

# УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXX

1961 г.

Вып. 1

## ХИМИЯ СУЛЬФИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АКТИНИДОВ

Г. В. Самсонов и С. В. Радзиковская

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	60
Структура и свойства . . . . .	61
Способы получения . . . . .	73
Сульфиды и окисульфиды скандия и иттрия . . . . .	74
Сульфиды и окисульфиды лантанидов . . . . .	75
Сульфиды и окисульфиды актинидов . . . . .	85
Применение . . . . .	89

### ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды редкоземельных элементов и актинидов представляют теоретически интересный класс неорганических соединений, образованных переходными металлами с глубоко расположенным заполняющимися  $4f$ - и  $5f$ -электронными уровнями с серой, склонной к образованию ионной и ковалентной связей. Поэтому электронное строение этого класса соединений является результатом сложного наложения влияния на внешние  $s$ -, а также  $d$ -электроны незаполненных  $4f$ - и  $5f$ -электронных уровней, которые сами по себе не могут участвовать в организации химической связи, а также высокой электроотрицательности атомов серы. Это приводит в отдельных случаях к образованию, наряду с ковалентными связями, металлического типа связи, в ряде случаев — к превалированию ионной связи, однако в общем все эти сульфиды характеризуются гетеродесмичностью химической связи с вытекающими отсюда важными и полезными особенностями физических свойств.

Некоторые сульфиды, для которых характерны металлические связи и структуры, подобны по свойствам фазам внедрения с присущими им высокими твердостью, температурами плавления, теплотами образования. Напротив, сульфидные фазы, богатые серой, в которых оказывается электроотрицательность последней, обладают полупроводниковыми свойствами, имеют относительно невысокие температуры плавления и твердость, сравнительно легко диссоциируют при нагреве в вакууме.

Некоторые сульфиды редкоземельных элементов и актинидов уже находят практическое применение в качестве высокотемпературных и стойких против теплового удара огнеупоров, инертных по отношению ко многим расплавленным металлам, другие еще ожидают применения в качестве высокотемпературных полупроводников, высокоомных объемных сопротивлений, антиэмиссионных материалов.

Дальнейшее изучение электронного строения, физических и химических свойств, а также следующее отсюда расширение областей использования сульфидов редкоземельных элементов и актинидов, вызывает необходимость систематизации и обобщения уже накопленных экспериментальных данных об этом интересном классе соединений, что и является задачей настоящей статьи.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Редкоземельные элементы и актиниды образуют с серой соединения, отвечающие формулам  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_5\text{S}_7$ ,  $\text{Me}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS}_2$ , а также близкие к сульфидам по свойствам, строению и типу связи окисульфиды  $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$  (для всех редкоземельных элементов и плутония) и окисульфиды  $\text{MeOS}$  (для всех остальных актинидов).

Рентгенографическое исследование структур сульфидов и окисульфидов лантана, церия и актинидов было выполнено, главным образом, Захариазеном<sup>1-3</sup>, а кристаллохимическое обсуждение структур сульфидов тория, урана, нептуния и плутония — Макаровым<sup>4</sup>.

Все моносульфиды как редкоземельных элементов, так и актинидов имеют кубическую структуру с гранецентрированной решеткой типа хлористого натрия, сульфиды состава  $\text{Me}_5\text{S}_7$  — моноклинную структуру, сульфиды  $\text{Me}_3\text{S}_4$  — кубическую типа  $\text{Th}_3\text{P}_4$ , сульфиды  $\text{MeS}_2$  — структуру  $\text{PbCl}_2$ . Сульфиды  $\text{Th}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{S}_3$  и  $\text{Np}_2\text{S}_3$  имеют ромбическую структуру типа  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ <sup>1</sup>. Кроме  $\text{Y}_2\text{S}_3$  и  $\delta$ -модификаций  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  сескви-сульфиды всех редкоземельных элементов, а также  $\text{Ac}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Pu}_2\text{S}_3$  и  $\text{Am}_2\text{S}_3$  кристаллизуются в кубической системе с дефектными решетками (решетками с частью узлов, незаполненных атомами серы).

Каждая элементарная ячейка сульфидов этого типа содержит 16 атомов серы и  $10\frac{2}{3}$  атомов металла, которые статистически размещаются в 12 предназначенных для них местах. Меньшее количество атомов металла по сравнению с количеством вакантных мест приводит к тому, что в среднем каждый девятый узел остается незаполненным.

Оксисульфиды редкоземельных элементов состава  $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$  изоморфны и имеют гексагональные кристаллические решетки типа, родственного структуре  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (рис. 1), в которой атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку, а атомы церия расположены в октаэдрических пустотах таким образом, что два слоя заполнены, а один — пустой. Структура  $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$  получается из структуры  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  замещением одного из атомов серы с соответствующим искажением конечной структуры. В элементарной ячейке каждый атом металла связан с четырьмя атомами кислорода и тремя атомами серы.  $\text{Th}$ ,  $\text{Pa}$ ,  $\text{U}$  и  $\text{Np}$  образуют окисульфиды типа  $\text{MeOS}$ , имеющие тетрагональную структуру.

Отношения радиуса атома серы ( $1,04\text{\AA}$ ) к радиусам атомов редкоземельных металлов и актинидов, приведенные в табл. 1, в большинстве случаев меньше хэгговского критического отношения  $r_X:r_{\text{Me}} \leqslant 0,59$ , характеризующего способность образовывать фазы внедрения, или близки к нему.

В связи с этим почти все моносульфиды являются фазами внедрения атомов серы в тетрагональные или октаэдрические поры металлических решеток, что определяет их высокие температуры плавления и твердость.

Говоря о переходных металлах вообще, следует их подразделить на переходные металлы с внешними  $d$ -электронами ( $d$ -переходные металлы), к которым относятся скандий и иттрий, геохимически и исторически включаемые в группу редкоземельных, и переходные металлы с внешними  $f$ -электронами ( $f$ -переходные металлы) или собственно лантаниды с достраивающейся глубокой  $4f$ -электронной оболочкой. В этой второй группе особое положение занимают лантан, находящийся на границе между  $d$ - и  $f$ -переходными элементами, а также лютений, тоже во многом сходный с  $d$ -переходным металлом.

