\text{Ln}_5\text{V}_3\text{S}_6\text{O}_7$ кристаллизуются в орторомбической сингонии с параметрами ячейки (Å): $a=18,06(\text{La})$, $17,94(\text{Ce})$, $17,91(\text{Pr})$, $17,85(\text{Nd})$; $b=10,27(\text{La})$, $10,15(\text{Ce})$, $10,10(\text{Pr})$, $10,07(\text{Nd})$; $c=3,81(\text{La})$, $3,77(\text{Ce})$, $3,76(\text{Pr})$, $3,74(\text{Nd})$. Пространственная группа Pmn .

Литература. Vovan T., Dugue J.—Compt. rend., 1981, № 13—30, p. 957.

3.16. Двойные сульфаты РЗЭ, рубидия и цезия



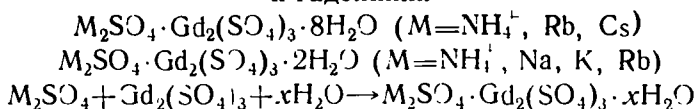
Получение. Смеси стехиометрических количеств сульфатов рубидия или цезия и сульфатов РЗЭ (предварительно прокаленных) подвергают обжигу при 600°C в течение 100 часов.

Свойства. Двойные сульфаты $\text{Rb}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуются в трех структурных типах: I—от Ce до Sm; II—Sm, Eu; III—Gd—Lu, Y. Соединения $\text{Cs}_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$ также кристаллизуются в трех структурных типах, причем двойные сульфаты цезия и тулия, иттербия и лютеция изоструктурны двойным сульфатом $\text{Rb}_3\text{Sm}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Rb}_3\text{Eu}(\text{SO}_4)_3$. Двойные сульфаты лантана, церия, от призеотима до эрбия и иттрий кристаллизуются в двух других структурных типах.

По монокристаллу $\text{Cs}_3\text{Yb}(\text{SO}_4)_3$ установлена принадлежность к тригональной сингонии. Пространственная группа $R\bar{3}c$, $a=15,05\text{Å}$, $c=9,841\text{Å}$. $N=6$, $d=4,04\text{ г/см}^3$.

Литература. Самарцев Б. Г., Прокофьев М. В., Покровский А. Н., Ковба Л. М. — Ж. неорганической химии, 1978, т 23, вып 2, с. 540.

3.17. Двойные сульфаты щелочных металлов и гадолиния



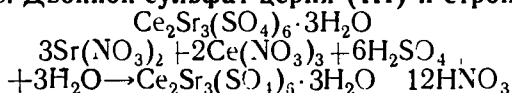
Получение. Синтез двойных сульфатов проводят методом изотермического испарения при 25, 50, 75 и 100°С растворов сульфатов щелочных металлов и сульфата гадолиния, взятых в стехиометрическом соотношении.

Кристаллы солей, выпавшие в осадок, отделяют от жидкой фазы при температуре испарения и сушат в сушильном шкафу.

Свойства. В зависимости от температуры получения соединения кристаллизуются в различных структурных типах.

Литература. Стороженко Д. А., Молодкин А. К., Шевчук В. Г. и др. — Ж неорган химии, 1983, т. 28, вып. 4, с. 894.

3.18. Двойной сульфат церия (III) и стронция



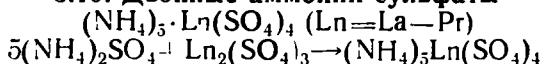
Получение. Синтез ведут смешением растворов нитрата церия (III) с концентрацией $2,08 \cdot 10^{-2}$ моль/л, серной кислоты с концентрацией 0,36 моль/л и нитрата стронция с концентрацией 0,01 моль/л. Растворы вводят в указанном порядке последовательно, объем конечного раствора составляет 25 мл. Перемешивают раствор магнитной мешалкой в течение 3 часов.

Твердую фазу отделяют на фильтре от маточного раствора и высушивают ацетоном и диэтиловым эфиром.

Свойства. Соединение индуцируется в гексагональной сингонии с параметрами (А): $a=7,188$, $c=6,587$. В толуоле $d=3,25$ г/см³; $z=1$.

Литература. Тобелко К. И., Цизин Г. И., Малофеева Г. И. и др. — Ж неорган химии, 1983, т. 28, вып. 4, с. 889.

3.19. Двойные аммоний сульфаты

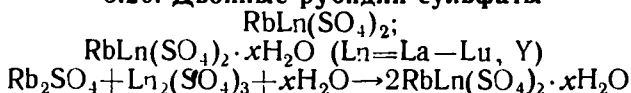


Получение. Кристаллы соединений получают при испарении раствора, в котором исходное молярное соотношение сульфата аммония к сульфату РЗЭ составляет 300 при температуре $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$.

Свойства. Двойные сульфаты изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами (Å): $a=8,071$, $b=23,098$, $c=9,474$; $\beta=109,81$ (La); $a=8,061$, $b=22,976$, $c=9,431$; $\beta=109,71$ (Pr).

Литература. Исхакова Л. Д., Ефремов В. А., Трунов В. К. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 9, с. 1417.

3.20. Двойные рубидий сульфаты

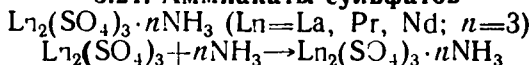


Получение. Синтез ведут из сульфатов рубидия и сульфатов РЗЭ методом изотермического испарения растворов при $70^\circ C$ (для гадолиния — в температурном интервале $70-90^\circ C$). Растворы подкислены серной кислотой, молярное соотношение $Rb_2SO_4 : Ln_2(SO_4)_3$ составляет $0,9-1,1$ для $Ln=La-Sm$ и $0,9-6,0$ для $Ln=Eu-Lu$.

Свойства. Безводные сульфаты $RbLn(SO_4)_2$ ($Ln=La-Eu$) изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии, параметры элементарных ячеек (Å): $a=14,307$, $b=5,388$, $c=9,313$; $\beta=102,68$ (La). Кристаллы соединений $RbLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($Ln=Gd-Lu$) принадлежат к моноклинной сингонии, параметры элементарных ячеек (Å): $a=10,265$, $b=8,370$, $c=10,443$; $\beta=119,49$ (Gd); $a=10,113$, $b=8,248$, $c=10,333$; $\beta=119,89$ (Lu).

Литература. Саруханян Н. Л., Исхакова Л. Д., Мороченец Е. П., Трунов В. К. — Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, вып. 8, с. 1963.

3.21. Аммиакаты сульфатов



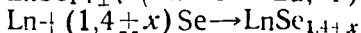
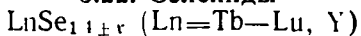
Получение. Над безводными сульфатами РЗЭ

пропускают аммиак при давлении 600 мм рт. ст. и комнатной температуре.

Свойства. Порошкообразные вещества, окрашенные в белый (La), светло-зеленый (Pr) и розово-фиолетовый (Nd) цвет. Хорошо растворимы в кислотах и нерастворимы в воде, спирте, эфире и ацетоне. Соединения не устойчивы и при вакуумировании (18—20° С) теряют до 80% аммиака.

Литература. Торюнская Т. И., Усенко А. И., Скотов И. К. — Коорд. химия, 1983, т. 9, вып. 8, с. 1052.

3.22. Селениды

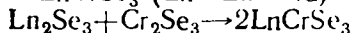
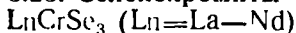


Получение. В кварцевую ампулу загружают точное количество металла в виде очень мелкой стружки и элементарный селен в отношении $\text{Se/Ln} > 2$. Ампулы вакуумируют до $2\text{—}5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Затем проводят синтез с последующим отжигом при ~ 1200 К в течение 6 часов. После синтеза ампулы помещают в печь отгонки так, чтобы часть ампулы с веществом находилась в печи в зоне с фиксированной температурой, а другая часть — снаружи печи и имела температуру ~ 300 К. Отгонку проводят в течение нескольких часов до полного затвердения селена в холодной зоне.

Свойства. Соединения черного (Tb, Dy), желтого (Ho, Tm), светло-коричневого (Er, Y), темно-коричневого (Yb), желто-зеленого (Lu) цвета, ромбической сингонии с параметрами (Å): тип Sb_2S_3 — $a=11,0$, $b=11,05$, $c=4,62$ ($\text{TbSe}_{1,40}$); $a=11,04$, $b=10,83$, $c=4,00$ ($\text{DySe}_{1,42}$); тип Sc_2S_3 — $a=11,42$, $b=8,08$, $c=24,23$ ($\text{HoSe}_{1,42}$); $a=11,27$, $b=7,95$, $c=23,79$ ($\text{LuSe}_{1,31}$).

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 5, с. 1323

3.23. Селенохромиты



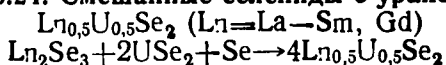
Получение. Смесь полуторных селенидов РЗЭ и хрома спрессовывают и нагревают до 1000°C в кварцевой ампуле в течение 4 (La, Ce), 7 (Pr) и 21 (Nd)

дня. Затем систему охлаждают со скоростью $100^{\circ}/\text{сут.}$

Свойства. Микрокристаллические вещества. Химически очень инертны. В реакцию вступают только с сильными минеральными кислотами. Неустойчивы при высоких температурах. Монокристаллы (120×40 мм) получают нагреванием LnCrSe_3 в кварцевой ампуле до 800°C в присутствии соответствующего иодида РЗЭ в течение 3 недель. Кристаллизуется в орторомбической решетке с пространственной группой $P2_12_12_1$. Элементарная ячейка с $z=4$ имеет следующие параметры (Å): $a=8,11(\text{La}), 8,08(\text{Ce}), 8,05(\text{Pr}), 8,01(\text{Nd})$; $b=13,79(\text{La}), 13,74(\text{Ce}), 13,70(\text{Pr}), 13,61(\text{Nd})$; $c=3,96(\text{La}), 3,95(\text{Ce}), 3,93(\text{Pr}), 3,91(\text{Nd})$. d ($\text{г}/\text{см}^3$) = $5,35(\text{La}), 6,47(\text{Ce})$.

Литература. Etienne J., Nguen Huy-Ding. — Compt. rend. 1969, v. 269, № 2, p. 130.

3.24. Смешанные селениды с ураном



Получение. Синтез ведут газотранспортным методом в кварцевых ампулах в двухзонной печи; температура горячей зоны 1070 K . Транспортирующий реагент — иод с начальной концентрацией $0,25\text{ мг}/\text{см}^3$. Исходные вещества Ln_2Se_3 — $0,2\text{ г}$, USe_2 — $0,3\text{ г}$, Se — 10 – 20 мг .

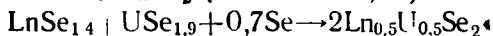
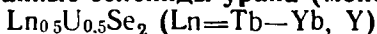
После окончания процесса кристаллы промывают дистиллированной водой, ацетоном и эфиром.

Свойства. Соединения лантана, церия и празеодима кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами (Å): $a=5,50, c=10,65(\text{La})$; $a=5,51, c=10,63(\text{Ce})$; $a=5,52, c=10,65(\text{Pr})$, пространственная группа $P2_1ca$.

Соединения неодима, самария и гадолиния изоструктурны $\text{Ln}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Se}_2$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Y}$) и кристаллизуются в ромбической сингонии с параметрами (Å): $a=7,10, b=7,66, c=5,68(\text{Nd})$; $a=7,06, b=7,59, c=5,64(\text{Sm})$; $a=6,99, b=7,53, c=5,58(\text{Gd})$. Пространственная группа $P2_1ca$.

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. — Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 8, с. 2153.

3.25. Смешанные селениды урана (монокристаллы)



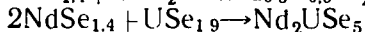
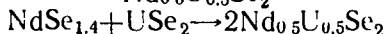
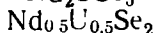
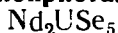
Получение. Монокристаллы получают газотранспортным методом с помощью иода ($0,6 \text{ мг/см}^3$) в кварцевых ампулах диаметром 20 мм и длиной 125 мм, используя $\text{LnSe}_{1,4}$ и $\text{USe}_{1,9}$ в отношении 4:5 в количестве 0,5 г с добавкой 7 мг селена при температуре горячей и холодной зон 880° и 800°C в течение 144 часов.

По окончании транспортного процесса ампулу вскрывают посредине, кристаллы промывают водой, ацетоном и высушивают эфиром.

Свойства. Монокристаллы кристаллизуются в ромбической сингонии с параметрами (\AA): $a=2,133$; $b=7,544$, $c=5,593$ (Tb); $a=6,939$; $b=7,473$ $c=5,563$ (Yb). Пространственная группа $P2_1ca$.

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. — Ж неорган химии, 1982, т. 27, вып. 6, с. 1586

3.26. Смешанные селениды урана и неодима (монокристаллы)



Получение. Монокристаллы получают газотранспортным методом в кварцевых ампулах в двухзонной печи с температурой зон 1140 и 1070 K из $\text{NdSe}_{1,4}$ и USe_2 для $\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Se}_2$ и из $\text{NdSe}_{1,4}$ и $\text{USe}_{1,9}$ — для Nd_2USe_5 в соотношении 1:1. Для получения кристаллов Nd_2USe_5 носителем служит иод с начальной концентрацией $0,25 \text{ мг/см}^3$; для получения кристаллов $\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Se}_2$ — бром с начальной концентрацией $0,5 \text{ мг/см}^3$.

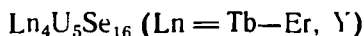
После окончания процесса ампулу вскрывают, кристаллы промывают дистиллированной водой, ацетоном и эфиром.

Свойства. Nd_2USe_5 кристаллизуются в ромбической структуре типа U_3S_5 с параметрами (\AA): $a=7,73$, $b=8,41$, $c=12,17$; пространственная группа $Pnma$. $\text{Nd}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Se}_2$ кристаллизуется в ромбической сингонии,

изоструктурно $\text{Ln}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{Se}_2$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$, Y) с параметрами (\AA): $a=7,10$, $b=7,66$, $c=5,68$. Пространственная группа $P2_1ca$.

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. и др. — Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 6, с. 1388

3.27. Селениды с ураном



Получение. Соединения могут быть получены только газотранспортным методом в виде монокристаллов. Транспортирующий реагент — иод с начальной концентрацией 0,25—0,5 мг/см³. Полученные вакуум-термическим методом $\text{LnSe}_{1,4}$ и $\text{USe}_{1,9}$ в соотношении 4:5 в количестве 0,5 г с добавкой 5 мг металлического урана помещают в кварцевую ампулу диаметром 20 мм и длиной 125 мм. Нагрев проводят в двухзонной печи при температуре горячей и холодной зон 870°C и 800°C.

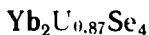
По окончании транспортного процесса ампулу вскрывают, кристаллы промывают дистиллированной водой и сушат эфиром.

Кристаллы соединений $\text{Ln}_4\text{U}_5\text{Se}_{16}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) данным методом получить нельзя.

Свойства. Соединения кристаллизуются в моноклинной сингонии с параметрами (\AA): $a=16,50$, $b=10,81$, $c=14,23$; $\gamma=102^\circ 32'$ (Tb) — $a=16,54$, $b=10,80$, $c=14,05$; $\gamma=101^\circ 45'$ (Er). Пространственная группа $B2$, Bm или $B 2/m$.

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 5, с. 1326

3.28. Селенид урана и иттербия



Получение. Монокристаллы получают газотранспортным методом при начальной концентрации иода

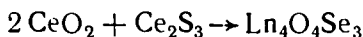
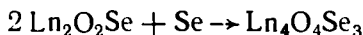
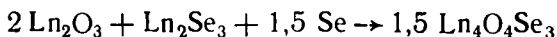
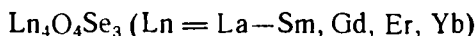
0,3 мг/см³ при температуре зон 1140 и 1070 К из исходного вещества YbUS_{2,3}(YbSe_{1,4} + USe_{1,9}).

По окончании процесса кристаллы промывают дистиллированной водой, ацетоном, эфиром.

Свойства. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами (Å): $a=13,61$, $b=13,25$, $c=3,972$. Пространственная группа $P2_122_1$; $z=4$, $d=7,78$ г/см³.

Литература. Словянских В. К., Кузнецов Н. Т., Грачева Н. В. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 5, с. 1327.

3.29. Оксиселениды

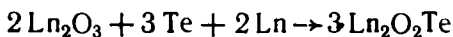
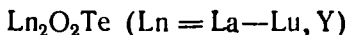


Получение. Смесь веществ согласно одному из приведенных уравнений нагревают в запаянной кварцевой трубке при 800°С и закаляют при 500—600 С.

Свойства. Кристаллические вещества, устойчивы на воздухе. Кристаллизуются в орторомбической решетке с пространственной группой $Amm2$ $Amm2$ и $N=2$. Кристаллографические параметры элементарной ячейки следующие (Å): $a=8,55(\text{La})$, $8,50(\text{Ce})$, $8,49(\text{Pr})$, $8,44(\text{Nd})$, $8,36(\text{Sm})$, $8,37(\text{Gd})$, $8,17(\text{Er})$, $8,15(\text{Yb})$; $b=13,12(\text{La})$, $13,0(\text{Ce})$, $12,97(\text{Pr})$, $12,71(\text{Nd})$, $12,62(\text{Sm})$, $12,64(\text{Gd})$, $12,36(\text{Er})$, $12,33(\text{Yb})$; $c=4,10(\text{La})$, $4,03(\text{Ce})$, $4,02(\text{Pr})$, $3,96(\text{Nd})$, $3,93(\text{Sm})$, $3,88(\text{Gd})$, $3,75(\text{Er})$, $3,73(\text{Yb})$. d (г/см³) = $6,19(\text{La})$, $6,2(\text{Ce})$, $6,42(\text{Pr})$, $6,76(\text{Nd})$, $7,08(\text{Sm})$, $7,35(\text{Gd})$. При взаимодействии с разбавленной HCl на воздухе выделяется селеноводород и элементарный селен в отношении 1:2, что говорит о существовании диселеновой группировки $(\text{Se}-\text{Se})^{2-}$ в оксиселенидах РЗЭ.

Литература. Kodada P. — Compt. rend., 1967, v. 263, № 6 p. 379.

3.30. Оксителлуриды



Получение. Смесь мелкоизмельченных порошков Ln_2O_3 , Te и Ln, взятых в стехиометрических количествах, согласно вышеприведенному уравнению помещают в кварцевую ампулу, которую запаивают и нагревают по схеме: 3 дня при 500°C , 2 дня при 800°C и 1 день при 1000°C . При нагревании в течение 10 дней при 800°C в присутствии KBr получают монокристаллы.

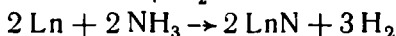
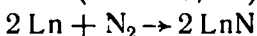
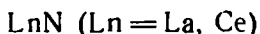
Свойства. Порошкообразные вещества черного цвета, неустойчивы на воздухе. Нерастворимы в воде и минеральных кислотах. Оксителлуриды РЗЭ от лантана до диспрозия кристаллизуются в кубической сингонии. Оксителлуриды РЗЭ от Ho до Lu и Y кристаллизуются в орторомбической сингонии. Соединения Ho—Lu и Y при $T \leq 800^\circ\text{C}$ кристаллизуются в кубической сингонии. Параметры элементарных ячеек соединений для обеих сингоний следующие (Å): $a = 7,74$ (Ho), 7,65 (Er), 7,62 (Tm), 7,58 (Yb), 7,56 (Lu), 7,72 (Y); $b = 4,08$ (Ho), 4,05 (Er), 4,04 (Tm), 4,01 (Yb, Lu), 4,09 (Y); $c = 25,86$ (Ho), 25,59 (Er), 25,45 (Tm), 25,36 (Yb), 25,22 (Lu), 25,73 (Y), d (г/см³) = 8,00 (Ho), 8,28 (Er), 8,56 (Tm), 8,71 (Yb), 8,83 (Lu), 5,52 (Y). При синтезе оксителлуридов Ho—Lu и Y при $T \sim 800^\circ\text{C}$ соединения кристаллизуются в кубической сингонии.

Литература. Ballestracci R. These Sciences, Grenoble, 1967, Octobre, Raccan P. M. Inorg. Chem., 1967, v. 6, p. 1471, Pardo M.-P. - Compt. rend., 1967, v. 263, № 22, p. 1254

ГЛАВА 4

СОЕДИНЕНИЯ С АЗОТОМ, ФОСФОРОМ, ВАНАДИЕМ И ЭЛЕМЕНТАМИ СЕДЬМОЙ, ВОСЬМОЙ ГРУПП ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

4.1. Нитриды

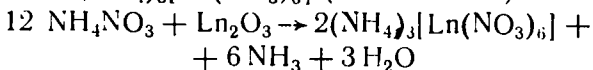
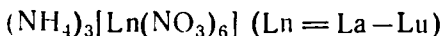


Получение. Нарезанный на кусочки 3×4 мм (в камере, наполненной аргоном или углекислотой) металл помещают в кварцевую лодочку и азотируют в токе азота или аммиака в кварцевом реакторе, который находится в шахтной печи с силитовым нагревателем. При азотировании аммиаком LnN образуется при 500° и выше, азотом — при 800° .

Свойства. Кристаллы с кубической (тип NaCl) решеткой, с параметром $a = 5,023$ (Ce), $5,302$ (La). Во влажном воздухе нитрид лантана гидролизуетсся с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и NH_3 . Разлагается кислотами и щелочами.

Литература. Самсонов Г. В., Дубовик Г. В., Верхлядова Г. С. — Порошковая металлургия, 1961, т. 1, с. 4; Самсонов Г. В., Лютая М. Д. — Ж. прикл. химии, 1962, т. 35, с. 2359; Лютая М. Д., Самсонов Г. В. — Укр. хим. журнал, 1963, т. 29, с. 251.

4.2. Двойные аммоний нитраты

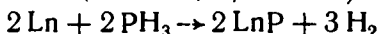
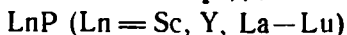


Получение. 1 моль оксида РЗЭ и 10 молей нитрата аммония смешивают и гомогенизируют. Смесь нагревают до 190°C со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ и выдерживают при этой температуре не менее 18 часов, а затем проводят дальнейшее нагревание со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Выход $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$ 100%. $(\text{NH}_4)_3[\text{Lu}(\text{NO}_3)_6]$ получается в смеси с продуктами реакции.

Свойства. Кристаллические вещества. Устойчивы в обычных условиях. Диссоциация $(\text{NH}_4)_3[\text{La}(\text{NO}_3)_6]$ начинается при 220°C . В ИК-области имеют ряд характерных частот: при 3230, 811 и 804 см^{-1} .

Литература. Harmelin M.—Compt. rend., 1967, v. 267. № 12, p. 1009.

4.3. Фосфи́ды

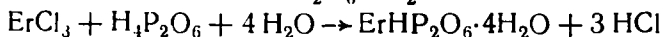


Получение. Фосфином действуют на РЗ металл или его оксид. Так, фосфиды неодима и самария из металлов получают при температурах $1000 - 1100^\circ$ и $900 - 950^\circ\text{C}$ соответственно, а из оксидов—при температурах $1200 - 1250^\circ$ (La), $1000 - 1100^\circ$ (Nd) и $900 - 950^\circ\text{C}$ (Sm).

Свойства. Соединения кристаллизуются в кубической сингонии (решетка типа NaCl) с парамеграми (\AA): $a = 6,025$ (La)— $5,554$ (Yb), $5,312$ (Sc), $5,661$ (Y). $d_{\text{рент}} (\text{г/см}^3) = 5,22$ (La)— $7,91$ (Yb), $3,36$ (Sc), $4,39$ (Y).

Литература. Самсонов Г В, Верейкин Л Л, Ендржевская С Н, Тихонова И И — Укр хим журнал, 1966, т 32, с 115; Parthe E., Parthe F.—Acta Cryst., 1963, v. 16, p. 71, Iandelli A. Rare Earth Research, New York, 1961, p 135.

4.4. Кислый гипофосфат эрбия

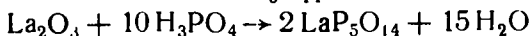
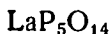


Получение. Монокристаллы кислого гипофосфата эрбия кристаллизуются из соляно-кислого раствора.

Свойства. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии; пространственная группа $Pbnm$; парамегры элементарной ячейки (\AA): $a = 7,187$, $b = 9,816$, $c = 11,517$; $z = 4$, $d = 3,26\text{ г/см}^3$. Термическое разложение при 130°C сопровождается дегидратацией 2 молекул воды, при 225°C получается безводная соль и при 1300°C разложение заканчивается образованием ортофосфата эрбия.

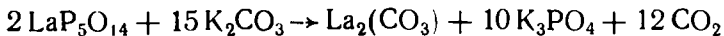
Литература. Палкина К К, Максимова С И, Мирнова В. С и др. — Ж неорган химии, 1982, т. 28, вып. 3, с 566.

4.5. Ультрафосфат лантана



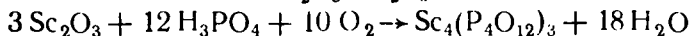
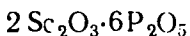
Получение. Оксид лантана растворяют в фосфорной кислоте и нагревают в золотом тигле до получения микрокристаллов.

Свойства. Кристаллическое вещество, кристаллизуется в орторомбической системе с параметрами элементарной ячейки (Å): $a = 8,84$, $b = 9,14$, $c = 13,24$. Пространственная группа P_{nc} 2 или P_{ncm} ; $z = 4$; $d = 4,37$ г/см³. Реагирует только с очень насыщенным раствором карбоната калия при кипячении в течение нескольких часов:



Литература. Jaumes S. Compt. rend., 1969, v 268, № 10, p 935.

4.6. Тетраметафосфат скандия

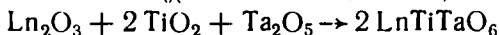
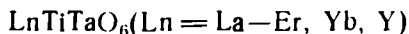


Получение. Монокристаллы получают нагреванием смеси оксида скандия и 86%-ной фосфорной кислоты в стеклоглугеролистом тигле при 600°С в течение 8 суток и охлаждением вместе с печью.

Свойства. Тетраметафосфат скандия характеризуется кубической сингонией с пространственной группой $I43d$, параметром элементарной ячейки $a = 14,360$ Å, $b = 0,005$ и $N = 16$. Кристаллы изометрической формы, изотропны, $n = 1,551$. d (в этиловом спирте) = $2,48$ г/см³, $d_{\text{рент}}$ = $2,53$ г/см³. Соединение разлагается при 1200°С с образованием ScPO_4 .

Литература. Мезенцева Л И, Доманский, А И, Бондарь И А — Ж неорганической химии, 1977, т 22, вып 1, с 84

4.7. Титанотанталаты



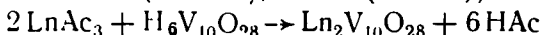
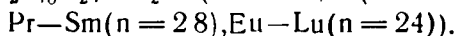
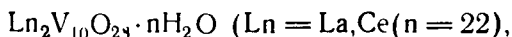
Получение. Синтез ведут из полуторных оксидов РЗЭ CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 , оксидов TiO_2 , Ta_2O_5 , взя-

тых в стехиометрических количествах. Смесь растирают в яшмовой ступке с этиловым спиртом. Подсушенный порошок выдерживают 10 часов при 1300°C, после чего его снова перетирают, таблетуют и обжигают на воздухе при 1330°C для РЗЭ цериевой группы и остальные—при 1440° в течение 2 часов. Синтез и спекание проводят в алуновом тиглях.

Свойства. Соединения кристаллизуются в структурном типе эшинита от La до Dy с параметрами (Å): $a=5,45$, $b=10,96$, $c=7,56$ (La)— $a=5,20$, $b=10,98$, $c=7,38$ (Dy). Плотность (d , г/см³) увеличивается от 6,76 (La) до 7,48 (Dy). Соединения Y, Ho, Er и Lu кристаллизуются в структурном типе эвксенита с параметрами (Å): $a=5,54$, $b=14,57$, $c=5,18$ (Y); $a=5,50$, $b=14,52$, $c=5,13$ (Yb). Плотность (d , г/см³) увеличивается от 6,36 (Y) до 7,87 (Yb).

