**Синтез оксосульфатов редкоземельных элементов состава Ln2O2SO4 с помощью  
 реакций двойного твердофазного обмена (метатезиса)**

***Фролов А.В.***

*Студент, 2 курс специалитета*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*Химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: andrei.frolov.chemdep@student.msu.ru*

Оксосульфаты редкоземельных элементов состава Ln2O2SO4 (Ln = Y, La – Lu, кроме Ce и Pm) известны по крайней мере с середины прошлого века и находят применение, например, как промежуточные продукты в синтезе люминофоров состава Ln2O2S. Получение и структура этих соединений довольно подробно описаны для металлов начала редкоземельного ряда, в то время как данные об аналогичных соединениях второй половины менее подробны и более выборочны. Имеются и значительные противоречия в сообщениях о структуре этих соединений, поскольку данные об истинной симметрии, параметры элементарных ячеек и мотив упаковки сульфатных анионов для соединений тяжелее Go нельзя считать полностью достоверными. По всей видимости, это связано с их относительно низкой термической устойчивостью.

В последнее время для синтеза слоистых оксосоединений РЗЭ с тетраэдрическими анионами успешно применяется метод твердофазных обменных реакций. Целью данной работы стало исследование возможности его применения к синтезу оксосульфатов РЗЭ конца ряда.

На первом этапе исследование проводили с участием оксогалогенидов эрбия (ErOCl и ErOBr) и иттрия (YOCl и YOBr) с сульфатами цинка и кадмия по реакции:   
2LnOHal + MSO4 → Ln2O2SO4 + MHal2↑ (Ln = Er, Y; Hal = Cl, Br; M = Cd, Zn). Отжиг проводили в электропечи при температуре 625°С в течение 55 часов. Данные РФА показали, что во всех четырёх случаях образовывались целевые оксосульфаты Y и Er.

На втором этапе проводили исследование применимости данного метода для синтеза оксосульфатов РЗЭ всего ряда проводили выборочно для Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu (т. е. для тех РЗЭ, сульфаты которых структурно не охарактеризованы) путём взаимодействия их оксохлоридов с сульфатом цинка. Использовали те же условия синтеза, что и в предыдущем случае. Данные РФА показали, что во всех случаях наблюдалось образование искомых оксосульфатов РЗЭ.

Полученные нами результаты показывают, что как сульфат цинка, так и сульфат кадмия могут быть использованы для проведения обменных реакций с оксогалогенидами РЗЭ, которые во всех исследованных случаях привели к образованию искомых оксосульфатов по единому уравнению: 2LnOHal + MSO4 → Ln2O2SO4 + MHal2↑.

Успешный синтез оксосульфатов РЗЭ всего ряда сравнительно легко объяснить тем, что температуры синтеза в нашем случае оказываются существенно ниже температур их разложения (от ~1000°С для оксосульфатов РЗЭ начала ряда до ~800°C для оксосульфатов РЗЭ конца ряда [1]). Движущей силой реакции, по-видимому, является образование летучих галогенидов цинка или кадмия. К сожалению, таким образом не удается получить соединения церия, поскольку здесь протекает более выгодные конкурирующие реакции образования CeO2 и газообразных продуктов восстановления сульфат-аниона [2].

**Литература**

1. Nathans M.W., Wendland W.W. The thermal decomposition of the rare-earth sulphates: Thermogravimetric and differential thermal analysis studies up to 1400°C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. P. 869 – 879;
2. Charkin D.O., Grischenko R.O., Sadybekov A.A., Goff R.J., Lightfoot P. A new approach to synthesis of layered fluorites containing molecular anions: Synthesis of Ln2O2CO3, K(LnO)CO3, and Ln2O2CrO4 via metathesis reactions. // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3065–3071.