

УДК 546.65 : 546.64 : 546.63 : 620.181.4

## О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОКСАЛАТОВ И КАРБОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ, ИТТРИЯ И СКАНДИЯ

Шаров В. А., Безденежных Г. В.

Обобщен материал, относящийся к термическому разложению оксалатов и карбонатов лантаноидов, иттрия и скандия. Отмечена сложность процесса, его многостадийность, зависимость состава промежуточных продуктов термических превращений от условий опыта. Найдены некоторые закономерности процесса; сделан вывод о зависимости процесса разложения от ионного радиуса металла.

Библиография — 83 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1197
II. Дегидратация оксалатов	1197
III. Разложение оксалатов после дегидратации	1200
IV. Термическое разложение карбонатов	1203
V. Кинетика дегидратации и разложения оксалатов РЗЭ	1204

### I. ВВЕДЕНИЕ

В обзоре сделана попытка обобщить имеющийся материал по термическому разложению оксалатов и карбонатов РЗЭ, иттрия и скандия. Основные исследования в этой области проведены в последние два-три десятилетия.

При термическом разложении гидратированных оксалатов РЗЭ можно выделить две стадии: дегидратацию и разложение безводных оксалатов. Имеющиеся в литературе данные для каждой из этих стадий неоднозначны, что определяется зависимостью результатов от условий эксперимента (скорости нагревания, величины навески образца, чувствительности прибора и т. п.). Мы попытались на основании критического рассмотрения имеющихся данных сделать некоторые выводы как о составах промежуточно образующихся гидратов, так и об изменении характера и прочности связей в рядах рассматриваемых соединений.

### II. ДЕГИДРАТАЦИЯ ОКСАЛАТОВ

Дегидратация оксалатов РЗЭ протекает с образованием промежуточных гидратов. Для изучения процесса дегидратации используются методы дериватографии в различных средах (воздух, аргон,  $\text{CO}_2$ ) и в вакууме, а также ИК-спектроскопия и дифрактометрия.

Уже в первых работах [1, 2] по изучению дегидратации оксалатов РЗЭ, проведенных при скорости нагревания 6, 2,5 и 0,33 град/мин было обнаружено, что состав и область устойчивости промежуточных гидратов зависят от скорости нагревания образца, величины навески и чувствительности прибора. Систематизация результатов дальнейших работ подтверждает этот вывод [3—27].

В связи с этим для выяснения закономерностей процесса дегидратации наибольший интерес представляют работы по исследованию дегидратации оксалатов всех РЗЭ при одних и тех же условиях.

Первую попытку разбить все оксалаты РЗЭ на группы по способности образовывать промежуточные гидраты определенного состава сделал Вендландт [4, 28]. К первой группе он отнес оксалаты La, Pr, Nd, для которых не зафиксировано образование промежуточных гидратов, 10-водные разлагаются до безводных. Для оксалатов второй группы (Sm—Dy) наблюдается образование различных гидратов и безводных оксалатов. Оксалаты третьей группы (Y, Sc, Ho—Lu) дают устойчивые 2-гидраты. Оксалат Ce не относится ни к одной из этих групп.

На основании очень тщательно проведенных исследований авторы работ [7, 8] разделили гидратированные оксалаты на три группы. При разложении оксалатов первой группы (La, Ce, Pr) кривые ТГА и ДТА не показывают образования низших гидратов. Оксалаты второй группы (Sm—Tb) отщепляют воду в три этапа, образуя 6-, 3,5-водные и безводный оксалаты. Отдача воды оксалатами третьей группы (Y, Er, Lu) происходит в два этапа, с образованием 3- и 2-водных гидратов без признака образования безводных оксалатов. Оксалаты Nd и Ho образуют переходы между двумя группами, а оксалат Dy не входит ни в одну из этих групп. Авторы проводили исследования при скорости нагревания 2; 1,1; 0,7 и 0,48 град/мин, а также методом изотермического нагревания. Во всех случаях уменьшение скорости нагревания позволяло лучше выявить промежуточные продукты. Например, понижение скорости нагревания 9-водного оксалата от 2 до 0,6 град/мин показало, что кроме устойчивого 2-гидрата образуется малоустойчивый 3-гидрат.

В [24] на примере Y рассмотрена зависимость протекания процесса дегидратации от навески образца при скорости нагревания 5 град/мин. При навеске 500 мг кривая, описывающая дегидратацию оксалата Y, имеет один максимум, при навеске 318 мг — три, при навеске 13,3 мг — пять; соответственно этому и состав промежуточных продуктов разный.