Литература. Александров В. Б. — ДАН, 1963, т. 153, с. 672; Казанцев В. В., Крылов Е. И., Борисов А. К., Чупин А. И. — Ж. неорганической химии, 1974, т. 19, вып. 4, с. 930

4.8. Декаванадаты



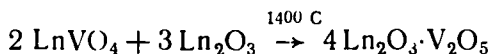
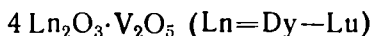
Получение. 0,004М декаванадиевой кислоты приливают к раствору, содержащему стехиометрическое количество ацетата РЗЭ. Раствор упаривают при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы гидратов декаванадатов РЗЭ отфильтровывают и сушат.

Свойства. Кристаллические вещества, устойчивые при обычных условиях на воздухе. Кристаллизуются в триклинной и моноклинной сингонии, образуя четыре разные пространственные группы. Декаванадаты La и Ce кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/a$, $N=2$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=11,12$, $b=12,07$, $c=16,07$; $\beta=101,7^\circ$ и $V=2,114 \text{ Å}^3$; Pr и Nd—в моноклинной сингонии с пространственной группой $P2_1/a$, $N=2$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=9,92$, $b=12,04$,

$c=19,65$; $\beta=98,5^\circ$ и $V=2,321 \text{ \AA}^3$; Eu, Cd, Tb, Dy, Ho и Er—в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$, $N=1$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=9,22$, $b=9,99$, $c=13,98$; $\beta=108,2^\circ$; $\beta=62,3^\circ$; $\gamma=89,1^\circ$ и $V=1,063 \text{ \AA}^3$; Tm, Yb, Lu—в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$, $N=2$ и параметрами элементарной ячейки (Å): $a=9,34$, $b=9,85$, $c=23,41$; $\alpha=99,1^\circ$; $\beta=81,6^\circ$; $\gamma=90,5^\circ$ и $V=2,087 \text{ \AA}^3$. При 25°C относительно CCl_4 d (г/см³)= $2,50$ (La, Ce), $2,36$ (Pr), $2,37$ (Nd), $2,45$ (Sm), $2,59$ (Eu), $2,60$ (Gd, Tb), $2,65$ (Dy), $2,64$ (Ho), $2,66$ (Er), $2,67$ (Tm), $2,70$ (Yb) и $2,72$ (Lu). ИК-спектральные данные характеризуются наличием ряда полос очень сильной и сильной интенсивности.

Литература. Jahr K. F. — Смет. Бер., 1965, В. 98, S. 3297; Rigotti G., Punte G., Rivero B. E., Escobar M. E., Baran E. I., J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 11, p. 2811; Ulicka L. — Acta Fac. Rev. Nat. Univ. Comm. (Chim), 1977, v. 25, p. 69

4.9. Оксиванадаты



Получение. Оксиванадаты получают путем последовательного нагревания при 670 , 1400° и 2500°C стехиометрических количеств V_2O_5 и Ln_2O_3 в платиновых тиглях в печах с нагревателем из платиновой проволоки; в интервале $1700—2500^\circ\text{C}$ с использованием оптического нагрева в тиглях из двуокиси циркония осуществляют плавление. Оксиванадат лютеция получается при $\sim 1550^\circ\text{C}$.

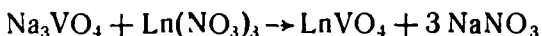
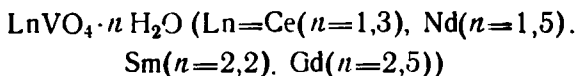
Свойства. Оксиванадаты Dy—Yb существуют в двух полиморфных модификациях, оксиванадат Lu существует в одной высокотемпературной модификации. Поликристаллические образцы изоструктурны в виде высокотемпературной модификации, в низкотемпературной модификации изоструктурность не сохраняется.

Плотность при 25°C (г/см³):

	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Низкотемпературная модификация	6,86	7,05	7,38	7,56	7,69	—
Высокотемпературная модификация	6,98	7,31	7,49	7,62	7,96	8,11

Литература. Усталова О. Н., Рыкова Г. А., Скориков В. М., Танаев И. В. — Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, с. 1733; 1979, т. 24, с. 183; 1980, т. 25, с. 1223, Рыкова Г. А., Скориков В. М., Барышников Ю. М., Ягольников Г. Г. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, с. 3078

4.10. Ортованадаты



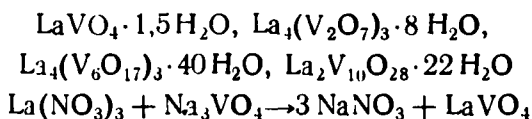
Получение. Ортованадаты получают методом кристаллизации солей из смеси 0,2 М растворов ванадата натрия (рН 12,8—12,9) и нитрата РЗЭ (рН 4—5) при параллельном сливании исходных растворов.

Образовавшиеся осадки отделяют от маточных растворов, промывают дистиллированной водой, ацетоном и высушивают на воздухе.

Свойства. Мелкодисперсные порошки имеют вид обломков без определенной кристаллической огранки. Ортованадат церия темно-коричневого цвета, неодима — светло-желтого. Показатели преломления уменьшаются с 1,990 (Ce) до 1,855 (Gd). $d(\text{г/м}^3) = 3,72(\text{Ce}) - 3,50(\text{Nd}) - 3,56(\text{Sm}) - 3,67(\text{Gd})$. Соединения имеют тетрагональный тип решетки и парамагнитны: 2,07(Ce) — 3,66(Nd) — 7,55(Gd) μ_B .

Литература. Находнова А. П., Сирченко Т. Д. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 7, с. 1764.

4.11. Ванадаты лантана



Получение. Синтез ведут кристаллизацией из 0,2 М растворов солей Na_3VO_4 и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Подачу

исходных растворов в реакционный сосуд проводят параллельно со скоростью 100 мл/мин. Равновесное значение pH растворов ванадата натрия при синтезе $\text{LaVO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ составляло 12,8; $\text{La}_4(\text{V}_2\text{O}_7)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ —11,5; $\text{La}_4(\text{V}_6\text{O}_{17})_3 \cdot 40 \text{H}_2\text{O}$ —5,5; $\text{La}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$ —5,0—4,5; pH растворов азотнокислого лантана было постоянным—равным 5.

Свойства. Мелкодисперсные порошки, меняющие в ряду ванадатов цвет от белого до оранжевого.

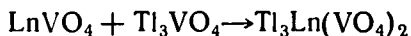
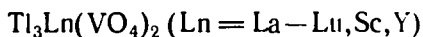
Отдельные зерна орто- и диванадата лантана изотропны, не имеют определенной кристаллической структуры. $N_p=1,849$ и $1,856$; $d=3,20$ и $2,98 \text{ г/см}^3$ соответственно.

Гексаванадат лантана имеет хорошо определенные ромбической формы анизотропные кристаллы $N_g=1,779$, $N_p=1,780$. $d=2,28 \text{ г/см}^3$.

Декаванадат лантана представляет собой кристаллы призматической формы, анизотропные, двуосные $N_g=1,827$, $N_p=1,740$. $d=2,20 \text{ г/см}^3$.

Литература. Находнова А. П., Заславская Л. В. — Ж. неорганич. химии, 1976, т. 21, вып. 9, с. 2341

4.12. Двойные таллий ванадаты



Получение. Методом твердофазного синтеза из Ti_3VO_4 и LnVO_4 получают соединения $\text{Ti}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$, отжиг проводят с постоянным повышением температуры от 200 до 500 °С.

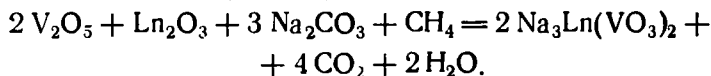
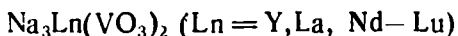
Свойства. Соединения скандия, церия, тулия и лютеция представляют собой желто-зеленые кристаллы, остальные РЗЭ образуют темно-серые кристаллы, похожие на глинистые образования, абсолютно непрозрачные в проходящем свете.

Соединения образуют две изоструктурные группы: I—от Pr до Tm и II—Yb и Lu с параметрами орторомбической ячейки (Å): $a=10,46$, $b=7,70$, $c=5,77$ (Gd, Tm) и $a=10,10$, $b=7,84$, $c=5,90$ (Lu); $d(\text{г/см}^3)=6,32$ (Sc), $6,65$ (Y), $6,80$ (La)— $7,25$ (Lu); $z=2$. При температуре

около 500°С соединения разлагаются на исходные компоненты.

Литература. Молодкин А К, Богатов Ю Э, Москаленко В И и др. — Ж. неорган химии, 1982, т. 27, вып. 6, с 1413

4.13. Двойные натрий ванадаты (III)



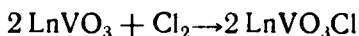
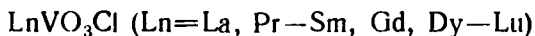
Синтез. В вакууме нагревание смеси стехиометрических количеств оксидов ванадия, оксидов РЗЭ и карбоната натрия в восстановительной атмосфере природного газа при 650—700°С в течение 30 часов с промежуточной перешихтовкой после 10 часов. Далее проводят отжиг при 900°С в токе водорода в течение двух часов.

Свойства. Соединения представляют собой однофазные порошки черного цвета, гигроскопичные на воздухе.

Изоструктурные соединения по всему ряду индицируются в орторомбической сингонии с параметрами (Å): для $\text{Na}_3\text{La}(\text{VO}_3)_2$ — $a=5,34$; $b=11,02$; $c=7,67$; для $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_3)_2$ — $a=5,28$, $b=11,85$, $c=7,54$.

Литература. Молодкин А К, Богатов Ю Э, Москаленко В И и др. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 4, с 907

4.14. Оксохлорванадаты



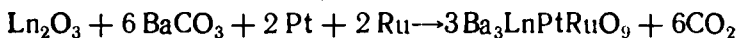
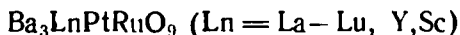
Получение. Пропускают тщательно осушенный хлор над ванадатами (III) РЗЭ при температурах 450° (Gd)—540°С (Ho).

Свойства. Соединения изоструктурны и кристаллизуются в структурном типе, близком к циркону,

как и ванадаты (V) РЗЭ. Параметры элементарной ячейки (Å): $a=7,097$, $c=6,272$ (La).

Литература. Молодкин А. К., Курилкин В. В., Богатов Ю. Э и др. — Ж неорган химии, 1982, т. 27, вып 10, с. 2482.

4.15. Рутенат бария, платины (III) и РЗЭ



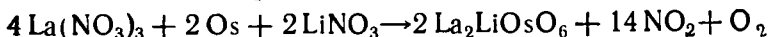
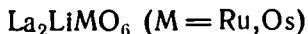
Получение. Весовые количества Ln_2O_3 , BaCO_3 , Pt и Ru, взятых в стехиометрическом соотношении согласно уравнению реакции, тщательно растирают в агатовой ступке на воздухе и помещают в корундовый тигель. Спекание проводят в следующем режиме: 1—3 дня при $800\text{—}900^\circ\text{C}$; 2×2 дня при $1000\text{—}1100^\circ\text{C}$; $4\text{—}8 \times 2 \times 3$ дня при $1150\text{—}1250^\circ\text{C}$. Между этапами нагревания смесь тщательно перетирают.

Свойства. Соединения представляют собой мелкокристаллический порошок, черного цвета. Соединения La, Nd и Sm кристаллизуются в триклинной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки (Å): $a=5,95$, $b=10,31$, $c=15,28$; $\alpha=90,6^\circ$; $\beta=90,7^\circ$; $\gamma=90,1^\circ$ (La); $a=5,93$, $b=10,28$ (Pm), $c=15,04$; $\alpha=90,4^\circ$; $\beta=90,6^\circ$; $\gamma=90,1^\circ$ (Nd); $a=5,92$, $b=10,26$, $c=14,29$; $\alpha=90,3^\circ$; $\beta=90,5^\circ$; $\gamma=90,1^\circ$ (Sm). Соединения Pr, Gd—Lu, Y и Sc кристаллизуются в гексагональной сингонии по типу BaTiO_3 со следующими параметрами элементарной ячейки (Å): Pr— $a=5,90$, $c=14,76$; Cd— $a=5,91$, $c=14,83$; Tb— $a=5,88$, $c=14,70$; Dy— $a=5,89$, $c=14,74$; Ho— $a=5,89$, $c=14,71$; Er— $a=5,88$, $c=14,67$; Tm— $a=5,88$, $c=14,63$; Yb— $a=5,87$, $c=14,61$; Lu— $a=5,86$, $c=14,60$; Y— $a=5,89$, $c=14,70$; Sc— $a=5,80$; $c=14,37$.

Плотности соединений европия и лютеция соответственно равны $7,11$ и $7,71$ г/см³.

Литература. Kemmler-Sack S., Ehman A., Herrmann M. — Z. anorg. allg. Chem., 1981, B, 479, S. 171.

4.16. Рутенат и осмат лития и лантана

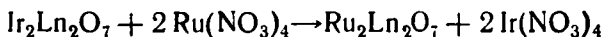
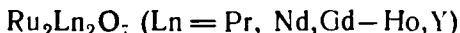


Получение. Синтез ведут в два этапа. Вначале проводят кальцинацию смеси нитратов в случае с рутением и нитратов и металлического осмия в случае с осмием при 700°C . На втором этапе проводят термообработку при 750°C в течение 24 часов для $\text{La}_2\text{LiRuO}_6$ и в течение 6 часов — для $\text{La}_2\text{LiOsO}_6$. Процесс термообработки прерывают для размалывания спека.

Свойства. Кристаллические вещества, черного (Ru) и красно-коричневого (Os) цвета, кристаллизуются в структуре перовскита по типу CdFeO_3 . При низких температурах обладают антиферромагнитными свойствами. Постоянная Кюри, вычисленная в парамагнитной области, равна соответственно 1,97 ($\text{La}_2\text{LiRuO}_6$) и 1,39 ($\text{La}_2\text{LiOsO}_6$).

Литература. К о у я H a y a s h i, - Compt. rend, 1981, v 292, № 22, p 1433.

4.17. Дирутенаты

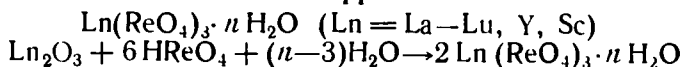


Получение. Нагревают смесь нитрата рутения и иридия, соответствующего РЗЭ, в герметических кварцевых ампулах до 800°C .

Свойства. Кристаллические вещества, кристаллизуются в пироклорструктуре. В диапазоне от 2 до 1300 К проявляют парамагнитные свойства с эффектом насыщения при низких температурах. Постоянная Кюри при температурах выше 500°K равна 5,0 (Pr), 5,7 (Nd), 17,8 (Gd), 25,4 (Tb), 30,8 (Dy), 30,2 (Ho), 2,2 (Y).

Литература. Alconard R, Bertaut E. F., Mantmory M. S., Pauthenet R. - J. appl. Phys., 1962, v. 33, № 3, p 1205

4.18. Перренаты



Получение. Оксиды или карбонаты РЗЭ растворяют в водном растворе ренийевой кислоты.

Для получения ренийевой кислоты восстановленный водородом при температуре 300—350°С в трубчатой печи перренат аммония прессуют и спекают в электровакуумной печи. Затем перренат аммония растворяют в концентрированной азотной кислоте. Ренийевую кислоту упаривают до полного удаления HNO_3 . Для перевода низких оксидов рения в Re_2O_7 добавляют перекись водорода. Чистый Re_2O_7 растворяют в дитиллированной воде и получают HReO_4 с концентрацией 240 г/л.

В стакан наливают 35 мл полученной ренийевой кислоты и всыпают 1,2—1,4 г оксида РЗЭ (приблизительно 20%-ный избыток оксида) и нагревают на водяной бане. Полученный раствор отфильтровывают от избытка оксида и упаривают на водяной бане.

В зависимости от температуры кристаллизации раствора перренаты РЗЭ образуют гидраты с 4(20°С) и 1—2 (80°С) молекулами воды. При 180—200°С на воздухе они переходят в безводные соли состава $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3$.

Свойства. Гидраты и безводные соли представляют кристаллические соединения, негигроскопичные, окрашенные в цвет иона РЗЭ хорошо растворимые в воде, слабо растворимые в ацетоне, нерастворимые в органических растворителях. При нагревании на воздухе теряют кристаллизационную воду при 40—70°С, при 150—200°С образуют безводные соли, которые устойчивы до 600—750°С. Плавятся в интервале (°С): 990 (La)—790 (Lu), 865 (Y), 735 (Sc).

Безводные соли от Eu до Lu и Y, при 600—700°С испытывают необратимый полиморфный переход в высокотемпературную модификацию.

Тетрагидраты La и Ce кристаллизуются в моноклинной сингонии (Å): $a=11,861$, $b=7,546$, $c=16,125$; $\beta=94^\circ$ (La); $a=11,769$, $b=7,51$, $c=16,96$; $\beta=93^\circ 50'$ (Ce); $z=4$. Пространственная группа $P2_1$.

Тетрагидраты Sm—Dy кристаллизуются в ромбичес-

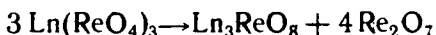
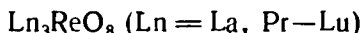
кой сингонии (\AA): $a = 14,61$, $b = 8,35$, $c = 11,38$ (Dy); $z = 4$; пространственная группа $P_{na}2_1$, обладают пьезо-эффектом.

Тетрагидраты Ho—Lu и Y кристаллизуются в триклинной сингонии (\AA): $a = 7,169$, $b = 8,696$, $c = 11,884$; $\alpha = 74^\circ 28'$; $\beta = 96^\circ 32'$; $\gamma = 102^\circ 32'$ (Yb); $z = 2$.

Тригидрат скандия кристаллизуется в триклинной сингонии с параметрами (\AA): $a = 8,00$; $b = 7,75$; $c = 22,5$; $\alpha = 103^\circ$; $\beta = 110^\circ$; $\gamma = 96^\circ$. d (г/см³) = 5,139 (La), 5,160 (Ce), 5,262 (Pr), 5,285 (Nd), 5,331 (Sm), 5,337 (Eu), 5,391 (Gd), 5,150 (Tb), 5,210 (Dy), 5,218 (Ho), 5,232 (Er), 5,244 (Tm), 5,254 (Yb), 5,263 (Lu), 4,765 (Y).

Литература. Варфоломеев М. Б., Илюхин В. В. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 579, Машонкин В. П., Варфоломеев М. Б., Илюхин В. В. — Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1014, 1248, Плюшев В. Е., Амосов В. М., Варфоломеев М. Б. — ДАН, 1963, т. 150, с. 105

4.19. Оксоперренаты



Получение. Соединения могут быть получены при термическом разложении $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3$ или при спекании смесей порошков металлического рения и оксида РЗЭ при $700\text{—}900^\circ\text{C}$ на воздухе, или спеканием $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3$ и Ln_2O_3 при $700\text{—}800^\circ\text{C}$ в запаянной ампуле.

Для лантана возможно образование соединения $\text{La}_8(\text{Re}_2\text{O}_{11})_3$ при окислении на воздухе $\text{La}_4\text{Re}_3\text{O}_{12}$ при 510°C с последующим нагреванием до 600°C .

Свойства Желтые или оранжевые соединения, нерастворимы в воде и органических растворителях, устойчивы на воздухе и гигроскопичны. d (г/см³) = 6,29 (Y), 7,27 (La), 7,59 (Pr)—9,52 (Lu).

Образуют три структурных типа. К первому типу относится La_3ReO_8 —моноклинная решетка, параметры (\AA): $a = 17,535$, $b = 11,889$, $c = 12,816$; $\gamma = 90^\circ$; $z = 16$. $d = 7,27$ г/см³.

Ко второму типу относятся соединения от празеодима до гадолиния; пространственная группа $P2_1$; параметры ромбической псевдоячейки (\AA): $a = 8,540$, $b = 6,124$,

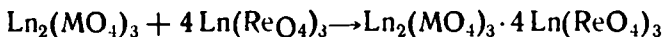
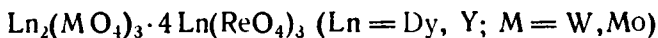
$c = 12,26$ (Pr)— $a = 8,260$, $b = 6,026$, $c = 12,06$ (Gd);
 $z = 4$. d (г/см³) = $7,59$ (Pr)— $8,57$ (Gd).

К третьему типу относятся соединения от Tb до Lu и Y, которые кристаллизуются в кубической симметрии (гранецентрированная решетка) (Å): $5,380$ (Tb)— $5,248$ (Lu), $5,357$ (Y); $z = 1$. d (г/см³) = $8,46$ (Tb)— $9,52$ (Lu), $6,29$ (Y).

Литература. Варфоломеев М. Б., Илюхин В. В. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 5, с. 579; Бахарев Е. Д., Варфоломеев М. Б., Фомичев В. В., Петров К. И. — Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, вып. 3, с. 636;

Band G., Bess I. P., Chevalier R., Gasperin M. — J. Solid State Chem., 1979, v. 29, № 2, p. 267.

4.20. Молибдат- и вольфраматоперренаты диспрозия и иттрия

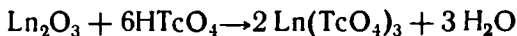


Получение. Синтез ведут отжигом стехиометрических количеств молибдатов (вольфраматов) и перренатов РЗЭ в запаянных кварцевых ампулах при температуре $600\text{—}700^\circ\text{C}$ в течение $20\text{—}25$ часов.

Свойства. Соединения гигроскопичны, изоструктурны. Изучены спектры комбинационного рассеяния.

Литература. Фомичев В. В., Макаров А. А. — Ж. неорган. химии, 1983, т. 28, вып. 4, с. 1060; Макаров А. А., Варфоломеев М. Б. — Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, вып. 3, с. 700.

4.21. Пертехнаты



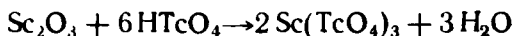
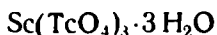
Получение. Оксид РЗЭ растворяют в технециевой кислоте, получаемой растворением мегаллического технеция в 30%-ной перекиси водорода.

Свойства. Соединения хорошо растворимы в воде, спирте, ацетоне. При нагревании идет дегидратация с образованием дигидрата при 80°C для Dy и 65°C для

Тб и безводной соли при 120°С для Ду и 140°С для Тб.

Литература. Зайцева Л. Л., Конарев М. И., Сухих А. М., Чеботарев Н. Т. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 4, с. 895; Зайцева Л. Л., Конарев М. И., Сухих А. И., Чеботарев Н. Т. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 3, с. 640.

4.22. Пертехнат скандия

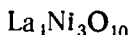


Получение. Синтез ведут по реакции нейтрализации технециевой кислоты с концентрацией 17 и 32 г/л стехиометрическим количеством оксида скандия в присутствии перекиси и водорода. Раствор упаривают в вакууме до выпадения кристаллов, которые сушат до постоянного веса над фосфорным ангидридом.

Свойства. Бесцветное, гигроскопичное, хорошо растворимое в воде, спирте и ацетоне соединение. При нагревании до 45°С образует моногидрат, при 105—115°С—безводный пертехнат, который претерпевает обратимое полиморфное превращение при 210—215°С. d (г/см³) = 4,118—для тригидрата; 4,467—для моногидрата; 4,591—для безводной соли.

Литература. Зайцев Л. Л., Величко А. В., Демин А. В., Сухих А. И. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 7, с. 1643.

4.23. Двойной оксид никеля и лантана



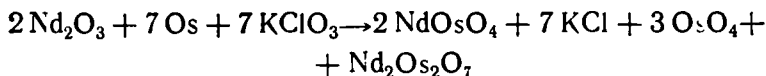
Получение. Синтез осуществлен взаимодействием горячего раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и суспензии $\text{La}(\text{OH})_3$ с последующим выпариванием и нагреванием остатка до 800°С.

Свойства. Кристаллическое вещество, устойчивое в обычных условиях, с параметрами ромбической решетки (А): $a = 5,413$, $b = 5,465$, $c = 27,968$.

Атомы никеля в структуре находятся в двух валентных состояниях: Ni^{1+} и Ni^{2+} . Все катионы характеризуются октаэдрической координацией.

Литература. Sjörranen M., — Scand J. Met., 1979, v. 8, № 4, p. 191.

4.24. Осмиат неодима

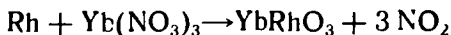
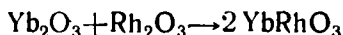


Получение. Смесь Nd_2O_3 (168,2 мг), Os (285,3 мг) и $KClO_3$ (183 мг) помещают в золотой контейнер, который устанавливают в кварцевой трубке. Систему вакуумируют и нагревают до $900^\circ C$ со скоростью $300^\circ C/ч$ в течение 5 дней. Затем быстро охлаждают до комнатной температуры. Образующиеся OsO_4 и KCl удаляют путем выщелачивания с применением CCl_4 и H_2O . $NdOsO_4$ механически отделяют от образующегося $Nd_2Os_2O_7$.

Свойства. Вещество, образующееся в виде пластинчатых монокристаллов, пурпурного цвета. Кристаллизуется в орторомбической решетке с пространственной группой $Pna 2_1$ и $N=8$. Параметры элементарной ячейки (Å): $a=14,859$, $b=7,550$, $c=5,487$. Соединение подобно сегнетоэлектрическим соединениям типа $BaMeFe_4$ ($Me=Zn, Co$). При температурах от 170 до $25^\circ C$ представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны $0,16$ эВ.

Литература. Abraham F., Trehoux I., Thomas D., — J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 11, p. 1627.

4.25. Двойной оксид иттербия и родия (III)



Получение. Смесь окислов, взятых в мольных соотношениях $1:1$, тщательно перетирают в агатовой ступке, прессуют в таблетки и обжигают в течение 48

часов при 950—1000 °С на воздухе с трехкратным перетираем через 11—12 часов обжига.

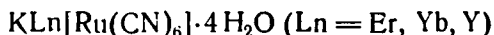
2. Прокаливают смесь мелкодисперсного порошка металлического родия с предварительно высушенным до постоянного веса нитратом иттербия при 800 °С в течение 6 часов, после чего смесь перетирают, таблетуют и обжигают при 950—1000 °С по режиму первого способа.

В обоих случаях окончательную гомогенизацию продукта проводят при 1100 °С в запаянной кварцевой ампуле (10—12 часов).

Свойства. Родит иттербия — коричневатые черные поликристаллы, нерастворимые на холоде в минеральных кислотах и щелочах, при кипячении в царской водке или при сплавлении со щелочами разлагаются. YbRhO_3 принадлежит к семейству ромбически искаженных перовскитов, пространственная группа $Pbnm$. Постоянные решетки (Å): $a = 5,1896$, $b = 5,6822$, $c = 7,5264$, $d = 9,49$ г/см³, $N = 4$.

Литература. Шаплыгин И. С., Лазарев В. Б. — Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, вып. 4, с. 1131.

4.26. Смешанные гексацианорутенаты калия



Получение. Синтез ведут смешением стехиометрических количеств хлорида или нитрата РЗЭ и гексацианорутената калия и перемешиванием до достижения равновесия.

Образующиеся осадки отфильтровывают, промывают водой, спиртом, эфиром и высушивают на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Соли эрбия — розовые, а иттрия и иттербия — белые мелкокристаллические порошки. Соединения изоструктурны и более низкой симметрии, чем кубическая.

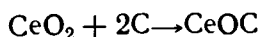
Литература. Павленко Л. И., Семинишин Д. И., Сергеева А. Н., Любченко Ю. А. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 7, с. 1961.

ГЛАВА 5

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ПРОСТЫЕ СОЛИ

5.1. Оксикарбид церия

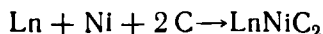
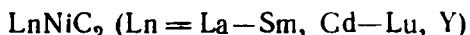


Получение. Исходные реактивы: CeO_2 —кубической формы ($a = 5,41 \text{ \AA}$) и аморфный углерод. Смесь порошков спрессовывают в соотношении $\text{CeO}_2:\text{C}=1:2$ и нагревают до 2000°C в аргоновой печи. После реакции продукт помещается в камеру с атмосферой сухого азота.

Свойства. Коричневого цвета кристаллическое вещество, устойчивое при высокой температуре до температуры плавления, но гидролизующееся на воздухе.

Литература. Leprince-Ringuet F. — Compt. rend., 1966, v 262, № 20, p. 1473.

