

Ln -H- O

1965

# PЗЭ - гидроокиси

4 В59. Гидротермальный синтез и кристаллическая структура гидроокисей редкоземельных элементов.

Клевцов П. В., Шеина Л. П. «Изв. АН СССР. Неорг. материалы», 1965, 1, № 6, 912—917

В водн. р-рах NaOH гидротермальным методом синтезированы гидроокиси РЗЭ состава  $M(OH)_3$  для элементов от La до Yb. и состава MOOH для Nd и всех следующих за ним лантанидов.  $M(OH)_3$  устойчивы при более низкой т-ре, чем MOOH. Т-ра их взаимного превращения понижается с увеличением порядкового номера элемента: от  $\geq 600^\circ$  для Nd до  $120^\circ$  для Yb. Рентгенографич. исследованиями показано, что все синтезированные тригидроокиси обладают структурой типа  $UCl_3$ , а моногидроокиси — структурой YOOH.

Резюме авторов

X · 1966 · 4

III Рз  
гидроокиси  
редкоземельных  
металлов

1966

21 Б1037. Осаждение и гидролиз ионов металлов.  
III. Исследование растворимости гидроокиси иттрия и  
гидроокисей некоторых редкоземельных металлов.  
Огапович Z., Покрич B., Фурди H., Вгади-  
са M. Precipitation and hydrolysis of metallic ions. III.  
Studies on the solubility of yttrium and some rare earth  
hydroxides. «Croat. chem. acta», 1966, 38, № 4, 269—276  
(англ., рез. сербо-хорв.)

Турбидиметрическим и pH-метрич. методами (тит-  
рант—води. р-р KOH) при 20° изучены осаждение и  
р-римость гидроокисей La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er,  
Lu и γ в воде. Время установления равновесия 24 часа.  
Конц-ия нитратов или хлоридов редкоземельных эле-  
ментов перед титрованием менялась в пределах  $10^{-4}$ —  
 $10^{-1} M$ . Приведены значения pH осаждения и величины

+1

2. 1967. 21



произведенний р-римости ( $\text{ПР} = [\text{M}^{3+}][\text{OH}]^3$ ); величины —  $\lg \text{ПР}$  равны:  $\text{La(OH)}_3$  20,1;  $\text{Pr(OH)}_3$  22,3;  $\text{Nd(OH)}_3$  23,9;  $\text{Sm(OH)}_3$  24,5;  $\text{Gd(OH)}_3$  24,2;  $\text{Dy(OH)}_3$  23,6;  $\text{Er(OH)}_3$  23,9;  $\gamma\text{b(OH)}_3$  25,1;  $\text{Lu(OH)}_3$  25,3;  $\gamma(\text{OH})_3$  25,7. На основе полученных результатов установлено, что основность гидроокисей уменьшается в рядах: La, Pr, Nd, Sm и Dy, Er,  $\gamma\text{b}$ , Lu. Замечено образование кристаллов карбоната La при pH, больших pH начала осаждения  $\text{La(OH)}_3$ , в результате присутствия карбонатов в титранте. Сообщение II см. РЖХим, 1966, 24Б1019.

Н. А. Кораблева

7

III Р.З.

1967

10 Д461. О связи кристаллической структуры гидроокисей редкоземельных элементов и иттрия с ИК-спектрами поглощения. Клевцов П. В., Клевцова Р. Ф., Шенин Л. П. «Ж. структури. химии», 1967, 8, № 2, 268—272

Ме(OH)<sub>3</sub>  
Гидроокись  
Ме - РЗЭ

Исследованы ИК-спектры гидроокисей  $\text{Me}(\text{OH})_3$  ( $\text{Me}$ —РЗЭ от La до Ти) и  $\text{MeOOH}$  всех РЗЭ (исключая Ce и Pr). Межатомные расстояния  $\text{Me}-\text{O}(\text{H})$ , вычисленные из данных ИК-спектров  $\text{MeOOH}$ , коррелируются с полученными из рентгеноструктурного анализа. Исходя из кристаллич. структуры, была предсказана и идентифицирована на спектрах  $\text{MeOOH}$  вторая (длинноволновая) полоса поглощения деф. кол. ( $\delta_2$ ) группы OH. Из анализа ИК-спектров сделан вывод об отсутствии водородной связи в  $\text{Me}(\text{OH})_3$  и возможности очень слабой водородной связи в  $\text{MeOOH}$ . Предложен способ идентификации кристаллич. гидроокисей РЗЭ и Y по положению на ИК-спектре коротковолн. полосы поглощения деф. кол. ( $\delta_1$ ) гидроксильной группы. Автореферат

09.1967.108



P37

ugpookicu

edgap

Brauer G.