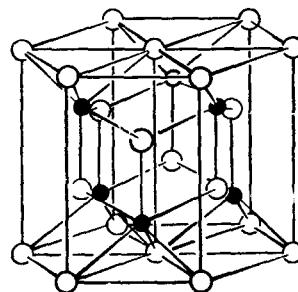


Рис. 1. Структурный тип  $\text{Ce}_2\text{O}_3$

Поведение скандия и иттрия в их соединениях определяется в значительной степени количеством электронов на незаполненном  $d$ -уровне, а также энергетическим состоянием  $d$ -электронов, или так называемой акцепторной способностью  $d$ -электронного уровня, выражаемой в работе<sup>5</sup> отношением  $1/Nn$ , где  $n$  — число электронов на  $d$ -уровне, а  $N$  — главное квантовое число этого уровня. Для скандия эта величина равна 0,33, для

ТАБЛИЦА 1

*Отношения радиуса атома серы к радиусам атомов редкоземельных металлов и актинидов*

Металл	$r_S : r_{Me}$	Металл	$r_S : r_{Me}$	Металл	$r_S : r_{Me}$
Sc	0,64	Eu	0,50	Lu	0,60
Y	0,58	Gd	0,58	Ac	—
La	0,56	Tb	0,59	Th	0,58
Ce	0,57	Dy	0,59	Pa	0,64
Pr	0,57	Ho	0,59	U	0,68
Nd	0,57	Er	0,59	Np	0,69
Pm	—	Tu	0,60	Ru	0,65
Sm	0,56	Yb	0,54	Am	0,57

иттрия 0,25, что намного превышает акцепторную способность остальных  $d$ -переходных металлов, даже таких как титан, цирконий, ванадий, гафний. В связи с этим атомы скандия и иттрия должны в соединениях обладать большой поляризующей способностью по отношению к атомам других компонентов. В соединениях с такими металлоидами как азот, атом которого имеет очень высокий первый ионизационный потенциал (14,51 eV), это влияние не может быть значитель-

ным; при переходе же к соединениям с фосфором, серой, углеродом (ионизационные потенциалы соответственно 10,43; 10,42; 11,24 eV) можно ожидать смещения электронного облака от остова атома металлоида к остовам атомов скандия и иттрия, а также следующего отсюда стремления к организации электронного коллектива атомов металла и неметалла, характерного для металлической связи, при сохранении, однако, значительной доли ионной связи. Таким образом, сульфиды этих двух металлов должны обладать резко выраженным гетеродесмичным характером, обнаруживающим черты как металлической, так и ионной связи, причем доля ионной связи в кристаллах сульфидов скандия и иттрия возрастает с увеличением числа атомов серы в молекуле сульфида.

В отличие от  $d$ -электронов, глубоко лежащие и сильно экранированные  $4f$ -электроны лантанидов и  $5f$ -электроны актинидов не могут непосредственно принимать участие в химической связи с атомами серы, однако они оказывают влияние на  $s$ -электроны металлических атомов, как это показано, например, в работах по магнитным свойствам металлов, содержащих  $f$ -электроны<sup>6-8</sup>. Это влияние, в частности, вызывает относительно сильную связанность  $s$ -электронов  $f$ -переходных металлов, что в сочетании с таким партнером по связи, как довольно трудно ионизируемая сера, должно вызывать, наряду с металлической связью, появление значительной компоненты ионной связи, асимметрию распределения электронной плотности и следующие из этого энергетические разрывы в кристаллических решетках, характерные для полупроводников. Влияние  $f$ -электронов на состояние  $s$ -электронов должно сказываться тем сильнее, чем выше степень незаполненности  $f$ -электронного уровня с учетом следующего из правила Хунда<sup>9</sup> представления о максимальной устойчивости иона  $\text{La}^{3+}$ , имеющего конфигурацию ксенона, иона гадолиния, которому отвечает наполовину заполненный  $4f$ -уровень, а также иона лютения, которому отвечает максимальная заполненность  $4f$ -уровня.

Отсюда следует минимальная связанность валентных электронов ( $5f^1 6s^2$ ) атомов лантана, гадолиния и лютения при вступлении этих металлов в химическую связь с атомами серы. Данные по электросопротивлению сульфидов редкоземельных металлов, приведенные в табл. 6, отчасти подтверждают справедливость этого предположения, по крайней мере в том отношении, что сульфид лантана  $\text{La}_3\text{S}_4$  имеет одно из са-

мых низких значений сопротивления среди сульфидов того же атомного состава других лантанидов.

С повышением содержания серы в элементарной ячейке сульфида ионная компонента связи возрастает, в частности, и потому, что атомы серы стремятся к организации ковалентных связей друг с другом, что увеличивает асимметрию распределения электронной плотности в решетке. В этом отношении очень показательны результаты определения электросопротивления сульфидов тория, проведенные достаточно тщательно на чистых препаратах (см. табл. 2).

По данным<sup>10</sup>, моносульфид тория является металлическим проводником, остальные сульфиды — полупроводниками. Характерно скачкообразное повышение электросопротивления между  $\text{Th}_2\text{S}_3$  и  $\text{Th}_4\text{S}_7$ , связанное, очевидно, с насыщением ковалентных связей, достигающим далее максимума для дисульфида тория.

Переход от металлической проводимости к полупроводниковой с образованием запрещенной зоны и значительной компоненты ионной связи отмечается также резким изменением теплоты образования на атом серы от сульфидов  $\text{MeS}$  к сульфидам, более богатым серой (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Сульфид	Содержание серы, ат. %	Теплота образования на 1 атом серы, ккал
$\text{CeS}$	50,0	117,9
$\text{Ce}_3\text{S}_4$	57,0	105,2
$\text{Ce}_2\text{S}_3$	60,0	100,2
$\text{ThS}$	50,0	120
$\text{Th}_2\text{S}_3$	60,0	102
$\text{Th}_4\text{S}_7$	63,5	95
$\text{ThS}_2$	66,7	85

Из этих данных следует также, что теплота образования на атом серы уменьшается с увеличением числа атомов серы, приходящихся на атом металла, вследствие переходов электронов со связей  $\text{Me}-\text{S}$  на ковалентные связи  $\text{S}-\text{S}$ , как это наблюдается, например, для боридов переходных металлов<sup>11</sup>. Одновременно происходит увеличение длины связей  $\text{Me}-\text{S}$ , так, например, для церия:

Сульфид	$\text{Me}-\text{S}, \text{\AA}$
$\text{CeS}$	2,88
$\text{Ce}_3\text{S}_4$	2,97
$\text{Ce}_2\text{S}_3$	2,98

Введение в сульфиды кислорода с образованием окисульфидов вызывает, вследствие высокого ионизационного потенциала атома кислорода, дополнительный переход внешних электронов  $f$ -переходных металлов в электронный коллектив, связывающий атомы металла и серы в решетке, что отмечается повышением значения средней теплоты образования на атом неметалла в окисульфидах; например, для  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  эта величина составляет уже 143 ккал.

