НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 12, с. 1328–1335

УДК 546.64

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОНАТА ИТТРИЯ-АММОНИЯ

© 2020 г. В. А. Матвеев[1, *], К. А. Яковлев[1], В. Я. Кузнецов[1], О. А. Залкинд[1]

[1]Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская область, 184209 Россия

*e-mail: v.matveev@ksc.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.
После доработки 29.06.2020 г.
Принята к публикации 30.06.2020 г.

Карбонат иттрия-аммония состава $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ синтезирован взаимодействием гидратированного оксида иттрия и карбоната аммония при 80°С. Установлено, что процесс протекает через кристаллизацию двух промежуточных фаз, представляющих собой гидроксокарбонаты иттрия и аммония различного состава. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИКС, ДСК–ТГ и химического анализа. Впервые приведены рентгенографические характеристики и кристаллографические данные элементарной ячейки $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$. Установлено, что при термическом разложении карбоната иттрия-аммония образуется кубическая модификация оксида иттрия в виде тонкодисперсного порошка.

Ключевые слова: оксид иттрия, карбонат иттрия-аммония, гидратированный оксид иттрия, синтез, термическая обработка

DOI: 10.31857/S0002337X20110081

ВВЕДЕНИЕ

Оксид иттрия (Y_2O_3) является наиболее распространенным соединением иттрия с очень широким диапазоном применения. Это один из самых перспективных прекурсоров для получения лазерной керамики и люминофоров [1–4]. Оксид иттрия используется также для покрытия тиглей и форм, предотвращая агрессивное химическое воздействие расплавленных металлов, солей, шлаков и стекла при высоких температурах [5], в качестве антиоксиданта [6], как высокоэффективная добавка в функциональные композиционные материалы на основе оксидов алюминия и циркония [7–9], в производстве катализаторов [10].

Для получения оксида иттрия предложено использовать различные способы, в том числе такие высокотехнологичные, как самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**СВС**) и плазменно-распылительный пиролиз (FSP) [11, 12]. Однако обычно порошки оксида иттрия получают термическим разложением малорастворимых соединений иттрия, в качестве которых используют гидроксид, гидроксонитрат, оксалат, салицилат, карбонаты иттрия [13–21].

На свойства получаемых оксидных материалов существенное влияние оказывает структура исходных порошков оксида иттрия, поэтому основной задачей является получение возможно более тонкого оксида иттрия в виде низкоагломерированного порошка. Лучшие результаты с этой точки зрения достигаются при термическом разложении основного и среднего карбонатов иттрия [22–24], что свидетельствует о перспективности использования новых карбонатных соединений иттрия в качестве предшественников оксида иттрия, в частности карбоната иттрия-аммония. Сведения об этом соединении обнаружены в двух источниках. В работе [25] сообщается о получении смеси состава $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ осаждением из раствора хлорида иттрия в течение 6 ч при 25°С под действием гидрокарбоната аммония NH_4HCO_3 при его молярном отношении к Y^{3+}, равном 15. Данных, подтверждающих получение кристаллического соединения состава $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$, не приводится. В работе [26] сообщается о синтезе двойного карбоната иттрия и аммония, который в общем виде протекает в соответствии с уравнением

$$Y_2(CO_3)_3 + 2NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O = \\ = 2NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O.$$

Согласно материалам публикации, на первом этапе получали карбонат иттрия осаждением из раствора нитрата иттрия гидрокарбонатом аммония. Далее карбонат иттрия подвергался авто-

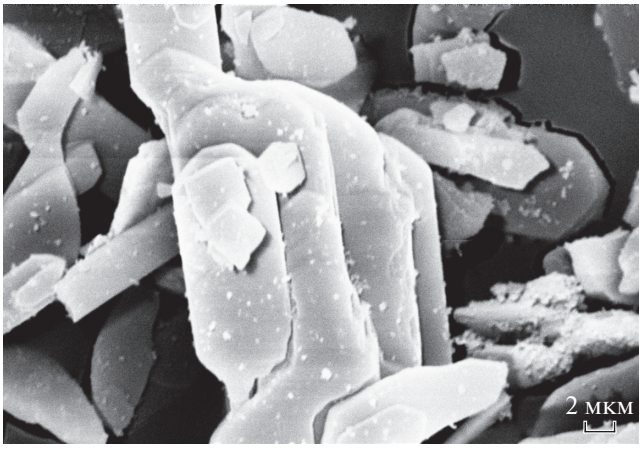

Рис. 1. Микрофотография гидратированного оксида иттрия.