1968

Progr. Sci. and Technol.

Rare Earths, Vol. 3, 1968

434

(See. overleaf P37) I

1968

PЗ 3-иц, 16 В33. Состав и некоторые свойства три-, ди- и моногидратов окисей редкоземельных элементов. Зубова Н. В., Макаров В. М., Никольский В. Д., Петров П. Н., Тетерин Э. Г., Чеботарев Н. Т. «Ж. неорганической химии», 1968, 13, № 1, 15—19

Методами термич. и рентгеноструктурного анализов исследованы состав и термич. св-ва гидроокисей РЗЭ (La, Pr, Nd, Sm), Y и Sc. Установлено существование дигидратов окисей РЗЭ и Y. Определены границы термич. устойчивости три-, ди- и моногидратов окисей РЗЭ и Y и Sc. Методом ИК-спектроскопии исследована молекулярная структура три-, ди- и моногидратов окиси лантана.

Автореферат

х. 1968. 16

1970

Редкоземельные гидроокиси

8 Е396. Низкотемпературное упорядочение в редкоземельных гидроокисях. Felsteiner J. Low-temperature ordering of rare-earth hydroxides. «J. Chem. Phys.», 1970, 52, № 5, 2784—2785 (англ.)

На основании классич. метода Латтинжера и Тисса вычислено низкотемпературное упорядочение редкоземельных гидроокисей в предположении, что определяющим является магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Из расчета следует, что гидроокиси  $\text{Me}(\text{OH})_3$  ( $\text{Me} \equiv \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) ферромагнитны и имеют диполи, параллельные оси  $c$ , а гидроокись  $\text{Er}(\text{OH})_3$  антиферромагнитна и диполи в ней перпендикулярны  $c$ .

оф. 1970 · 8%

Эксперим. исследование, проведенное Вольфом с сотрудниками, обнаружило ферромагнитное упорядочение в  $\text{Me}(\text{OH})_3$  ( $\text{Me} \equiv \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) и антиферромагнитное в  $\text{Me}(\text{OH})_3$  ( $\text{Me} \equiv \text{Nd}, \text{Gd}$ ). Фазовый переход в гидроокиси  $\text{Er}(\text{OH})_3$  не был обнаружен вплоть до  $1,2^\circ\text{K}$ . Расхождение теории с экспериментом для гидроокисей  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  и  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  связывают с существенным вкладом недипольного взаимодействия, не учтенного теорией.

А. Н. Мень

1970

$\text{Mn}(\text{OH})_3$

Wolf W.P., et al.

Gp

Colloq. int. CNRS,

1970, n° 180/2, 93-97

$\text{D}_N = \text{Nd}$ ,

$\text{Gd}, \text{Gd}'$ ,  $\text{B}$ ,

$\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ .



$[\text{Cer. } \text{Mn}(\text{OH})_3]^-$

Zn-O-H

1971

Zn=Zn,  
Sm, Eu, Y

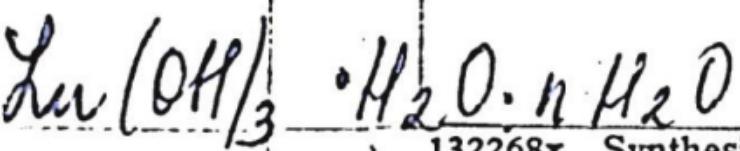
8 Б966. Определение теплот разложения пероксидов  
лантана, самария, эрбия и лютеша. Селивано-  
ва М. Н., Терешкина Р. И., Богданов Г. А.  
«Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-т», 1971, 291, 115—118

ΔH  
ΔНаг  
Из измерений теплот разложения пероксидов в под-  
кисленном р-ре  $\text{KMnO}_4$ , проведенных в изотермич. ка-  
лориметре, определены теплоты разл. пероксидов на  
гидроокиси  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . На основе найденных теплот  
разл. рассчитаны энергии связи перекисного кислорода  
в молекулах исследованных пероксидов. Далее следуют

X. 1972. 8

ф-ла соединения, теплота разл. (ккал/моль), энергия связи перекисного кислорода (ккал/моль):  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , 44,93; 13,57;  $\text{La}(\text{OH})_3 \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}_2$ , 34,40; 11,30;  $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , 44,42; 14,38;  $\text{Sm}(\text{OH})_3 \cdot 0,75 \text{ H}_2\text{O}_2$ , 35,30; 11,43;  $\text{Er}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}_2$ , 33,64; 36,07;  $\text{Er}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ , 31,56; 26,94;  $\text{Lu}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}_2$ , 35,42; 40,79;  $\text{Lu}(\text{OH})_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}_2$ , 32,84; 36,61. Представленные теплоты разл. рассчитаны без учета теплот р-рения гидроокисей в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , к-рые составили 22,89; 29,81; 26,63 и 25,24 ккал/моль для гидроокисей La, Sm, Er и Lu, соответственно.