Как отмечает Захариазен<sup>3</sup>, при замещении в структуре  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  одного из атомов кислорода атомом серы расстояние  $\text{Ce}-\text{O}$  несколько уменьшается (связь  $\text{Me}-\text{O}$  усиливается), а расстояние  $\text{Ce}-\text{S}$  — увеличивается с соответствующим ослаблением связи между атомами металла и серой. Это может быть объяснено переходом части электронов серы на связь с кислородом, обладающим гораздо более высоким ионизационным потенциалом, чем сера. То же наблюдается и для других окисульфидов (см. табл. 4).

Таким образом, окисульфиды более металличны, чем даже моносульфиды и, по-видимому, должны обладать низким электросопротивлением, что пока экспериментально не изучено.

Эффективные магнитные моменты сульфидов  $\text{Me}_2\text{S}_3$  лантанидов, приведенные в табл. 5, практически близки к магнитным моментам

ТАБЛИЦА 2

Сульфид	Содержание серы, ат. %	Уд. электросопротивление $\text{ом} \cdot \text{см}$
$\text{ThS}$	50,0	0,2
$\text{Th}_2\text{S}_3$	60,0	10
$\text{Th}_4\text{S}_7$	63,5	$25 \cdot 10^3$
$\text{ThS}_2$	66,7	$10 \cdot 10^9$

трехзарядных ионов редкоземельных металлов, что подчеркивает наличие в этих сульфидах значительной компоненты ионной связи, а близость этих значений к значениям магнитных моментов атомов лантанидов<sup>8</sup> показывает, что  $f$ -электроны непосредственно не участвуют в химической связи.

ТАБЛИЦА 4

Оксисуль- фид	Расстояние, Å					
	наблюдаемое			рассчитанное из ионных радиусов		
	Me—1O	Me—3O	Me—3S	Me—4O	Me—3S	
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	2,41	2,38	3,06	2,44	2,92	
Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	2,39	2,36	3,04	2,42	2,90	
Pu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	2,37	2,33	2,99	2,41	2,89	

аномально высокий магнитный момент Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> соответствует исключительно высокому электросопротивлению этого соединения. Магнитные моменты остальных сульфидных фаз меньше, чем Me<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, либо за счет коллективизации электронов, либо за счет организации ковалентных связей, кроме моносульфидов самария и европия, аномально высокие значения магнитных моментов которых пока трудно объяснимы.

ТАБЛИЦА 5

Металл	Эффективный магнитный момент, магнетоны Бора					
	Me	MeS	Me <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Me <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	MeO <sub>2</sub>	Me <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S
La	0	0,8	0,22	0,25	0,35	~0
Ce	2,56	2,34	2,50	2,30	2,39	2,31
Pr	3,62	—	3,65	—	—	—
Nd	3,68	3,30	3,71	3,48	—	3,48
Pm	2,83	—	—	—	—	—
Sm	1,55	3,51	1,60	2,42	—	1,57
Eu	3,51	7,71	—	—	—	—
Gd	7,94	—	8,3	—	—	—
Tb	9,7	—	—	—	—	—
Dy	10,6	—	10,8	—	—	—
Ho	10,6	—	—	—	—	—
Er	9,5	—	9,8	—	—	—
Tu	7,6	—	—	—	—	—
Yb	4,5	—	4,8	—	—	—
Lu	0	—	—	—	—	—

Возможно, что этот эффект связан со следующими обстоятельствами. Из-за близости энергий 4d- и 5d-состояний (на последних в свободных атомах лантанидов электроны отсутствуют) в соединениях лантанидов могут возникать  $f \rightarrow d$ -переходы, как это показано при анализе данных по термоэлектронной эмиссии боридов лантанидов<sup>13, 14</sup>.

Если предположить, как уже указывалось, что 4f-оболочка лантанидов сравнительно слабо возбуждается при образовании химической связи, то к ней можно применить правило Хунда<sup>9</sup>, согласно которому устойчивость оболочки и степень связанности заполняющих ее электронов тем больше, чем большее число возможных термов. Результаты соответствующего расчета показаны на рис. 2, из которого следует, что наибольшая степень связанности электронов и наименьшая вероятность  $f \rightarrow d$ -переходов характерны для самария, европия и гадолиния. При малом содержании серы в моносульфидах ее поляризующее влияние невелико, и такие переходы не могут быть вызваны, что снижает вероятность гибридизации и взаимной компенсации спинов.

Данные для магнитных моментов трехразрядных ионов редкоземельных металлов взяты из монографии<sup>9</sup>, а для сульфидов рассчитаны по формуле Ван-Флека из значений магнитной восприимчивости, приведенных по данным разных работ в табл. 6 и справочнике Фоекса<sup>12</sup>.

Интересно отметить, что аномально высокий магнитный момент Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub> соответствует исключительно высокому электросопротивлению этого соединения. Магнитные моменты остальных сульфидных фаз меньше, чем Me<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, либо за счет коллективизации электронов, либо за счет организации ковалентных связей, кроме моносульфидов самария и европия, аномально высокие значения магнитных моментов которых пока трудно объяснимы.

В гексаборидах редкоземельных металлов этого эффекта не наблюдается вследствие большого поляризующего действия на металлические атомы ковалентных групп из атомов бора (замкнутых октаэдров, которые могут быть построены только с участием электронов металлических атомов).

Возможно, что этот эффект затрудненности  $f \rightarrow d$ -переходов объясняет и высокое значение магнитного момента сульфида  $\text{Sm}_3\text{S}_4$ , где он перекрывает эффект образования ковалентных связей за счет увеличения числа атомов серы по сравнению с сесквисульфидом.

Наличие  $f \rightarrow d$ -переходов ( $5f \rightarrow 6d$ ) при образовании соединений актинидов имеет, как показал Макаров<sup>4</sup>, еще большее значение, чем в случае лантанидов, вследствие исключительной близости  $5f$ - и  $6d$ -состояний, и вызывает, в частности, большое число валентных состояний атомов актинидов, что определяет и большое число возможных фаз, образуемых актинидами. Это, действительно, можно отметить на основании имеющегося материала для систем уран — сера и торий — сера.

Зависимость параметров решеток сульфидов и окисульфидов лантанидов и актинидов от порядкового номера в общем обнаруживает влияние так называемого «лантанидного или актинидного сжатия» (рис. 3), причем наиболее четко это влияние выражено для окисульфидов, где, как было показано выше, наименее выражена ионная доля связи. Судя по ходу кривой изменения периодов решеток сесквисульфидов, неодим проявляет в  $\text{Nd}_2\text{S}_3$  двухположительную валентность; то же, по-видимому, относится к самарию в моносульфиде.