клавной обработке при 160°C в течение 24 ч. По мнению авторов, механизм реакции основан на проникновения ионов NH_4^+ и CO_3^{2-} в наноканалы, имеющиеся в структуре карбоната иттрия.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности синтеза карбоната иттрия-аммония из гидратированного оксида иттрия взаимодействием с карбонатом аммония, а также изучению ряда свойств полученного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для получения гидратированного оксида иттрия были использованы $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и аммиак водный квалификации "ч. д. а.". В эксикатор емкостью 5 л заливали 500 мл аммиака водного, содержащего 28.7% NH_3, а на решетчатом поддоне размещали фарфоровую чашку с 25 г нитрата иттрия, распределенного тонким слоем. Выдержку в атмосфере большого избытка аммиака вели в течение суток при периодическом перемешивании. При этом протекала химическая реакция в соответствии с уравнением

$$2Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 6NH_3 \rightarrow Y_2O_3 \cdot nH_2O + \\ + 6NH_4NO_3 + (9 - n)H_2O.$$

Полученную реакционную массу выщелачивали водой при 50°C в течение 20 мин. Осадок отфильтровывали, промывали и высушивали до постоянной массы при 105°C. Далее полученный гидратированный оксид иттрия обрабатывали раствором карбоната аммония с концентрацией соли ~160 г/л при молярном отношении $(NH_4)_2CO_3$ к оксиду иттрия, равном 5–6, и температуре 80°C. Для исследования происходящих фазовых превращений продолжительность взаимодействия изменяли от 5 до 360 мин. Синтез в течение 5–60 мин вели при атмосферном давлении, а при продолжительности 120–360 мин – в автоклаве (во избежание улетучивания карбоната аммония). Полученные осадки отфильтровывали, промывали, сушили при 105°C до постоянной массы и анализировали. Часть синтезированного продукта подвергали термической обработке при 800°C в течение 1 ч с получением порошка оксида иттрия.

Содержание в образцах иттрия определяли атомно-эмиссионным методом на спектрометре OPTIMA 8300, иона аммония – методом обратного титрования, углерода – инфракрасной абсорбцией на анализаторе ELTRA CS-2000. Кристаллооптический анализ выполняли с помощью петрографического микроскопа со специализированной цифровой камерой Leica DM 2500P. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) синтезированных соединений проводили на приборе SHIMADZU XRD-6000, а также на дифрактометре Дрон-2 с CuK_α-излучением и графитовым монохроматором (в качестве внутреннего стандарта использовали Si). ИК-спектроскопические исследования выполняли на приборе Nicolet 6700 (образцы таблетировали с KBr). Анализ ДСК–ТГ проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 фирмы Netzsch. Морфологию образцов фиксировали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием цифровых сканирующих электронных микроскопов SEM LEO-420 и Quanta 650 FEG. Дисперсность порошка оксида иттрия определяли методом лазерной дифракции на приборе SHIMADZU SALD-201V. Удельную поверхность определяли методом БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный гидратированный оксид иттрия (**ГОИ**) представляет собой рентгеноаморфное вещество с содержанием 61.1% Y_2O_3, состоящее из агломератов более мелких частиц пластинчатой формы (рис. 1).

Анализ рентгенограмм продуктов, полученных при различной продолжительности синтеза, показывает (рис. 2), что уже через 5 мин обработки ГОИ в небольшом количестве образуется неизвестная кристаллическая фаза, что говорит о высокой реакционной способности ГОИ по отношению к карбонату аммония. При увеличении продолжительности синтеза до 15–60 мин кристаллизуется вторая неизвестная фаза, а после 120 и более мин – третья, которая в дальнейшем остается без изменений. Анализ ИК-спектров этих же продуктов