Таким образом, температуры образования и температурные области существования гидратов нельзя рассматривать как определенные, постоянные величины.

Также противоречивы данные о возможности получения безводных оксалатов на воздухе [7, 11, 12, 16, 18, 19]. Напротив, в вакууме, по единодушному мнению исследователей, достигается полное обезвоживание гидратов оксалатов [13, 29—31].

Если составу промежуточных гидратов оксалатов РЗЭ в литературе уделялось много внимания, то из факта ступенчатого отщепления воды никаких выводов сделано не было. Так, например, из [2, 4] отчетливо видно, что в оксалатах от La до Dy число этапов дегидратации увеличивается. По мнению авторов данного обзора, это может быть объяснено тем, что по мере увеличения порядкового номера элемента изменяется прочность водородных и координационных связей молекул воды в гидратах оксалатов РЗЭ. Другими словами, энергии активации отщепления молекул воды, связанных водородными ( $E_h^a$ ) и координационными ( $E_k^a$ ), в случае гидратированного оксалата лантана примерно одинаковы, а для оксалата диспрозия  $E_h^a < E_k^a$ .

Известно также, [7, 8, 25, 32—35], что 10-водные оксалаты элементов, расположенных в начале ряда (La—Nd), за один этап теряют всю внешнесферную воду и большую часть координированной воды, ближе к середине — только внешне — сферную (Sm—Tb), а в конце ряда — внешнесферную и примерно половину внутрисферной (рис. 1).

Из рис. 1 следует, что в ряду оксалатов РЗЭ при переходе от La, Ce к Sm прочность связи лантаноида с координированной водой увеличивается; при переходе от Sm к Tb прочность связи практически не из-

меняется, а далее она ослабляется. В настоящее время еще нет схемы молекулярных орбиталей для  $\sigma$ -связей, которые реализуются в комплексах с центральным ионом, имеющим координационное число 8 или 9. Известно лишь, что ковалентная связь ионов РЗЭ с лигандами образуется главным образом за счет смешивания заполненных орбиталей лигандов с частично заполненными  $4f$ -орбиталями и свободными  $6s$ -  $6p$ - и  $5d$ -орбиталями ионов РЗЭ [36]. Примесь ковалентной связи к ионной должна благоприятствовать образованию координационных полиэдров с вершинами, расположенными в направлениях максимумов гибридной

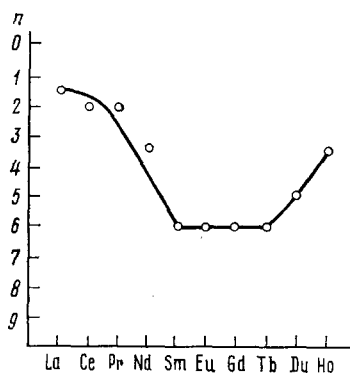


Рис. 1

Рис. 1. Первая стадия перехода  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при нагревании. Кривая построена по данным [24, 32]

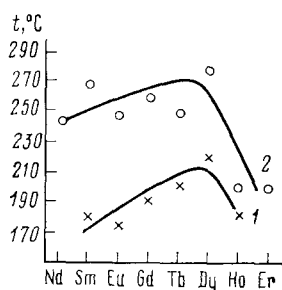


Рис. 2

Рис. 2. Минимумы на кривых ДТА разложения оксалатов РЗЭ, соответствующие потере координационно-связанной воды: 1 — первая стадия, 2 — вторая стадия [28]

$sp^3d^n$ -орбитали. Этому требованию удовлетворяет прежде всего 9-координационный полиэдр с симметрией  $D_{3h}$ . Из полиэдров с координационным числом 8 наиболее предпочтительным должен быть додекаэдр с симметрией  $D_{2d}$ . Однако из двух вкладов (ковалентного и ионного) большее значение имеет ионный вклад [37].

Интересно отметить, что характер изменения прочности связи Ln — координированная вода в 10-водных оксалатах РЗЭ совпадает с изменением устойчивости октаэдрических комплексов в ряду РЗЭ [38]. Это дает основание предположить, что расположение молекулярных орбиталей (связывающих, несвязывающих и первой антисвязывающей) в полиэдрах с координационным числом 6 и 9 одинаково, а различие заключается в числе нижних связывающих орбиталей (6 — для октаэдра и 9 — для 9-координационного полиэдра), которые локализованы в основном на лигандах [38, 39].