Соответственно сокращаются расстояния  $\text{Me}-\text{X}$  и сумма радиусов ионов  $\text{Me}^+ + \text{X}^-$  с увеличением порядкового номера лантанида, так по данным<sup>15</sup>:

Сульфид	$\text{Me}-\text{X}, \text{\AA}$	$\text{Me}^+ + \text{X}^-, \text{\AA}$
$\text{LaS}$	2,92	2,97
$\text{CeS}$	2,88	2,93
$\text{PrS}$	2,86	2,91
$\text{NdS}$	2,84	2,89

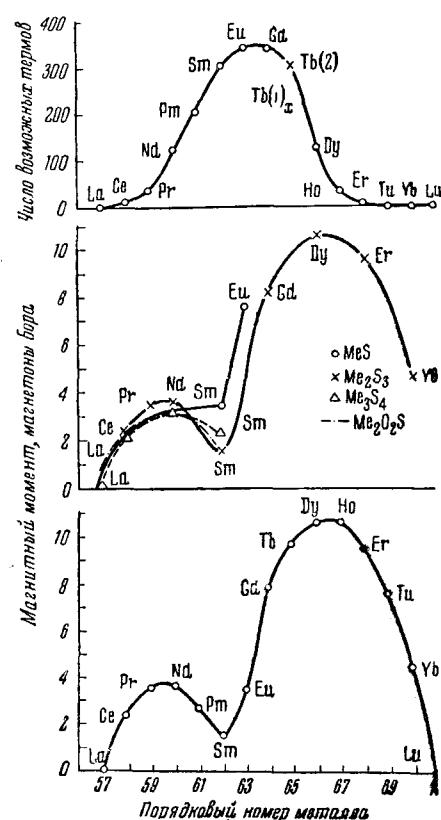


Рис. 2. Число возможных термов и эффективные магнитные моменты лантанидов и их сульфидов

Давление пара сульфидов с большой долей металлической связи относительно невысоко, составляя, например,  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  для  $\text{CeS}$  при  $1900^\circ$ , для  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  — при  $1840^\circ$ . При переходе к сульфидным фазам, в которых сера связана в ковалентные комплексы, отмечается уже не молекулярное испарение, а термическая диссоциация этих фаз при относительно низких температурах с удалением серы. Уже сульфиды  $\text{Me}_2\text{S}_3$  термически неустойчивы, еще менее устойчивы сульфиды  $\text{MeS}_2$ .

Таким образом, связь между атомами металлов и серой в сульфидах лантанидов и актинидов носит ионно-металлический, а между атомами серы — ковалентный характер. Захариазен<sup>1</sup>, анализируя значения межатомных расстояний в решетках сульфидов лантанидов и актинидов, также приходит к выводу о наложении в этих соединениях ионного, металлического и ковалентного типов связи.

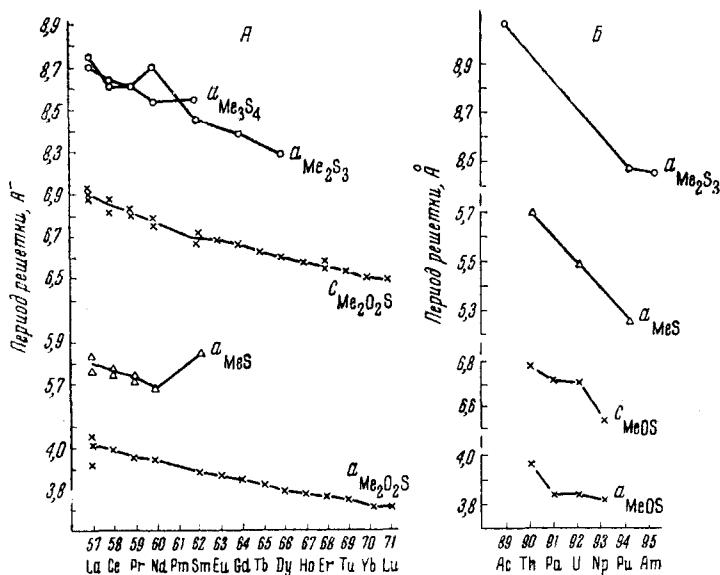


Рис. 3. Зависимость параметров решеток сульфидов и оксисульфидов лантанидов (A) и актинидов (B) от порядкового номера элемента

Сведения о химических свойствах сульфидов и оксисульфидов очень ограничены. При нормальной температуре они, как правило, устойчивы в сухом воздухе, а во влажном некоторые из сульфидов очень медленно гидролизуются с выделением сероводорода. При нагревании на воздухе до 200—300° они начинают окисляться, образуя основные сульфаты и окислы металлов. Моносульфиды наименее устойчивы при окислении на воздухе в ряду  $\text{MeS} \rightarrow \text{MeSe} \rightarrow \text{MeTe}$ <sup>15</sup>. В атмосфере азота водорода и двуокиси углерода сульфиды устойчивы даже при высоких температурах. Сульфиды  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaS}_2$ ,  $\text{CeS}$ ,  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ThS}$ ,  $\text{Th}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Th}_4\text{S}_7$ ,  $\text{ThS}_2$  в воде не растворяются<sup>16</sup>.

При действии неорганических и уксусной кислот сульфиды разлагаются с выделением сероводорода и водорода. Наиболее устойчивы к действию кислот сульфиды  $\text{Me}_3\text{S}_1$ . Оксисульфиды гораздо труднее разлагаются кислотами, чем сульфиды: они труднорастворимы в уксусной кислоте, а некоторые из них — даже в концентрированной соляной ( $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ ). При высоких температурах оксисульфиды взаимодействуют с алюминием с образованием сульфидов. Ценным свойством сульфидов лантанидов и актинидов является их высокая химическая стойкость по отношению к расплавленным металлам и солям, за исключением благородных металлов, с которыми они образуют интерметаллические соединения.

Основные данные о физических свойствах и кристаллическом строении сульфидов и оксисульфидов лантанидов и актинидов приведены в табл. 6, ряд данных о свойствах сульфидов редкоземельных металлов приведен также в монографии Серебренникова<sup>17</sup>.