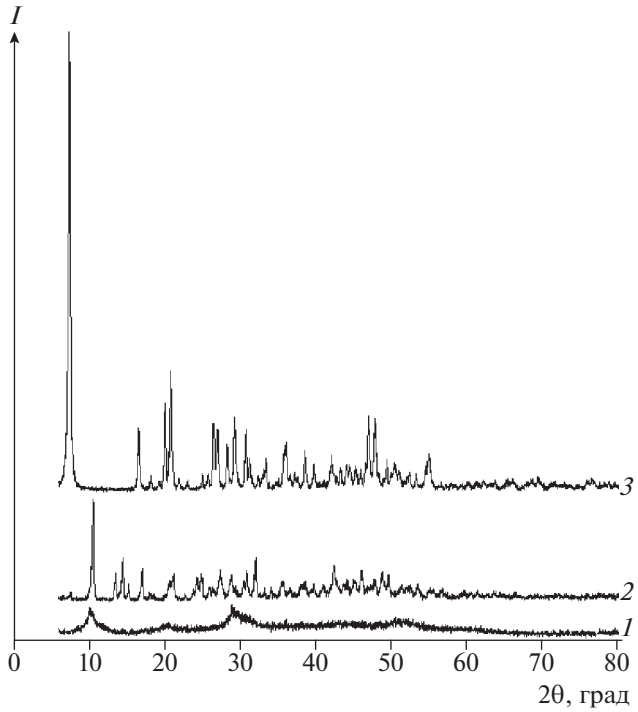

Рис. 2. Дифрактограммы продуктов при различной продолжительности синтеза, мин: *1* – 5, *2* – 15–60, *3* – 120–360.

(рис. 3) подтвердил последовательное образование трех фаз. При этом уже на спектре *1* в области волновых чисел 3200 см$^{-1}$ отмечается перегиб, что говорит о наличии в структуре катиона аммония NH_4^+. Это означает, что синтез с самого начала идет через непосредственное присоединение ионов NH_4^+ и CO_3^{2-} к гидратированному оксиду иттрия.

Химический состав синтезированных соединений (табл. 1) показывает, что обе промежуточные фазы представляют собой гидроксокарбонаты иттрия и аммония различного состава.

Двойной карбонат иттрия-аммония состоит из анизотропных кристаллов в форме пластин (рис. 4), т.е. наследует морфологию исходного гидратированного оксида иттрия, и имеет показатель преломления $N_g = 1.580 + 0.003$ и $N_p = 1.548 + 0.003$. В связи с отсутствием дифракционных данных для $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ в базе ICDD для индицирования полученной рентгенограммы были использованы данные для соединения $NH_4Gd(CO_3)_2 \cdot H_2O$ [27]. Выбор его обусловлен тем, что соединения иттрия и РЗЭ группы самарий–тулий изоструктурны вследствие близости их катионных радиусов [28]. Значения углов 2θ, межплоскостных расстояний d, интенсивности I/I_o и индексы от-

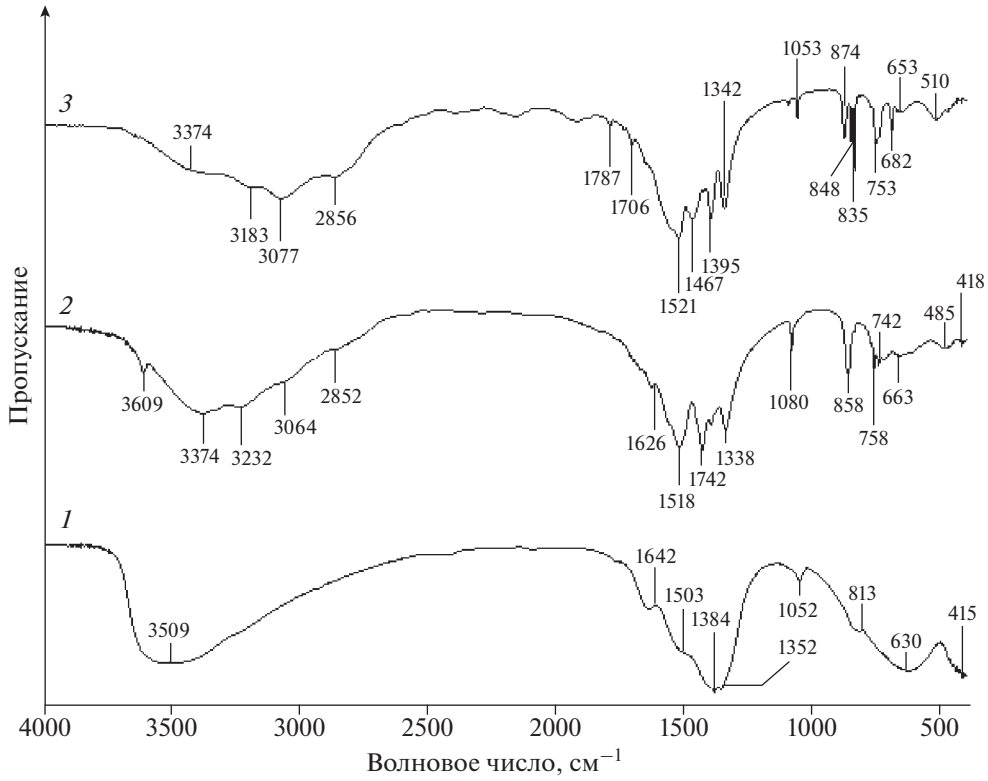

Рис. 3. ИК-спектры продуктов при различной продолжительности синтеза, мин: *1* – 5, *2* – 60, *3* – 360.