А. Гузей



132268x Synthesis and study of lanthanide peroxides.

Bogdanov, G. A.; Selivanova, M. N.; Garkushenko, T. L.

(Mosk. Tekst. Inst., Moscow, USSR). *Zh. Neorg. Khim.* 1972,  
17(3), 616-20 (Russ).  $\text{Ln(OH)}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 0.75, 1.0, 1.5,$   
 $2.0$  and  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{or Lu}$ ) were prep'd., and their en-  
thalpies of dissoln., the energies of their peroxide O bonds, and  
their heats of decompr. detd. The compds. decomp. with a  
simultaneous evoln. of O and loss of  $\text{H}_2\text{O}$ . Their DTA diagrams  
are complex.

1 Hgq

C.A 1982

76-22

Гидроокиси  
РЗЭ

1972

(Tb, Dy, Ho,  
Er, Yb)  
61, № 46)

10 Б600. Гидротермальный синтез и магнитные  
свойства при низких температурах TbOOH, DyOOH,  
HoOOH, ErOOH и YbOOH. Christensen A. Nøg-  
lund. ~~Hydrothermal preparation and low temperature~~  
magnetic properties of TbOOH, DyOOH, HoOOH,  
ErOOH, and YbOOH. «J. Solid State Chem.», 1972, 4,  
№ 1, 46—51 (англ.)

Гидроокиси окислов тербия, диспрозия, гольмия, эр-  
бия и иттербия получены гидротермальным методом.  
Рентгеноструктурные исследования показали, что все по-  
лученные соединения имеют монокл. структуру. Иссле-

РЖХ, 1972, ~10

дованы магнитные св-ва в т-рной области 2,4—273° К.  
Найдено, что TbOOH, DyOOH и ErOOH являются анти-  
ферромагнетиками с т-рами Нееля 10,9 и 7,2° К соотв.,  
а в сильных магнитных полях они проявляют св-ва ме-  
тамагнетиков. В NoOOH и YbOOH не обнаружено маг-  
нитного упорядочения вплоть до т-р ~2,4° К. В па-  
магнитной области все исследованные соединения имеют  
константы Кюри, почти совпадающие с соотв-щими  
константами для свободных ионов. Л. Н. Романенко

$\text{Ln}(\text{OH})_3$

1973

11 Б365. Параметры решеток трехгидроокисей редкоземельных элементов. Dillin D. R., Milligan W.O., Williams R. J. Lanthanide trihydroxide lattice constants. «Appl. Crystallogr.», 1973, 6, № 6, 492—494 (англ.)

Предпринято рентгенографич. (метод порошка,  $\lambda \text{Cu}$ ) определение параметров гексагон. решеток серии изоструктурных соединений  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  (ф. гр.  $P\bar{6}_3/m$ ) ( $\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu, Cd, Tb, Dy, Ho, Y и Er}$ ), синтезированных р-рами  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в  $\text{HNO}_3$  с послед. осаждением  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$  и отжигом при  $T = 160^\circ$ . Параметры плавно изменяются от Er до La:  $a = 6,25—6,52$ ,  $c = 3,50—3,85$  Å. Зависимости  $a$ ,  $c$  и  $V^{1/3}$  от ионного радиуса  $\text{Ln}$  носят линейный характер; соотв-щие ур-ния имеют вид:  $a = 1,47239r + 4,89978$ ,  $c = 1,74855r + 1,92804$ ,  $V^{1/3} = 1,58260r + 3,47389$ . Зависимость  $a$  от  $c$  также линейна, а зависимость  $a$ ,  $c$  и  $V^{1/3}$  от порядкового номера  $Z$  имеет вид плавной кривой. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными ранее для соединений этого же типа с  $\text{Ln} = \text{Ce, Tb, Dy, Ho, Y, Er и Tm}$ .

С. В. Соболева

2. 1974

№ 11

Любят  
 $Zn(OH)_2^0$   
 $Zn(OH)_3^-$   
 $Zn(OH)_4^{2-}$

Кодаковский А.Н. 1945

"Использование в облас-  
ти Сибирь-Дальневосточного  
бюро распределения и ре-  
ализации металлов для  
и плавких отходах  
и загрязнений."