ТАБЛИЦА 6  
Физико-химические свойства сульфидов редкоземельных элементов и актинидов

Ме- тала	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства						Теплота сгорания ккал./моль	Ул. элек- тросопро- тивление, ом·сл	Электрополупре- войдства			
			Периоды решетки, Å			Плотность, г/см <sup>3</sup>								
			структура	a	b	c/a	цинко- метрич.	рентге- нокая						
Sc	Sc <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Желтый	—	—	—	—	2,89 <sup>18</sup>	—	—	—	—			
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Рубиново- красный <sup>19</sup>	куб. 19	5,466 <sup>19</sup>	—	—	4,51 <sup>19</sup>	4,92 <sup>19</sup>	2040 <sup>19</sup>	—	100 19			
	Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Желтый <sup>18</sup>	монокл. <sup>20</sup>	12,67 <sup>20</sup>	3,81 <sup>20</sup>	11,43 <sup>20</sup>	4,10 <sup>20</sup>	4,18 <sup>20</sup>	1630 <sup>20</sup>	—	39,3 20			
	YS <sub>2</sub>	Коричнево- фиолето- вый <sup>20</sup>	монокл. <sup>21</sup>	10,17 <sup>21</sup>	4,02 <sup>21</sup>	17,37 <sup>21</sup>	3,87 <sup>21</sup>	3,87 <sup>21</sup>	1609 <sup>20</sup>	—	83,4 20			
	LaS	Серовато- белый <sup>21</sup>	тетраг. <sup>20</sup>	7,71 <sup>20</sup>	—	7,89 <sup>20</sup>	1,02 <sup>20</sup>	4,25 <sup>20</sup>	19,00—19,5 <sup>27</sup>	—	125 20			
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексаг. <sup>22</sup>	3,78 <sup>22</sup>	—	6,56 <sup>22</sup>	4,73 <sup>22</sup>	4,89 <sup>22</sup>	4,95 <sup>22</sup>	выше 60° в ваку- уме превращается в Y <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sup>20</sup>	—	—			
	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Золотисто- желтый <sup>23,24</sup> с зелено- ватым от- тенком <sup>15</sup>	куб. 23	5,788 <sup>23</sup>	—	—	5,75 <sup>23</sup>	5,86 <sup>23</sup>	1970 <sup>23</sup>	—	—			
	La <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Сине-чер- ный <sup>25</sup>	куб. 25	5,82 <sup>24</sup>	—	—	—	5,70 <sup>24</sup>	—	—	—			
	La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Желтый <sup>18</sup>	куб. 2	8,748 <sup>25</sup>	—	—	—	5,362 <sup>24</sup>	—	—	—			
		Киноварио- красный <sup>24</sup> Черный <sup>25</sup>	—	8,723 <sup>2</sup>	—	—	5,34 <sup>25</sup>	5,44 <sup>26</sup>	—	0,2435	27,2 25			
		—	—	—	—	—	4,9018	5,002	2750 <sup>18</sup>	0,2	—18,5 12			
		—	—	—	—	—	4,0325	4,982 <sup>5</sup>	34216,28	—	—19+8			
		—	—	—	—	—	4,997 <sup>27</sup>	—	2100—2450 <sup>27</sup>	—	—			

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Металл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства						Температура плавления, °C	Теплота образования, ккал/моль	Электромагнитные свойства		
			структура	периоды решетки, Å			c/a	Плотность, г/см³			уд. элек-тросопротивление, ом·см	магнитная восприимчивость 10⁶ при 20°	
				a	b	c		пикнометрич.	рентгеновская				
	LaS <sub>2</sub>	Буро-желтый <sup>18</sup>	—	—	—	—	—	4,77 <sup>18</sup>	—	при 620° разлагается с выделением La <sub>2</sub> S <sub>3</sub> и S <sup>18</sup> 1940 <sup>26</sup>	180 <sup>16</sup>	-50 <sup>12</sup> -52 <sup>18</sup>	
La	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Светло-желтый <sup>26</sup>	гексаг. <sup>26</sup>	4,020 <sup>26</sup> 3,927 <sup>3</sup> 4,051 <sup>29</sup>	— — —	6,906 <sup>26</sup> 6,894 <sup>3</sup> 6,943	1,71 <sup>25</sup> 1,76 <sup>3</sup> 1,71 <sup>29</sup>	5,77 <sup>26</sup> — —	— 5,81 <sup>3</sup> 5,73 <sup>29</sup>	—	—	≥0 <sup>12,26</sup>	
	CeS	Латунно-желтый до бронзовогоН <sup>30</sup>	куб. <sup>30</sup>	5,76 <sup>30</sup> 5,778 <sup>1</sup> 5,765 <sup>15</sup> 5,763 <sup>19</sup>	— — — —	— — — —	— — — —	5,96 <sup>30</sup> 5,93 <sup>1</sup> 5,98 <sup>15</sup> 5,98 <sup>19</sup>	2450 <sup>30</sup>	117,9 <sup>30</sup>	9·10 <sup>-5</sup> <sup>30</sup> 4,5·10 <sup>-4</sup> <sup>2110</sup> <sup>12,19</sup>		
	Ce <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Черный <sup>30</sup>	куб. <sup>2,30</sup>	8,623 <sup>2</sup> 8,626 <sup>25</sup> 8,606 <sup>30</sup>	— — —	— — —	— — —	5,67 <sup>2,25</sup> 5,51 <sup>25</sup> 5,72 <sup>30</sup>	2050 <sup>30</sup>	421,5 <sup>30</sup> 483,6 <sup>16</sup>	4·10 <sup>-4</sup> <sup>30</sup> <sup>2125</sup> <sup>25</sup>		
Ce	Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Красный <sup>30</sup>	куб. <sup>1,30</sup>	8,635 <sup>2</sup> 8,618 <sup>30</sup>	— —	— —	— —	5,19 <sup>2</sup> 5,25 <sup>30</sup>	1840 <sup>30</sup>	300,5 <sup>30</sup> 347,1 <sup>16</sup>	>1000 <sup>30</sup> 0,3 <sup>2520</sup> <sup>30</sup> <sup>12</sup>		
	CeS <sub>2</sub>	Черно-коричневый <sup>31</sup>	куб. <sup>31</sup>	8,42 <sup>31</sup>	—	—	—	4,96 <sup>31</sup> 5,07 <sup>31</sup>	—	—	— —	2290 <sup>12</sup>	
	Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	От коричневого до черного <sup>32</sup>	гексаг. <sup>3,32</sup>	4,00 <sup>3</sup> 4,008 <sup>32</sup> 4,00 <sup>22</sup>	— — —	6,82 <sup>3</sup> 6,833 <sup>32</sup> 6,87 <sup>22</sup>	1,71 <sup>3</sup> 1,71 <sup>32</sup> 1,72 <sup>22</sup>	— — —	5,99 <sup>3</sup> 6,02 <sup>32</sup> 6,01 <sup>22</sup>	1950 <sup>22</sup>	430 <sup>32</sup>	— — —	2139 <sup>12,22</sup>
Pr	PrS	Темно-золотистый <sup>23</sup> с зеленоватым оттенком <sup>15</sup>	куб. <sup>15,23</sup>	5,727 <sup>15</sup> 5,747 <sup>23</sup>	— —	— —	— —	— —	6,80 <sup>15</sup> 6,08 <sup>23</sup>	—	—	— —	—