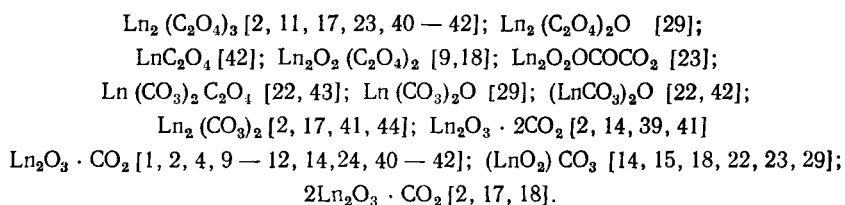
Пользуясь этой схемой орбиталей, можно объяснить характер изменения связи лантаноид — координированная вода в ряду 10-водных оксалатов РЗЭ (рис. 1). Возрастание прочности связи Ln— $\text{H}_2\text{O}$  при переходе от Рm к Ce, Pr, Nd и Sm обусловлено увеличением эффекта связывания, определяющегося возможным увеличением интегралов перекрывания (уменьшением расстояния Ln— $\text{H}_2\text{O}$ ) и увеличением потенциала ионизации. При переходе от Рm к Sm—Gd рост стабильности соединений замедляется (или даже прекращается) в связи с появлением электронов на антисвязывающей  $t_{1u}^*$  орбитали [38]. После Tb происходит ослабление связи Ln— $\text{H}_2\text{O}$ , так как электроны заполняют орбитали  $t_{1u}^*$ .

Координационно-связанная вода в оксалатах Nd—Er отщепляется ступенчато. Температура ее отщепления растет до Tb—Dy, а затем падает (рис. 2), что согласуется с приведенными выше соображениями относительно характера изменения прочности связи  $\text{Ln—H}_2\text{O}$  (координированная).

Дегидратация 6-водных оксалатов Tb, Yb, Lu протекает однотипно в два этапа с образованием малоустойчивого 3-водного и стабильного в области температур 200—350°С 2-водного гидрата [7, 8, 24]. Поэтому трудно определить, как изменяется прочность связи  $\text{Ln—H}_2\text{O}$  (координированная) от Tm до Lu. Теоретически она должна уменьшаться, так как для Tm, Yb, Lu должно быть характерно заполнение электронами антисвязывающих орбиталей [38, 39].

### III. РАЗЛОЖЕНИЕ ОКСАЛАТОВ ПОСЛЕ ДЕГИДРАТАЦИИ

При исследовании разложения оксалатов PЗЭ, Y и Sc на воздухе различными авторами получены соединения следующих составов:



Помимо приведенных продуктов в процессе термолиза выделяются CO, CO<sub>2</sub> и свободный углерод. Образование углерода найдено для оксалатов La [5, 9, 14, 15, 42]; Ce [14]; Pr [9, 45]; Nd [2, 9, 45, 46]; Sm, Gd [45]; Tb [24]; Dy, Er [45]; Y [2, 24]. При разложении оксалатов Ce, Sc [2]; Er, Tm, Yb, Lu [24] углерода не было найдено.

Наиболее устойчивым промежуточным продуктом является основной карбонат  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ . В последние годы рентгеноструктурными исследованиями установлено [45, 57], что состав этого соединения  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$  и наиболее правильное наименование — диоксимонокарбонат. Для оксалатов Tm, Yb, Lu найден промежуточный продукт  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot x\text{CO}_3$  ( $x < 1$ ), который является смесью диоксимонокарбоната с оксидом  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  [47].

В работе [45] на основании данных высокотемпературной рентгенографии, плотности, кривых ТГА и ИК-спектров показано наличие трех полиморфных форм диоксимонокарбонатов  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$  — (I), (Ia) и (II). Они получаются при разложении оксалатов:

La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Структура
(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	(I)	тетрагональная
	(Ia)	(Ia)				моноклинная
(II)	(II)	(II)	(II)		(II)	гексагональная

Это структуры слоистого типа, построенные из плоских  $(\text{Ln}_2\text{O}_2)_n^{2+}$  полимеров и  $\text{CO}_3^{2-}$ -групп. Форма (I) имеет квадратные слои, как и в  $\text{LnOCl}$  и родственных соединениях, тогда как форма (II) характеризуется гексагональными слоями  $(\text{Ln}_2\text{O}_2)_n^{2+}$ , как в А-форме полуторных оксидов.