Таблица 1. Химический состав продуктов реакции

Фаза	Содержание, мас. %			Формула
	NH_4^+	Y^+	CO_3^{2-}	
1	0.65	40.2	37.5	$(NH_4)_{0.08}Y(CO_3)_{1.38}(OH)_{0.32} \cdot 2.36H_2O$
2	5.94	33.0	42.3	$(NH_4)_{0.89}Y(CO_3)_{1.9}(OH)_{0.09} \cdot 2.73H_2O$
3	7.33	36.3	49.1	$NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$

Таблица 2. Кристаллографические данные элементарной ячейки $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$

Сингония	Орторомбическая
Параметры ячейки	a = 6.057 Å, b = 9.139 (4) Å, c = 24.685 (9) Å, V = 1366 (2) Å^3
Пр. гр.	$D152h = Pbca$ (61)
Число молекул в ячейке	$Z = 8$
Расчетная плотность, г/см^3	2.395

ражений *hkl* для соединения $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ приведены в табл. 2, кристаллографические данные элементарной ячейки – в табл. 3.

Полосы поглощения $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ (рис. 3, спектр *3*) характеризуются малой полушириной, что свидетельствует об образовании его структуры в виде мелких кристаллов без признаков аморфизации. Хорошо просматриваются полосы поглощения в области 3300–2700 см$^{-1}$, относящиеся к ионам аммония. Анализ спектра относительно карбонат-иона проводился при рассмотрении двух областей поглощения: ν_1 – полносимметричное колебание (1100–1000 см$^{-1}$) и ν_3 – симметричное валентное колебание (1800–1300 см$^{-1}$). В области ν_1 наблюдаются три полосы поглощения разной интенсивности. Как известно [29], это колебание синглетно. Это позволяет сделать вывод о наличии трех типов карбонат-иона, при этом по интенсивности можно судить о степени симметрии. Анализ

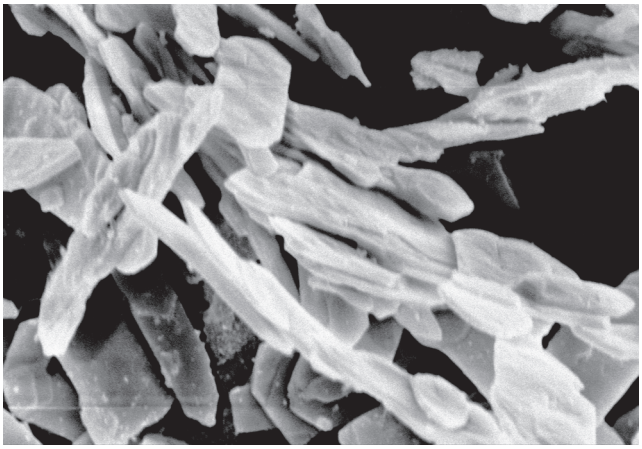

Рис. 4. Микрофотография $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$

№ п/п	2θ, град	d, Å	I/I_o, %	*hkl*
1	7.19	12.2840	100	002
2	16.26	5.4470	21	102
3	17.92	4.9460	3	110
4	19.66	4.5120	22	021
5	20.49	4.3310	50	104
6	21.53	4.1240	5	006
7	22.64	3.9241	4	114
8	24.66	3.6070	6	121
9	25.43	3.4995	7	122
10	26.19	3.3997	29	106
11	26.69	3.3371	28	123
12	27.95	3.1895	15	116
13	28.91	3.0857	45	008
14	30.46	2.9321	25	125
15	30.83	2.8978	22	117
16	32.03	2.7919	3	027
17	32.69	2.7370	12	126
18	33.11	2.7033	12	131
19	35.66	2.5156	25	221
20	36.33	2.4707	6	222
21	36.86	2.4364	6	204
22	37.36	2.4049	5	119
23	38.28	2.3492	18	029
24	39.46	2.8120	14	1.0.10
25	40.63	2.2186	3	1.1.10
26	41.79	2.1597	17	208
27	43.03	2.1002	6	218
28	43.97	2.0575	11	0.0.12
29	44.14	2.0500	11	1.1.11
30	45.03	2.0115	12	0.2.11
31	45.64	1.9860	3	219
32	46.68	1.9442	44	312
33	47.56	1.9102	40	1.2.11
34	49.14	1.8524	14	229
35	50.14	1.8178	13	241
36	50.69	1.7994	7	323
37	52.14	1.7527	7	0.2.13
38	53.03	1.7254	5	325
39	54.53	1.6814	33	154.331