5.2. Тройные карбиды



Получение. Порошки исходных компонентов, LnNi и C или Ln , Ni и C , взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивают и запрессовывают в камеру высокого давления типа „тороид“. Синтез проводят при давлении 1—8 ГПа и температуре 1300—1900 К в течение 1—2 секунд пропусканием электрического тока. После окончания реакции образцы охлаждают под давлением со скоростью 500 град/с и давление доводят до атмосферного.

Свойства. Соединения достаточно устойчивые на воздухе, изоструктурные, со структурой типа CeNiC_2 , параметры элементарной ячейки (Å): $a = 3,765$, $b = 4,544$, $c = 6,146$ (Nd) и $a = 3,449$, $b = 4,481$, $c = 5,989$ (Lu).

Литература. Семененко В. Н., Путятин А. А., Никольская Н. Б., Буриашева В. В. — Ж неорган. химии, 1983, т 28, вып. 7, с. 1673

5.3. Октацианомолибдаты (IV)

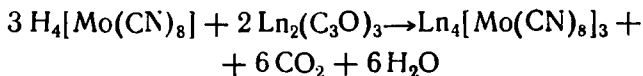


(Ln = Sc, Y, La, Ce, Nd—Gd, Dy—Yb)

$n = 6(\text{Sc})$; 4(Y, Tm); 14(La, Ho);

$n = 8(\text{Ce})$; 12(Gd, Dy, Yb);

$n = 11(\text{Nd})$; 13 (Sm); 15 (Eu, Er);

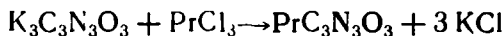


Получение. Нейтрализуют водный раствор октацианомолибденовой кислоты $\text{H}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ карбонатом соответствующего РЗЭ. В результате медленной кристаллизации или при обработке водного раствора этанолом выделяются кристаллы соединений.

Свойства. Кристаллические соединения желто-оранжевого цвета. Устойчивы на воздухе, хорошо растворимы в воде, нерастворимы в эфире, метаноле, этаноле, ацетоне.

Литература. Зубрицкая Д. И., Сергеева А. Н., Писак Ю. В. — Коорд. химия, 1980, т 6, вып 3, с 405.

5.4. Цианурат празеодима



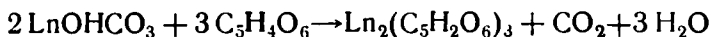
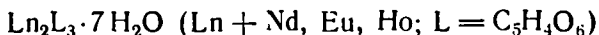
Получение. К кипящему водному раствору $\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ прибавляют рассчитанное количество титрованного раствора хлорида празеодима, при этом выпадает зеленоватый осадок, который после охлаждения

смеси отфильтровывают, промывают горячей водой и высушивают при 125 °С.

Свойства. Зеленоватое соединение, сорбирующее влагу из воздуха, устойчиво при нагревании до 400°, в интервале 520—690 °С идет разложение вещества с образованием оксоцианида празеодима $\text{PrO}(\text{CN})$.

Литература. Сейфер Г. Б., Чумаевский Н. А., Минаева Н. А., Тарасова З. А. — Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 4, с. 881.

5.5. Хелидонаты

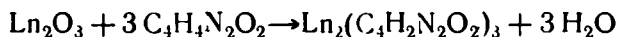
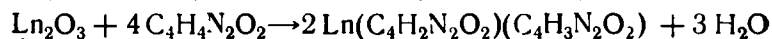


Получение. Водный раствор этанола, содержащий 3,2 мг·моль хелидоновой кислоты при интенсивном перемешивании по каплям добавляют к водной суспензии, содержащей 2 мг·моль основного карбоната РЗЭ. Раствор нагревают до 50—60 °С и упаривают до получения порошкообразного осадка, который фильтруют, промывают горячим спиртом и сушат над P_2O_5 .

Свойства. Порошкообразные вещества, слегка гигроскопичны. Разлагаются при нагревании выше 300 °С. Слабо растворимы в обычных растворителях. Соединение европия сильно люминесцирует при возбуждении УФ-излучением.

Литература. De Almeida M. A. V., Ge Sa G. F. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 10, p. 1503.

5.6. Урацилаты

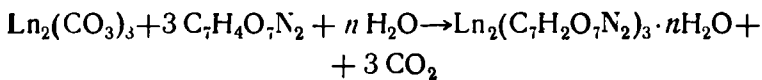
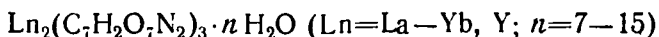


Получение. К суспензии урацила (1,5 или 2 г·экв.) в пиридине (10 см³) добавляют 1 г·экв. соответствующего оксида РЗЭ и нагревают с обратным холодильником в течение 18 часов. Твердый осадок отфильтровывают, тщательно промывают горячим бензолом (2×5 см³) и этанолом (2×2 см³) и сушат в вакууме при комнатной температуре.

Свойства. Соединения представляют собой светлоокрашенные твердые вещества. Гигроскопичны, но довольно устойчивые в сухой атмосфере. Не плавятся и не разлагаются до 300 С. Нерастворимы в большинстве органических растворителей, включая и донорные (DMF, DMSO, пиридин и т. д.). Разлагаются концентрированной азотной кислотой. Существуют в стехиометрии Ln_2L_3 и LnL_2 (где $\text{L}=\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$). Соединения ряда LnL_2 окрашены соответственно в белый (La), светло-зеленый (Pr), розовый (Nd), а Ln_2L_3 —в светло-желтый (La), светло-зеленый (Pr) и розовый (Nd) цвета.

Литература. Bhandari A. M., Solanki A. K., Sarita Wadhwa.—J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, v 43, № 11, p 2995.

5.7. 3, 5-Динитросалицилаты

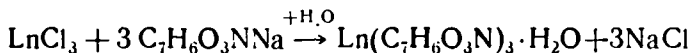
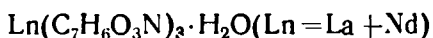


Получение. Карбонаты РЗЭ, взятые с избытком против стехиометрии, растворяют в растворе динитросалициловой кислоты при нагревании на водяной бане и pH 4. Отфильтровывают избыток карбоната и оставляют для кристаллизации. Мелкокристаллический осадок промывают водой и высушивают до воздушного состояния.

Свойства. Желтого цвета вещества, нерастворимы в воде, но несколько растворимы в минеральных кислотах. Логарифм константы устойчивости комплекса $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_2)^-$ в области pH 4—5,5 равен для соли La—4,57 и для соли Lu—5,54, PR для соли La—0,8 · 10⁻¹⁹, Dy—2,7 · 10⁻²¹ и Yb—1,5 · 10⁻²¹.

Литература. Пиркес С. Б., Шестакова М. Т., Егорова Т. П. — Ж неорган химии, 1971, т 16, вып 12, с 3373; Пиркес С. Б., Шестакова М. Т., Лапицкая А. В. — Ж. неорган химии, 1972, т 17, вып 2, с. 395; Шестакова М. Т., Пиркес С. Б. — Ж неорган химии, 1971, т 16, вып 12, с 3293

5.8. *n*-Аминосалицилаты

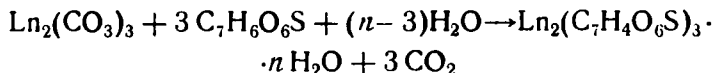
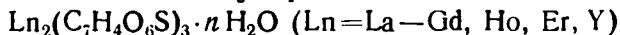


Получение. Сливают растворы *n*-аминосалицилата натрия и хлорида РЗЭ так, чтобы рН системы колебался в пределах 5,5—5,8, что достигается добавлением разбавленного раствора аммиака. Полученный раствор оставляют для кристаллизации, которая происходит в течение нескольких дней. Кристаллы отцеживают от маточного раствора и сушат на воздухе до воздушного состояния.

Свойства. Кристаллические, изоморфные между собой вещества. Растворимость в воде равна при 25°C для соли La— $2,44 \cdot 10^{-3}$, Ce— $2,52 \cdot 10^{-3}$, Pr— $2,55 \cdot 10^{-3}$ и Nd— $3,10 \cdot 10^{-3}$ мол/л; с повышением температуры она возрастает.

Литература. Лапицкая А. В., Пиркес С. Б., Фейфель Б. Л., Большинскова Т. А. — Изв. высш. уч. зав.; Химия и химическая технология, 1979, т. 22, вып. 6, с. 676.

5.9. Сульфосалицилаты



Получение. Стехиометрические количества карбоната РЗЭ нейтрализуют раствором сульфосалициловой кислоты так, чтобы рН раствора был равен ~4. Оставляют некоторое время в спокойном состоянии, причем из раствора выпадает по виду аморфный осадок в случае соли La, Ce и Pr, кристаллический в виде игл и призм—в случае соли Nd, Sm, Eu и Gd и плоских шестигранников неправильной формы—в случае соли Ho, Er и Y.

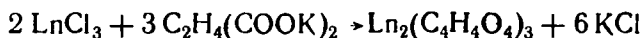
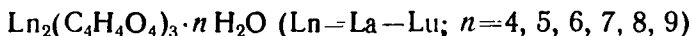
Свойства. Соли окрашены в цвета соответствующих РЗ ионов. Прочно удерживают кристаллизационную воду, полное удаление воды не наступает даже при высушивании в вакуум-сушильном шкафу над фосфорным ангидридом. Они хорошо растворимы в воде: при 20°C в 100 г воды растворяется соли (г): Sm—20,78, Eu—18,76, Gd—21,45, Ho—25,23 и Er—22,8.

С повышением температуры растворимость возрастает. Растворимость в спире, ацетоне, бензине, эфире и четыреххлористом углероде незначительна.

Термически неустойчивы, теряют кристаллизационную воду в пределах 90—150 °С и разлагаются, не плавясь, при 320—500 °С.

Литература. Пиркес С. Б., Шестакова М. Т.—Ж. неорганической химии, 1969, т. 14, вып. 4, с. 895, 1972, т. 17, вып. 4, с. 971

5.10. Метилмалонаты

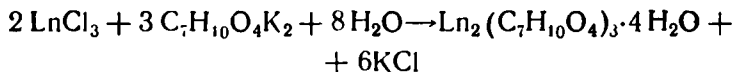
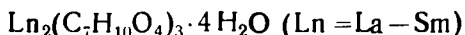


Получение. В рассчитанном количестве соляной кислоты растворяют карбонат РЗЭ с небольшим избытком, который отфильтровывают. К фильтрату прибавляют эквивалентное количество раствора метилмалоната калия с pH 4—5. Осадок отделяют от маточного раствора, промывают водой от хлор-иона и сушат при комнатной температуре до постоянного веса.

Свойства. Метилмалонаты La—Nd являются рентгеноаморфными полимерного характера веществами, а Eu—Lu — кристаллические, между собой изоструктурные вещества. Они трудно растворяются в воде. ПР для соли La—0,66·10⁻¹⁵, Ce—2,42·10⁻¹⁶, Pr—2,4·10⁻¹⁶, Nd—2,77·10⁻¹⁵ и Sm—0,78·10⁻¹⁵.

Литература. Захарова Т. В., Пиркес С. Б.—Ж. неорганической химии, 1979, т. 24, вып. 7, с. 1843, Изв. высш. уч. зав. Химия и химическая технология, 1975, т. 18, вып. 12, с. 1839

5.11. Диэтилмалонаты



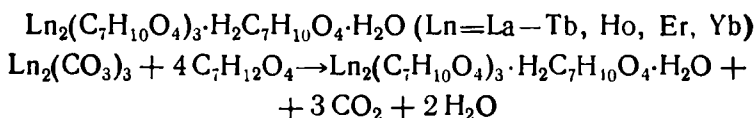
Получение. Сливают растворы рассчитанных количеств диэтилмалоната калия и хлорида РЗЭ.

Свойства. Рентгеноаморфные вещества, которые разлагаются в несколько ступеней: сначала происходит

дегидратация (в одну ступень у солей La и Sm и в две ступени у солей Ce, Pr и Nd), безводная соль лантана существует в области 160—230°, выше 250°C происходит одновременно процесс разложения (эндотермический) и процесс окисления (экзотермический) — преобладающий. Дальше при 520—670°C образуется диоксимоникарбонат $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, который при 745—780°C превращается в оксид.

Литература. Захарова Т В, Лапицкая А В, Пиркес С Б — Ж неорган химии, 1974, т. 19, вып 2, с 362, 1976, т 21, вып 5, с. 1190.

5.12. Кислые диэтилмалонаты

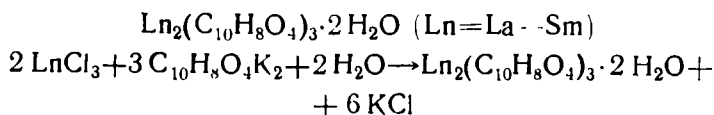


Получение. Растворяют карбонат РЗЭ в диэтилмалоновой кислоте при pH 2 (конец реакции). Раствор фильтруют и при выпаривании на водяной бане получают осадок, который отфильтровывают, отжимают и сушат.

Свойства. Труднорастворимые в воде кристаллические вещества, теряют воду и кислоты в области температур 160—220 и при 220—250 существует безводная соль. ПР для соли Eu— $0,53 \cdot 10^{-7}$, Gd— $0,71 \cdot 10^{-7}$, Tb— $0,64 \cdot 10^{-7}$, Dy— $0,31 \cdot 10^{-7}$, Ho— $1,55 \cdot 10^{-7}$, Er— $2,61 \cdot 10^{-7}$, Yb— $4,21 \cdot 10^{-7}$.

Литература. Захарова Т В, Лапицкая А В, Пиркес С Б. — Ж неорган химии, 1974, т 19, вып 2, с 362, 1976, т. 21, вып 5, с 1190, Пиркес С Б, Захарова Т В, Лапицкая Л В — Ж общ химии, 1976, т 46, с 1345; Захарова Т В, Лапицкая А В, Пиркес С Б — Ж неорган химии, 1975, т 20, вып 5, с 1765

5.13. Бензилмалонаты



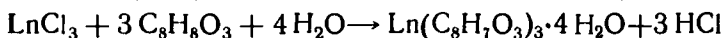
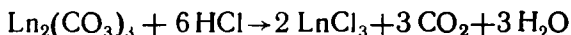
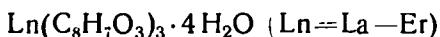
Получение. К раствору хлорида РЗЭ прибавляют раствор бензилмалоната калия. Выпадаемый осадок

отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе до воздушного состояния.

Свойства. Вещества, окрашенные в цвет РЗ иона, плохо растворимы в воде (100 г воды растворяют 0,055 г соли Се и 0,135 г соли Sm, с повышением температуры растворимость увеличивается), эфире, ацетоне, бензоле. ПР равно для соли La— $1,15 \cdot 10^{-24}$, Се— $6,14 \cdot 10^{-26}$, Pr— $5,13 \cdot 10^{-24}$, Nd— $1,48 \cdot 10^{-23}$.

Литература. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В. — Ж. неорганической химии, 1967, т. 12, вып. 6, с. 1542; 1969, т. 14, вып. 1, с. 161.

5.14. о-Метоксималонаты



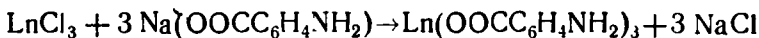
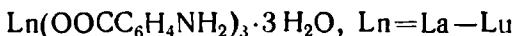
Получение о-Метоксибензойную кислоту растворяют в 15%-ном растворе аммиака так, чтобы pH раствора был 5—6. Карбонат РЗЭ растворяют в соляной кислоте (1:1), pH раствора должен быть 5. Сливают растворы, которые содержат рассчитанные количества соли РЗЭ и метоксибензойной кислоты. При этом выпадает мелкокристаллический осадок, который отделяют от маточного раствора, промывают водой и сушат.

При сушке в эксикаторе над CaCl_2 и P_2O_5 обезвоживаются.

Свойства. Кристаллические вещества, немного растворимы в воде (при 20 °С в 100 г воды растворяется безводной соли (г): La—1,31, Sm—0,92, Ho—0,82), с ростом температуры растворимость увеличивается. Безводная соль начинает разлагаться при 265 °С. Интенсивное разложение наступает в интервале 300—540 °С. Дегидратация происходит в области 60—130 °С

Литература. Пиркес С. Б., Макушева Г. Н., Лапицкая А. В. — Ж. неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 5, с. 1214; 1976, т. 21, вып. 6, с. 1494, Макушева Г. Н., Лапицкая А. В., Гоппе С. О., Пиркес С. Б. — Ж. неорганической химии, 1979, т. 24, вып. 10, с. 2828, 1979, т. 24, вып. 11, с. 2986

5.15. *n*-Аминобензоаты

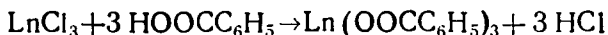


Получение. Смешивают водные [растворы *n*-аминобензоата натрия и хлорида РЗЭ.

Свойства. *n*-Аминобензоаты диспрозия кристаллизуются в триклинной сингонии с параметрами (\AA): $a=11,095$, $b=9,099$, $c=12,780$. $\alpha=108,051^\circ$; $\beta=89,072^\circ$; $\gamma=109,954^\circ$; $z=2$.

Литература. Хиялов М. С., Амирасланов И. Р., Мамедов Х. С., Мовсумов Э. М. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 3, с. 445

5.16. Пентааквабензоаты



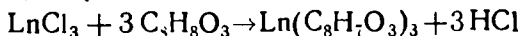
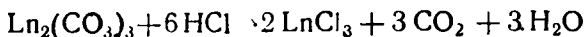
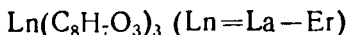
Получение. Смешивают растворы хлоридов РЗЭ и бензойной кислоты.

Свойства. Изоструктурные соединения с параметрами моноклинной ячейки (\AA): $a=14,188$, $b=9,711$, $c=17,357$. $\beta=98,492^\circ$; $z=4$. Пространственная группа $P2_{1/a}$.

В интервале 40–100 °С проходит полная дегидратация; безводная соль устойчива до 215 °С, далее идет разложение, заканчивающееся при 570 °С с образованием Ln_2O_3 .

Литература. Хиялов М. С., Амирасланов И. Р., Муцаев Ф. Н., Мамедов Х. С. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 4, с. 548

5.17. *m*-Метоксибензоаты



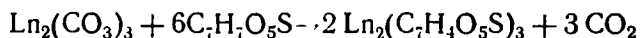
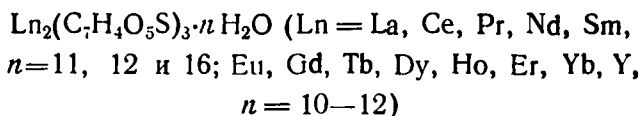
Получение. *m*-Метоксибензойную кислоту растворяют в 15%-ном растворе аммиака так, чтобы pH раство-

ра был 5—6. Карбонат РЗЭ растворяют в соляной кислоте (1:1), причем рН раствора должен быть равен 5. Сливают полученные растворы, которые содержат рассчитанные количества соли РЗЭ и м-метаоксибензойной кислоты. При этом выпадает кристаллический осадок, который отделяют от маточного раствора, промывают водой и сушат.

Свойства. Кристаллические вещества. Растворимость в воде около 0,1 г в 100 г воды. ПР равно для соли Nd— $2,69 \cdot 10^{-10}$, Sm— $1,88 \cdot 10^{-10}$, Tb— $2,58 \cdot 10^{-10}$, Ho— $1,44 \cdot 10^{-10}$.

Литература. Пиркес С. Б., Макушева Г. Н., Лапцкая А. В., Крайнева Т. В. — Изв. высш. уч. зав.: Химия и хим. технология, 1977, т. 20, вып. 11, с. 1603

5.18. о-Сульфобензоаты

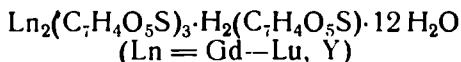


Получение. К карбонату РЗЭ небольшими порциями прибавляют раствор о-сульфобензойной кислоты до почти полного растворения карбоната. Раствор, рН которого должен быть менее 5, отделяют от избытка карбоната фильтрованием и упаривают почти досуха. Образующуюся соль промывают этиловым спиртом, сушат над едким калием и, наконец, на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества, довольно хорошо растворимы в воде. Растворимость в воде (1,23 г соль лантана и 6,54 г соль самария в 100 г воды) незначительно повышается с возрастанием температуры. Кристаллизационную воду теряют в три стадии при нагревании до 260°, при этом образуется безводная соль, которая разлагается без плавления при 430°C и выше.

Литература. Пиркес С. Б., Бучкова Р. Т., Диденко Е. А., Шестакова М. Т. — Ж. неорганической химии, 1972, т. 17, вып. 11, с. 2923; Диденко Е. А., Шестакова М. Т., Пиркес С. Б. — Ж. общ. химии, 1972, т. 42, с. 1680; Диденко Е. А., Пиркес С. Б. — Ж. общ. химии, 1977, т. 47, с. 77.

5.19. Кислые о-сульфобензоаты

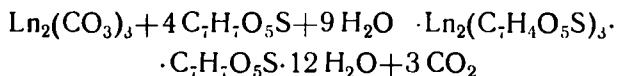
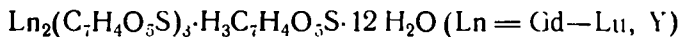


Получение. Синтез ведут по реакции обмена между карбонатом соответствующего РЗЭ и стехиометрическим количеством разбавленного раствора о-сульфобензойной кислоты. При упаривании раствора выделяется соль, которую промывают этиловым спиртом, сушат над едким калием, а затем на воздухе до постоянного веса.

Свойства Соли хорошо растворяются в воде, плохо в спирте, практически не растворяются в четыреххлористом углероде, гексахлорбутадиене. С увеличением температуры растворимость солей в воде возрастает (1 г безводной соли на 100 г воды): при 10 °C — 11,26 (Gd)—14,78 (Lu); при 80 °C—34,80 (Gd)—52,61 (Lu).

Литература. Диденко Е. А., Пиркес С. Б. — Ж неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 3, с. 679, Пиркес С. Б., Бучкова Р. Т., Диденко Е. А., Шестакова М. Т. — Ж неорганической химии, 1972, т. 17, вып. 11, с. 2922.

5.20. Протонированные о-сульфобензоаты иттриевых РЗЭ

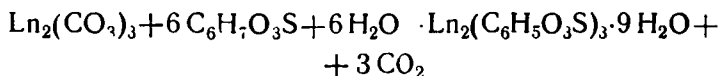
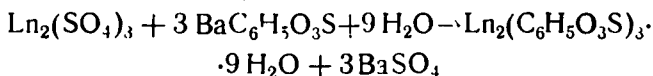
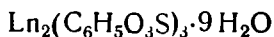


Получение. К разбавленному раствору о-сульфобензойной кислоты прибавляют стехиометрические количества карбоната РЗЭ. Прозрачный раствор после фильтрования упаривают и выделившуюся соль промывают этиловым спиртом, сушат над едким калием и на воздухе до постоянного веса.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде, плохо—в спирте и нерастворимы в четыреххлористом углероде и гексахлорбутадиене. Растворимость в 100 г воды при 20 °C (г): Yb—14,56, Lu—16,80, Y—8,05. При увеличении температуры растворимость возрастает до ~30—50 г.

Литература. Диденко Е. А., Пиркес С. Б. — Ж неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 3, с. 679

5.21. Бензолсульфонаты



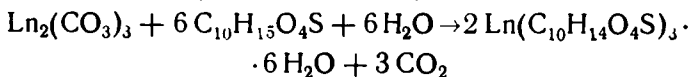
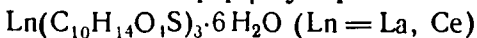
Получение. 1. Прибавляют к раствору сульфата РЗЭ раствор бензолсульфоната бария до прекращения образования осадка сульфата бария. Осадок отфильтровывают, после отстаивания промывают водой и свободно кристаллизуют. Кристаллы отжимают на фильтровальной бумаге и сушат на воздухе.

2. Растворяют карбонат РЗЭ в растворе бензолсульфоновой кислоты и оставляют кристаллизоваться при 20—25°C свободным испарением, отделяют от маточного раствора фильтрованием и отсасывают досуха полученные девятиводные кристаллы. Если кристаллизация проводится при более высокой температуре, то бензолсульфонаты содержат 2—3 молекулы воды.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде (в 100 г воды при 25°C растворяются соли (г): La—73,0; Pr—65,9; Nd—59,3; Sm—61,9; Eu—64,6; Gd—67,6; Tb—68,6; Dy—71,1; Yb—84,0; Lu—88,9 и Y—68,7). С повышением температуры растворимость увеличивается, причем возрастает разница в растворимости по ряду РЗЭ, при 110°C образуются гексагидраты.

Литература. Rolla L.—Atti X Congress int. chim. Rom^a 1938, v 2, p 766; Диденко Е. А., Пиркес С. Б., Медведь Р. Д. — Ж неорганич. химии, 1975, т. 20, вып. 5, с. 1220; 1976, т. 21, вып. 4, с. 900

5.22. α -Камфор- β -сульфонаты

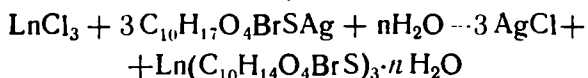
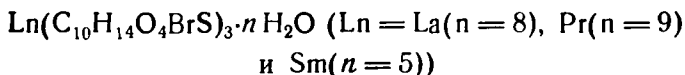


Получение. Растворяют карбонат РЗЭ в α -камфор- β -сульфокислоте. Небольшой избыток карбоната отфильтровывают, кристаллизуют и сушат.

Свойства. Бесцветные (соль неодиима розовая) с перламутровым блеском вещества, под микроскопом тонкие иглы, хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях. При нагревании разлагаются без плавления.

Литература. Пиркес С. Б., Додонов Я. Я. — В сб.: Редкоземельные элементы. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 102

5.23. α -Бром-d-камфор- π -сульфонаты

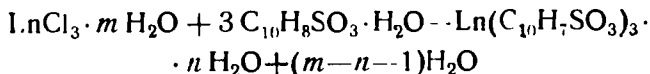
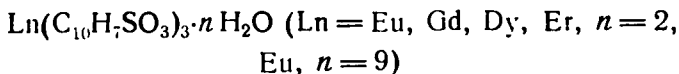


Получение. Смешивают водные растворы хлоридов РЗЭ и бромкамфорсульфоната серебра, отделяют осадок хлорида серебра и концентрируют фильтрат нагреванием на водяной бане до кристаллизации.

Свойства. Кристаллические вещества. Соли лантана бесцветные, соли празеодима — светло-зеленые. Хорошо растворяются в воде, но не растворяются в органических растворителях. При нагревании разлагаются без плавления.

Литература. Пиркес С. Б., Додонов Я. Я. — В сб. Редкоземельные элементы М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 103

5.24. Три-нафталинсульфонаты



Получение 1. Соединение $\text{Ln}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получают осаждением нагретого водного раствора хлорида РЗЭ эквимольным водным раствором 2-нафталинсульфокислоты. Кристаллы отфильтровывают, промывают

вают небольшим количеством воды и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Медленной кристаллизацией из спиртовых растворов можно получить монокристаллы.

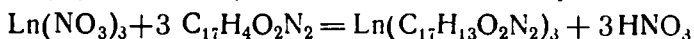
2. Соединение $Eu(C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 9H_2O$ получают осаждением спиртового раствора хлорида европия спиртовым раствором 2-нафталинсульфокислоты. Вакуумной кристаллизацией в течение 14 дней получают монокристаллы $Eu(C_{10}H_7SO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Свойства. Кристаллические вещества, стойкие при обыкновенных условиях и при незначительном нагревании. Разлагаются при $480^\circ C$ без предварительного плавления. Хорошо растворимы в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. 3-нафталинсульфонат европия кристаллизуется в моноклинной сингонии. Пространственная группа $P2_1$ или $P2_1m$. Параметры элементарной ячейки (Å): $a = 18,22$, $b = 7,45$, $c = 14,20$; $\beta = 108^\circ$. Хорошо флуоресцирует. Имеет широкий спектр поглощения в области $2900-4000 \text{ Å}$.

Литература. Blanzat B. — Compt. rend., 1967, v. 265, № 16, p. 849.

5.25. 1-Фенил-3-метил-4-бензоил-пирозолонаты-5

$Ln(C_{17}H_{13}O_2N_2)_3$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Lu, Y$)



Получение. Растворяют 5 мм 1-фенил-3-метил-4-бензоил пирозолона-5 в минимальном объеме подогретого этанола и прибавляют при перемешивании к этанольному раствору нитрата или хлорида РЗЭ (1мМ). Реакционную смесь нагревают в течение 10 минут, и желтый раствор переливают в сосуд, содержащий 600 мл воды.