Во всех случаях из  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  в первую очередь образуется форма (I). Переход формы (I) в (II) наблюдается при температуре выше 400°С, без убыли веса. Нет определенных указаний на образование

формы (II) для тяжелых РЗЭ. Интересно отметить, что для оксидов легких РЗЭ наблюдается аналогичная картина: для перехода С-формы (кубической) в А-форму (гексагональную) требуется повышение температуры, а для тяжелых РЗЭ найдена только С-форма. Так как карбонат формы (II) может рассматриваться как слои А-формы  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , отделенные слоями С—О, температурная тенденция перехода форм (I) (тетрагональная) → (II) (гексагональная) и вероятное отсутствие формы (II) для тяжелых РЗЭ, по-видимому, прямо обусловлены известной тенденцией существования полиморфных областей  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

По аналогии с необратимым переходом оксида С- в А-форму, переход формы (I) в форму (II) не характеризуется обратимостью. Тем не менее на скорость этого превращения, очевидно, сильно действует присутствие углерода и (или) размер частиц. Из приводимых другими авторами [11, 18, 20, 26, 47, 62, 63] данных можно предположить, что форма (I) присуща всем РЗЭ; эти соединения тяжелых РЗЭ разлагаются при температурах только незначительно выше температур, при которых они получаются из  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$  [45].

На основании своих исследований авторы [47] объяснили имеющиеся в литературе кривые ТГА для разложения оксалатов и карбонатов РЗЭ. В зависимости от того, какой РЗЭ исследуется, получается три типа обобщенных кривых. Для La и Pr при скорости нагревания 0,6 град/ч происходит изменение фаз до  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (II). Последняя образуется раньше, чем достигается температура, при которой она диссоциирует. Для Nd, Sm—Gd при скорости нагревания 0,6 град/час переход фаз  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (I) или (Ia) в  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (II) не заканчивается, так как начинается термическое разложение фаз (I) и (Ia) до  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Длина плато на кривых ТГА зависит от скорости нагревания.

Известно [47], что фаза  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (II) не встречается, если ионный радиус  $\text{Ln}^{3+}$  меньше, чем для  $\text{Gd}^{3+}$ . Для оксалатов или карбонатов Tb—Lu при нагревании характерно образование фазы  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (I) или (Ia). Форма  $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (I), (Ia) имеет большую термическую устойчивость, а  $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  (I), (Ia) начинает разлагаться сразу после образования.

Температуры разложения  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$  приведены в [45, 48—50]. Диксимонокарбонаты Dy, Ho, Er, Y получены гидротермальным способом, приведены их рентгенограммы (значения  $h$ ,  $k$ ,  $l$ ,  $d$ ,  $I$ ) [51].

Изучение термоллиза с применением метода ДТА проведено в работах [10, 12, 14, 15, 22, 42, 52, 53]. Метод ДТА более чувствителен к фазовым переходам, чем ТГА. Разложение гидратированных оксалатов La [10, 14, 15, 42, 52], Nd, Sm—Gd [52], Tb—Lu [24, 54], Y [10, 24, 52, 54], Sc [10] в области 300—600° сопровождается сложными экзотермическими процессами, которые являются следствием разложения оксалатов и доказывают протекание двух реакций одновременно; эндотермического разложения оксалата или различного состава карбонатов и экзотермической реакции, включающей взаимодействие CO и  $\text{O}_2$  с образованием  $\text{CO}_2$  и окисление свободного углерода [14, 42, 43, 55]. Это подтверждается, во-первых, тем, что общее количество выделенных газов больше убыли навески [10], во-вторых, разложение, например, оксалата иттрия в атмосфере гелия [10] или оксалата лантана в атмосфере аргона [23] сопровождается эндотермическими эффектами. Выше 600—700° С для всех оксалатов наблюдаются экзотермические процессы, связанные с кристаллизацией мелкокристаллических оксидов [52] и переходом метастабильной С-формы оксида в В-форму [53].

Так как температуры разложения безводных оксалатов в ряду La—Lu возрастают [28], то создается впечатление усиления прочности

связи  $\text{Ln}-\text{C}_2\text{O}_4$  в этом ряду. Однако здесь следует учитывать, что усиление прочности связи  $\text{Ln}-\text{C}_2\text{O}_4$  приводит к уменьшению термической устойчивости кислородсодержащих солей [57, 58].

Отсюда следует, что в ряду  $\text{La}-\text{Lu}$  прочность связи  $\text{Ln}-\text{C}_2\text{O}_4$  должна ослабляться, что согласуется с ослаблением основных свойств в этом ряду. Ослабление это идет монотонно от  $\text{La}$  до  $\text{Tb}$ , и в дальнейшем от  $\text{Tb}$  до  $\text{Lu}$  прочность связи  $\text{La}-\text{C}_2\text{O}_4$  практически не изменяется. Таким образом, характер изменения прочности связи  $\text{Ln}-\text{C}_2\text{O}_4$  в ряду оксалатов РЗЭ отличается от такового для связи  $\text{Ln}-\text{H}_2\text{O}$ . В первом приближении это можно объяснить тем, что в отличие от молекул воды  $\text{C}_2\text{O}_4$ -группы могут быть связаны с центральным ионом посредством не только  $\sigma$ -, но и  $\pi$ -связей [59].