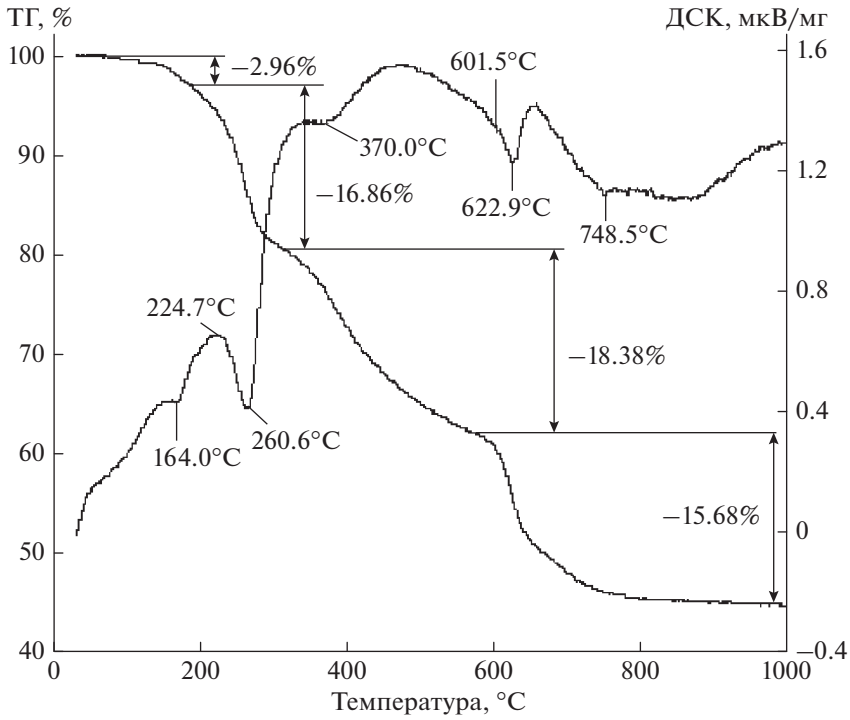

Рис. 5. ДСК–ТГ $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$.

области ν_3 указывает на тип симметрии: наличие пяти полос поглощения карбонат-иона говорит в пользу существования высокосимметричного карбонат-иона и двух типов низкосимметричного, т.к. 4 полосы поглощения в области ν_3 свидетельствуют о снятии вырождения колебания ν_3 с двух типов карбонат-ионов. Полоса поглощения при 752 см$^{-1}$, по-видимому, свидетельствует о наличии сильной водородной связи M–O...OH. Причем эта связь обусловлена разными (по структуре) кислородами, т.к. на спектре основной полосы видно плечо в области 745 см$^{-1}$.

Результаты термического анализа показывают (рис. 5), что разложение $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ происходит в несколько стадий. При нагревании до 164°C удаляется незначительное количество физически сорбированной воды. При дальнейшем повышении температуры до ~320°C происходит быстрая потеря ~17% массы, обусловленная удалением кристаллизационной воды, значительной части аммиака и небольшого количества диоксида углерода. С возрастанием температуры до 580°C происходит полное удаление аммиака и примерно половины содержащегося в исходном соединении диоксида углерода с образованием основного карбоната иттрия. При дальнейшем увеличении температуры происходит разложение этого соединения (эндоэффект с максимумом при 623°C) с импульсным выделением диоксида углерода [1]. Потеря массы завершается в районе 800°C. Остаточная масса составляет 46.12%, что практически соответствует содержанию оксида иттрия в соединении $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$.