Осадок кремового цвета отфильтровывают, сушат на воздухе и растворяют в 300 мл петролейного эфира. Полученную суспензию нагревают при перемешивании и дают отстояться. Раствор над осадком декангируют и проводят вторичное растворение осадка в петролейном эфире.

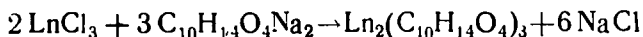
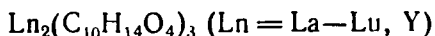
Данную операцию повторяют до тех пор, пока петролейный эфир не будет окрашиваться в желтый

цвет. Затем осажденное вещество отфильтровывают и сушат над фосфорным ангидридом. Выход 83—96%.

Свойства. Кремового цвета твердые вещества. Разлагаются при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 135 (La), 152 (Y), 155 (Eu), 162 (Nd, Er), 163 (Dy), 168 (Lu), 170 (Gd).

Литература. Emmanuel Chukwuemeka Okafor — J. Inorg Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 8, p. 1155.

5.26. d-Камфораты

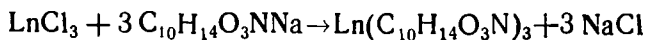
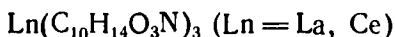


Получение. Сливают водные растворы хлорида РЗЭ и камфората натрия. Объемистый осадок отфильтровывают, отжигают и сушат.

Свойства. Аморфные порошкообразные вещества, окрашенные в цвет РЗ иона. Несколько растворимы в воде камфораты цериевых РЗЭ. Растворимость возрастает при охлаждении и убывает при нагревании. Водные растворы при нагревании гидролизуются. В органических растворителях не растворяются.

Литература. Пиркес С. Б., Додонов Я. Я — В сб: Редкоземельные элементы М: Изд-во АН СССР, 1963, с. 106.

5.27. d-Камфор- α -нитронаты

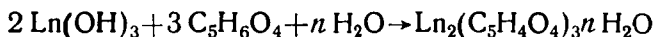
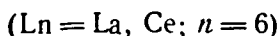
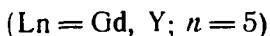
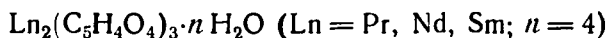


Получение. Смешивают водный раствор хлорида с водно-спиртовым натриевой соли нитрокамфоры. Образующийся осадок отделяют от маточного раствора, промывают и сушат на воздухе.

Свойства. Соединение бесцветное у лантана и желтое у церия. Практически нерастворимы в холодной и горячей воде, спирте, эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне и легко растворимы в концентрированной уксусной кислоте.

Литература. Пиркес С. Б., Додонов Я. Я. — В сб: Редкоземельные элементы. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 105

5.28. Итакониты (метилеянтарнокислые соли)

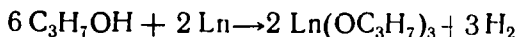


Получение. Свежеосажденный гидроксид РЗЭ растворяют в эквивалентном количестве горячей метилеянтарной кислоты. Раствор упаривают. Выпавшие кристаллы фильтруют, промывают горячей водой и сушат на воздухе.

Свойства. Кристаллогидраты, довольно устойчивы на воздухе. При нагревании теряют кристаллизационную воду, образуя безводные соли. Растворимость при 25°C в воде следующая (г/дм): 9,55 (Y), 2,29 (La), 6,29 (Ce), 2,71 (Pr), 3,40 (Nd), 4,43 (Sm), 4,43 (Cd). Хорошо растворяются в избытке метилеянтарной кислоты и итаконите аммония, образуя анионные комплексы состава $\text{M}[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4)_2]$. При нагревании до 1200—1250°C разлагаются с образованием соответствующих оксидов РЗЭ.

Литература. Brsyska W., Bhaszesak W.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 7, p. 1059.

5.29. Изопропилаты



Получение. Используется прямой электрохимический метод синтеза: анодное растворение металла в потенциостатическом режиме (220 или 120 В) в бездиафрагменном электролизере в среде абсолютного спирта с электропроводной добавкой Bu_4NBr в концентрации 0,05 М. Для анода из скандия процесс протекает гладко на постоянном и на переменном токе. Для иттрия необходимо использовать пористый металл и снизить плотность тока или использовать переменноточный процесс. Растворимый изопропилат лантана получается при использовании только переменного тока (0,5 А, 220 В).

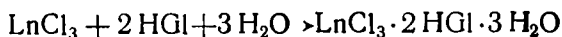
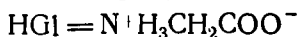
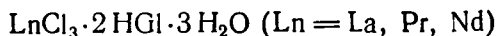
Свойства. При медленном концентрировании спиртовых растворов при температурах ниже 20°C кристаллизуются тонкие иглы. При быстром вакуумировании растворов получают мелкокристаллические порошки, растворимые в сирте, тетрагидрофуране, ароматических углеводородах.

Соединения скандия и иттрия не плавятся, кристаллы и порошки лантана имеют температуру плавления в интервале 120—128°C, труднолетучи, температуры разложения составляют 290—320° (Sc), 280—310° (Y) и 260—300°C (La).

Изопропилат иттрия индицируется в тетрагональной сингонии с параметрами (Å): $a = b = 9,75$, $c = 10,76$. Несмотря на хорошую огранку кристаллов на рентгенограммах изопропилатов скандия и лантана, рефлексы отсутствуют.

Литература. Козлова Н. И., Турова Н. Я., Туревская Е. П. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 639.

5.30. Биглицинаты



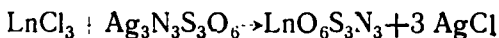
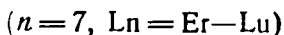
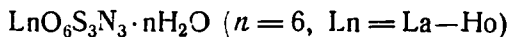
Получение. Смешивают 0,3 М растворы хлорида РЗЭ и глицина в соотношении 1:3 (общий объем маточного раствора 100 мл) и упаривают до 25 мл, охлаждают до комнатной температуры и помещают в эксикатор для изотермического испарения.

Полученные кристаллы отбирают под микроскопом стеклянной палочкой, промывают и сушат в эксикаторе над хлористым кальцием.

Свойства. Кристаллы неодима принадлежат к моноклинной сингонии с параметрами решетки (Å): $a = 10,037$, $b = 14,630$, $c = 11,630$. $\beta = 101,98^\circ$; $z = 4$. Пространственная группа $P2_1$. Соединение представляет собой димер состава $(\text{NdCl}_3 \cdot 2 \text{HGl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O})_2$.

Литература. Пахомов В. Н., Буков Н. Н., Панюшкин В. Т. Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 3, с. 402; Звягинцев О. Е., Гончаров Е. В. — Ж. неорганической химии, 1970, т. 15, вып. 6, с. 1494; Пупликова О. Н. — Ж. общей химии, 1978, т. 48, вып. 1, с. 186.

5.31. Трисульфимидаты



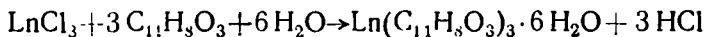
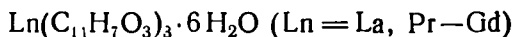
Получение. К интенсивно перемешиваемой суспензии $\text{Ag}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6$ в воде (1 г соли в 300 мл H_2O) прибавляют по каплям рассчитанное количество раствора LnCl_3 , осадок AgCl отфильтровывают, раствор упаривают на роторном испарителе до небольшого объема и затем оставляют упариваться на воздухе. Через некоторое время выпадают кристаллы.

Свойства. Соединения образуют две изоструктурных группы $\text{La} - \text{Ho}$ (I), $\text{Er} - \text{Lu}$ (II).

Соединения первой группы кристаллизуются в гексагональной сингонии (\AA): $a = 10,5$, $c = 20,0$. $z = 6(\text{Nd})$; $a = 7,81$, $c = 45,5(\text{Er})$. При 400° разлагаются с образованием сульфатов.

Литература. Розанов И. А., Копьева М. А., Береснев Э. Н., Сокол В. И. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 5, с. 711; Порай-Кошиц М. А., Сокол В. И., Копьева М. А. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 5, с. 702; Розанов И. А., Копьева М. А., Береснев Э. Н., Сокол В. И. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 5, с. 711

5.32. 2-Ацетил-1,3-индандионаты



Получение. Сливают стехиометрические количества водного раствора хлорида РЗЭ и этанольного раствора, предварительно перекристаллизованного из метанола 2-ацетил-1,3-индандиона. Доводят pH раствора до 6—7 разбавленным раствором аммиака.

Полученные осадки промывают на фильтре водно-этанольной смесью (1:1), этанолом, эфиром и сушат до постоянного веса.

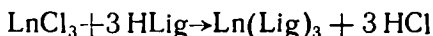
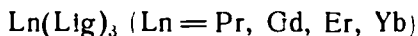
Свойства. Мелкокристаллические вещества желтого цвета, плохо растворимые в воде, спирте, ацетоне.

Дегидратация протекает в одну стадию при $80 - 200^\circ$.

Соединения плавятся в интервале 220—290°C, при 450—650°C начинается разложение солей.

Литература. Полуэктов Н. С., Желтвай И. И., Тищенко М. А. и др. — Коорд химия, 1980, т. 6, вып. 5, с. 729

5.33. 1-(Бензолсульфокислота-3)-3-метил-4-(5-хлор-2-оксибензолсульфокислота-3)азопиразолонаты-5 (Lig)



Синтез. Получение комплексов ведут в водном растворе в кислой среде при $\text{pH} \sim 4$ из хлоридов РЗЭ и 1-(бензолсульфокислота-3)-3-метил-4-(5-хлор-2-оксибензолсульфокислота-3)азопиразолоната-5 (Lig)-кристаллов игольчатой формы красно-коричневого цвета.

Полученные осадки промывают подкисленной водой, затем высушивают над хлоридом кальция и гранулированным едким натром до постоянного веса.

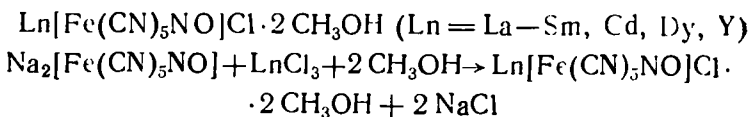
Свойства. Кристаллические прозрачные соединения темно-красного цвета $n > 1,67$, оптически анизотропны. Комплексы хорошо растворимы в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, малорастворимы в воде, этаноле ($\sim 10^{-5}$ моль/л), плохо растворимы в хлороформе, диоксане, нерастворимы в четыреххлористом углероде, бензоле, его гомологах.

Соединения плавятся с разложением при 310 (Pr), 308 (Gd), 240 (Er), 239°C (Yb).

Литература. Зайцев Б. Е., Зайцев В. А., Земсков А. В., Молодкин А. К. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 4, с. 912

СОЕДИНЕНИЯ С КОМПЛЕКСНЫМ КАТИОНОМ И АЦИДОКОМПЛЕКСОМ

5.34. Хлор-нитропруссиды



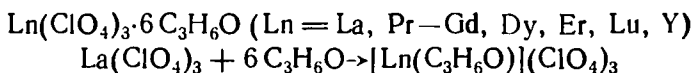
Получение. Раствор хлорида РЗЭ в метаноле смешивают в молярном отношении 1:1 с метанольным

раствором нитропруссидов натрия. При получении нитропруссидов La, Ce, Pr, Nd, Sm и Y растворы нагревают на водяной бане в течение полчаса.

Свойства. В сыром состоянии розового цвета мелкие игольчатые кристаллы. При высушивании приобретают соответственно светло-розовый (Pr, Gd, Dy), розовый (Nd), грязно-розовый (La, Y), темно-розовый (Ce) и светло-коричневый (Sm) цвет. При синтезе из метанольных растворов кристаллизуются с двумя молекулами растворителя. Легко плавятся. Разлагаются разбавленными минеральными кислотами.

Литература. Khan M. M., Ahmad N.—Z. anorg. allg. Chem., 1968, B. 360, № 1—2, S. 106.

5.35. Перхлорат гексадиметилэтиленмочевины лантаноид-иона

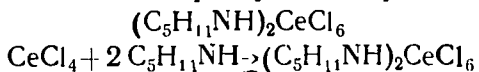


Получение. 9 мг·мол диэтилэтиленмочевины прибавляют к 3—5 мл этанольного раствора, содержащего 1 мг·мол перхлората РЗЭ. К этому раствору добавляют 15 мл безводного диэтилового эфира и 3 мл триэтилортоформиата и систему охлаждают. Выпадающий в осадок твердый продукт отфильтровывают, промывают спиртово-эфирной смесью (этанол-диэтиловый эфир = 1:9) и сушат над P_2O_5 при пониженном давлении. Выход составляет ~60%.

Свойства. Кристаллические вещества, гигроскопичны. Растворимы только в полярных растворителях (метанол, этанол, ацетонитрил, нитрометан и т. д.). Молярная электропроводность в ацетонитриле равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{г} / \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$): 440 (La), 431 (Pr), 435 (Nd), 446 (Sm), 408 (Eu), 380 (Gd), 396 (Er), 395 (Lu) и 400 (Y). $T_{\text{пл}} (^\circ\text{C}) = 138 - 142$ (La), $146 - 148$ (Pr), $136 - 140$ (Nd), $132 - 134$ (Sm), $122 - 124$ (Eu), $139 - 142$ (Gd), $122 - 126$ (Dy), $137 - 139$ (Er), $143 - 145$ (Lu) и $133 - 135$ (Y).

Литература. Kuya M. K., Pereira E. S.—J. Inorg Nucl. chem., 1981, v 43, № 10, p. 2564.

5.36. Гексахлороцернат пиперидина

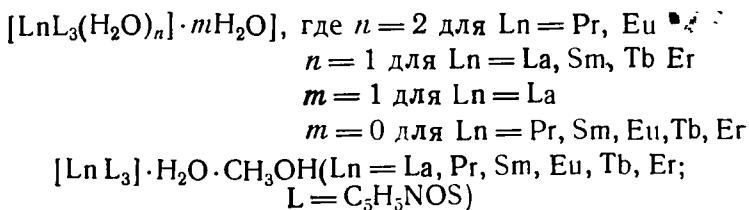


Получение. 2,5 г кристаллов гексахлорцериевой кислоты растворяют в 50 мл абсолютного спирта. В другой сосуд помещают 50 мл абсолютного спирта и 5 г пиперидина, который переводят в хлоргидрат, и добавляют по каплям в раствор гексахлорцериевой кислоты до прекращения образования осадка. Реакцию проводят в сосуде, снабженном осушителем. Осадок отделяют фильтрованием в атмосфере сухого инертного газа и промывают абсолютным эфиром. Рекристаллизацию комплекса проводят из абсолютного спирта.

Свойства. $(C_5H_{11}NH)_2CeCl_6$ представляет собой соединение в виде оранжево-желтых игольчатых кристаллов, нерастворимое в эфире, но весьма гигроскопично в воздухе.

Литература. Moosath S. S., Shandy S.-J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 14, № 3—4, p. 293

5.37. Три-2-тиопиридин N-оксиды



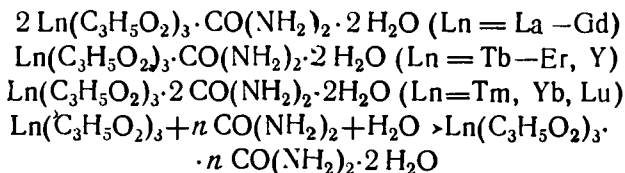
Получение. 2-Тиопиридин N-оксид (L) растворяют в воде путем добавления минимального количества гидроксида натрия, незначительно нагревают его ($\sim 40-50^\circ C$) и приливают при интенсивном перемешивании водный или водно-спиртовой (метиловый спирт) раствор перхлората РЗЭ. Образующийся твердый осадок отфильтровывают, промывают водой или метиловым спиртом и безводным эфиром и сушат в вакуумном эксикаторе над $CaSO_4$ или $CaCl_2$. Молярное отношение 2-тиопиридина N-оксида и РЗ иона берут равным 6:1 или 2:1, при этом образуются два ряда солей, соответственно $LnL_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$ и $[LnL_3(H_2O)_n] \cdot mH_2O$.

Свойства. Кристаллические вещества, идентичны по цвету солям гидратов перхлоратов РЗЭ, гигроскопичны. Умеренно растворимы в протонных и апротонных растворителях. Хорошо растворяются в N, N-диметилформамиде, образуя неэлектролиты. При соотношении РЗ иона к лиганду (L), равном 1:2, молекулы воды координируют с РЗ ионом, образуя аквакомплексы, причем число координационной воды колеблется от 1—для La, Sm, Tb и Yb до 2—для Pr и Eu. При этом лишь комплекс La сольватирует одну молекулу воды, которая теряется при нагревании до 116°C. Координационная вода теряется при нагревании соединений до 180° (La), 192° (Pr), 195 (Sm), 192° (Eu), 191 (Tb) и 180°C (Er).

При нагревании соединений до 290°C (La, Pr), 298° (Sm, Eu, Tb) и 312°C (Er) они разлагаются с образованием LnOL. В случае соотношения РЗ ион: лиганд (L) = 1.6 соединения содержат лишь одну сольватированную молекулу воды, которая теряется при нагревании до 123 (La), 136 (Pr), 120 (Sm), 109° (Eu), 118° (Tb) и 112 C (Er), а также одну сольватированную молекулу растворителя (метанола), которая теряется в пределах 65—88°C. В случае тербия происходит координация одной молекулы растворителя (метанола) с ионом металла, которая теряется при нагревании до 210°C. Разложение соединений этого ряда происходит при температурах 285 (La), 315 (Pr), 310 (Sm), 335 (Eu), 315 (Tb) и 330 C (Er).

Литература. West D. X, Frank Ch. A.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, v 41, № 1, p 49

5.38. Пропионаты карбамидных комплексов



Получение. Молярные соотношения безводного пропионата соответствующего РЗЭ к карбамиду составляют для La—Eu 1:2, для Gd—1:1, для Tb—Er, Y—1:4 (или 1:2), для Tm, Yb и Lu—только 1:4.

Для синтеза соединений от La до Gd рассчитанное количество пропионатов соответствующего РЗЭ растворяют при 20—25°C в возможно малом количестве воды при непрерывном перемешивании. После полного растворения пропионата РЗЭ в раствор вносят рассчитанную навеску карбамида, добавляют 1—2 капли пропионовой кислоты (разбавленной 1:3) рН 6. Происходит кристаллизация раствора. Удаление избытка растворителя из раствора, содержащего карбамид и пропионат лантана, церия, празеодима, неодима, самария и европия, ведут при 30—35°C, для гадолиния — при 55—60°C. Кристаллизацию необходимо вести до полного выделения из раствора кристаллов.

Синтез соединений иттриевых РЗЭ проводят аналогично. Для пропионатов тулия, иттербия и лютеция температуру поднимают до 70—80°C. Полученный прозрачный раствор выдерживают при 35°C до полного выделения соединения.

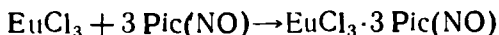
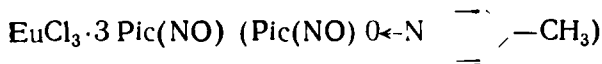
Полученные соединения иттриевых РЗЭ отделяют от маточного раствора и сразу же перекристаллизуют из одномолярного раствора карбамида при 25—30°C, промывают небольшим количеством эфира и выдерживают в эксикаторе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом до постоянного веса, при увеличении времени выдерживания происходит дегидратация и цериевых, и иттриевых соединений с образованием безводных соединений. Карбамидные соединения цериевой группы могут быть перекристаллизованы из воды.

Свойства. Крупные с хорошо образованной формой кристаллы, окрашены в цвет РЗ иона. Кристаллогидраты и безводные соединения устойчивы на воздухе (за исключением иттриевых соединений); хорошо растворяются в воде, разбавленных минеральных кислотах, метиловом спирте, формамиде, диметилформамиде, при нагревании — в этиловом спирте, практически нерастворимы в бензоле, гексане, хлороформе, эфире, ацетоне.

Карбамидные соединения цериевой группы изоструктурны; соединения иттриевой группы образуют две изоструктурные группы Tb—Er, Y и Yb—Lu.

Литература. Сахарова Н. Н., Сахарова Ю. Г., Богдихова Т. И., Логинов В. И. — Ж. неорганической химии, 1977, т. 22, вып. 1, с. 100; 1978, т. 23, вып. 9, с. 2341.

5.39. Три-пиколин-N-оксидевропий хлорид

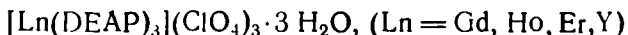
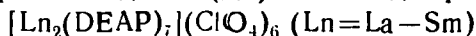


Получение. 0,7 г (2 мМ) оксида европия растворяют в 12 мл 1 М хлористо-водородной кислоты и добавляют 3,5 г (32 мМ) 4-пиколин-N-оксида. Раствор упаривают до получения сухого остатка, который растворяют в 15 мл горячего этилового эфира и фильтруют. Добавлением 60 мл этилацетата осаждают кристаллы. В качестве осадителя можно использовать ацетон. Выход ~68%.

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие вид тонких игл, трудно растворимы в обычных органических растворителях. Температура разложения хлоридного комплекса 10—192° С. При УФ-облучении флуоресцируют.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Carls J. C. - J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.40. Гепта (три)-N, N-диэтилантипирин-4-карбоксамид моно(ди)лантаноид перхлорат



Получение. Гидратный лантанидный перхлорат (1 мг-мол) растворяют в 10 мл этилацетата и прибавляют по каплям при интенсивном перемешивании 4—5 мг-мол этилацетатный раствор N, N-диэтилантипирин-4-карбоксамид. При этом образуется клейкое твердое вещество. Раствор перемешивают еще в течение 30 минут, сливают этилацетат и оставшееся твердое вещество трижды промывают этилацетатом. Отмытый от избытка лиганда продукт растворяют в ацетоне и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до получения сухого продукта.

Свойства. Кристаллические вещества, не гигроскопичны в обычных условиях, растворимы в полярных растворителях (метанол, ацетон, ацетонитрил, диметилсульфоксид) и нерастворимы в хлороформе и бензоле. Молярная проводимость в ацетонитриле равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$).

·г·мол⁻¹): 410,3(La), 417,8(Pr), 419,4(Nd), 404,6(Sm), 407,8(Cd), 412,7(Ho), 414,3(Er), 421,3(Y).

Литература. Jagannathan R., Saundararajan S.—J. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 2, p. 223

5.41. Перхлорат 2-ацетилпиридин-N-оксиды

$\text{LnL}_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Sm, Eu; $n = 0; 1$)

$\text{LnL}_5(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Dy, Er; $n = 0; 4$)

$\text{LnL}_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ln = Gd; L = 2-C₇H₇NO₂)

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 + n\text{L} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{LnL}_n](\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Получение. Приблизительно 1 ммоль кристаллогидрата перхлората РЗЭ растворяют в 10 мл смеси метанола и 2,2-диметоксипропана, в объемном отношении 1:1. Полученную смесь медленно приливают к подогретому раствору метанола, содержащему 6 ммоль 2-ацетилпиридин-N-оксида. Затем в течение часа раствор упаривают до консистенции масла, после чего смешивают с небольшим количеством абсолютного эфира в атмосфере сухого азота. При этом выделяются твердые 2-ацетилпиридин-N-оксиды РЗЭ.

Свойства. Твердые соединения, интенсивно золотисто-желтого цвета. Комплексы La, Gd и Dy в пределах 140—190 С устойчивы. При температуре более 190 С все соединения разлагаются со взрывом.

Литература. West D. X., Kohrman R. E.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, v. 41, № 11, p. 1569

5.42. Нитрат 2, 3, 5, 6-тетраокси-р-бензохинон церия

$[\text{Ce}(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_3)](\text{NO}_3)_2$ (1)

$[\text{Ce}_4(\text{C}_6\text{O}_6)](\text{NO}_3)_4$ (2)

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{C}_6\text{O}_6\text{H}_4 \rightarrow [\text{Ce}(\text{C}_6\text{O}_6\text{H}_3)](\text{NO}_3)_2$

Получение. 1 1мМ спиртового раствора 2, 3, 5, 6-тетрокси-р-бензохинона смешивают с 1 мМ раствором нитрата церия. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником в течение 0,5—1 часа. Осалок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат над силикагелем.

2. При получении данного соединения используют избыток 2,3,5,6-тетраокси-р-бензохинола.

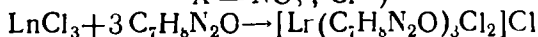
Свойства. Кристаллические вещества, растворимы в воде.

Литература. Mahmoud M. R., Hamman A. M., Ibrahim S. A.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v 42, № 8, p 1199.

5.43. 6-Метилпиридин-2-альдоксиматы

$[Ln(C_7H_8N_2O)_3(X)_2]X$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$;

$X = NO_2^-, Cl^-$)



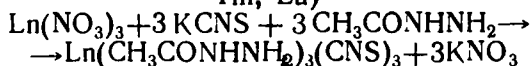
Получение. Нитрат или хлорид РЗЭ (0,04 мг·мол) растворяют в смеси этанола (20 мл) и 2,2-диметоксипропана (25 мл) и нагревают в течение 30 минут с обратным холодильником. 6-Метилпиридин-2-альдоксим (0,12 мг·мол) растворяют в той же смеси растворителей и нагревают до кипения. Затем растворы смешивают и нагревают в течение 4 часов с обратным холодильником. При охлаждении смеси до комнатной температуры в осадок выпадают кристаллы 6-метилпиридин-2-альдоксимага РЗЭ, которые отфильтровывают, промывают этиловым спиртом или эфиром и сушат в вакууме над P_2O_5 .

Свойства. Кристаллические вещества, имеющие у нитратов зеленую (Pr), фиолетовую (Nd), светло-желтую (Sm), белую (La, Gd, Dy), а у хлоридов—белую (La, Sm, Dy), зеленую (Pr), фиолетовую (Nd) и светло-желтую (Gd) окраску, гигроскопичны. Растворимы в этаноле и метаноле и нерастворимы в других простых органических растворителях. Растворение соединений в воде сопровождается их разложением. Переходят в оксиды при нагревании выше $250^\circ C$. Все соединения рентгеноизоморфны. Молярная электропроводность в этаноле равна соответственно для нитратных солей ($\Omega^{-1} \cdot г \cdot мол^{-1} \cdot см^2$): 40,5 (La), 42,2 (Pr), 43,2 (Nd, Sm), 45,5 (Gd), 45,0 (Dy), а для хлоридных—45,8 (La), 44,5 (Pr), 45,0 (Nd), 45,5 (Sm), 43,0 (Gd) и 46,6 (Dy).

Величины магнитных моментов при $25^\circ C$ соответственно равны для нитратных солей (μ_B): 3,60 (Pr), 3,49 (Nd), 1,48 (Sm), 7,88 (Gd) и 10,24 (Dy), а для хлоридных—3,62 (Pr), 3,50 (Nd), 1,52 (Sm), 7,88 (Gd) и 10,24 (Dy). Соли лантана в обоих случаях являются диамагнетиками.

Литература. Mohan M., Tandon I. P., Gupta N. S.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 6, p. 1223.

5.44. Ацетилгидразиновые комплексы тиоцианатов $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{CONHNH}_2)_3(\text{NCS})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er},$ Tm, Lu)

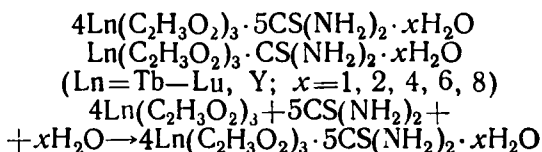


Получение. К этанольному раствору нитрата соответствующего РЗЭ прибавляют эквивалентное количество тиоцианата калия. Выпавший осадок нитрата калия отфильтровывают и к раствору добавляют этанольный раствор ацетилгидразина. При комнатной температуре осадок солей отделяют от маточного раствора, промывают несколько раз этанолом и сушат в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Свойства. Мелкокристаллические вещества, плавящиеся при определенных температурах: 238 (Pr)—210°С (Lu), хорошо растворяются в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, хуже — в этаноле, практически нерастворимы в бензоле, ацетоне, хлороформе и четыреххлористом углероде.