Конечными продуктами разложения оксалатов являются оксиды —  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),  $\text{Tb}_6\text{O}_{11}$  (переходящий с эндотермическим эффектом при  $865^\circ\text{C}$  в  $\text{TbO}_{1.714}$ .)

Термическая диссоциация оксалатов РЗЭ в вакууме и инертных средах протекает иначе. Для оксалатов  $\text{La}-\text{Eu}$  термическое разложение в вакууме [44, 60] происходит с образованием промежуточных продуктов  $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_{0.6}(\text{CO}_3)_{2.4}$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  с выделением  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и образованием свободного углерода. Все образующиеся оксиды черного цвета из-за присутствия свободного углерода. Оксалат  $\text{Ce}$  изучен в [9, 13],  $\text{La}$  в [61],  $\text{Nd}-\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}-\text{Dy}$ ,  $\text{Er}$  в [20],  $\text{Eu}$  в [22, 23, 29, 30],  $\text{Yb}$  в [27, 29, 43],  $\text{Y}$  в [26, 62, 63],  $\text{Sc}$  в [3].

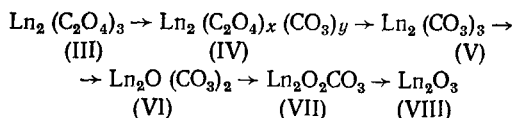
Была предпринята попытка [62] качественно объяснить образование промежуточных продуктов при разложении оксалатов  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -металлов за счет комбинации различных радикалов, образующихся в результате разрыва связей  $\text{M}-\text{C}_2\text{O}_4-\text{M}$ , где  $\text{M}$  — металл. Свободный углерод получается в результате диспропорционирования  $\text{CO}$  или разложения углерод-кислородных полимеров  $\text{C}_4\text{O}_3$ ,  $\text{C}_8\text{O}_3$ ,  $\text{C}_{12}\text{O}_3$ ; которые описаны в литературе. Эти полимеры могут получаться в результате комбинации углерод-кислородных радикалов, образующихся в результате разрыва связей в  $\text{C}_2\text{O}_4$ -группах.

На основании представленных выше данных можно попытаться сделать ряд выводов.

1. Так как основные свойства ионов РЗЭ с увеличением порядкового номера (с уменьшением радиуса ионов) ослабляются, то должна ослабляться сила связи  $\text{Ln}^{3+}$  с оксалато- или карбонато-группой. Это подтверждено большинством исследований [2, 11, 31, 45, 48, 61]; исключение составляет работа [17].

2. Ослаблением связи  $\text{Ln}-\text{CO}_3$  с увеличением номера РЗЭ объясняется преимущественное образование нормальных карбонатов и соединений типа  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  легкими РЗЭ [2, 14, 15, 41, 60]. Карбонаты тяжелых РЗЭ неустойчивы и быстро разрушаются до оксидов [31, 45].

3. В общем виде схема термического разложения оксалатов легких РЗЭ должна иметь вид



Из имеющихся литературных данных трудно установить, как изменяются значения  $x$ ,  $y$  во всем ряду РЗЭ. Из общих соображений с увеличением порядкового номера РЗЭ значение  $x$  должно возрастать, а  $y$  уменьшаться. Это подтверждается тем, что степень диспропорционирования  $\text{CO}$  от  $\text{Ce}$  к  $\text{Lu}$  уменьшается. Однако можно сделать и обратный

вывод, так как в этом направлении увеличиваются относительные количества СО.

Для тяжелых РЗЭ вследствие близости температур разложения соединений (III)—(VI) не удалось зафиксировать все пять этапов в вакууме, на воздухе, в атмосфере  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ . В этом случае обычно ограничиваются членами схемы (III), (VII) и (VIII). Последнее, очевидно, справедливо и для оксалатов скандия и итрия.

4. Образование  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  доказано гидротермальным синтезом, рентгенофазовым анализом, ИК-спектроскопией и открытием трех полиморфных форм. Для подтверждения изменения состава этого соединения в ряду РЗЭ, очевидно, необходимы дополнительные исследования, поскольку в работах [47, 48, 51] представлены противоречивые данные.