Продукт прокаливания двойного карбоната иттрия и аммония при 800°C в течение 1 ч представляет собой кубическую модификацию оксида иттрия (рис. 6), средний размер кристаллитов ко-

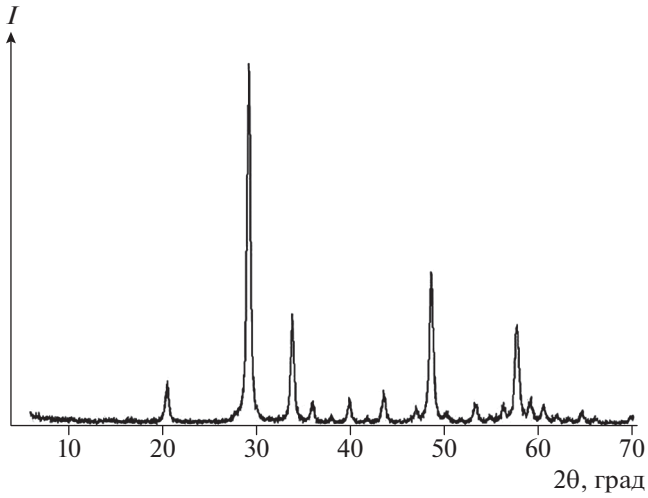

Рис. 6. Дифрактограмма оксида иттрия.

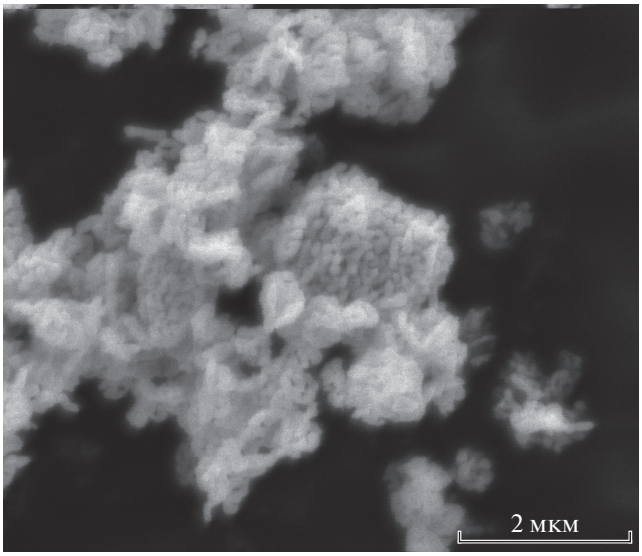

Рис. 7. Микрофотография оксида иттрия.

торого, рассчитанный с использованием формулы Дебая–Шеррера по двум наиболее интенсивным пикам ($2\theta = 29.16°$ и $2\theta = 48.54°$), составляет 38.47 ± 2.20 нм.

В свою очередь, размер кристаллитов, найденный по величине удельной поверхности порошка оксида иттрия 15.4 $м^2/г$, определенной для исследуемого образца (плотность 4.84 $г/см^3$), составил 80.5 нм. Судя по микрофотографии высокого разрешения (рис. 7), порошок оксида иттрия состоит из агломерированных сферических кристаллитов, имеющих размер, по крайней мере, менее 100 нм.

Из приведенной на рис. 8 гистограммы порошка оксида иттрия следует, что размер подавляющей массы агрегатов не превышает 8 мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые при взаимодействии гидратированного оксида иттрия с карбонатом аммония получен двойной карбонат иттрия-аммония. Установлено, что синтез протекает через кристаллизацию двух промежуточных фаз, представляющих собой гидроксокарбонаты иттрия и аммония различного состава. Впервые приведены рентгенографические характеристики и кристаллографические данные элементарной ячейки $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$.