Pr	Pr <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Сине-черный 25	куб. 25	8,611 25	—	—	—	5,57 25	5,77 25	—	—	—
	Pr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Темно-коричневый 18	куб. 25	8,611 25	—	—	—	5,27 25	5,27 25	—	—	—
	Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Черный 26	гексаг. 26,29	3,96 26	—	6,82 26	1,72 26	5,23 18	—	6,22 26	6,16 29	—
Nd	NdS	Золотистый 23	куб. 23	5,690 23	—	—	—	6,24 23	6,36 23	2140 23	—	—
		с зеленоватым оттенком 15		5,681 15	—	—	—	6,27 15	—	—	—	4370 23
	Nd <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Черный 25	куб. 25	8,541 25	—	—	—	5,91 25	6,02 25	—	—	—
Sm	Nd <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Коричневый 18	куб. 25	8,699 25	—	—	—	5,49 25	5,50 25	2200 27	342 16	1,2 25
		Зеленовато-желтый 27			—	—	—	5,39 27	—	—	—	5545 18
	Nd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Светло-синий 26	гексаг. 26,29	3,934 26	—	6,759 26	1,71 26	6,22 26	6,47 26	1990 26	—	—
Eu	SmS	Черный 23	куб. 23	5,863 23	—	—	—	5,64 23	6,01 23	1940 23	—	—
	Sm <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Черный 25	куб. 25	8,503 25	—	—	—	6,41 25	6,14 25	—	—	4970 23
	Sm <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Коричневый 18	куб. 25	8,465 25	—	—	—	5,82 18	5,82 25	1900 27	66,4 25	—
Eu	Sm <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Черный 27			—	—	—	5,87 25	5,83 25	—	—	—
		Светло-коричневый 26	гексаг. 26,29	3,884 26	—	6,673 26	1,72 26	5,73 27	6,90 26	1980 26	1690 18	2350 25
	EuS	Черный 33	куб. 33	5,970 34	—	—	—	6,95 26	6,87 29	—	—	1650 12
Eu	Eu <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Черный 34	куб. 34	8,537 34	—	—	—	5,71 34	5,75 34	—	—	1020 25
	Eu <sub>2</sub> S <sub>3</sub> <sub>.81</sub>	—	терраг. 34	7,86 34	—	—	—	—	—	—	—	993,9 18
	Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Розовый 34	гексаг. 29,34	3,872 29	—	6,686 29	1,72 29	—	—	—	—	994,12

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Ме- талл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства								Температура плавления, °C	Теплота образова- ния, ккал/моль	Электромагнитные свойства	
			структура	периоды решетки, Å			<i>c/a</i>	Плотность, г/см³		уд. электросопро- тивление, ом·см	магнитная восприим- чивость, 10⁶ при 20°			
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		пикно- метрич.	рентге- новская					
Gd	GdS	Желтый <sup>35</sup>	куб. <sup>35</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·α	Коричнево-красный <sup>35</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gd <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·γ	Коричневый <sup>35</sup>	куб. <sup>35</sup>	8,387 <sup>35</sup>	—	—	—	6,06 <sup>35</sup>	6,15 <sup>35</sup>	1885 <sup>35</sup>	—	—	—	27750 <sup>12,18</sup>
	GdS <sub>2</sub>	Коричнево-фиолетовый <sup>35</sup>	гексаг. <sup>35</sup>	7,85 <sup>35</sup>	—	7,96 <sup>35</sup>	1,01 <sup>35</sup>	5,90 <sup>35</sup>	5,98 <sup>35</sup>	—	—	—	—	—
	Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Светло-коричневый <sup>35</sup>	гексаг. <sup>29,35</sup>	3,851 <sup>29</sup> 3,850 <sup>35</sup>	—	6,667 <sup>29</sup> 6,668 <sup>35</sup>	1,73 <sup>29</sup> 1,73 <sup>35</sup>	—	7,34 <sup>29</sup>	—	—	—	—	—
Tb	Tb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	гексаг. <sup>29</sup>	3,825 <sup>29</sup>	—	6,626 <sup>29</sup>	1,73 <sup>29</sup>	—	7,56 <sup>29</sup>	—	—	—	—	—
Dy	DyS	Красно-фиолетовый <sup>21</sup>	куб. <sup>21</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Dy <sub>3</sub> S <sub>7</sub>	Черный <sup>35</sup>	монокл. <sup>35</sup>	12,84 <sup>35</sup>	3,81 <sup>35</sup>	11,61 <sup>35</sup>	—	6,14 <sup>35</sup> 5,97 <sup>35</sup> 6,08 <sup>18</sup>	6,35 <sup>35</sup>	1540 <sup>35</sup>	—	—	—	47600 <sup>18</sup>
	Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·α	Коричнево-красный <sup>35</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	45700 <sup>12</sup>
	Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·γ	Черный <sup>21</sup>	куб. <sup>21</sup>	8,292 <sup>21</sup>	—	—	—	6,48 <sup>21</sup>	6,54 <sup>21</sup>	1490 <sup>21</sup>	—	—	—	—
	Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ·δ	Зеленый <sup>21</sup>	монокл. <sup>21</sup>	10,17 <sup>21</sup>	4,02 <sup>21</sup>	17,57 <sup>21</sup>	—	5,75 <sup>21</sup>	5,91 <sup>21</sup>	1470 (переход в γ-Dy <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	—	—	—	—
	DyS <sub>2</sub>	Коричнево-красный <sup>35</sup>	тетраг. <sup>35</sup>	7,69 <sup>35</sup>	—	7,85 <sup>35</sup>	1,02	6,11 <sup>35</sup>	6,48 <sup>35</sup>	—	—	—	—	—
	Dy <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Светло-серый <sup>35</sup>	гексаг. <sup>29,35</sup>	3,803 <sup>29</sup> 3,792 <sup>35</sup>	—	6,603 <sup>29</sup> 6,587 <sup>35</sup>	1,73 <sup>29</sup> 1,73 <sup>35</sup>	—	7,81 <sup>29</sup> 7,88 <sup>35</sup>	—	—	—	—	—