5. При разложении оксалатов РЗЭ, Y и Sc в вакууме, а иногда и на воздухе, образуется свободный углерод в результате диспропорционирования СО или разложения углерод-кислородных полимеров [2, 5, 9, 14, 15, 24, 42, 45, 46]. Последние получаются путем комбинации кислород-углеродных радикалов, возникающих после разрыва связей с  $\text{C}_2\text{O}_4$ -группой. По разным источникам, на воздухе углерод сгорает при температуре в области 460—680° С.

6. В инертной атмосфере термический распад обезвоженного оксалата сопровождается эндотермическими эффектами. На воздухе на них накладываются экзотермические процессы окисления СО и С.

7. В последнее время большинство исследователей придерживаются следующей терминологии в отношении промежуточных продуктов разложения оксалатов и карбонатов:  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ —монооксидикарбонат,  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$ —диоксимонокарбонат. Состав  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$  (а не  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ ) подтвержден рентгеноструктурными исследованиями [45].

#### IV. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАРБОНАТОВ РЗЭ

Данные по термическому разложению карбонатов РЗЭ представляют дополнительные сведения о составах и свойствах оксикарбонатов РЗЭ. Разложение карбонатов РЗЭ и Y изучено в работах [1, 2, 18, 40, 49, 57, 64—82].

Термическая устойчивость карбонатов РЗЭ увеличивается с увеличением атомного номера металла [71]. Так, карбонат La начинает разлагаться при 495° С, а Ег — при 770° С. В отличие от оксалатов разложение карбонатов легких РЗЭ [18] происходит только с образованием  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$ ; соединения типа  $2\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$  не образуются. Разложение карбонатов тяжелых РЗЭ и Y [73] сопровождается образованием  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3$ . При температурах ~900° и выше все карбонаты превращаются в оксиды [75].

На основании литературных сведений и своих исследований авторы [82] пришли к выводу, что разложение карбонатов РЗЭ протекает по схеме  $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_2 \cdot \text{CO}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$  и сопровождается образованием только одного промежуточного соединения. Наряду с этим, по данным ряда авторов [82], могут получаться монооксидикарбонаты  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ . Последнее установили по незначительным перегибам на кривых ТГА и ДТА. Существование  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  не удалось подтвердить рентгенографически и с помощью ИК-спектроскопии. Термическое разложение диоксимонокарбонатов должно представлять собой эндотермический процесс. Однако, учитывая кристаллизацию как диоксимонокарбонатов, так и оксидов, следует ожидать, что эндотермические эффекты будут существенно искажаться за счет наложения экзотермических. В этом отношении весьма характерно разложение карбонатов Y и Gd, на термо-

граммах которых в области разложения диоксимонокарбонатов отмечаются только экзотермические эффекты [82].

Приведенный материал по термическому разложению карбонатов РЗЭ подтверждает выводы, сделанные в предыдущем разделе относительно термической устойчивости, состава и знака теплового эффекта промежуточных продуктов нагревания безводных оксалатов РЗЭ (карбонатов, диоксимонокарбонатов). Индивидуальность  $\text{Ln}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  пока еще экспериментально не подтверждена.

#### У. КИНЕТИКА ДЕГИДРАТАЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТОВ РЗЭ

В литературе имеются данные об энергии активации процессов термического разложения оксалатов La [9, 12, 44, 83], Се [9, 22], Pr [9], Nd [9], Y [22]. В [65] вычислено изменение энтальпии для реакции  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$  (где Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Lu) из кривых ДТА.