Литература. Харитонов Ю. Я., Мачхошвили Р. И., Пирцхалава Н. И., Абашмадзе.— Ж. неорган. химии, 1978, т. 23, вып. 2, с. 394

5.45. Пентатиокарбамидные комплексы ацетатов



Получение. Рассчитанное количество ацетата РЗЭ вносят в нагретый до 70—80°С раствор тиокарбамита, куда предварительно добавлено 1—2 капли разбавленной (1:1) уксусной кислоты. При молярном соотношении безводного ацетата РЗЭ к тиокарбамиду 1:2 кристаллизацию раствора ведут при 30—40°С; при соотношении 1:4 полученный раствор выдерживают при 70—80°С до начала кристаллизации, затем температуру понижают до 50°С и кристаллизуют при этих условиях до полного выделения соли.

Кристаллы отделяют от маточного раствора при температуре кристаллизации, промывают небольшим количеством холодной воды и выдерживают в эксика-

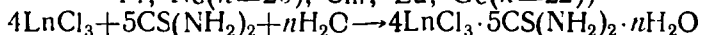
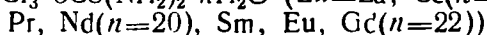
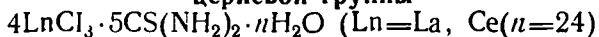
торе над хлористым кальцием и фосфорным ангидридом до постоянного веса.

Свойства. Все соединения немного растворимы в метиловом спирте, практически нерастворимы в этиловом спирте, эфире, бензоле, хлороформе, толуоле, ксилоле, ацетоне. В отличие от аналогичных соединений цериевой группы неустойчивы в воде.

Соединения состава $4Ln(C_2H_3O_2)_3 \cdot 5CS(NH_2)_2 \cdot xH_2O$ плавятся с разложением при 189° (Tb) — 207° С (Lu). Соединения $Ln(C_2H_3O_2)_3 \cdot CS(NH_2)_2 \cdot xH_2O$ с температурами плавления 194° (Tb) — $209,5^\circ$ С (Lu) теряют кристаллизационную воду при 130 — 135° С.

Литература. Сахарова Н. Н., Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М. — Ж неорган. химии, 1973, т. 18, вып. 5, с. 1212.

5.46. Пентатиокарбамидные комплексы хлоридов РЗЭ цериевой группы



Получение. 1. Берут молярное соотношение кристаллогидрата хлорида РЗЭ к тиокарбамиду (1:1). Рассчитанное количество хлорида РЗЭ растворяют в минимальном количестве воды при 80° С. После полного растворения соли в насыщенный раствор вносят навеску тиокарбамида, при этих условиях рН 4. Полученный раствор упаривают при 80° С приблизительно до половины объема (до появления устойчивой пленки кристаллов на поверхности раствора). Затем при постоянном перемешивании температуру понижают до 25 — 30° С и выделившиеся кристаллы быстро отделяют от маточного раствора.

Полученные соединения перекристаллизовывают из минимального количества 94—96%-ного этилового спирта при 65 — 70° С, непрерывно перемешивая.

2. Молярное соотношение исходных кристаллогидрата хлорида РЗЭ и тиокарбамида берут 4:5, смесь этого состава растирают в течение 2 часов в агатовой или яшмовой ступке. Полученную массу при 65 — 70° С растворяют в небольшом количестве 94—96%-ного этилового спирта. Далее продолжают синтез, как в п. 1.

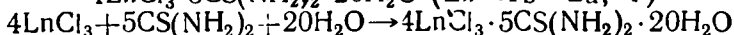
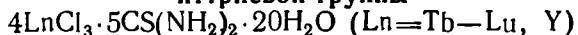
Соединения, полученные 1-м и 2-м способом, выдерживают в вакуум-эксикаторе над хлористым кальци-

ем в присутствии фосфорного ангидрида до постоянного веса. Соединения могут быть получены любым из этих методов, кроме соединений самария и европия указанного состава, которые можно получить только вторым способом.

Свойства. Кристаллические изоструктурные соединения. $T_{пл}(^{\circ}\text{C})=75 (\text{La})-120 (\text{Gd})$. Хорошо растворимы в метиловом, этиловом спиртах, практически нерастворимы в эфире, бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, хлороформе, неустойчивы в воде, устойчивы на воздухе.

Литература. Сахарова Ю. Г., Ежова Т. А., Логинов В. И., Крылова А. Г. — Ж неорганической химии, 1976, т. 21, вып. 7, с. 1727.

5.47. Пентатиокарбамидные комплексы хлоридов РЗЭ иттриевой группы



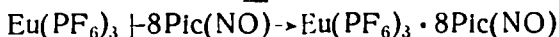
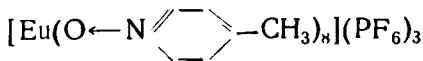
Получение. Тиокарбамидные координационные соединения хлоридов РЗЭ иттриевой группы образуются при молярном соотношении кристаллогидрата $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к тиокарбамиду, равном 4:5. Для синтеза рассчитанное количество хлорида РЗЭ и тиокарбамидра растирают в течение 2 часов в агатовой или яшмовой ступке, затем полученную массу при $65-70^{\circ}\text{C}$ растворяют в небольшом количестве 94—96%-ного этанола. Полученный раствор упаривают до половины объема при $65-70^{\circ}\text{C}$, когда появляется устойчивая пленка кристаллов на поверхности раствора. Затем при постоянном помешивании температуру снижают до $25-30^{\circ}\text{C}$ и выделившиеся кристаллы быстро отделяют от маточного раствора.

Полученные соли перекристаллизовывают из минимального количества 94—96%-ного этанола при $15-70^{\circ}\text{C}$, непрерывно перемешивая раствор; сушат в вакуум-эксикагоре над хлористым кальцием в присутствии фосфорного ангидрида до постоянного веса.

Свойства. Соединения устойчивы на воздухе. $T_{пл}(^{\circ}\text{C})=118 (\text{Tb})-106 (\text{Lu})$. Хорошо растворимы в метаноле, этаноле практически нерастворимы в эфире, бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне, хлороформе, неустойчивы в воде.

Литература. Сахарова Ю. Г., Перов В. Н., Логинов В. И. — Ж неорган. химии, 1978, т. 21, вып. 3, с. 632.

5.48. Гексафторфосфат окта-4-пиколин N-оксида европия

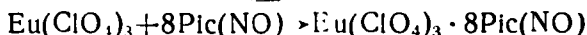
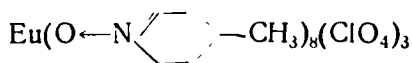


Получение. Раствор, содержащий 6 мг·мол гексафторфосфата аммония, 20 мг·мол 4-пиколин N-оксида и 2 мг·мол хлорида европия, упаривают при комнатной температуре в потоке сухого азота до получения твердого вещества, которое растворяют в 50 мл кипящего ацетона. Раствор фильтруют и к фильтрату добавляют 75 мл эфира. Вылавшие кристаллы отфильтровывают и подвергают перекристаллизации по вышеописанному способу. Выход продукта ~27%.

Свойства. Бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимо в обычных органических растворителях. Разлагается при 185—190 С. При УФ-облучении флуоресцирует.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E. V., Caris J. C.—J. Amer. Chem. Soc. 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.49. Перхлораты окта-4-пиколин N-оксида европия



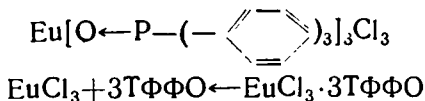
Получение. 4 мг·мол перхлората европия растворяют в 20 мл воды и добавляют 32 мг·мол 4-пиколин N-оксида. Раствор нагревают и фильтруют. К фильтру добавляют 300 мл изопропилового спирта, испаряют на паровой бане до помутнения и резко охлаждают. Осадок отфильтровывают, растворяют в 35 мл горячего ацетона, фильтруют и обрабатывают 10 мл этилацетата. При охлаждении в смеси сухого льда с ацетоном выпадает кристаллический осадок. Переосаждение проводят из ацетона (~25) с этилацетатом. Выход 22,5%.

Свойства. Кристаллическое вещество, имеющее вид белых пластинок. Плохо растворимо в обычных органических растворителях. Разлагается при незначи-

тельном нагревании со взрывом. При УФ-облучении флуоресцирует.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C.—J. Amer. Chem. Soc. 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.50. Хлорид трифенилфосфиноксид европия

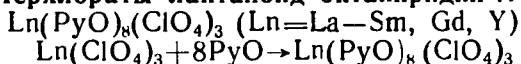


Получение. 2 мг·мол оксида европия растворяют в 12 мл 1М НСl и добавляют 32 мг·мол трифенилфосфиноксида. Смесь упаривают до сухого остатка, который растворяют в 15 мл горячего этилового спирта. Раствор фильтруют и обрабатывают 60 мл ацетона до осаждения кристаллического осадка. Выход $\approx 40\%$.

Свойства. Кристаллическое вещество, имеющее вид тонких белых игл. Трудно растворимо в обычных органических растворителях. Температура разложения выше 280 С. При облучении УФ-светом флуоресцирует.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C.—J. Amer. Chem. Soc. 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.51. Перхлораты лантаноид октапиридин N-оксиды



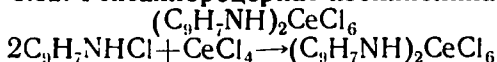
Получение. 1 г соответствующего перхлората РЗЭ, растворенного в 10 мл 95%-ного этилового спирта, смешивают с 2,5 г PyO в 10 мл того же растворителя. Осадок отфильтровывают, дважды промывают (~ 5 мл) охлажденным этиловым спиртом и сушат над хлоридом кальция в вакууме. В случае иттриевого комплекса осадок выпадает после 12-часового стояния при $\sim 2^\circ\text{C}$.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет соответствующего РЗ иона, за исключением соединения церия, которое окрашено в резко-желтый цвет, не гигроскопичны. Растворимы в полярных и не растворимы в неполярных растворителях. Молярная электропроводность при 20°C равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1}$): в воде—367,9 (La), 369,4 (Ce), 380,1 (Pr), 369,4 (Nd), 369,4 (Sm), 370,4 (Gd), 372,3 (Y); в нитробензоле —

80,6(La), 79,6(Ce), 82,6(Pr), 83,6(Nd), 81,6(Sm), 81,1(Gd), 80,1(Y); в диметилформамиде — 230,9 (La), 230,9 (Ce), 227,7(Pr), 229,3(Nd), 228,2(Sm), 230,9(Gd), 227,0(Y).

Литература. Krishnamurthy V. N., Saundarajan S.—*Canad. J. Chem.*, 1967, v. 45, № 2, p. 189.

5.52. Гексахлороцерият изохинолина

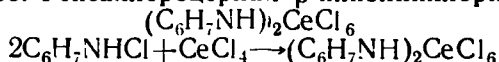


Получение. 2,5 г кристаллов гексахлороцериевой кислоты растворяют в 50 мл абсолютного спирта и по каплям добавляют спиртовый раствор (5 г изохинолина в 50 мл абсолютного спирта) хлоргидрата изохинолина до прекращения образования осадка. Реакцию проводят в сосуде, снабженном осушителем. Осадок отделяют фильтрованием в атмосфере сухого инертного газа и промывают абсолютным эфиром. Рекристаллизацию соединения проводят из абсолютного спирта.

Свойства. $(C_9H_7NH)_2CeCl_6$ представляет собой соединение в виде оранжево-желтых игольчатых кристаллов, нерастворимое в эфире, но весьма гигроскопичное на воздухе.

Литература. Moosath S. S., Shandy S. I.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 14, № 3-4, p. 293.

5.53. Гексахлороцерият β-пиколинхлорида

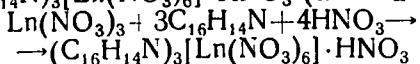
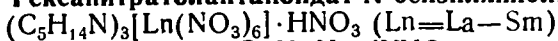


Получение. 2,5 г кристаллов гексахлороцериевой кислоты растворяют в 50 мл диоксана или метилового спирта и по каплям добавляют спиртовый раствор (5 г β-пиколина в 50 мл метилового спирта) хлоргидрата β-пиколина до прекращения образования осадка. Реакцию проводят в сухой атмосфере инертного газа. Осадок отделяют фильтрованием, промывают абсолютным эфиром. Рекристаллизацию соединения проводят из абсолютного спирта.

Свойства. $(C_6H_7NH)_2CeCl_6$ представляет собой соединение в виде оранжево-желтых игольчатых кристаллов, нерастворимое в эфире, но весьма гигроскопичное на воздухе.

Литература. Moosath S. S., Shandy S. I.—*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1960, v. 14 № 3-4, p. 293.

5.54. Гексанитратолантаноидат N-бензилхинолиния



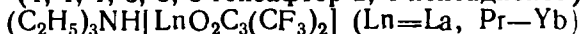
Получение. Навеску соли $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 4,7—9 г растворяют в 30—40 мл раствора 6 М HNO_3 . Нитрат N-бензилхинолиния $(C_{16}H_{14}N)NO_3 \cdot HNO_3$ в количестве 10—11 г растворяют в 90—100 мл раствора 6 М HNO_3 при нагревании до 40 С. Растворы сливают и выдерживают при комнатной температуре в течение 2—3 часов. Осадок отделяют на стеклянном фильтре, промывают раствором 6 М HNO_3 и высушивают на вакуум-фильтре в токе воздуха. В случае европия исходные нитраты растворяют в смеси состава 90% (по объему) ледяной уксусной кислоты и 10% раствора 11,5 М HNO_3 . Реакционную смесь выдерживают несколько дней в эксикаторе над КОН до появления мелкокристаллического осадка соли европия.

Свойства Мелкокристаллические вещества, имеющие окраску соответствующего РЗ иона. Соединения устойчивы на воздухе. Хорошо растворимы в воде и диметилформамиде, плохо — в этаноле, нерастворимы в эфире, ацетоне, четыреххлористом углероде и хлороформе. d (г/см³)=1,56(La)—1,03(Eu).

Литература. Марков Г. С., Никольский Б. П., Посвольский М. В.—Ж. неорганической химии, 1976, с 21, вып 4, с 950.

5.55. Триэтиламмониевые соли тетра

(1, 1, 1, 5, 5, 5-гексафтор-2, 4-пентадионов)



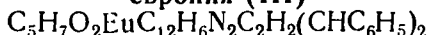
Получение. К 50 мл 95%-ного этанола добавляют 20 мг·мол триэтиламмония, 3,6 мл гексафторацетилацетона и 5 мг·мол гексагидрата нитрата РЗЭ в 25 мл воды. Раствор упаривают до половины первоначального объема и к нему добавляют 100 мл H_2O для осаждения твердого вещества. При этом необходимо проводить энергичное механическое воздействие на стенки реакционного сосуда с целью создания центров кристаллизации. Кристаллическое вещество отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Рекристаллизацию получающихся ослей можно вести из

хлороформа. Выход (%): 28 (La), 56 (Pr), 36 (Nd), 30 (Eu), 28 (Tb).

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимые во многих органических растворителях. Температура кипения всех этих солей около 130°C. Обладают флуоресцентными свойствами.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Carls J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.56. Трис (2, 4-пентадиона) (4, 7-дистирилфенантролин) европия (III)



Получение. В 200 мл кипящего толуола растворяют 1,2 мг·мол ацетилацетоната европия и 1,28 мг·мол 4,6-дистирилфенантролина. Около 50 мл растворителя отгоняют, горячий раствор отфильтровывают и оставляют на ночь. Выход 86%.

Свойства. Игольчатое кристаллическое вещество, желтого цвета. Температура кипения 255—260°C. Не флуоресцирует.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Carls J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.57. Комплексы с β-нитрозо-α-нафтолом

$$\text{LnL}_3 \cdot \text{HL}, \text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}; \text{HL} = \text{C}_{10}\text{H}_7\text{ONO};$$
$$4\text{HL} + \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{LnL}_3 \cdot \text{HL}$$

Получение. При синтезе в среде этанола соотношение лиганд: металл должно быть 3:1. Навеску β-нитрозо-α-нафтола растворяют в этиловом спирте при перемешивании в течение часа до образования насыщенного раствора. Нерастворяющуюся часть лиганда отфильтровывают. Насыщенный спиртовой раствор нитратов РЗЭ нагревают до 40°C, приливают раствор лиганда (рН смеси 3—3,1). Комплексы осаждают водным раствором аммиака (1:1) до появления устойчивого осадка при рН 5,1—5,2 для La и рН 4,4—4,5 для Sm.

Полученный комплекс отфильтровывают, промывают водно-спиртовой смесью (1:1) и сушат на воздухе.

Свойства. Рентгеноаморфные соединения разлагаются в интервале 230° (La)—133°C (Sm) проявляют каталитическую активность в синтезе хлоропрена.

Литература. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Усов Ю. Н. и др. — Коорд. химия, 1982, т. 8, вып. 10, с. 1352.

5.58. Теноилтрифторацетон-фенантролин хелат

европия

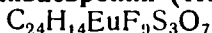


Получение. 6 мг·мол теноилтрифторацетона и 2 мг·мол 1,10 фенантролина растворяют в 20 мл 95%-ного этанола и добавляют 6 мл 1 н. КОН(NaOH). Смесь взбалтывают и по каплям вводят 2 мг·мол раствор соли европия. Затем проводят охлаждение реакционной смеси, собирают продукт и при необходимости ведут очистку путем растворения в 30 мл бензола и последующего осаждения 30 мл гексана. Выход 75%.

Свойства. Кристаллическое вещество. Температура разложения 247—249°C. Соединение обладает яркой флуоресценцией, причем интенсивность сохраняется в растворе, например дихлорметане.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v 86, № 23, p. 5117.

5.59. Трис (1, 1, 1-трифтор-4-(2-тиенил)-2,4-бутандиона) акваевропия (III)

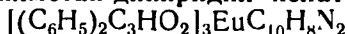


Получение. В 15 мл 95%-ного этанола растворяют 3 мг·мол 3-дикетона, и добавляют 3 мл 1 н. NaOH и 1 мг/мл хлорида европия в 5 мл воды. В смесь прибавляют 100 мл H_2O и нагревают до 60°C. При интенсивном перемешивании реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, отделяют твердое вещество, которое растворяют при 40°C в 30 мл бензола. Затем прибавляют 100 мл *n*-гексана и оставляют на ночь при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают, сушат на воздухе. Выход 15%.

Свойства. Кристаллическое вещество. Содержит кристаллизационную воду. $T_{\text{пл}}=134-140^\circ\text{C}$.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v 86, № 23, p. 5117.

5.60 Дибензоилметан-дипиридил хелат европия (III)



Получение. 6 мг·мол dibenzoilметана и 2 мг·мол дипиридила растворяют в 20 мл 95%-ного этанола, подогретого до кипения, и добавляют 6 мл 1 н. NaOH(KOH). Смесь взбалтывают и по каплям вводят 2 мг·мол хлорида европия. Смесь охлаждают, фильт-

рукуют и при необходимости проводят кристаллизацию из 95%-ного этанола. Фильтрование проводят с использованием цеметового порошка, сушат в течение 24 часов над P_4O_{10} . Выход 16—17%.

Свойства. Кристаллическое вещество. Температура разложения 210—213°C. Интенсивно флуоресцирует в твердом состоянии и растворе, например дихлорметане.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.61. Дибензоилметан-трипиридил хелат европия (III)

$$[(C_6H_5)_2C_3HO_2]EuC_{15}H_{11}N_3$$

Получение. В 20 мл горячего 95%-ного этанола растворяют 5 мг·мол дибензоилметана, 2 мг·мол трипиридила и добавляют 6 мл 2 н. KOH(NaOH). Смесь взбалтывают и по капле вводят 2 мг·мол раствор хлорида европия. Раствор охлаждают, отфильтровывают осадок, который растворяют в 30 мл бензола, и проводят охлаждение 30 мл гексана. Выход 67%.

Свойства. Кристаллическое вещество. Флуоресцирует в твердом состоянии и растворе. Температура разложения 190—194 С.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117

5.62. Дибензоилметан-фенантролин хелат европия (III)

$$[(C_6H_5)_2C_3HO_2]_3EuC_{12}H_8N_2$$

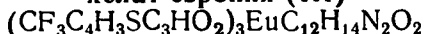
Получение. 6 мг·мол дибензоилметана растворяют в 20 мл 95%-ном горячем этаноле. В этом же растворе растворяют 2 мг·моля 1,10 фенантролина и добавляют 6 мл 1 н. раствора NaOH(KOH). При интенсивном перемешивании смеси в раствор добавляют по каплям 2 мг·моля соли европия. Смесь охлаждают и проводят рекристаллизацию путем растворения в 30 мл бензола и осаждения 30 мл гексана.

Свойства. Кристаллическое вещество. Температура разложения 185—187°C. Соединение обладает яркой флуоресценцией, причем яркость сохраняется в растворе, например дихлорметане.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.63. Теноилтрифторацетон-4-пиколил-N-оксид

хелат европия (III)



Получение. 6 мг·мол теноилтрифторацетона и 2 мг·мол 4-пиколил-N-оксида растворяют в 20 мл горячего раствора (95%) этанола и добавляют 6 мл 1 н. NaOH(КОН). При сильном перемешивании в смесь вводят по каплям 2 мг·мол хлорида европия и раствор охлаждают. Осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из 95%-ного этилового спирта, используя при фильтрации цеметовый порошок. Выход 35%.

Свойства. Кристаллическое вещество, хорошо растворимо во многих органических растворителях. Температура кипения 234—236°C. Обладает сильной флуоресценцией как в твердом состоянии, так и в растворе.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.64. Теноилтрифторацетон-дипиридил хелат

европия (III)



Получение. В 20 мл горячего 95%-ного этанола растворяют 6 мг·мол теноилтрифторацетона и 2 мг·мол дипиридила и добавляют 6 мл 1 н. раствора гидроксида калия (натрия). Смесь взбалтывают, по каплям вводят 2 мг·мол хлорида европия и охлаждают. Осадок отфильтровывают и проводят перекристаллизацию из 95%-ного этанола. Фильтрование проводят с использованием цеметового порошка и сушат в течение суток на P_4O_{10} . Выход 32%.

Свойства. Кристаллическое вещество. Температура разложения 221—224°C. При комнатной температуре флуоресцирует как в твердом состоянии, так и в растворе, например в дихлорэтано.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.65. Теноилтрифторацетон-трипиридил хелат

европия (III)



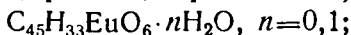
Получение. В 20 мл 95%-ного этанола, подогретого до кипения, растворяют 6 мг·мол теноилтрифторацетона и 2 мг·мол трипиридила. Затем добавляют 6

мл 1 н. раствора гидроксида натрия (калия). Смесь взбалтывают и по капле вводят 2 мг·мол раствор хлорида европия. Раствор охлаждают, фильтруют и сушат над P_4O_{10} в течение 24 часов. При необходимости проводят кристаллизацию из 95%-ного этанола. Фильтрацию проводят с использованием цеметового порошка. Выход 35%.

Свойства. Кристаллическое вещество, флуоресцирует. Температура разложения 247—251°C.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117

5.66. Три (1,3-дифенил-1,3-пропандион) акваевропия

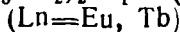
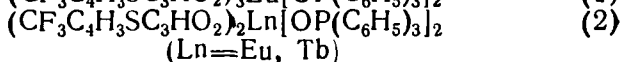


Получение. К нагреваемой с обратным холодильником смеси (6 мг·мол дибензоилметана, 48 мл ацетона и 12 мл 0,5 н. гидроксида калия) добавляют 2 мг·мол хлорида европия в 10 мл H_2O . Раствор фильтруют и охлаждают до получения кристаллического осадка кристаллогидрата. Обезвоживание $C_{45}H_{33}EuO_6 \cdot H_2O$ проводят в высоком вакууме при $\sim 110^\circ C$ в течение 7 часов. Выход 60%.

Свойства. Кристаллическое игольчатобразное вещество, желтого цвета. Температура кипения $\sim 210^\circ C$ для кристаллогидрата и $220^\circ C$ для обезвоженной соли.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117

5.67. Теноилтрифторацетон-трифенилфосфиноксидные комплексы европия и тербия



Получение. 6 мг·мол теноилтрифторацетона и 2 мг·мол трифенилфосфиноксида растворяют в 20 мл горячего 95%-ного этанола и добавляют 6 мл 1 н. раствора $KOH(NaOH)$. Смесь взбалтывают и вводят по каплям 2 мг·мол хлорида европия (1) или нитрата европия (тербия) (2). Смесь охлаждают. Осадок отфильтровывают, рекристаллизуют из 95%-ного этанола, используя при фильтрации цеметовый порошок. Выход для (1)—50, для (2)—44 (Eu) и 61 (Tb).

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы во многих органических растворителях. Обладают сильной флуоресценцией в твердом состоянии и растворе. Температура разложения 232—253°С.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.68. Ацетилацетонмонофенантролин хелаты европия и тербия

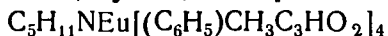


Получение. В 20 мл горячего 95%-ного этанола растворяют 6 мг·мол ацетилацетоната и 2 мг·мол 1,10-фенантролина и добавляют 6 мл 1 н. раствора NaOH (KOH). Затем при интенсивном встряхивании, прибавляют по капле 2 мг·мол раствор соли РЗЭ. Смесь охлаждают. Перекристаллизовывают из 95%-ного этанола. Фильтрование проводят с использованием цеметового порошка. Выход (%): 40 (Eu), 20 (Tb).

Свойства. Кристаллические вещества. Температура разложения 250—255°С. Соединение европия интенсивно флуоресцирует в твердом состоянии и в растворе. Интенсивность флуоресценции монофенантролинатного соединения тербия подобна его гидратному соединению фенантролина.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.69. 1-Фенил-1,3бутандионоевропиат пиперидина

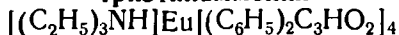


Получение. В кипящей смеси 20 мл этанола и 8 мл·мол пиперидина растворяют 8 мг·мол бензоилацетона. К раствору добавляют 2 мг·мол в 10 мл воды хлорида европия. Смесь охлаждают в течение 24 часов при комнатной температуре. Твердая смесь собирается на фильтре, кристаллическую часть механически отделяют и сушат над P_2O_5 . Выход 56%.

Свойства. Кристаллическое вещество, растворимо во многих органических растворителях. Температура кипения 132°С. Обладает флуоресценцией.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.70. 1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат триэтиламмония

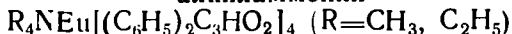


Получение. В смеси 25 мл этанола и 16 мл 0,5 М водного раствора гидроксида аммония растворяют 8 мг·мол дибензоилметана и добавляют 2 мг·мол хлорида европия в 10 мл H_2O . Смесь охлаждают в ледяной воде и фильтруют. Твердый остаток растворяют в 200 мл о-дихлорбензола, нагревают на паровой бане. Раствор фильтруют и фильтр охлаждают до получения кристаллического осадка.

Свойства. Кристаллическое игольчатообразное вещество, желтого цвета. Хорошо растворимо во многих органических растворителях. Температура кипения $175^\circ C$. Обладает флуоресцентными свойствами.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117

5.71. 1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат алкиламмония

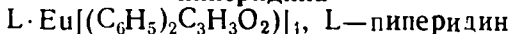


Получение. 8 мг дибензоилметана, 3 мг·мол моногидрата тетраалкиламмониевого хлорида, 25 мл этанола и 8 мл 1 н. гидроксида натрия смешивают и нагревают на паровой бане до полного растворения всех твердых веществ. К теплomu раствору прибавляют 2 мг·мол $EuCl_3$ в 10 мл H_2O . Твердое вещество отфильтровывают, промывают водой и подвергают двойной перекристаллизации из 100 мл о-дихлорбензола. Выход для тетраэтиламмониевой соли 70%.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы во многих органических растворителях. Температура разложения: 230° ($R=C_2H_5$) и $259^\circ C$ ($R=CH_3$). Обладает флуоресцентными свойствами.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.72. 1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат пиперидина



Получение. 1,79 г дибензоилметана растворяют в смеси 25 мл этанола и 16 мл 0,5 м водного раствора

пиперидина. К этому раствору добавляют 2 мг·мол хлорида европия в 10 мл H_2O . Смесь охлаждают в ледяной воде. Осадок отфильтровывают и растворяют в 200 мл о-дихлорбензола, нагретого на паровой бане. Раствор фильтруют и охлаждают до получения кристаллического осадка. Выход 45%.