Автогенератор на синка-  
ции углеродистых стекол.

J. X. H "

M. G.  
С. Ва

$\text{Ln(OH)}_3$

вытесн 5511

1977

$\text{La(OH)}_3$

$\Delta H_f, \Delta G_f$   
45

(+14)

☒

X. 1977  
N24

24 Б830. Термодинамические константы гидроокисей редкоземельных элементов. Смышляев С. И., Бурылев Б. П. «Изв. Сев.-Кавказ. науч. центра высш. школы. Естеств. н.», 1977, № 1, 60—63

Различными методами сравнительного расчета рассчитаны термодинамич. характеристики оксигидроокисей РЗЭ. Применимость использованных интерполяц. ур-ний проверялась сравнением известных эксперим. и расчетных данных для гидроокисей РЗЭ  $\text{M(OH)}_3$ , где в кач-ве исходных данных использованы термодинамич. характеристики гидроокисей семейства Fe и подгрупп скандия и галлия. Полученные значения  $-\Delta H_{\text{обр}}$ ,  $-\Delta G_{\text{обр}}$  ккал/моль при 298 К и  $S^{\circ}_{298}$  э. е. соединений  $\text{MOOH}$  для соответствующих  $\text{M}$  составили: La 249,75; 232,2 и 19,4, Ce 253,2; 235,6 и 22,0, Pr 254,25; 236,2 и 21,6, Nd 251,5; 233,7 и 22,2, Pm 252,0, — и —, Sm 252,45; 234,8 и 21,9, Eu 253,3; 235,4 и 21,6, Gd 252,45; 235,0 и 22,1, Tb 254,4; 236,7 и 22,8, Dy 232,78, — и —, Ho 260,3; 242,6 и 23,0, Er 262,3; 244,3 и 21,6, Tm 261,2, 243,5 и 22,3, Yb 252,3; 234,7 и 20,4, Lu 259,95; 243,3, 19,4.

А. Кисилевский

Reg Schoeniger 133

1977

Chemical 5511

88: 95674b Thermodynamic constants of rare earth element hydroxides. Smyshlyev, S. I.; Burylev, B. P. (Krasnodar. Politekh. Inst., Krasnodar, USSR). *Izv. Sev.-Kavk. Nauchn. Tsentr. Vyssh. Shk., Ser. Estestv. Nauk* 1977, 5(1), 60-3 (Russ). The std. heat and free energy of formation and the entropy of  $M(OH)_3$  and  $M(OH)O$ , where M = rare earth metal, were calcd. by the comparative method by using data on analogous compds. of Fe and Group III elements.

sHf; sGf

C.A. 1978, 88, 1114

Лигпамік

1980

Меніплан.

і Ағылғыс

96: 130785c Thermodynamic properties of lanthanide nitrate crystal hydrates. Del Pino, J.; Chukurov, P. M.; Drakin, S. I. (USSR). *Termodinam. i Stroenie Rastvorov, Ivanovo* 1980, 54-61 (Russ). From Ref. Zh., Khim. 1982, Abstr. No. 2B976. Title only translated.

Лигпамік.

CB - BA

C.A. 1982, 96, N 16

Tigroketiger P37. 1983

Zhang Zhi-ying.  
Xyacsoz chosdao, Acta  
chem. Sin., 1983, 41,  
N10, 865-870.

S<sup>2</sup>98;

(See. Tigroketiger P37, i)

$R(OH)_3$

1985

R - P3Z

9 Б3011. Вычисление решеточной теплоемкости соединений редкоземельных элементов. Zhang Zhi-Ying. «Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sin.», 1985, 43, № 10, 930—941 (кит.; рез. англ.)

Установлены эмпирические соотношения для вычисления решеточного вклада в теплоемкость изоструктурных соединений  $R(OH)_3$ ,  $RF_3$  и  $R_2O_3$  ( $R$ —РЗЭ), основанные на уравнении  $\Delta C = C_m \cdot \Delta m + C_v \cdot \Delta V$ , где  $\Delta m$  и  $\Delta V$  — разности масс и объемов соединений. Усреднение значений  $C_m$  приводит к эмпирическому уравнению  $C_m = 0,084e^{-0,0074T} - 0,27e^{-0,065T}$ , где  $C_m$  — изменение вклада в теплоемкость, вносимого на 1 г массы катиона РЗЭ.