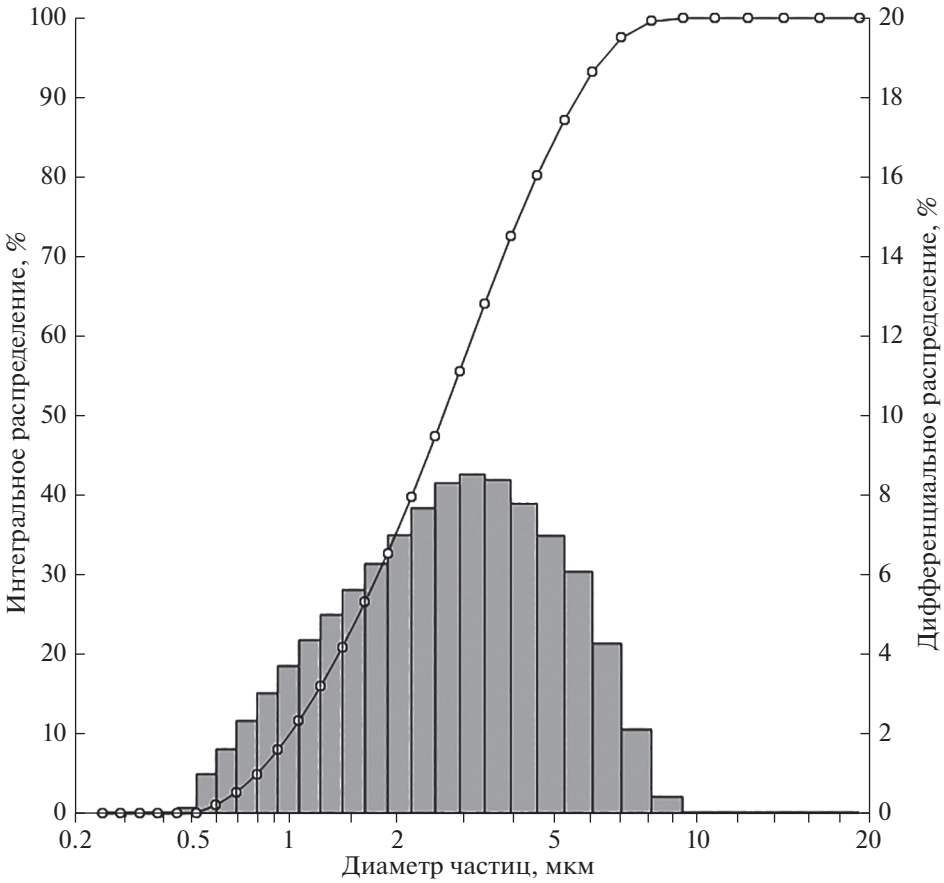

Рис. 8. Гистограмма порошка оксида иттрия.