Свойства. Кристаллическое, игольчатобразное вещество, желтого цвета. Хорошо растворимо во многих органических растворителях. Температура кипения 190°C . Обладает флуоресцентными свойствами.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

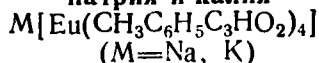
5.73. 1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиаты щелочных металлов $\text{M}[\text{Eu}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2)_4]$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Получение. 8 мг·мол дибензоилметана растворяют в смеси 25 мл этанола и 16 мл 0,5 М водного раствора гидроксида щелочного металла. К полученному раствору добавляют 2 мг·мол хлорида европия в 10 мл H_2O , охлаждают в ледяной воде и фильтруют. Твердое вещество растворяют в 200 мл о-дихлорбензола, нагреваемого на паровой бане. Раствор фильтруют. Фильтрат охлаждают до получения кристаллического осадка, который отделяют от раствора путем вторичного фильтрования. Выход (%): 50 (Na), 58 (K), 70 (Rb).

Свойства. Кристаллические игольчатобразные вещества, желтого цвета. Растворимы во многих органических растворителях. Температура кипения для натриевой соли 167° , калиевой— 300° , рубидиевой— 296° и цезиевой— 280°C . Обладают флуоресцентными свойствами.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.74. 1-Фенил-1,3бутандионоевропиат натрия и калия

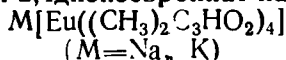


Получение. 10 мг·мол бензоилацетона растворяют в смеси 50 мл ацетона и 10 мл 1 н. гидроксида щелочного металла. Смесь нагревают с обратным холодильником и добавляют 2 мг·мол хлорида европия в 10 мл воды. Горячий раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Игольчатые кристаллы собирают с помощью фильтра и промывают смесью ацетона и воды (1:1). Выход (%): 70 (Na) и 90 (K).

Свойства. Кристаллические вещества. Растворимы во многих органических растворителях. Температура кипения 220°С (Na). Обладают хорошей флуоресценцией.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.75. Пентан-2,4дионоевропиат натрия и калия

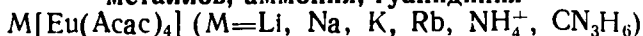


Получение. В кипящей смеси (75 мл абсолютно-го этанола и 15 мл бензола) растворяют 2,87 мг·мол моногидрата ацетилацетоната европия. К этому горячему раствору по капле добавляют раствор ацетилацетоната натрия (калия), приготовленного смешиванием 20 мл этанола, 3,05—г·ат натрия и 3,05 мг·мол ацетилацетона. К полученной смеси прибавляют 30 мл этанола и 20 мл бензола. 50 мл жидкости удаляют перегонкой, а твердый продукт отделяют и сушат на воздухе. Выход 96% (Na).

Свойства. Аморфные вещества, нерастворимы во многих растворителях. Температура кипения 345°(Na), 225°С(K). Обладают флуоресценцией. Экстрагируются этанолом в течение 2,5—3,0 часов.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.76. Тетракис-ацетилацетонатоевропиаты щелочных металлов, аммония, гуанидиния



Asac—ацетилацетон

Получение. Соединения получают в двух формах.

2,5 ммоль моногидрата ацетилацетоната европия растворяют в кипящей смеси 50 мл 99%-ного этанола и 10 мл безводного бензола. Затем к раствору при постоянном помешивании приливают свежеприготовленный раствор ацетилацетоната щелочного металла (2,5 ммоль в 10 мл 99%-ного этанола).

Через 30 минут образующийся осадок комплекса (модификация I) отфильтровывают, промывают небольшим количеством 99%-ного этанола и сушат на воздухе.

Фильтрат помещают в эксикатор над P_2O_5 . Через двое суток из фильтрата выпадают кристаллики (модификация II), которые дважды промывают этанолом (99%) и сушат на воздухе.

Свойства. Модификация I и II нерастворимы в инертных растворителях, слаборастворимы в спиртах, диметилсульфоксиде.

Модификация II кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами (Å): $a=17,61$, $c=15,16$ (K); $a=17,42$; $c=15,81$ (NH_4^+); $a=17,40$, $c=15,39$ (Rb).

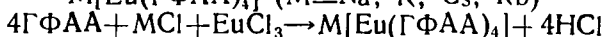
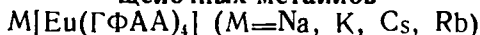
Вторая модификация $Li[Eu(Asac)_4]$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами (Å): $a=10,20$, $b=10,26$, $c=12,05$. $\beta=115^\circ$.

Для натрия модификация II не обнаружена, для аммония—наблюдается образование смеси двух модификаций.

Соединения термически устойчивы до $\sim 230^\circ C$.

Литература. Карасев В. Е., Сигула Н. И., Карасева Э. Т., Стеблевская Н. И. — Коорд химия, 1979, т. 5, вып. 9, с 1314.

5.77. Тетракис-гексафторацетилацетонатоевропиаты щелочных металлов



Получение. 1. 2 ммоль шестиводного хлорида

европия растворяют в 15 мл дистиллированной воды. При постоянном перемешивании прибавляют водный раствор хлоридов щелочных металлов, содержащий 2 ммоль в 10 мл дистиллированной воды, и 8 ммоль гексафторацетилацетона в 20 мл гексана.

Реакционную смесь тщательно перемешивают в течение 30 минут.

Образовавшийся осадок комплекса отфильтровывают, промывают небольшим количеством водно-гексановой смеси и сушат на воздухе.

2. Для соединения $K[Eu(ГФАА)_4]$ получены две модификации. Модификация II получается по следующей методике: 2 ммоль шестиводного хлорида европия растворяют в кипящей смеси 20 мл 90%-ного этанола и 10 мл бензола. При постоянном перемешивании прибавляют 8 ммоль гексафторацетилацетона, водно-спиртовой раствор гидроксидов щелочных элементов, содержащий 2 ммоль в 10 мл 90%-ного этанола. Доводят pH раствора до 7,0 добавлением 10%-ного раствора аммиака.

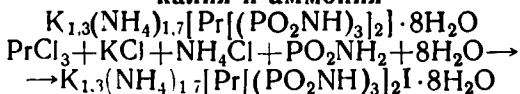
Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры и оставляют на 12 часов. Образовавшийся осадок комплекса отфильтровывают, промывают небольшим количеством 50%-ного этанола и сушат на воздухе.

Для других соединений получается только модификация I. Аналогичные соединения лития получить не удается, в качестве конечных продуктов получают гидраты гексафторацетилацетонатов европия.

Свойства. Соединения представляют собой изоструктурные мелкокристаллические порошки бледно-розового цвета, нерастворимые в воде, в неполярных органических растворителях.

Литература. Карасев В. Е., Щукина И. В., Желонкина Н. Ф. — Коорд химия, 1983, т. 9, вып. 1, с. 59.

5.78. Бис-(триметафосфимато)-празеодимат калия и аммония



Получение. Встряхиванием стехиометрического состава водного раствора трихлорида празеодима, ТМФ

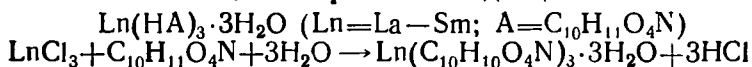
и хлорида калия, аммония получают кристаллы бис-(триметафосфимато) празеодимата калия и аммония.

Свойства. Соединение неустойчиво на воздухе, кристаллизуется в виде тонких светло-зеленых пластинок ромбической сингонии (\AA): $a=25,623$, $b=10,577$, $c=8,632$; $z=4$. $d=2,20$ г/см³.

Литература. Сокол В. И, Порай-Кошиц М. А, Бердников В. Р. и др — Коорд. химия, 1979, т. 5, вып. 7, с. 1093.

КОМПЛЕКСОНАТЫ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

5.79. Кислые фенилиминодиацетаты

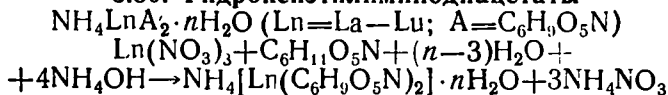


Получение. Сливают стехиометрические количества растворов хлоридов РЗЭ и анилиндиуксусной кислоты, рН которой доведен раствором аммиака до 5,3. Хлопьевидный осадок отфильтровывают, промывают водой от хлор-иона и сушат до постоянного веса над хлористым кальцием.

Свойства. Нерастворимые в воде, плохо растворимые в спирте, ацетоне и бензоле, порошкообразные вещества. Соли лантана, церия, празеодима и неодима рентгеноаморфны и только соль самария кристаллическая.

Литература. Храмов В. П, Панченко И. Г, Егоров В. Г., Алиев Г. А — Изв. уч. зав: Химия и хим технология, 1974, т. 17, вып. 2, с. 168

5.80. Гидроксиэтилиминодиацетаты



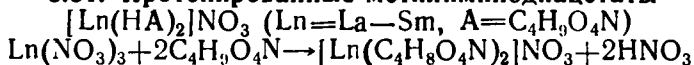
Получение. Насыщенный раствор гидроксиэтилиминодиуксусной кислоты, доведенный раствором аммиака до рН 7,5, смешивают с раствором нитрата РЗЭ в мольном отношении $\text{Ln}:\text{H}_2\text{A}=1:2$, поддерживая постоянно рН равным 7,5. Соединения выделяют высаливанием этиловым спиртом после выпаривания на водя-

ной бане, подвергают очистке перекристаллизацией и сушат до постоянного веса при 70° С.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы в воде (~8 г в 100 г. воды), теряют непрерывно кристаллизационную воду при нагревании и разлагаются до окислов в области 500—600° С.

Литература. Храмов В. П., Алиев Г. А., Егорова В. Г., Большаков А. Ф., Рыжов В. Н. — Коорд. химия, 1976, т. 2, вып. 2, с. 228

5.81. Протонированные метилиминодиацетаты

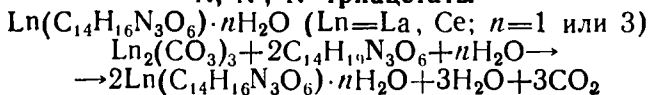


Получение. Смешивают раствор метилиминодиуксусной кислоты в минимальном количестве воды, pH которого добавлением аммиака доведен до 6,5 с нитратом РЗЭ в стехиометрическом соотношении соответственно 1:2. Концентрируют раствор упариванием на водяной бане, высаливают 96%-ным этиловым спиртом, перекристаллизовывают, промывают спиртом и сушат при 72° С до постоянного веса.

Свойства. Рентгеноаморфные вещества, хорошо растворимы в воде (гигроскопичны), но нерастворимы в этиловом спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле и пиридине. Разлагаются при нагревании выше 150—160° С.

Литература. Храмов В. П., Алиев Г. А., Дворникова Л. М. — Ж неорган химии, 1973, т. 18, вып. 3, с. 651.

5.82. N-Пиридил-2 метил-1,2-диаминоэтан- N, N', N'-триацетаты



Получение. 1. К растворенной в воде $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6$ при кипении постепенно прибавляют рассчитанное количество карбоната РЗЭ. Удалив CO_2 , помещают раствор в вакуум и дают отстояться до выпадения кристаллического осадка.

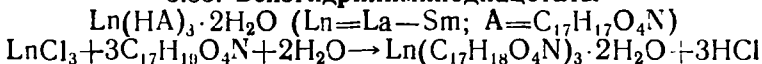
2. Определенное количество $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_6$ растворяют в небольшом количестве воды и осаждают рассчитанным количеством раствора галогенида (перхлората или

нитрата) РЗЭ. После незначительного стояния выпадают кристаллы.

Свойства. Бесцветные, игольчатообразные вещества, кристаллизуются с тремя молекулами воды. При нагревании до 200°С теряют две молекулы воды. Разлагаются при температуре 250° (La) и 243°С (Ce).

Литература. Нoyer E., Веуег L.—Z. anorg. allgem. Chem., 1968, В. 357, № 1—2, S. 62.

5.83. Бензгидрилиминодиацетаты

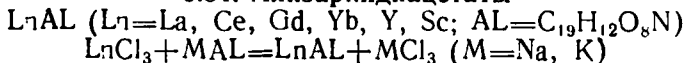


Получение. Раствор динатрийбензгидрилиминодиуксусной кислоты, доведенный разбавленной соляной кислотой pH до 6,8, смешивают со стехиометрическим количеством хлорида РЗЭ. Образующийся осадок оставляют на сутки, фильтруют, отмывают водой от хлор-иона и сушат до постоянного веса над хлористым кальцием.

Свойства. Аморфные порошкообразные вещества, исключая соли лантана, плохо растворимы в воде и органических растворителях. Кристаллизационную воду теряют в области 60—140°С и разлагаются при 190—340°С.

Литература. Храмов В. П., Панченко И. Т., Алнев Г. А., Егорова В. Г. — Изв. высш. уч. зав.: Химия и хим. технология, 1974, т. 17, вып. 10, с. 1456.

5.84. Ализариндиацетаты

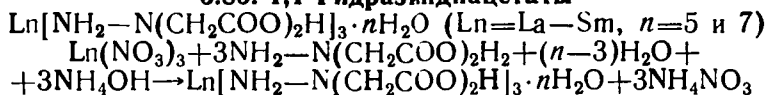


Получение. Горячий насыщенный раствор хлорида РЗЭ (0,1·мол) смешивают с 1 г·мол ализарин-комплексом-1. При охлаждении выпадают кристаллы.

Свойства. Красного цвета кристаллические вещества, за исключением иттриевого комплекса, имеющего темно-оранжевый цвет. Устойчивы в течение 24 часов в диапазоне температур 5—90°С.

Литература. Etaiw S. H., Issa R. M., El-assy N. B.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 2, p. 303.

5.85. 1,1-Гидразиндиацетаты

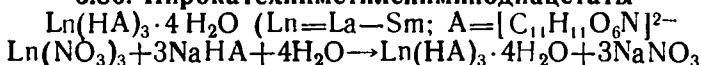


Получение. Концентрированный раствор 1,1-гидразиндиуксусной кислоты, доведенный раствором аммиака до pH 5,5, смешивают с концентрированным раствором нитрата РЗЭ в мольном отношении 3:1. Осадок отделяют от маточного раствора центрифугированием, промывают водой и сушат в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Свойства. Мелкокристаллические порошки, окрашенные в характерный цвет РЗ иона. Они не растворяются в кислотах при pH ниже 6, но хорошо растворимы в щелочах. Термически неустойчивы, начинают разлагаться до 160°C.

Литература. Храмов В. П., Дворников И. М., Алиев Г. А. — Ж неорганической химии, 1970, т. 15, вып. 7, с. 1791.

5.86. Пирокатехинметилениминодиацетаты



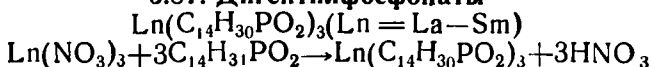
Получение. Раствор пирокатехинметилениминодиацетата натрия (моно) с pH 4,1 смешивают со стехиометрическим количеством насыщенного раствора нитрата РЗЭ, так что у смеси растворов наступает понижение pH до 2,3. В течение суток дают осадку отстояться и промывают декантацией, фильтруют и сушат первоначально на воздухе и в заключение в вакуум-эксикаторе над хлористым кальцием.

Свойства. Аморфные вещества, плохо растворимы в воде, спирте, эфире, ацетоне, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле. Окраска зависит от цвета РЗ иона.

Литература. Храмов В. П., Богачева Н. Л., Егорова В. Г. — Изв. высш. уч. зав.: Химия и хим. технология, 1976, т. 19, вып. 4, с. 526.

КОМПЛЕКСОНАТЫ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ФОСФОНАТЫ

5.87. Дигептилфосфонаты

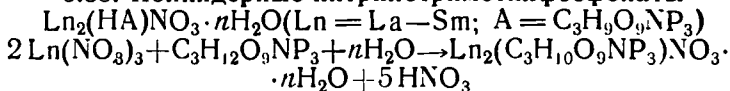


Получение. Сливают стехиометрические количества 0,01 М спиртовых растворов дигептилфосфоновой кислоты и нитратов РЗЭ. Осадки отфильтровывают, промывают спиртом и высушивают до постоянного веса.

Свойства. Воскообразные вещества с окраской РЗ иона, исключая соли лантана порошкообразного вида, нерастворимы в воде, спирте, ацетоне, но растворяются в эфире, толуоле, хлороформе, первоначально набухая.

Литература. Храмов В П, Иванов А П, Рыжов В Н — Ж неорганич. химии, 1973, т 18, вып 12, с 3180.

5.88. Полиядерные нитрилотриметилфосфонаты

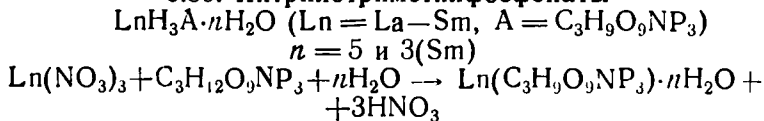


Получение. Смешивают концентрированные растворы нитрилотриметилфосфоновой кислоты и нитратов РЗЭ при pH 7,5 в молярном отношении 2:1. Осадок отделяют от маточного раствора, промывают водой и сушат до постоянного веса над хлористым кальцием.

Свойства. Порошки с окраской РЗ иона.

Литература. Храмов В П, Кольцов А А — Изв. высш. уч. зав. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, вып 5, с. 710.

5.89. Нитрилотриметилфосфонаты



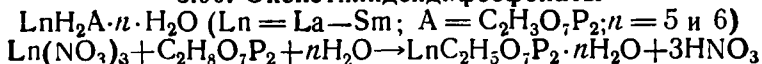
Получение. Смешивают концентрированные растворы нитрата РЗЭ и нитрилотриметилфосфоновой кислоты при pH 0,2 в эквимольном соотношении. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат до постоянного веса над хлористым кальцием.

Свойства. Мелкокристаллические вещества с окраской РЗ иона. Кристаллизационную воду теряют в две стадии: при 110—115° удаляются две молекулы во-

ды и остальная вода — при 180°С. Безводные соли устойчивы до 400°С.

Литература. Храмов В. П., Кольцов А. А. Изв. высш. уч. зав.: Химия и хим. технология, 1974, т. 17, вып. 9, с. 1295.

5.90. Оксиэтилидендифосфонаты

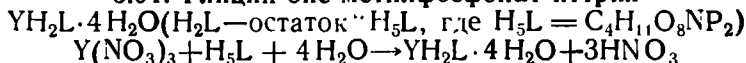


Получение. Концентрированный раствор оксиэтилидендифосфоновой кислоты смешивают со стехиометрическим количеством нитрата РЗЭ. Осадок отделяют от маточного раствора, промывают водой и сушат до постоянного веса над хлористым кальцием.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет РЗ иона. Они не растворяются в воде, спирте, ацетоне, бензоле.

Литература. Храмов В. П., Кольцов А. А. — Ж. неорганич. химии, 1973, т. 18, вып. 11, с. 2947.

5.91. Глицин-бис-метилфосфонат иттрия



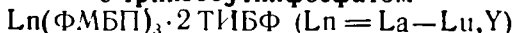
Получение. При взаимодействии нитрата иттрия с глицин-бис-метилфосфоновой кислотой $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_8\text{NP}_2(\text{H}_5\text{L})$ образуется соединение $\text{YH}_2\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Осадок отфильтровывают, промывают и сушат на воздухе.

Свойства. Растворимость $\text{YH}_2\text{L} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде (22°С) $6,6 \cdot 10^{-5}$ мол./л. $\text{PR} = 4,90 \cdot 10^{-27}$, $\text{PR}_{\text{свн}} = 6,83 \cdot 10^{-10}$.

Литература. Терешин И. С., Харитонов Л. К. — Ж. неорганич. химии, 1974, т. 19, вып. 5, с. 1264

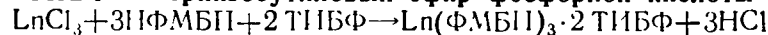
АДДУКТЫ

5.92. 1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолонов-5 с триизобутилфосфатом



ФМБП — 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5;

ТИБФ — триизобутиловый эфир фосфорной кислоты



Получение. Соответствующий РЗЭ экстрагируют из хлоридного водного раствора (рН 2) смесью реаген-

тов ФМБП и ТИБФ в гексане в течение 5 минут. ФМБП вводят в мольных соотношениях 4:1, ТИБФ — 10:1 к иону РЗЭ. Органическую фазу отделяют и оставляют при комнатной температуре до выпадения кристаллов, которые отфильтровывают, многократно промывают кипящим гексаном и сушат на воздухе.

Свойства. Прозрачные кристаллы желто-зеленого цвета различных оттенков в зависимости от иона РЗЭ имеют форму искаженных тетраэдров. Кристаллизуются в моноклинной сингонии (Å): $a = 24,512$, $b = 24,830$, $c = 14,527$. $\gamma = 116\ 55'$ (La). $T_{пл}$ (°C) = 220 (La) — 105 (Lu).

Литература. Карасева Э. Т., Карасев В. Е., Сигула Н. И. и др. — Коорд. химия, 1978, т. 5, вып. 5, с. 647.

5.93. N, N-Диметил-дифенилфосфинамид перренатов

$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n \text{ ДДФА}$ ($n=2$, Ln = La—Tb); $n=3$ (Ln = Dy—Lu, Y)

$\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot m \text{N}_2\text{O} + n \text{ ДДФА} = \text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n \text{ ДДФА} + m \text{H}_2\text{O}$

Получение. 0,001 г·мол раствор гидратного перрената РЗЭ в 25 мл этилового спирта обрабатывают избытком ДДФА (0,004 г·мол в 10 мл этилового спирта) и прибавляют 40 мл триэтоксиметана. Образующиеся кристаллы отфильтровывают, промывают смесью этанола и ортомуравьиного эфира (1:1) и сушат в вакууме в присутствии хлористого кальция.

Свойства. Кристаллические вещества, устойчивы при обычных условиях, не гигроскопичны. Разлагаются при 260°С без плавления, образуя темный остаток. Молярная электропроводность в ацетоне и метаноле соответственно равна: ($\Omega^{-1}\text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1}$) 83,5 и 158 (La), 81,1 и 136 (Ce), 84,3 и 164 (Pr), 89,2 и 160 (Nd), 97,4 и 160 (Sm), 97,4 и 155 (Eu), 91,5 и 151 (Cd), 100 и 155 (Tb), 91,5 и 198 (Dy), 112 и 168 (Ho), 129 и 204 (Er), 115 и 214 (Tm), 105 и 200 (Y).

Литература. Vicentini G., Machado L. C.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 7, p. 1676

5.94. Аддукт ацетилацетоната европия с 4,7-дистирилфенантролином

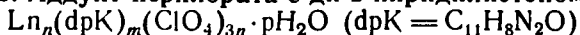
Получение. В 200 мл кипящего толуола растворяют 1,2 мг·мол тригидрата ацетилацетоната европия и

1,28 мг·мол 4,6-дистирилфенантролина. Около 50 мл толуола отгоняют, горячий раствор отфильтровывают и оставляют на ночь для получения желтых иголочек. Выход ~86 %.

Свойства. Желтоватые игольчатые кристаллы. Температура кипения 255—260°С. При УФ-облучении не флуоресцирует.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E. Caris J. C.—J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p 5117

5.95. Аддукт перхлората с ди-2-пиридилкетонем

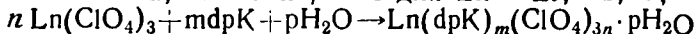


$n = 1, m = 4$ и $p = 2$ для $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$;

$n = 1, m = 4$ и $p = 0$ для $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$;

$n = 2, m = 7$ и $p = 0$ для $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}$;

$n = 2, m = 7$ и $p = 4$ для $\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$;

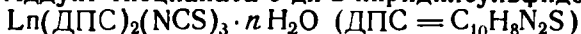


Получение. Гидрат перхлората лантанида (1 мг·мол) растворяют в 20 мл этилацетата и добавляют по каплям при интенсивном перемешивании к 20 мл этилацетатного раствора ди-2-пиридилкетона (4,5 мг·мол). Клейкое твердое вещество отделяют от этилацетата, промывают тремя порциями по 10 мл этилацетата, добавляют 20 мл эфира и при помешивании и разрезании стеклянной палочкой получают продукт в кристаллической форме. Его отфильтровывают и сушат в вакууме над CaCl_2 .

Свойства. Светло-коричневого цвета кристаллические вещества. Растворимы в метаноле, ацетоне, ацетонитриле и нерастворимы в хлороформе, бензоле. Молярная электропроводность в ацетонитриле при 25°С равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1}$): 392,3 (La), 394, 8 (Pr), 388, 1 (Nd), 397,3 (Sm), 401,6 (Gd), 383,5 (Tb), 386,4 (Ho), 391, 3 (Er), 390,7 (Yb), 387,6 (Y).

Литература. R. Jagannathan, S. Soinaaranajan.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 1, p 145.

5.96. Аддукт тиоцианата с ди-2-пиридилсульфидом



$n = 2$ для $\text{Ln} = \text{La}—\text{Eu}$

$n = 1$ для $\text{Ln} = \text{Dy}—\text{Yb}$

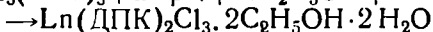
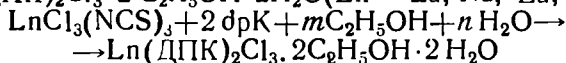
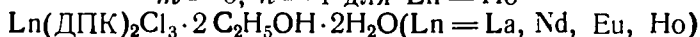
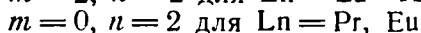
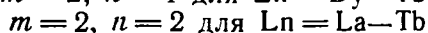
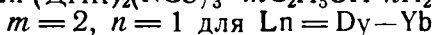
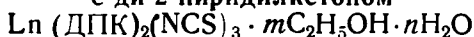
Получение. 10 мл ацетонитрильного раствора тиоцианата РЗЭ (1 мг·мол) смешивают с 3 мг·мол ди-2-

пиридилсульфида в 20 мл смеси ацетонитрила и бензола (1:1) и нагревают. При этом соединения медленно осаждаются.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимы в нитрометане, этаноле и ацетонитриле. Молярная электропроводность равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1}$): 19(La), 21(Eu), 16(Ho), 13(Tm).

Литература. Semina A., Musumeci A., Calogero S.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 8, p. 1208

5.97. Аддукты тиоцианатов и хлоридов с ди-2-пиридилкетонем



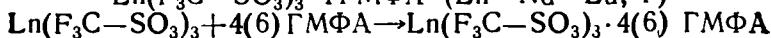
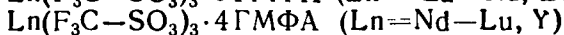
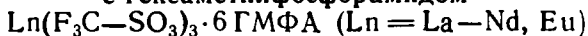
Получение. Холодные растворы, содержащие 1 мг·мол тиоцианата РЗЭ в 5 мл безводного этанола или 1 мг·мол гексагидрата хлорида РЗЭ в 30 мл безводной смеси этанола и диэтилового эфира (в отношении 1:5), смешивают с 3 мг·мол ди-2-пиридилкетонем в 10 мл безводного этанола. Растворы умеренно нагревают при постоянном перемешивании. При этом тиоцианатные комплексы осаждаются медленно, а хлоридные — после суток старения.

Свойства. Кристаллические вещества, хорошо растворимые в нитрометане, этаноле и ацетонитриле. Тиоцианатные соединения, кроме того, хорошо растворимы в хлористом метиле и хлороформе. Данные молярной электропроводности указывают на то, что тиоцианатные соединения не являются электролитами. Например, в метиленхлоридацетонитриловой смеси (1:1) при 25°C $\Lambda_m(\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{мол}^{-1}) = 20(\text{La}), 24(\text{Eu}), 17(\text{Ho}), 15(\text{Tm})$. Хлоридные соединения являются 1:1 электролитами в смеси этанола и ацетонитрила. Соединения с ди-2-пиридилкетонем, полученные из этанольных растворов, теряют 11–13% от исходного веса при нагре-

вании до 90° в течение 1 часа вследствие потери молекул растворителя.

Литература. Seminara A., Musumeci A., Caloger S.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 8, p. 1208.