Ho	Ho <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	гексаг. <sup>29</sup>	3,782 <sup>29</sup>	—	6,580 <sup>29</sup>	1,74 <sup>29</sup>	—	8,02 <sup>29</sup>	—	—	—
ErS	Красно-фиолетовый <sup>21</sup>	куб. <sup>21</sup>	5,424 <sup>21</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ErS <sub>1,18</sub>	Красно-фиолетовый <sup>21</sup>	куб. <sup>21</sup>	5,452 <sup>21</sup>	—	—	—	6,75 <sup>21</sup>	7,40 <sup>21</sup>	—	—	—	—
Er	Черный <sup>35</sup>	монокл. <sup>35</sup>	12,63 <sup>35</sup>	3,77 <sup>35</sup>	11,47 <sup>35</sup>	—	6,39 <sup>35</sup>	6,71 <sup>35</sup>	1620 <sup>35</sup>	—	—	—
Er <sub>6</sub> S <sub>7</sub>	Светло-коричневый <sup>35</sup>	монокл. <sup>35</sup>	40,07 <sup>35</sup>	4,00 <sup>35</sup>	17,33 <sup>35</sup>	—	6,07 <sup>35</sup>	6,21 <sup>35</sup>	1630 <sup>35</sup>	—	—	38600 <sup>12,18</sup>
Er <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -8	Светло-розовый <sup>35</sup>	гексаг. <sup>29,35</sup>	3,760 <sup>1</sup>	—	6,552 <sup>29</sup>	4,74 <sup>29</sup>	—	8,25 <sup>29</sup>	—	—	—	—
Er <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	Светло-розовый <sup>35</sup>	гексаг. <sup>35</sup>	3,774 <sup>35</sup>	—	6,571 <sup>35</sup>	1,74 <sup>35</sup>	7,92 <sup>35</sup>	8,16 <sup>35</sup>	—	—	—	—
Tu	Tu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	гексаг. <sup>29</sup>	3,747 <sup>29</sup>	—	6,538 <sup>29</sup>	1,75 <sup>29</sup>	—	8,59 <sup>29</sup>	—	—	—
Yb	Yb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Желтый <sup>18</sup>	ромбич. <sup>36</sup>	6,78 <sup>36</sup>	9,95 <sup>36</sup>	3,64 <sup>36</sup>	—	6,02 <sup>36</sup>	—	—	—	9150 <sup>18</sup>
	Yb <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	гексаг. <sup>29</sup>	3,723 <sup>29</sup>	—	6,533 <sup>29</sup>	4,75 <sup>29</sup>	—	8,72 <sup>29</sup>	—	—	—
Lu	Lu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	—	гексаг. <sup>29</sup>	3,709 <sup>29</sup>	—	6,486 <sup>29</sup>	1,74 <sup>29</sup>	—	8,89 <sup>29</sup>	—	—	—
Ac	Ac <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	—	куб. <sup>2</sup>	8,99 <sup>2</sup>	—	—	—	—	6,75 <sup>2</sup>	—	—	—
ThS	Серебристый <sup>37</sup>	куб. <sup>1</sup>	5,682 <sup>1</sup>	—	—	—	9,56 <sup>1</sup>	>2200 <sup>38</sup>	120 <sup>16</sup>	0,2 <sup>10</sup>	Динамагнитен <sup>39</sup>	—
	Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Коричневый <sup>31</sup>	ромбич. <sup>1</sup>	10,99 <sup>1</sup>	10,85 <sup>1</sup>	3,96 <sup>1</sup>	—	9,57 <sup>—</sup>	7,87 <sup>1</sup>	—	—	—
Th	Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub> или Th <sub>7</sub> S <sub>12</sub>	Красный <sup>38</sup>	гексаг. <sup>37</sup>	11,041 <sup>37</sup>	—	3,983 <sup>37</sup>	0,36 <sup>37</sup>	—9,69 <sup>38</sup>	6,91 <sup>38</sup>	~2300 <sup>16</sup>	306 <sup>16</sup>	10 <sup>10</sup>
	Th <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Пурпурный, коричнево-фиолетовый <sup>41,42</sup>	ромбич. <sup>1</sup>	4,268 <sup>1</sup>	7,264 <sup>1</sup>	8,617 <sup>1</sup>	—	7,65 <sup>37</sup>	—7,85 <sup>37</sup>	~2300 <sup>16</sup>	665 <sup>16</sup>	25·10 <sup>3</sup> <sup>10</sup>
	ThOS	Желтый <sup>39</sup>	тетраг. <sup>1</sup>	3,963 <sup>1</sup>	—	6,747 <sup>1</sup>	1,70 <sup>1</sup>	—	7,38 <sup>1</sup>	7,36 <sup>1</sup>	170 <sup>16</sup>	10·10 <sup>9</sup> <sup>10</sup>
	PaOS	Желтый <sup>43</sup>	тетраг. <sup>44</sup>	3,832 <sup>44</sup>	—	6,704 <sup>44</sup>	1,75 <sup>44</sup>	—	9,44 <sup>44</sup>	>2000 <sup>39</sup>	—	—

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Металл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства								Температура плавления, °C	Теплота образования, ккал/моль	Электромагнитные свойства					
			структура	периоды решетки, Å			$c/a$	Плотность, г/см³					уд. электросопротивление ом·см	магнитная восприимчивость $10^6$ при 20°				
				$a$	$b$	$c$		пикнометрич.	рентгеновская									
U	US	Серый <sup>39</sup>	куб. <sup>1</sup>	5,484 <sup>1</sup>	—	—	—	10,51 <sup>45</sup>	10,87 <sup>1</sup>	>2000 <sup>39</sup>	—	—	4180 <sup>16</sup> 4603 <sup>45</sup> 5206 <sup>46</sup>					
	$U_2S_3$	Желтый <sup>45</sup>	ромбич. <sup>1</sup>	10,41 <sup>1</sup>	10,65 <sup>1</sup>	3,89 <sup>1</sup>	—	—	8,78 <sup>1</sup>									
		Черный <sup>39</sup>	ромбич. <sup>46</sup>	10,34 <sup>46</sup>	10,58 <sup>46</sup>	3,86 <sup>46</sup>	—	8,94 <sup>46</sup>	9,01 <sup>46</sup>					11220 <sup>46</sup> 3137 <sup>47</sup>				
	$U_3S_5$		ромбич. <sup>46</sup>	7,41 <sup>46</sup>	8,05 <sup>46</sup>	11,70 <sup>46</sup>	—	8,30 <sup>46</sup>	8,34 <sup>46</sup>									
	$US_2-\alpha$	Серовато-черный <sup>39</sup>	тетраг. <sup>47</sup>	10,26 <sup>47</sup>	—	6,30 <sup>47</sup>	0,61 <sup>47</sup>	7,60 <sup>47</sup>	7,57 <sup>47</sup>									
	$US_2-\beta$	Серовато-черный <sup>39</sup>	ромбич. <sup>47</sup>	4,42 <sup>47</sup>	7,41 <sup>47</sup>	7,46 <sup>47</sup>	—	8,07 <sup>47</sup>	8,09 <sup>47</sup>	1850 <sup>39</sup>	—	—	3470 <sup>47</sup>	—				
				4,22 <sup>39</sup>	7,08 <sup>39</sup>	7,45 <sup>39</sup>	—	—	7,90 <sup>39</sup>									
	$US_2-\gamma$		гексаг. <sup>48</sup>	7,238 <sup>48</sup>	—	4,059 <sup>48</sup>	0,56 <sup>48</sup>	8,12 <sup>48</sup>	8,18 <sup>48</sup>	При 425° переходит в $\beta$ - $US_2$ <sup>48</sup>								
	UOS	Иссиня-черный <sup>39</sup>	тетраг. <sup>1</sup>	3,843 <sup>1</sup>	—	6,694 <sup>1</sup>	1,74 <sup>1</sup>	—	9,60 <sup>1</sup>									
Np	$Np_2S_3$	Черный <sup>49</sup>	ромбич. <sup>1</sup>	10,32 <sup>1</sup>	10,62 <sup>1</sup>	3,86 <sup>1</sup>	—	8,8 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—				
	$NpOS$	Черный <sup>49</sup>	тетраг.	3,824 <sup>1</sup>	—	6,554 <sup>1</sup>	1,74 <sup>1</sup>	9,71 <sup>1</sup>	—									
Pu	PuS	Золотисто-бронзовы <sup>50</sup>	куб. <sup>1</sup>	5,536 <sup>1</sup>	—	—	—	10,61 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—				
	$Pu_2S_3$	Черный <sup>50</sup>	куб. <sup>2</sup>	8,454 <sup>2</sup>	—	—	—	8,41 <sup>2</sup>	—									
	$Pu_2O_2S$	—	гексаг. <sup>3</sup>	3,926 <sup>3</sup>	—	6,769 <sup>3</sup>	1,72 <sup>3</sup>	9,95 <sup>3</sup>	—									
Am	$Am_2S_3$	—	куб. <sup>2</sup>	8,445 <sup>2</sup>	—	—	—	8,50 <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	—				