Показана перспективность использования этого соединения для получения тонкодисперсных порошков оксида иттрия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят М.П. Рыськину, Т.И. Макарову, А.Т. Беляевского, Т.И. Лобачеву, Н.С. Цветова (ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН) за проведение анализа исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Федоров П.П., Ильин Н.В.* Термолиз карбоната иттрия // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 282.
2. *Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В. и др.* Получение нанопорошков оксида иттрия из карбонатных прекурсоров // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 883.
3. *Watanabe T., Iso Y., Isobe T.* Synthesis of Y_2O_3:Bi^{3+},Eu^{3+} Nanosheets from Layered Yttrium Hydroxide Precursor and Their Photoluminescence Properties // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 14107.
4. *Shivaramu N.J., Lakshminarasappa B.N., Nagabhushana K.R., Singh F.* Synthesis Characterization and Luminescence Studies of Gamma Irradiated Nanocrystalline Yttrium Oxide // Spectrochim. Acta. Part A. 2016. V. 154. P. 220.
5. *Larimi Z.M., Amirabadizadeh A., Zelati A.* Synthesis of Y_2O_3 Nanoparticles by Modified Transient Morphology Method // Int. Conf. on Chemistry and Chemical Process IPCBEE. 2011. V. 10. P. 86.
6. *Mellado-Vázquez R., García-Hernández M., López-Marure A. et al.* Sol-Gel Synthesis and Antioxidant Properties of Yttrium Oxide Nanocrystallites // Materials. 2014. V. 7. P. 6768. https://doi.org/10.3390/ma7096768
7. *Kannan S.K., Sundrarajan M.* Biosynthesis of Yttrium Oxide Nanoparticles Using Acalypha Indica Leaf Extract // Bull. Mater. Sci. V. 38. № 4. P. 945–950.
8. *Плетнев П.М., Непочатов Ю.К., Маликова Е.В. и др.* Технология получения корундовой бронекерамики, модифицированной сложными добавками // Изв. Томского политехнического ун-та. 2015. Т. 326. № 3. С. 40.
9. *Тельнова Г.Б., Коломиец Т.Ю., Коновалов А.А. и др.* Фазовые превращения при синтезе $Y_3Al_5O_{12}$:Nd // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 163.
10. *Basavegowda N., Mishra K., Thomba R.S. et al.* Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y_2O_3) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones // Catal. Lett. 2017. V. 147. № 10. P. 2630.
11. *Балабанов С.С., Гаврищук Е.М., Дроботенко В.В. и др.* Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Вестн. Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2011. № 2(1). С. 91.
12. *Jae S.L., Jinhyung L., Han H. et al.* Single-Step Synthesis of Cubic Y_2O_3:Eu^{3+} Nanophosphor by Flame Spray Pyrolysis // J. Therm. Spray Technol. 2016. V. 25. № 8. P. 1570.
13. *Япрынцев А.Д., Скогарева Л.С., Гольдт А.Е. и др.* Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 9. С. 1131.
14. *Ermakov R.P., Voronov V.V., Fedorov P.P. et al.* X-Ray Diffraction Study of the Phase and Morphology Changes in Yttrium Compound Nanoparticles // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2013. № 4(2). P. 196.
15. *Abdulghani A.J., Waleed M.* Al-Ogedy Preparation and Characterization of Yttrium Oxide Nanoparticles at Different Calcination Temperatures from Yttrium Hydroxide Prepared by Hydrothermal and Hydrothermal Microwave Methods // Iraqi J. Sci. 2015. V. 56. № 2. P. 1572.
16. *Титов А.А., Клименко М.А., Горячева Е.Г. и др.* Получение нанокристаллических порошков оксидов церия и иттрия при термическом разложении оксалатов, карбонатов и гидроксидов // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 10. С. 1229.
17. *Ranjbar M., Mannan S., Yousefi M.* Yttria Nanoparticles Prepared from Salicylic Acid-y(iii) Nanocomposite as a New Precursor // Am. Chem. Sci. J. 2013. V. 3. № 1. P. 1–10.
18. *Gong H., Tang D.-Y., Huang H., Zhang T.-S.* Effect of Grain Size on the Sinterability of Yttria Nanopowders Synthesized Bycarbonate-Precipitation Process // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 423.
19. *Afzali E.* Preparation Methods of Nanostructures Synthesis with Different Size and Shape // Bull. Env. Pharmacol. Life Sci. 2014. V. 4. № 1. P. 129.
20. *Chen J., Huang B., Huang C. et al.* Preparation of Nanoscaled Yttrium Oxide by Citrate Precipitation Method // J. Rare Earths. 2017. V. 35. № 1. P. 79.
21. *Юдина Е.П., Фролова А.В., Кривцов И.В. и др.* Анализ продуктов гидротермальной обработки нитрата и хлорида иттрия // Бюлл. Северного уральского государственного ун-та. Серия: Химия. 2015. Т. 7. № 1. С. 51.
22. *Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Ванецев А.С. и др.* Влияние гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработки на фазовый состав и микроморфологию гидроксокарбоната иттрия // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 9. С. 1413.
23. *Горячева Е.Г., Вдовина Л.В., Карманников В.П.* Способ получения мелкодисперсного порошка оксида иттрия: Пат. РФ № 2194014, C01F. Опубл. 10.12.2002.
24. *Тельнова Г.Б., Поликанова А.С., Солнцев К.А.* Способ получения нанопорошков оксида иттрия: Пат. РФ № 2354610 C01F/00. Опубл. 10.05.2009.
25. *Li Y.-X., Li M., He X.-B., Gu Z.-Y., Hu P.-G., Zhou X.-Z.* Composition and Crystalline Phase Type of Products Obtained by Precipitating Yttrium Ion with Ammonium Bicarbonate // Chin. J. Inorg. Chem. 2002. V. 18.№ 11. P. 1138–1142.

26. *Liu Y., Qin X., Yang Y., Zeng Z., Xin H., Dai Z., Song C., Zhu X., Li D., Zhang J. & Kawazoe Y.* Chemical Reaction Directed Oriented Attachment: from Precursor Particles to New Substances. (2015) [Электронный ресурс] // портал ResearchGate.net URL: https://www.researchgate.net/publication/285648654_Chemical_reaction_directed_oriented_attachment_from_precursor_particles_to_new_substances (дата обращения 25.11.2019)

27. *Rogow D.L., Swanson C.H., Oliver A.G. et al.* Two Related Gadolinium Aquo Carbonate 2-d and 3-d Structures and Their Thermal, Spectroscopic, and Paramagnetic Properties // Inorg. Chem. 2009. V. 48. № 4. P. 1533.

28. *McDonald T.R.R., Spink J.M.* The Crystal Structure of a Double Oxalate of Yttrium and Ammonium, $NH_4Y(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$ // Acta Crystallogr. 1967. V. 23. P. 944.

29. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 505 с.