5.98. Аддукты трифторметансульфонатов с гексаметилфосфорамидом



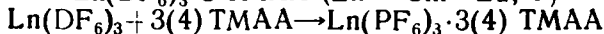
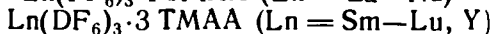
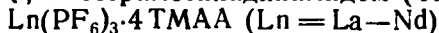
Получение. Гидратные трифторметансульфонаты РЗЭ нагревают до 200° С для удаления основной части воды, охлаждают и проводят реакцию с гексаметилфосфорамидом. Смесь подогревают и обрабатывают триэтилортоформиатом. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшими порциями триэтилортоформиата и сушат в вакууме над безводным хлоридом кальция.

Свойства. Кристаллические вещества, не гигроскопичны. Хорошо растворимы в ацетонитриле, нитрометане, хлороформе, метаноле, этаноле и ацетоне. Плавятся при температурах (°С): 295—298 (La), 280—290 (Ce), 284—289 (Pr), 288—290 (Nd), 294—302 (Eu)—для соединений, содержащих 6 молекул, и при 285—294 (Nd), 294—297 (Sm), 292—296 (Eu, Er), 289—294 (Gd), 293—297 (Tb), 290—294 (Dy), 287—292 (Ho), 291—295 (Tm), 293—296 (Yb), 298—302 (Lu), 289—296 (Y)—для соединений, содержащих 4 молекулы гексаметилфосфорамида. Согласно порошковым рентгенограммам выделяются две группы изоморфных соединений, соответствующих гекса- и тетракомплексам.

Литература. Zinner L. B., Vicentini G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 1, p. 193.

5.99. Аддукты гексафторфосфатов с

N, N, N', N'-тетраметиладипамидом (ТМАО)



Получение. Этанольные растворы гексафторфосфатов РЗЭ и N, N, N', N'-тетраметиладипамида смешивают

вают в молярном соотношении 1:5. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и сушат в вакууме над безводным хлоридом кальция.

Свойства. Кристаллические вещества, устойчивые на воздухе, не гигроскопичны. Растворимы в воде, ацетонитриле, нитрометане, слабо растворимы в метаноле и этаноле и практически нерастворимы в ацетоне, хлороформе, нитробензоле, этиловом эфире и тетрахлорметане. Плавятся при температурах ($^{\circ}\text{C}$): 181—183 (La , Ce , Pr — Lu , Y), 169—171 (Pr — Sm), 178—180 (Eu — Tb), 179—181 (Dy , Ho). Молярная электропроводность в ацетонитриле и нитрометане равна соответственно ($\Omega^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$): 455 и 262 (La), 454 и 275 (Ce), 448 и 266 (Pr), 453 и 270 (Nd), 450 и 263 (Sm), 455 и 274 (Eu), 444 и 271 (Gd), 451 и 272 (Tb), 453 и 273 (Dy), 440 и 272 (Ho), 440 и 268 (Er), 456 и 273 (Tm), 448 и 265 (Yb), 440 и 262 (Lu), 443 и 271 (Y).

Литература. Isuyama R., De Oliveira W., Vicentini I. G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1978, v 40, № 10, p 1823

5.100. Аддукты бромидов

с гексаметилфосфортриамидом (ГМФА)

$\text{LnBr}_3 \cdot 4 \text{ ГМФА}$ (1) и $\text{LnBr}_3 \cdot 3 \text{ ГМФА}$ (2) ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$, $\text{Dy} - \text{Lu}$)

$\text{LnBr}_3 + n \text{ ГМФА} = \text{LnBr}_3 \cdot n \text{ ГМФА}$

Получение. 1. Кристаллогидраты бромидов РЗЭ (4 г) растворяют при 140—150 $^{\circ}\text{C}$ в очищенном ГМФА (20—30 мл). Соотношения исходных $\text{LnBr}_3 : \text{ГМФА} \simeq 1:15$. После охлаждения раствора добавляют при энергичном перемешивании абсолютированный эфир (7 раз порциями по 40 мл) и сушат над P_2O_5 в токе азота при комнатной температуре. Выход продукта $\sim 90\%$.

2. $\text{LnBr}_3 \cdot 3 \text{ ГМФА}$ получают в сухой камере, растворяя безводный бромид РЗЭ в абсолютированном спирте и добавляя к нему при энергичном перемешивании ГМФА. Соотношение $\text{LnBr}_3 : \text{ГМФА} = 1:5$. Для выделения кристаллов в раствор вводят абсолютированный эфир, кристаллы отделяют от маточника и высушивают в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.) при комнатной температуре.

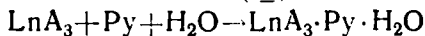
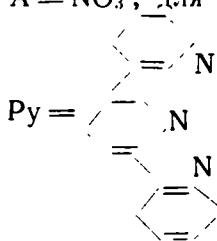
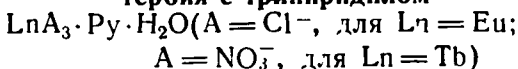
Свойства. Гигроскопичные соединения, хорошо растворимы в воде, спирте и нерастворимы в эфире и

бензоле. Растворимость комплексов 1 в ГМФА при 25°С составляет (мол/л): 0,0365 (La)—0,0503 (Ho).

Комплексы 1 и 2 имеют различные рентгенограммы.

Литература. Михеев Н. Б., Каменская А. Н., Коновалова И. А., Бибакова Т. А., Михеева Л. М. — Ж неорганической химии, 1977, т. 22, вып. 12, с. 3243

5.101. Аддукты хлорида европия, нитрата тербия с трипиридиллом



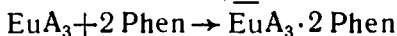
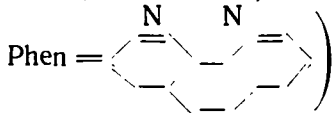
Получение. 4 мг·мол трипиридина растворяют в 50 мл 95%-ного этилового спирта, смешивают с водным раствором соли РЗЭ (2 мг·мол в 10 мл H₂O), нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат обрабатывают 150 мл кипящего ацетона и оставляют при комнатной температуре на 2 дня. В случае образования трипиридил-тербиевого нитрата к раствору этилового спирта и ацетона с целью осаждения добавляют 500 мл эфира. Выход трипиридил-европиевого хлорида составляет 86%, а трипиридил-тербиевого нитрата — 63%.

Свойства. Бесцветные кристаллические вещества, устойчивые при обычных условиях. Плохо растворимы в обычных органических растворителях, в воде находятся в диссоциированном состоянии. При нагревании выше 300°С разлагаются. При УФ-облучении флуоресцируют.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.102. Аддукты хлорида, нитрата и ацетата европия с 1,10-фенантролином

$\text{EuA}_3 \cdot 3 \text{ Phen}$ ($n = 0$, для $\text{A} = \text{NO}_3^-$, Ac^- ; $n = 3$,
для $\text{A} = \text{Cl}^-$;



Получение. Раствор, содержащий 4 мг·мол 1,10-фенантролина в 50 мл 95%-ного этилового спирта, смешивают с водным раствором соли европия (2 мг·мол EuA_3 в 10 мл H_2O), нагревают до кипения и фильтруют. Фильтрат обрабатывают 150 мл кипящего ацетона и оставляют при комнатной температуре на 2 дня. Выход продукта составляет 74—78%.

Свойства. Бесцветные кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Плохо растворимы в обычных органических растворителях, в воде диссоциируют. При нагревании выше 280—300°C разлагаются. При УФ-облучении флуоресцируют.

Литература. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. — J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 23, p. 5117.

5.103. Аддукты перхлоратов с

N, N, N', N'-тетраметилоксидиацетамидом

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ ТМОДА}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$)
 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 + 3 \text{ ТМОДА} \rightarrow \text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{ ТМОДА}$

Получение. Перхлорат РЗЭ (1 мг·мол) в этилацетате (20 мл) добавляют при перемешивании к раствору N, N, N', N'-тетраметилоксидиацетамида (4 г·мол) в этилацетате (25 мл). Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, дважды промывают этилацетатом, а затем диэтиловым эфиром. Сушат в вакуум-эксикаторе в присутствии хлорида кальция. Выход ~90%.

Свойства. Кристаллические вещества, устойчивы на воздухе при нормальных условиях, растворимы в метаноле, ацетоне, ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде, нерастворимы в хлороформе, тетрахлорметане и бензоле. Молярная электропроводность в нитрометане и ацетонитриле соответственно равна

(9,9 $\Omega^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$): 232,5 и 383,4 (La), 238,7 и 391,2 (Pr), 242,3 и 384,9 (Nd), 249,9 и 399,6 (Gd), 235,4 и 382,4 (Ho), 247,8 и 386,3 (Er), 244,3 и 384,9 (Yb), 248,4 и 388,3 (Y).

Литература. Premlatia C., Saundararajan S.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v 42, № 12, p. 1783.

**5.104. Аддукты изотиоцианатов с
N, N, N', N'-тетраметиладипамидом
 $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{TMAA}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$)
 $\text{Ln}(\text{NCS})_3 + 2 \text{TMAA} \rightarrow \text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 2 \text{TMAA}$**

Получение. Тиоцианаты РЗЭ растворяют в ацетоне и приливают по каплям к раствору ТМАА в ацетоне (молярное соотношение 2:5). Осадок отфильтровывают, промывают ацетоном и сушат в вакууме над безводным хлористым кальцием.

Свойства. Мелкокристаллические вещества, слегка гигроскопичны. Хорошо растворимы в воде, слабо растворимы в метаноле и ацетонитриле и практически нерастворимы в нитрометане, бензоле и тетрахлорметане. $T_{\text{пл}} (^{\circ}\text{C}) = 204 - 206$ (La, Gd), 203—204 (Ce), 212—213 (Pr), 202—204 (Nd), 203—205 (Sm), 205—206 (Eu), 199—201 (Tb), 190—192 (Dy), 189—191 (Ho), 175—176 (Er), 166—167 (Tm), 150—152 (Yb), 142—143 (Y). Все соединения, кроме лантана, изоморфны.

Литература. Vicentini G., Nobre F. G.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1979, v 41, № 10, p. 1487.

**5.105. Аддукты перхлоратов
с пентаметиленсульфоксидом
 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{PMSO}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$)
 $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 + 7 \text{PMSO} \rightarrow \text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{PMSO}$**

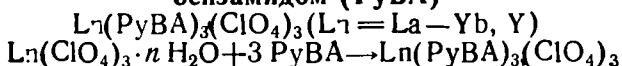
Получение. Около 10 мМ PMSO растворяют в симметричном триэтилметанале при соотношении объемов 3:1 и добавляют к метанольному раствору, содержащему 1 мМ перхлората РЗЭ. Затем добавляют диэтиловый эфир и смесь охлаждают. Выпавший осадок фильтруют, промывают диэтиловым эфиром и сушат в вакууме над P_2O_5 . Рекристаллизацию солей проводят из метанола или диэтилового эфира. В случае синтеза в присутствии избытка лиганда можно получить соединения с содержанием 8 или 9 молекул PMSO. При по-

следующей рекристаллизации этих соединений получают соединения состава $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7 \text{PMSO}$.

Свойства. Мелкокристаллические вещества, устойчивые в сухой атмосфере при обычных условиях; гигроскопичны. Нерастворимы в неполярных и растворимы в полярных растворителях. $T_{\text{пл}}(^{\circ}\text{C}) = 157-176(\text{La})$, $164-176(\text{Ce})$, $158-174(\text{Pr})$, $154-178(\text{Nd})$, $168-184(\text{Sm})$, $170-195(\text{Eu})$, $185-197(\text{Gd})$, $187-207(\text{Tb})$, $202-218(\text{Ho})$, $203-224(\text{Tm})$, $209-232(\text{Yb})$, $226-239(\text{Lu})$ и $199-217(\text{Y})$. Молярная электропроводность в ацетонитриле равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$): $345(\text{La})$, $348(\text{Ce})$, $373(\text{Pr})$, $380(\text{Nd})$, $381(\text{Eu})$, $381(\text{Sm})$, $379(\text{Gd})$, $373(\text{Tb})$, $372(\text{Dy})$, $362(\text{Er})$, $352(\text{Yb})$, $390(\text{Lu})$ и $402(\text{Y})$.

Литература. Edwards I. O. — Inorg. Chem. Acta, 1967; v. 1, p. 360; Lakatos Osorio V. K., de Oliveira A., Giesbrecht E. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, № 6, p. 930.

5.106. Аддукты перхлоратов с 2-N-(пиридил) бензамидом (PyBA)



Получение. Гидратный перхлорат РЗЭ ($\text{C}_{\text{Ln}^{3+}} = 1 \text{ мМ}$) растворяют в 10 мл метанола и прибавляют к метанольному раствору 2-N-(пиридил) бензамида, концентрация которого составляет 4 мМ. Растворитель испаряют. Полученную клейкую массу трижды обрабатывают горячим хлороформом (10 мл), дважды — сухим диэтиловым эфиром (15 мл) и сушат в вакууме ($\sim 3 \text{ мм рт. ст.}$) при 60°C в течение 45 минут.

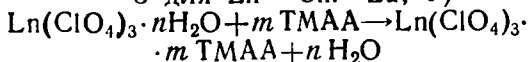
Свойства. Твердые вещества, растворимы в полярных растворителях (метанол, ацетон, ацетонитрил, диметилформамид и диметилсульфоксид и т. д.), нерастворимы в неполярных растворителях (хлороформ, бензол и т. д.). Молярная электропроводность в ацетонитриле при 25°C равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^2$): $348,8(\text{La})$, $369,8(\text{Pr})$, $371,4(\text{Nd})$, $403,4(\text{Ho})$, $398,6(\text{Er})$, $406,8(\text{Tb})$ и $413,7(\text{Y})$.

Литература. Rajasekar N., Sundarajan S. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, № 5, p. 977.

5.107. Аддукты перхлоратов с

N, N, N', N'-тетраметиладипамидом

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot m \text{ TMAA}$ ($m = 4$ для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$; $m = 3$ для $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}, \text{Y}$)



Получение. Гидратные перхлораты лантанидов растворяют в абсолютном этиловом спирте и обрабатывают раствором N, N, N', N'-тетраметиладипамида в этиловом спирте (молярное соотношение 1:4). Кристаллический аддукт отфильтровывают, промывают абсолютным этиловым эфиром и сушат в вакууме над безводным хлоридом кальция.

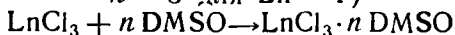
Свойства. Безводные кристаллические вещества, слегка гигроскопичны. Хорошо растворимы в метаноле и нитрометане, слабо растворимы в этаноле, хлороформе и ацетонитриле и практически нерастворимы в ацетоне, бензоле, тетрахлорметане и этиловом эфире.

Литература. Vicentini G., Isuyama. J. Inorg. Nucl. Chem., 1975, v. 37, № 7—8, p. 1810

5.108. Аддукты диметилсульфоксидов хлоридов

$\text{LnCl}_3 \cdot n \text{ DMSO}$ ($n = 4$ для $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$;

$n = 3$ для $\text{Ln} = \text{Y}$)



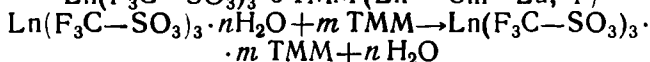
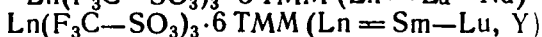
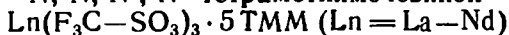
Получение. Около 2,5 г ($\sim 0,01$ мол) кристаллогидрата хлорида РЗЭ растворяют в 3,5 мл (0,04 мол) DMSO (электропроводность равна $2,63 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ см}^2$). Реакция экзотермическая. Раствор перемешивают и сушат в присутствии P_2O_5 до получения твердого продукта, который промывают сухим, бензолом и вновь сушат.

Свойства. Кристаллические вещества, окрашенные в цвет иона. $T_{\text{пл}}$ ($^{\circ}\text{C}$) = 118 (La), 116 (Ce), 114 (Pr), 113 (Nd), 115 (Sm), 111 (Gd), 121 (Y). Удельная электропроводность равна ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$): в ацетонитриле — 9,50 (La), 15,26 (Ce), 14,80 (Pr), 14,63 (Nd), 13,74 (Sm), 15,8 (Gd), 11,47 (Y); в диметилформамиде — 97,79 (La), 95,80 (Ce), 94,20 (Pr), 95,16 (Nd), 92,30 (Sm), 91,24 (Gd), 92,37 (Y); в диметилсульфоксиде — 107,3 (La, Ce), 105,5 (Pr), 109,0 (Nd), 110,6 (Sm, Gd, Y).

Литература. Ramalingan S. K., Saundararajan S.—Z. anorg. allgem. Chem., 1967, v. 353, № 3—4, p. 216

5.109. Аддукты трифторметансульфонатов с

N, N, N', N'-тетраметилмочевиной



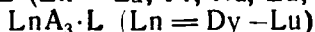
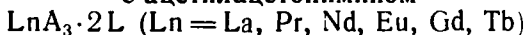
Получение. Гидратные соли трифторметансульфонатов РЗЭ растворяют в небольшом объеме теплой N, N, N', N'-тетраметилмочевины. Осаждение соединений проводят путем добавления триэтоксиметана.

Свойства. Кристаллические вещества, гигроскопичны при обычных условиях. Растворимы в ацетоне, ацетонитриле, этаноле, метаноле и нитрометане. Плавятся с разложением в широком температурном диапазоне: соединения с пятью лигандами около 150° С, с шестью — около 130° С.

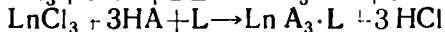
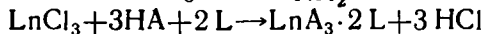
Литература. Vicentini G., Zinner L. B.—J. Inorg Nucl. Chem., 1980, v 42, № 10, p 1510

5.110. Аддукты трис-ацетилацетонатов

с ацетилацетониминим



A — ацетилацетонат — ион; L — ацетилацетонимин



Получение. Смешивают концентрированные растворы хлоридов РЗЭ (0,2 моль/л) ацетилацетонимина, для получения которого 28%-ный раствор аммиака и ацетилацетон сливают в объемном отношении 1:1,4. Через 30 минут образовавшийся раствор ацетилацетонимина и хлорид РЗЭ (pH 5) смешивают в объемном отношении 1:2. Через 30—40 минут начинается кристаллизация аддукта, которая заканчивается через 8—12 часов. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воздухе.

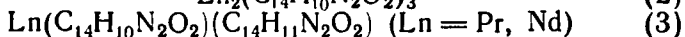
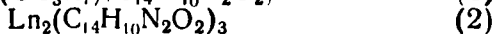
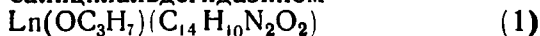
Для предотвращения образования гидратов в систему вводят затравку предварительно синтезированного продукта.

Свойства. Полученные соединения стабильны на воздухе, хорошо растворимы в C_2H_5OH , $CHCl_3$ (приблизительно 60—150 мг/мл в $CHCl_3$). Перекристаллизация из C_6H_6 не вызывает их разрушения и может быть использована для очистки от примесей.

Соединения внутри групп изоморфны между собой.

Литература. Трембовецкий Г. В., Смирнов Е. В., Муравьева И. А., Мартыненко Л. И. — Ж. неорганической химии, 1983, т. 28, вып. 3, с. 611

5.111. Аддукты изопропоксидов с салицилальдегидазином



Получение. Исходные вещества и аппаратуру подвергают тщательному высушиванию. Лантанидный алькоксид растворяют в 35—40 мл сухого бензола и добавляют салицилальдегидазин. Содержимое нагревают с обратным холодильником и дефлегматором, поддерживая $\sim 120^\circ C$ в течение всего процесса. Целевой продукт освобождают от растворителя при пониженном давлении, промывают *n*-гексаном и сушат в вакууме. Процесс реакции контролируют по содержанию изопропанола в бинарном азеотропе с бензолом, который отбирается по достижении $80^\circ C$.

Продукт (1) получают при весовом отношении алькоксида и салицилальдегидазина соответственно для Pr — 1,24 и 0,94 г и для Nd — 1,11 и 0,83 г и нагревании реакционной смеси в течение 8 часов. Выход (г): 2,01 (Pr) и 1,24 (Nd).

Продукт (2) получают при весовом отношении алькоксида и салицилальдегидазина соответственно для Pr — 1,16 и 1,31 г и для Nd — 1,32 и 1,48 г и нагревании реакционной смеси в течение 18 часов. Выход (г): 2,21 (Pr) и 1,80 (Nd).

Продукт (3) получают при весовом отношении алькоксида и салицилальдегидазина соответственно для Pr — 1,03 и 1,55 г и для Nd — 0,86 и 1,28 г и нагревании реакционной смеси в течение 23 часов. Выход (г): 1,82 (Pr) и 1,41 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, желтого цвета, не-растворимые в бензоле и плохо растворимые в хлоро-форме. Плавятся с частичным разложением. $T_{пл}(^{\circ}\text{C}) = 325$ —для $\text{Pr}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)$; 295—296 и 308—для $\text{Ln}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_3$ соответственно для соединений Pr и Nd; 281—282 и 240 и 242 — для $\text{Ln}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)$ соответственно для соединений Pr и Nd. $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\cdot\text{N}_2\text{O}_2)$ не плавится до 340°C .

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J. Inorg Nucl. Chem., 1981, v. 43, т. 3, p. 533.

5.112. Аддукты *t*-бутоксидов с о-оксиацетофеноназином

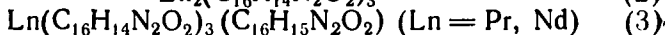
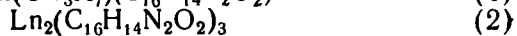
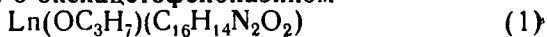
$\text{Ln}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Получение. Соединения *t*-бутоксидов неодима и празеодима с о-оксиацетофеноназином получают обмен-ной реакцией изопропокси-о-оксиацетофеноназинатов РЗЭ с избытком *t*-бутанола. Исходные продукты берут в весовом отношении для соединения соответственно Pr — 0,61 и 0,58 г и Nd — 0,75 и 0,71 г и нагревание реакционной смеси ведут в течение 30 часов. Выход (г): 0,48 (Pr) и 0,58 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, желтого цвета. Раст-воримы в бензоле. $T_{пл}(^{\circ}\text{C}) = 190$ (Pr) и 315 (Nd). Соединение неодима плавится с частичным разложе-нием.

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J. Inorg Nucl. Chem., 1981, v. 43, т. 3, p. 533.

5.113. Аддукты изопропоксидов с о-оксиацетофеноназином



Получение. Исходные вещества и аппаратуру подвергают тщательному высушиванию. Лантанидный алькоксид растворяют в 35—40 мл сухого бензола и до-бавляют о-оксиацетофеноназин. Содержимое нагревают с обратным холодильником и дефлегматором, поддержи-вая температуру $\sim 120^{\circ}\text{C}$ в течение всего процесса. Це-левой продукт освобождают от растворителя при пони-

женном давлении, промывают освобожденным *n*-гексаном и сушат в вакууме. Процесс реакции контролируют по содержанию изопропанола в бинарном азеотропе с бензолом, которые отбираются по достижении дистиллятом 80°С.

Продукт (1) получают при весовом отношении алькоксида и *o*-оксиацетофеноназина соответственно для Pr — 1,32 и 1,11 г и для Nd — 1,18 и 0,98 г и нагревании реакционной смеси в течение 9 часов. Выход (г): 1,75 (Pr) и 1,54 (Nd).

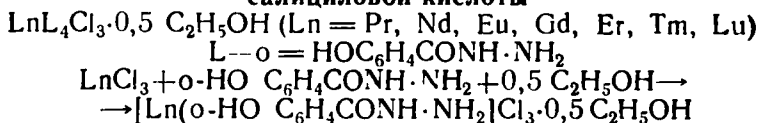
Продукт (2) получают при весовом отношении алькоксида и *o*-оксиацетофеноназина соответственно для Pr — 1,07 и 1,35 г и для Nd — 1,23 и 1,54 г и нагревании реакционной смеси в течение 20 часов. Выход (г): 1,56 (Pr) и 1,82 (Nd).

Продукт (3) получают при весовом отношении алькоксида и *o*-оксиацетофеноназина соответственно для Pr — 1,04 и 1,75 г и для Nd — 1,16 и 1,93 г и нагревании реакционной смеси в течение 24 часов. Выход (г): 2,01 (Pr) и 2,21 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, желтого — азинат (1), зеленовато-желтого цвета — азинат (2), (3), растворимы в бензоле и хлороформе. В кипящем бензоле (хлороформе) азинаты (1) являются двумерными, а (2) и (3) — одномерными. Азинаты (1) легко гидролизуются, а (2) и (3) устойчивы во влажной атмосфере. $T_{пл}(^{\circ}\text{C}) = 203$ — для $\text{Pr}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$; 168 — для $\text{Pr}(\text{Nd})(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$; 172 и 166 — соответственно для $\text{Pr}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2)$ и $\text{Nd}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_2)$. $\text{Nd}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$ не плавится до 325°C .

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, т. 3, p. 533.

5.114. Аддукты хлоридов с гидразидом салициловой кислоты



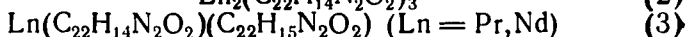
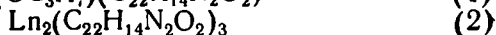
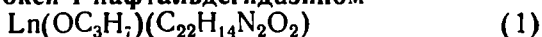
Получение. К этанольному раствору 1 г LnCl_3 прибавляют этанольный раствор 2,2—2,5 г гидразида

салициловой кислоты (мольное соотношение хлорида РЗЭ и гидразиды 1:4). После упаривания растворителя образуется смолообразная масса, которая после обработки эфиром переходит в мелкокристаллический осадок, его промывают этанолом и сушат в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Свойства. Мелкокристаллические соединения светло-желтого (Pr, Eu, Gd), серого (Nd), розового (Er), белого (Tm, La) цвета. $T_{пл}$ (°C) = 168 (Pr), 152 (Nd), 160 (Eu), 165 (Gd), 155 (Er), 162 (Tm), 172 (Lu). Соединения хорошо растворяются в воде.

Литература. Мачхошвили Р И, Абашмадзе М Ш, Пирцхалава Н И, Харитонов Ю. Я. — Коорд химия, 1978, т 4, вып 2, с 200

5.115. Аддукты изопропоксидов с 2-окси-1-нафталъдегидазином



Получение. Соединения (1) получают при весовом отношении алькоксида и 2-окси-1-нафталъдегидазина соответственно для Pr — 1,09 и 1,17 г и для Nd — 1,04 и 1,10 г и нагревании реакционной смеси в течение 8 часов. Выход (г): 1,60 (Pr) и 1,51 (Nd).

Соединения (2) получают при весовом отношении алькоксида и 2-окси-1-нафталъдегидазина соответственно для Pr — 1,01 и 1,62 г и для Nd — 1,02 и 1,62 г и нагревании реакционной смеси в течение 19 часов. Выход (г): 1,75 (Pr) и 1,78 (Nd).

Соединения (3) получают при весовом отношении алькоксида и 2-окси-1-нафталъдегидазина соответственно для Pr — 0,88 и 1,88 г и для Nd — 1,12 и 2,37 г и нагревании реакционной смеси в течение 24 часов. Выход (г): 2,05 (Pr) и 2,52 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, красного цвета, нерастворимы или умеренно растворимы в бензоле и хлороформе. Моноизопропоксиазинаты легко гидролизуются. $T_{пл}$ (°C) соединений (1) равны 340 (Nd), соединений (2) — соответственно 330—331 (Pr) и 297—299 (Nd), соединений (3) — соответственно 300—302 (Pr) и 290—

—291 (Nd). Все соединения плавятся с частичным разложением. $\text{Pr}(\text{OC}_3\text{H}_7)(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$ не плавится до 340°C .

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J. Inorg Nucl. Chem., 1981, v 43, т. 3, p. 533.

5.116. Аддукты *t*-бутаноксидов с салицилальдегидазином $\text{Ln}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Получение. Соединения *t*-бутаноксидов РЗЭ с салицилальдегидазином получают обменной реакцией изопропокси-салицилальдегидазинатов РЗЭ с избытком *t*-бутанола при нагревании реакционной смеси в течение 28 часов. Исходные компоненты берут в весовом отношении для соединений соответственно: Pr — 0,72 и 0,73 г и Nd — 0,63 и 0,63 г. Выход (г): 0,55 (Pr) и 0,58 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, каштанового цвета. Умеренно растворимы в бензоле. Соединения плавятся с частичным разложением. $T_{\text{пл}}(^{\circ}\text{C}) = 295-297$ (Pr) и 325 (Nd).