Как видно, кинетика дегидратации оксалатов РЗЭ и разложения промежуточных продуктов нагревания оксалатов и карбонатов изучена крайне слабо. Число таких работ мало; из них нет ни одной, где бы были охвачены соединения всех РЗЭ. В основном имеются сведения по оксалатам первой половины группы РЗЭ. Однако, несмотря на разрозненность кинетических данных, из них можно сделать некоторые выводы: 1) в гидратированных оксалатах вода удерживается слабее, чем оксалато-группа. От лантана до неодима происходит усиление связи молекул воды с ионом РЗЭ [9]; 2) прочность связи карбонато-группы в диоксимонокарбонатах РЗЭ уменьшается в ряду от лантана до лютеция [65].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Duval M., Duval C. Anal. Chim. Acta, 1948, v. 2, p. 218, 222, 226, 228.
2. Caro P., Lories I. J. rech. centre Nat. rech. sci. Paris, 1957, № 39, p. 107.
3. Head E. L., Holley C. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, v. 26, p. 527.
4. Wendlandt W. W. Analyt. Chem., 1958, v. 30, p. 58; 1959, v. 31, p. 408.
5. Srivastava O. K., Murthy A. R. V. Current Sci., 1960, № 12, p. 470.
6. Гом-Ман Ф. В сб.: Успехи в химии и технологии РЗЭ. М.: Металлургия, 1970.
7. Möbius R. Wiss. Z. Tech. Hochsch. Chem. Leuna — Merseburg, 1964, № 6, S. 359.
8. Möbius R., Matthes F. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1601.
9. Rao V. V. S., Rao R. V. G., Biswas A. B. Ibid., 1965, v. 27, p. 2525.
10. Савицкая Я. С., Творогов И. Н., Калабухова С. В., Брыкина Л. С. Ж. неорг. химии, 1962, т. 7, с. 2029.
11. Moosath S., Abracham J., Swaminathan T. Z. anorg. allgem. Chem., 1963, B. 324, S. 90, 96, 99, 103.
12. Padmanabhan V. M., Saraya S. C. J., Sundaram A. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1960, v. 12, p. 356.
13. Glasner A., Steinberg M. Bull. Res. Couns. of Israel, 1959, v. 8A, p. 174.
14. Srivastava O. K., Murthy A. R. V. J. Sci. Industr. Res., 1962, v. 21B, p. 525.
15. Saito Y., Yutaka S., Kyoko Y., Koutaro M. J. Japan Institute Metals, 1974, v. 38, p. 997.
16. Srivastava O. K., Murthy A. R. V. J. Sci. Industr. Res., 1960, v. 19B, p. 364.
17. Палей П. Н., Сентюрип И. Г., Скляренок И. С. Ж. аналит. химии, 1957, т. 12, с. 318.
18. Wilfong R. L., Domingues L. R., Furlong L. R. J. Am. Ceram. Soc., 1964, v. 47, p. 240.
19. Sherer V., Fochler M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, v. 30, p. 1433.
20. Sampath S., Chackraburttly D. Govt. India Atom. Energy Commis. (Rept), 1972, № 631, p. 19.
21. Кублашвили Ж. Ш., Давиташвили Е. Г. Ж. неорг. химии, 1972, т. 17, с. 2621.
22. Agarwala R. P., Naik M. S. Analyt. Chim. Acta, 1961, v. 24, p. 128.
23. Gallacher P., Schrey F., Prescott B. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 215.
24. Безденежных Г. В., Никоненко Е. А., Шаров В. А., Крылов Е. И. Ж. неорг. химии, 1975, т. 20, с. 3173.
25. Турова А. И., Серебренников В. В. Вопросы химии, т. 237, № 7, с. 27.
26. Кохановский В. В., Павлюченко М. М., Зонов Ю. Г. Ж. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 2932.



27. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. Там же, 1973, т. 18, с. 2907.
28. Wendlandt W. W., George T., Horton G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 273.
29. Glasner A., Levy E., Steinberg M. Ibid., 1963, v. 25, p. 1415.
30. Glasner A., Levy E., Steinberg M. Ibid., 1964, v. 26, p. 1143.
31. Glasner A., Steinberg M. Ibid., 1961, v. 22, p. 156.
32. Безденежных Г. В., Крылов Е. И., Шаров В. А. Ж. неорг. химии, 1971, т. 16, с. 2943.
33. Серебрянников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. Томск: Изд. Томского ун-та, 1961, с. 55.
34. Муравьева И. А., Денлиев Н., Халмурзаев Н. К., Быркэ А. И., Берлянд А. С., Мартыненко Л. И., Спицын В. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1258.
35. Пиркес С. Б., Диденко Е. А. Ж. неорг. химии, 1976, т. 21, с. 900.
36. Панюшкин В. Г., Афанасьев Ю. А., Гарновский А. Д., Осипов А. О. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 2105.
37. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 974.
38. Яцимирский К. Б., Костромина Н. А., Шека З. А., Давиденко Н. К., Крисс Е. Е., Ермоленко В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 1966, с. 42.
39. Спицын В. И., Мартыненко Л. И. В кн.: Координационная химия РЗЭ. М.: Изд. МГУ, 1974, ч. 1.
40. Целик Н. И., Шварцман В. Я., Федоренко В. Д. Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, с. 103.
41. Sotuiya T. J. Chem. Soc. Ind. Japan, Suppl. Binding, 1939, v. 34, № 1, p. 459.
42. Glasner A., Levy E., Steinberg M., Bodenneimen W. Talanta, 1964, v. 11, p. 405.
43. Glasner A., Levy E., Steinberg M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, v. 25, p. 1119.
44. Glasner A., Steinberg M. Ibid., 1961, v. 16, p. 279.
45. Turcotte R., Sawyer I., Eyring L. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 238.
46. Rao V. V. S., Rao R. V. G., Biswas A. B. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 415.
47. Sawyer I., Caro P., Eyring L. Monatsh. Chem., 1972, B. 103, № 1, S. 333.
48. Павлюченко М. М., Кохановский В. В. Изв. АН СССР, неорг. матер., 1974, т. 10, с. 1987.
49. Head E. L., Holley C. E. In: Rare Earth Research, v. 2, New York, 1964, p. 51.
50. Head E. L., Holley C. E. In: Rare Earth Research, v. 3, New York, 1965, p. 707.
51. Christensen A. N. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1835.
52. Blum S. L., Maguere E. A. Bull. Amer. Ceram. Soc., 1960, v. 39, p. 310.
53. Shear E. S. Trans. Brit. Ceram. Soc., 1962, v. 61, p. 225.
54. Безденежных Г. В., Крылов Е. И., Шаров В. А., Овчинников Ю. М. Ж. неорг. химии, 1970, т. 15, с. 2365.
55. Rao V. V. S., Rao R. V. G., Biswas A. B. J. Am. Ceram. Soc., 1964, v. 47, p. 556.
56. Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов РЗЭ. Л.: 1967, с. 42.
57. Алексеев Л. А., Белькова М. М., Малинина А. Т., Серебрянников В. В., Якунина Г. М. Вопросы химии, 1973, т. 237, № 7, с. 146.
58. Якунина Г. М., Алексеев Л. А., Серебрянников В. В. Там же, 1975, т. 264, № 11, с. 116.
59. Болдырев В. В., Невьянцев И. С., Михайлов Ю. М., Хайретдинов Э. Ф. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 367.
60. Glasner A., Steinberg M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 22, p. 39.
61. Srivastava O. K., Murihy A. R. V. J. Indian Inst. Sci., 1965, v. 47, p. 87.
62. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. Изв. АН БССР, сер. хим., 1975, № 4, с. 78.
63. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 503.
64. Preiss J., Rainer N. Z. anorg. Chem., 1923, B. 131, S. 287.
65. Patil K. S., Chandrashekhkar G. V., George M. V., Rao C. N. R. Canad. J. Chem., 1964, v. 46, p. 257.
66. Целик Н. И., Шварцман В. Я., Федоренко В. Д. Ж. неорг. химии, 1968, т. 13, с. 106.
67. Sastri R. L., Yoganarascan S. R., Mochrotra P. N., Rao C. N. R. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 1165.
68. Амброжий М. Н., Лучникова Е. Ф., Сидорова М. И. Ж. неорг. химии, 1961, т. 5, с. 366.
69. Charls R. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, v. 27, p. 1489.
70. Склярченко Ю. С., Склярченко И. С., Чубукова Т. М. Ж. аналит. химии, 1961, т. 16, с. 417.
71. Wendlandt W. W., George T. D. Texas J. Sci., 1961, v. 13, p. 316.
72. Pannetier G., Nataf J., Dereigne A. Bull. soc. chim. France, 1965, p. 318.
73. Petru F., Kutek F., Satava I. Coll. Czech. Chem. Commun., 1966, v. 31, p. 4459.
74. Backer H. J., Klaassens K. N. Z. anal. Chem., 1930, B. 81, S. 104.
75. Caro P., Achard I., Pous O. Colloq. int CNRS, 1970, № 180/1, p. 285; РЖХим., 1972, 1Б854.
76. Кохановский В. В., Павлюченко М. М., Продан Е. А. Изв. АН БССР, сер. хим., 1970, № 2, с. 34.
77. Кохановский В. В., Павлюченко М. М., Продан Е. А. В сб.: Гетерогенные химические реакции. Минск: Наука и техника, 1970, с. 168.

78. Павлюченко М. М., Кохановский В. В., Продан Е. А. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 336.
79. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. Изв. АН БССР, сер. хим., 1974, № 3, с. 13.
80. Самусевич В. В., Продан Е. А., Павлюченко М. М. Ж. неорганической химии, 1972, т. 17, с. 2067.
81. Самусевич В. В., Продан Е. А., Павлюченко М. М. ДАН БССР, 1975, т. 19, № 2, с. 144.
82. Кохановский В. В., Павлюченко М. М. В сб.: Гетерогенные химические реакции и реакционная способность. Минск: Наука и техника, 1975, с. 116.
83. Павлюченко М. М., Продан Е. А., Самусевич В. В. Ж. физ. химии, 1972, т. 46, с. 2917.

Уральский политехнический  
институт им. С. М. Кирова, Свердловск

---