Л. А. Резницкий

6;

(+2) 10

$RF_3$ ,  $R_2O_3$

X. 1986, 19, N 9

R - P3Z

$\text{Ln}(\text{OH})_3$

1987

) 3 Б3070. Оксиды лантанидов: термохимический анализ гидратации. Lanthanide oxides: thermochemical approach to hydration. Alvarez R., Bernal A., Carrizoza I., Odriozola J. A., Trillo J. M. «J. Mater. Sci.», 1987, 22, № 4, 1517—1520 (англ.)

Для расчета энергий решетки ( $U$ ) тв. тригидроксидов лантанидов  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  использовано ур-ние Борна  $U = -69454A \frac{(n-1)}{(n+1)} / Rn$ , где  $A$  — константа Маделунга,  $R$  — расстояние  $\text{Ln} — \text{OH}$  в гидроксидах. Значения  $A$  для гексагон. и кубич. модификаций  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  приняты равными 20,43 и 19,36 по эксперим. значениям  $U$  для

термохим.  
анализу

X. 1988, 19, № 3

гидроксидов скандия и иттрия; использованы значения  $R$  из данных рентгеноструктурного анализа;  $n$  принято равным 9. С использованием цикла Борна — Габера по величинам  $U$  рассчитаны  $-\Delta_f H^\circ_{298}$ , составившие 1442, 1431, 1436, 1428, 1333, 1410, 1415, 1406, 1412, 1411, 1391, 1359 и 1427 кДж/моль для Ln=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu соотв. Рассчитаны и табулированы энталпии дегидратации гидроксидов. Экспериментально изучена гидратация и дегидратация образцов оксидов Sm, Ho, Yb и Lu. Установлено, что температуры максимума выделения паров  $H_2O$  равны 600, 470, 440 и 500 К для гидратированных оксидов Sm, Ho, Yb и In соотв. Вычислены энергии Гиббса дегидратации гидроксидов и миним. давл. паров  $H_2O$  над оксида-ми.

П. М. Чукров

*Lugduncella*  
*lafennaei*

(OM 32445) 1989

Sato T., -

meperio-  
xerces

Thermochim. Acta, 1989,  
148, N°, 249-260.

$\text{Ln(OH)}_3$

$\text{Ln-Lau} \ell$

$\text{La(OH)}_3$

1990

18 B19. Периодическое осаждение гидроксидов некоторых редкоземельных элементов. Особенности лантана и церия. Précipitation périodique de quelques hydroxydes de terres rares. Particularité du lanthane et du cérium / Badin J., Rousselet F. // C. r. Acad. sci. Ser. 2. — 1990. — 310, № 5.— С. 489—492.— Фр.; рез. англ.

Показано, что в гелях р-ров  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}$ , Ce, Pr, Nd, Sm, Y, Ho) при 1% содержании агар-агара при постепенном добавлении  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит «периодич.» осаждение  $\text{Ln(OH)}_3$  в виде колец Лизеганга. Наблюдения проводили после 3-х месяцев стояния р-ров при  $22^\circ\text{C}$  в темноте. Найдено, что La и Ce образовали макроструктуру, включающую пустые пространства, регулярно увеличивающиеся от 1 до 10 мм. Остальные элементы образуют беспорядочные группы мелких полосок с промежутками менее 1 мм.

Н. А. Добрынина

X. 1990, N 18

$\text{Ce(OH)}_3$

$M(OH)_3$

1992

$M$ -MODULE  
FRMUL

(AfH)

DEGDP FADOT  
NO DECHKE

AfH

119: 57204z Enthalpies of formation of rare earth and actinide(III) hydroxides; their acid-base relationships and estimation of their thermodynamic properties. Morss, Lester R.; Williams, Clayton W. (Chem. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, IL 60439 USA). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992, 257 (Scientific Basis for Nuclear Waste Management XV), 283-8 (Eng). An overview was made of the literature data on std. heats of formation and other thermodn. properties of hydroxydes of trivalent rare earths and a model was developed for the calcn. of missing data. The model takes into account the heterogeneous equil. in solid solns. which involve these compds. and which are of great importance in nuclear waste management. Soly. products and heats of formation at 25° were estd. for some actinide(III) hydroxides and sesquioxides.

C-A. 1993, 119, N 6

Ln (OH)<sub>3</sub>

(OM 39717)

1998

Diakonov I.I., Ragnas-  
dottir K.V. et al.;  
S<sub>298</sub>, S<sub>Hf</sub>,  
S<sub>Gf</sub>, Kc      Chem. Geol. 1998,  
151, 327-347