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J. Inorg Nucl. Chem., 1981, v 43, т. 3, p. 533.

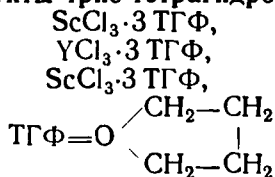
5.117. Аддукты *t*-бутаноксидов с 2-окси-1-нафталъдегидазином $\text{Ln}(\text{O}-t-\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2)$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$)

Получение. Соединения *t*-бутаноксидов РЗЭ с 2-окси-1-нафталъдегидазином получают обменной реакцией изопропокси-2-окси-1-нафталъдегидазинатов РЗЭ с избытком *t*-бутанола при нагревании реакционной смеси в течение 29 часов. Исходные компоненты берут в весовом отношении для соединений соответственно: Pr — 0,76 и 0,63 г и Nd — 0,78 и 0,64 г. Выход (г): 0,60 (Pr) и 0,62 (Nd).

Свойства. Твердые вещества, желтого цвета, нерастворимы в бензоле. Соединения плавятся с частичным разложением. $T_{\text{пл}}(^{\circ}\text{C}) = 280-282$ (Pr) и 318—320 (Nd).

Литература. Mital S. P., Singh R. V., Tandon J. P. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1981, v. 43, т. 3, p. 533.

5.118. Аддукты трис-тетрагидрофуранатов



Получение. В колбу с обратным холодильником и сухой инертной атмосферой помещают 2,0 г стружки металлического скандия, 200 мл ТГФ и 8,15 г HgCl_2 для получения $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$; 1,4 г стружки металлического скандия, 200 мл ТГФ и 11,0 г HgBr_2 —для получения $\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$; 2,5 г стружки металлического иттрия, 200 мл ТГФ и 10,4 г HgCl_2 —для получения $\text{YCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$.

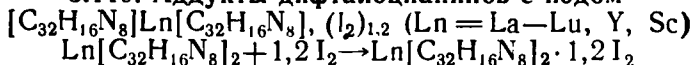
Реакционную смесь кипятят 48 часов ($\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$), 10 часов ($\text{ScBr}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$) и 5 часов ($\text{YCl}_3 \cdot 3\text{ТГФ}$) до отрицательной пробы на наличие ртути в растворе.

Образовавшийся осадок отделяют, помещают в эксикатор Сокслета, экстрагируют тетрагидрофураном (100 мл) в течение 1—6 часов. Образовавшиеся в приемнике кристаллы отделяют, промывают холодным ТГФ и сушат в вакууме.

Свойства. Крупные бесцветные кристаллы.

Литература. Кравченко О. В., Кравченко С. Е., Махаев В. Д. и др. — Коорд химия, 1982, т. 8, вып 10, с 1356.

5.119. Аддукты дифталоцианинов с иодом



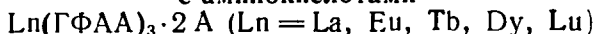
Получение. В стеклянный сосуд помещают порошок дифталоцианина РЗЭ (50—100 мг), наливают раствор иода в гексане (25 мл) и выдерживают в течение трех суток, периодически встряхивая. Затем твердую фазу отделяют от раствора и высушивают на воздухе при комнатной температуре.

Свойства. Поликристаллические соединения полностью теряют иод в интервале температур 80—400°С. Процесс обратим. Электросопротивление соединений порядка 10 Ом·см.

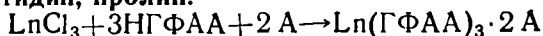
Литература. Москалев П. Н., Шапкин Г. Н., Алимова Н. И. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып 6, с 1408.

5.120. Аддукты гексафторацетилацетонатов

с аминокислотами



А-глицин, β-аланин, α-алинин, валин, норвалин, аспарагин, гистидин, пролин.

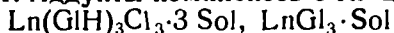


Получение. Смешивают растворы хлоридов РЗЭ, гексафторацетилацетона (ГФАА) и аминокислот при мольном соотношении 1:2:3 при рН реагируемой смеси 6—7.

Свойства. Мелко кристаллические порошки белого цвета. Соединения европия обладают интенсивной люминесценцией.

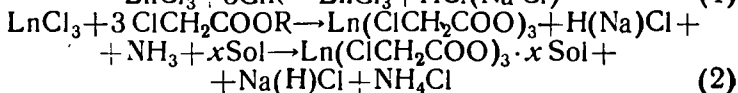
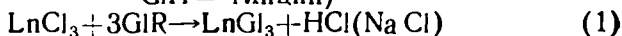
Литература. Карасев В. Е., Стеблевская Н. И., Щелоков Р. Н. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 1, с. 147.

5.121. Аддукты комплексов с глицином



(Ln = La, Pr, Nd; R = H⁺, Na⁺; Sol = CH₃OH, CH₃COOH

ГлН = глицин)



Получение. К раствору глицина приливают раствор эквивалентного количества трихлорида РЗЭ в среде абсолютного метанола или ледяной уксусной кислоты.

Образующийся мелкодисперсный осадок отфильтровывают, просушивают и промывают абсолютированным растворителем в зависимости от реакции (1) или (2). Все операции проводят в сухом боксе.

По схеме (1) получают молекулярные комплексы $\text{Ln}(\text{ГлН})_3\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{Sol}$ и хелатные комплексы $\text{LnGл}_3 \cdot \text{Sol}$, по схеме (2) — хелатные $\text{LnGл}_3 \cdot \text{Sol}$ и молекулярные комплексы $\text{Ln}(\text{ГлН})_3\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{CH}_3\text{OH}$.

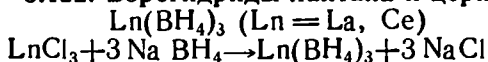
Смеси можно разделить промыванием абсолютным метанолом, плохо растворяющим молекулярные комплексы.

Свойства. Молекулярные комплексы, плохо растворимы в метаноле. Соединения устойчивы до 100—

120° С. Разложение органической части начинается при 200° С.

Литература. Панюшкин В. Т., Буков Н. Н., Афанасьев Ю. А., Ташлыков Е. И. — Коорд. химия, 1981, т. 7, вып. 3, с. 364.

5.122. Борогидриды лантана и церия

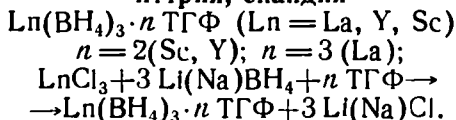


Получение. В планетарной мельнице с объемом реакционной емкости 300 мл выдерживают в течение 30—60 минут смесь 1,5—3,0 г LnCl_3 , 0,7—2 г NaBH_4 и 150—250 мл толуола (бензола) при 40—70° С. Затем суспензию разбавляют до 500—800 мл толуолом (бензолом) для полного извлечения борогидрида лантанида. Из прозрачного раствора выделяют продукт путем испарения растворителя. Твердый остаток сушат при 100—110° С в вакууме.

Свойства. Соединения быстро гидролизуются на воздухе и бурно разлагаются при контакте с водой.

Литература. Мирсандов У., Курбонбеков А., Хикматов М. — Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, вып. 9, с. 2436.

5.123. Тетрагидрофуранаты борогидридов лантана, иттрия, скандия



Получение. Тетрагидрофуранаты получают в атмосфере сухого инертного газа и в вакууме.

Тетрагидрофуранаты лантана получают из безводного хлорида лантана и борогидрида натрия, взятого в избытке, которые измельчают в среде ТГФ. Раствор, не содержащий хлора, фильтруют и упаривают, образуется комплекс состава $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot n \text{NaBH}_4 \cdot 4 \text{ТГФ}$ ($n = 1, 2, 3$). Для выделения борогидрида соединение обрабатывают диэтиловым эфиром, фильтруют, из фильтрата отгоняют эфир и после непродолжительного вакуумирования получается соединение $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3 \text{ТГФ}$.

Для получения тетрагидрофураната иттрия используют борогидрид лития, взятый в 5—10%-ном избытке, и безводный хлорид иттрия. Избыток растворителя отгоняют под вакуумом, остаток отгоняют при 85°С.

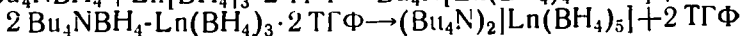
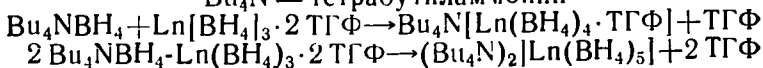
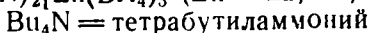
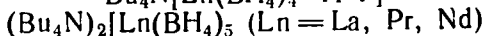
Монотетрагидрофуранат борогидрида скандия получают из дитетрагидрофураната нагреванием в замкнутом объеме при 125—130°С в течение 10 часов и с последующей возгонкой при 60°С под уменьшенным давлением, предварительно охладив до комнатной температуры и удалив выделившийся при пиролизе ТГФ и водород.

Свойства. Неокрашенные прозрачные кристаллы, хорошо растворимы в ТГФ. На воздухе гидролизуются без самовоспламенения. Разлагаются водой с выделением водорода.

Соединения иттрия и скандия летучи, плавятся при 98° и 75°С соответственно. $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3 \text{ ТГФ}$ практически нелетуч. $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$ имеет параметры элементарной ромбической ячейки (Å): $a = 9,75$, $b = 16,3$, $c = 21,71$. $d(\text{г/см}^3) = 1,1$. $z = 8$.

Литература. Кравченко О В, Кравченко С Е, Полякова В Б, Семененко Х Н — Коорд химия, 1980, т. 6, вып 1, с. 76.

5.124. Борогидридные комплексы тетрабутиламмония



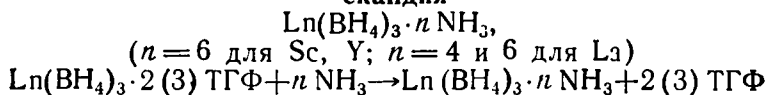
Получение. К смеси твердых борогидридов Bu_4NHBH_4 и $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$, взятых в соотношении 1:1 (6,1 ммоль Bu_4NBH_4 , 6 ммоль $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$, 6,4 ммоль Bu_4NBH_4 и 6,4 ммоль $\text{Pr}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$, 4,6 ммоль Bu_4NBH_4 и 4,2 ммоль $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2 \text{ ТГФ}$), приливают 50 мл бензола, перемешивают 1,5—2 часа. Происходит растворение реагентов и расслаивание растворов. Верхний слой представляет чистый бензол. Нижний слой окрашен в цвет РЗ-иона, из него удаляют бензол под вакуумом, промывают пентаном и получается твердый продукт $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4 \cdot \text{ТГФ}]$.

Для получения комплекса состава $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ синтез проводят аналогично, исходные компоненты берут в соотношении 2:1.

Свойства. Хорошо растворимые в бензоле соединения, не диссоциирующие в нем.

Литература. Титов Л. В., Гаврилова Л. А., Мирсаядов У. и др. — Ж. неорганической химии, 1982, т. 27, вып. 8, с. 1953.

5.125. Аммиакаты борогидридов лантана, иттрия, скандия



Получение. Аммиакаты борогидридов получают конденсированием аммиака, перегнанного над металлическим натрием, на соответствующем тетрагидрофуранате при температуре жидкого азота, постепенно повышают температуру смеси до $(-40^\circ) - (-60^\circ)$ и отгоняют в вакууме выделившийся тетрагидрофуран. Для полноты синтеза операцию повторяют несколько раз. В этих условиях получают гексааммиакаты борогидридов скандия и иттрия и тетрааммиакат борогидрида лантана. Для получения гексааммиаката борогидрида лантана следует использовать большой избыток аммиака.

Свойства. Белые кристаллические порошки, неустойчивые на воздухе и бурно взаимодействуют с водой. В атмосфере сухого аргона устойчивы до $\sim 110^\circ \text{C}$.

Литература. Кравченко О. В., Кравченко С. Е., Полякова В. Б., Семенов К. Н. — Коорд. химия, 1980, т. 6, вып. 7, с. 1030.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1 Соединения с галогенами	
1.1. Тетрафторид церия и тербия	4
1.2. Двойные фториды	4
1.3. Двойные фториды церия (III)	5
1.4. Двойные фторидные комплексы церия (III)	6
1.5. Таллийдвойные фториды	6
1.6. Фтороцераты щелочно-земельных металлов	7
1.7. Фторидные комплексы иттрия и скандия	7
1.8. Ацетатофториды	8
1.9. Безводные хлориды	9
1.10. Трихлорид самария (безводный)	10
1.11. Трихлорид иттербия (безводный)	10
1.12. Дихлорид иттербия	11
1.13. Двойной хлорид европия (II) и цезия	12
1.14. Гексахлорцерат (IV) триэтилбензиламмония	12
1.15. Калий (натрий)двойные бромиды тербия	13
1.16. Оксидбромиды	13
1.17. Оксиниодиды	14
1.18. Галогеносульфиды лантана и церия	15
Глава 2 Соединения с кислородом	
2.1. Диоксонеодимат лития	17
2.2. Двойной оксид лития, европия (II) и европия (III)	17
2.3. Тройной оксид лития, бария и европия (III)	18
2.4. Тройной оксид лития, стронция и европия	19
2.5. Диоксоэрбиянат натрия	19
2.6. Двойные оксиды калия и РЗЭ	20
2.7. Двойные оксиды рубидия и РЗЭ	20
2.8. Скандиаты	21
2.9. Гидроксооскандиаты кальция и стронция	21
2.10. Скандиат бария (монокристалл)	22
2.11. Гидроксоиттербиянат и гидроксолютецинат натрия	22
2.12. Тройные оксиды меди и РЗЭ	22
2.13. Галлаты	23
2.14. Трититанат лантана	24
2.15. Титанаты стронция и РЗЭ	24
2.16. Тройные оксиды с магнием и титаном	25
2.17. Титанаты калия и РЗЭ	25
2.18. Аллюминаты европия (II)	26
2.19. Ураниты	26
2.20. Антимониты	27
2.21. Двойные оксиды сурьмы (III)	28
2.22. Гидроксотитанаты	28
2.23. Силикат-апатиты РЗЭ и кадмия	29
2.24. Силикат-апатиты РЗЭ и цинка	30
2.25. Гексасиликаты РЗЭ и кальция	30
2.26. Двойные оксиды ванадия (III)	31
2.27. Метаниобаты	31
2.28. Тройные оксиды ниобия (тантала), стронция	32
2.29. Тройные оксиды бария, ниобия	32
2.30. Двойные танталаты кальция	33

2.31. Двойные хроматы со щелочными металлами	33
2.32. Молибдат (5, 6) лантана	35
2.33. Оксимолибдаты	35
2.34. Моногидроксимолибдаты	36
2.35. Двойные молибдаты меди (I)	36
2.36. Двойные молибдаты РЗЭ и серебра (I)	37
2.37. Двойные молибдаты бария и РЗЭ	38
2.38. Фторомолибдаты гадолиния	38
2.39. Сульфомолибдаты цезия	39
2.40. Хроматомолибдаты цезия	39
2.41. Мономолибдаты	40
2.42. Вольфрамат иттрия	41
2.43. Паравольфраматы	41
2.44. Оксвольфраматы	42
2.45. Гидроксвольфраматы	42
2.46. Моногидроксвольфраматы	43
2.47. Двойные вольфраматы меди (I) и РЗЭ	43
2.48. Двойные вольфраматы аммония	44
2.49. Манганиты	44
2.50. Сложные оксиды марганца, вольфрама	45
2.51. Ферровольфраматы	45
2.52. Двойные оксиды рения (IV)	46
2.53. Ортоферриты	46
2.54. Ортоферрит эрбия	47
2.55. Кобальтиты	47
2.56. Сложные оксиды бария, кобальта и лантана	48
2.57. Двойные оксиды рутения	49
2.58. Двойные оксиды палладия и лантана	49

Глава 3. Соединения с серой, селеном и теллуром

3.1. Смешанный сульфид церия и диспрозия	50
3.2. Двойные сульфиды двухвалентных и трехвалентных РЗЭ	50
3.3. Двойные сульфиды	51
3.4. Окисульфиды церия	52
3.5. Полисульфиды	52
3.6. Окисульфиды цериевых РЗЭ	53
3.7. Окисульфиды	54
3.8. Тиогерманаты	55
3.9. Двойные тиодигерманаты	55
3.10. Тиоскандиаты	56
3.11. Окситиогаллаты	56
3.12. Сульфоиндаты	57
3.13. Двойные тиодисиликаты	57
3.14. Двойные серебросульфиды РЗЭ	58
3.15. Смешанные окисульфиды ванадия и РЗЭ	59
3.16. Двойные сульфаты РЗЭ, рубидия и цезия	59
3.17. Двойные сульфаты щелочных металлов и гадолиния	60
3.18. Двойной сульфат церия (III) и стронция	60
3.19. Двойные аммоний сульфаты	61
3.20. Двойные рубидий сульфаты	61
3.21. Аммиакаты сульфатов	61
3.22. Селениды	62
3.23. Селенохромиты	62
3.24. Смешанные селениды с ураном	63

3 25. Смешанные селениды урана (монокристаллы)	64
3 26. Смешанные селениды урана и неодима (монокристаллы)	64
3 27. Селениды с ураном	65
3 28. Селенид урана и иттербия	65
3 29. Оксиселениды	66
3 30. Оксителлуриды	67

Глава 4. Соединения с азотом, фосфором, ванадием и элементами седьмой, восьмой групп периодической системы

4.1 Нитриды	68
4 2 Двойные аммоний нитраты	68
4 3 Фосфиды	69
4 4 Кислый гипофосфат эрбия	69
4 5 Ультрафосфат лантана	70
4 6 Тетраметафосфат скандия	70
4 7 Титанотанталаты	70
4 8 Декаванадаты	71
4 9 Оксиванадаты	72
4 10 Ортованадаты	73
4 11. Ванадаты лантана	73
4 12 Двойные таллий ванадаты	74
4 13 Двойные натрий ванадаты (III)	75
4 14. Оксохлорванадаты	75
4 15. Рутенат бария, платины (III) и РЗЭ	76
4 16. Рутенат и осмат лития и лантана	77
4 17 Дирутенаты	77
4 18 Перренаты	78
4 19. Оксоперренаты	79
4 20. Молибдато- и вольфрамото-перренаты диспрозия и иттрия	80
4 21. Пертехнаты	80
4 22 Пертехнат скандия	81
4 23 Двойной оксид никеля и лантана	81
4 24 Осмат неодима	82
4 25 Двойной оксид иттербия и родия (III)	82
4 26 Смешанные гексацианорутенаты калия	83

Глава 5 Углеродсодержащие соединения Простые соли

5 1 Оксикарбид церия	84
5 2 Тройные карбиды	84
5 3 Октациано-молибдаты (IV)	85
5 4 Цианурат празеодима	85
5 5 Хелидонаты	86
5 6 Урацилаты	86
5 7. 3, 5-Динитросалицилаты	87
5 8 п-Аминсалицилаты	88
5 9. Сульфосалицилаты	88
5 10 Метилмалонаты	88
5 11 Диэтилмалонаты	89
5 12 Кислые диэтилмалонаты	90
5 13 Бензилмалонаты	90

5.14. о-Метоксималонаты	91
5.15. п-Аминобензоаты	92
5.16. Пентааквабензоаты	92
5.17. м-Метоксibenзоаты	92
5.18. о-Сульфобензоаты	93
5.19. Кислые о-сульфобензоаты	94
5.20. Протонированные о-сульфобензоаты иттриевых РЗЭ	94
5.21. Бензолсульфонаты	95
5.22. α-Камфор-β-сульфонаты	95
5.23. α-Бром-д-камфор-л-сульфонаты	96
5.24. Три-нафталинсульфонаты	96
5.25. 1-Фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолонаты-5	97
5.26. d-Камфораты	98
5.27. d-Камфор-α-нитронаты	98
5.28. Итакониты (метилеянтарнокислые соли)	99
5.29. Изопропилаты	99
5.30. Биглицинаты	100
5.31. Трисульфимидаты	101
5.32. 2-Ацетил-1,3-индандионаты	101
5.33. 1-(Бензолсульфокислота-3) -3 метил-4- (5-хлор-2-оксibenзолсульфокислота-3) азопиразолонаты 5 (Lig) Соединения с комплексным катионом и ацидокомплексом	102
5.34. Хлор-нитропруссиды	102
5.35. Перхлорат гексадиметилэтиленмочевина лантанонд-иона	103
5.36. Гексахлорцернат пиперидина	104
5.37. Три-2-тиопиридин N-оксиды	104
5.38. Пропионаты карбамидных комплексов	105
5.39. Три-пиколлин-N-оксидевропий хлорид	107
5.40. Гепта (три)-N, N-диэтилантпиридин-4-карбоксамид моно(ди)лантанонд перхлорат	107
5.41. Перхлорат 2-ацетилпиридин-N оксиды	108
5.42. Нитрат 2, 3, 5, 6-тетраокси-р-бензохинон церия	108
5.43. 6-Метилпиридин-2-альдоксиматы	109
5.44. Ацетилгидразиновые комплексы тиоцианатов	110
5.45. Пентатиокарбамидные комплексы ацетатов	110
5.46. Пентатиокарбамидные комплексы хлоридов РЗЭ церисвой группы	111
5.47. Пентатиокарбамидные комплексы хлоридов РЗЭ иттриевой группы	112
5.48. Гексафторфосфат окта-4-пиколлин N-оксид европия	113
5.49. Перхлораты окта-4-пиколлин N-оксид европия	113
5.50. Хлорид трифенилфосфиноксид европия	114
5.51. Перхлораты лантанонд октапиридин N-оксиды	114
5.52. Гексахлороцернат изохинолина	115
5.53. Гексахлороцернат β-пиколлинхлорида	115
5.54. Гексанитратолантанонд N-бензилхинолиния	116
5.55. Триэтиламмониевые соли тетра (1, 1, 1, 5, 5, 5-гексафтор-2,4-пентадионов)	116
5.56. Трис (2,4-пентадиона) (4,7-дистирилфенантролин) европия (III)	117
5.57. Комплексы с β-нитрозо-α-нафтолом	117
5.58. Теноилтрифторацетон-фенантролин хелат европия	118

5 59	Трис (1, 1, 1-трифтор-4-(2-тиенил)-2,4-бутандиона) акваевропия (III)	118
5 60	Дибензоилметан-дипиридил хелат европия (III)	118
5 61	Дибензоилметан-трипиридил хелат европия (III)	119
5 62	Дибензоилметан-фенантролин хелат европия (III)	119
5 63.	Теноилтрифторацетон-4-пиколин-N-оксид хелат европия (III)	120
5 64.	Теноилтрифторацетон-дипиридил хелат европия (III)	120
5 65.	Теноилтрифторацетон-трипиридил хелат европия (III)	120
5.66	Три(1,3-дифенил-1,3-пропандиона) акваевропия	121
5 67	Теноилтрифторацетон-трифенилфосфиноксидные комплексы европия и тербия	121
5 68.	Ацетилацетонмонофенантролин хелаты европия и тербия	122
5 69.	1-Фенил-1,3бутандионоевропиат пиперидина	122
5 70.	1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат триэтиламмония	123
5 71.	1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат алкиламмония	123
5 72.	1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиат пиперидина	123
5 73.	1,3-Дифенил-1,3пропандионоевропиаты щелочных металлов	124
5 74.	1-Фенил-1,3бутандионоевропиат натрия и калия	125
5 75	Пентан-2,4дионоевропиат натрия и калия	125
5 76	Тетракис-ацетилацетонатоевропиаты щелочных металлов, аммония, гуанидиния	126
5.77.	Тетракис-гексафторацетилацетонатоевропиаты щелочных металлов	126
5.78.	Бис-(триметафосфимато)-празеодимат калия и аммония.	127

Комплексонаты уксусной кислоты

5 79	Кислые фенилиминодиацетаты	128
5 80.	Гидроксиэтилиминодиацетаты	128
5 81.	Протонированные метилиминодиацетаты	129
5 82	N-Пиридил-2 метил-1,2-диаминоэтан-N, N', N'-три-ацетаты	129
5 83	Бензгидрилиминодиацетаты	130
5.84	Ализариндиацетаты	130
5 85.	1,1-Гидразиндиацетаты	131
5 86.	Пирокатехинметилениминодиацетаты	131

Комплексонаты фосфорной кислоты и фосфонаты

5 87	Дигептилфосфонаты	132
5 88.	Полиядерные нитрилотриметилфосфонаты	132
5 89.	Нитрилотриметилфосфонаты	132
5 90.	Оксиэтилидендифосфонаты	133
5.91.	Глицин-бис-метилфосфонат иттрия	133

Аддукты

5.92. 1-Фенил-3-метил-4-бензоилпиразолонатов-5 с триизо- бутилфосфатом	133
5.93. N, N-Диметил-дифенилфосфинамид перренатов	134
5.94. Аддукт ацетилацетоната европия с 4,7-дистирилфе- нантролином	134
5.95. Аддукт перхлората с ди-2-пиридилкетонном	135
5.96. Аддукт тиоцианата с ди-2-пиридилсульфидом	135
5.97. Аддукты тиоцианатов и хлоридов с ди-2-пиридил- кетонном	136
5.98. Аддукты трифторметансульфонатов с гексаметил- фосфорамидом	137
5.99. Аддукты гексафторфосфатов с N, N, N', N'-тетра- метиладипамидом (ТМАО)	137
5.100 Аддукты бромидов с гексаметилфосфортриамидом (ГМФА)	138
5.101 Аддукты хлорида европия, нитрата тербия с три- пиридиллом	139
5.102 Аддукты хлорида, нитрата и ацетата европия с 1,10-фенантролином	140
5.103 Аддукты перхлоратов с N, N, N', N'-тетраметил оксиацетамидом	140
5.104. Аддукты изотиоцианатов с N, N, N', N'-тетраме- тиладипамидом	141
5.105. Аддукты перхлоратов с пентаметилсульфоксидом	141
5.106 Аддукты перхлоратов с 2-N-(пиридил) бензамидом (PyBA)	142
5.107. Аддукты перхлоратов с N, N, N', N'-тетраметил- адипамидом	143
5.108 Аддукты диметилсульфоксидов хлоридов	143
5.109 Аддукты трифторметансульфонатов с N, N, N', N'- тетраметилмочевинной	144
5.110 Аддукты трис-ацетилацетонатов с ацетилацетонни- мином	144
5.111. Аддукты изопропоксидов с салицилальдегидазином	145
5.112 Аддукты t-бутаноксидов с о-оксиацетофеноназином	146
5.113 Аддукты изопропоксидов с о-оксиацетофеноназином	146
5.114 Аддукты хлоридов с гидразидом салициловой кис- лоты	147
5.115 Аддукты изопропоксидов с 2-окси-1-нафталъдегида- зином	148
5.116 Аддукты t-бутаноксидов с салицилальдегидазином	149
5.117. Аддукты t-бутаноксидов с 2-окси-1-нафталъдегид- азином	149
5.118. Аддукты трис-тетрагидрофуранатов	150
5.119. Аддукты дифталоцианинов с иодом	150
5.120. Аддукты гексафторацетилацетонатов с аминокисло- тами	151
5.121. Аддукты комплексов с глицином	151
5.122. Борогидриды лантана и церия	152
5.123 Тетрагидрофуранаты борогидридов лантана, иттрия, скандия	152
5.124. Борогидридные комплексы тетрабутиламмония	153
5.125 Аммиакаты борогидридов лантана, иттрия, скандия	154

**Вера Андреевна БАТЫРЕВА
Александр Иванович ГЕРМАН
Виктор Васильевич СЕРЕБРЕННИКОВ
Галина Михайловна ЯКУШИНА**

СИНТЕЗЫ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Часть 2

**Редактор Е. В. Лукина
Технический редактор Р. А. Прошенкина
Корректор О. А. Карыпова**

ИБ 1314

Сдано в набор 31.05.85 г. Подписано в печать 28.04.86 г. КЗ 02092.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 5,0. Усл. печ. л. 8,4. Уч.-изд. л. 8,77.
Тираж 500 экз. Заказ 6445. Цена 1 р. 40 к

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул. Никитина, 4.
Типография изд-ва «Омская правда», 644056, Омск, пр. Маркса, 39.

1 р. 40 к.