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

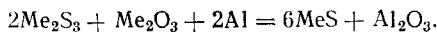
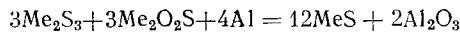
Наиболее общие методы получения сульфидов редкоземельных металлов и актинидов следующие.

1. *Непосредственное взаимодействие металла с серой.* Как и всегда, в методе прямого синтеза используются металлические порошки, при достаточной чистоте которых и при очищенной возгонке серой можно получить порошки сульфидов соответствующей чистоты и практически любых составов. Для осуществления синтеза пользуются так называемым ампульным методом, т. е. проводят реакцию в запаянной ампуле или трубке, часто предварительно эвакуированной. Как правило, даже при использовании смеси металла и серы стехиометрического состава, в первую очередь при температурах порядка 400—600° образуются сесквисульфиды  $\text{Me}_2\text{S}_3$ , которые последующим длительным нагреванием при 1000—1100° переводятся в моносульфиды  $\text{MeS}$ . Примером использования этого способа является получение моносульфидов лантана, церия, празеодима и неодима в работе Ианделли<sup>15</sup>.

2. *Взаимодействие порошкообразного металла с сероводородом,* причем вместо порошкообразного металла часто пользуются гидридом металла, что удобнее, имея в виду пирофорность некоторых редкоземельных металлов, а также предотвращение образования окиссульфидов.

3. *Непосредственное действие сероводорода на окислы металлов.* Вариантом этого метода является проведение сульфидизации в присутствии восстановителей, чаще всего угля или серы. Обычные температуры процесса сульфидизации находятся в пределах 1200—1600°. Типичный пример этого способа — получение сесквисульфидов ряда металлов, в частности церия<sup>51, 52</sup>, лантана и других. Получение моносульфидов этим методом, даже при использовании восстановителей, затруднительно. При более низких температурах, а также при недостатке восстановителя, по этому методу обычно образуются окиссульфиды<sup>30</sup>.

4. *Металлотермическое восстановление.* Обычно в этом методе используется алюминиотермическое восстановление смеси сесквисульфида с окиссульфидом или окислом с получением моносульфida:



Восстановление осуществляется в вакууме при 1300—1500° с удалением избытка алюминия и окиси алюминия в форме летучей моноокиси при 1600° ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al} \rightarrow 3\text{AlO}$ ).

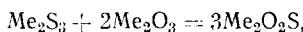
5. *Получение различных сульфидов с использованием сесквисульфида.* Наиболее легко получающиеся сесквисульфиды лантанидов и актинидов часто служат исходными материалами для получения других сульфидных фаз. Так, восстановлением полутонких сульфидов металлами могут быть получены некоторые моносульфиды:  $\text{Me}_2\text{S}_3 + \text{Me} = 3\text{MeS}$ . При этом обычно пользуются не порошком металла, а порошком гидрида и восстановление проводят в вакууме при 1600—2250°, либо осуществляют пропитку брикетов из  $\text{Me}_2\text{S}_3$  расплавленным металлом при высоких температурах в вакууме<sup>24</sup>. Взаимодействием сесквисульфидов с серой могут быть получены высшие сульфиды:  $\text{Me}_2\text{S}_3 + \text{S} = 2\text{MeS}_2$ <sup>78</sup>, а взаимодействием сесквисульфидов с моносульфидами при 1500—1600° в вакууме — фазы состава  $\text{Me}_3\text{S}_4$ :  $\text{Me}_2\text{S}_3 + \text{MeS} = \text{Me}_3\text{S}_4$ .

6. *Взаимодействие солей металлов с сероводородом.* Взаимодействием сухого сероводорода с безводными хлоридами или сульфатами металлов при 600—1000° могут быть получены сульфиды разных составов, которые, однако, часто бывают загрязнены окиссульфидами. Таким

методом, например, получали сесквисульфид церия, действуя сероводородом на хлорид, бромид или йодид церия в течение очень продолжительного времени, достигавшего десятков часов<sup>53 54</sup>, в кварцевой трубке. Ход реакции обычно контролируется по изменению цвета галогенида, а температуру повышают очень медленно, так как быстрое повышение температуры может вызвать спекание и плавление галогенида, что затрудняет его взаимодействие с  $H_2S$ .

7. *Термическая диссоциация высших сульфидов с получением низших.* Метод имеет чисто научное значение для проведения тензиметрических исследований систем металлы — сера<sup>38</sup>.

*Оксисульфиды* редкоземельных металлов и актинидов могут быть получены неполной сульфидацией окислов металлов сероводородом, частичным окислением сульфидов, взаимодействием окислов металлов с сесквисульфидами в вакууме при 1200—1500°:



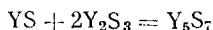
а также нагреванием окислов металлов в парах сероуглерода при 700—800° (для получения окиссульфидов лантана, неодима, самария, европия) или при взаимодействии избытка тиоацетамида с окислами металлов (для получения окиссульфидов всех остальных редкоземельных элементов). Близкие к окиссульфидам редкоземельных элементов по составу, но солеобразные по природе тиосульфатные соединения типа  $Me_2(S_2O_3)_3$  получаются по методу, описанному в работе<sup>55</sup>, взаимодействием растворимых хлоридов редкоземельных металлов с тиосульфатом:



#### СУЛЬФИДЫ И ОКСИСУЛЬФИДЫ СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

*Сульфиды скандия.* Сведения о сульфидах скандия почти отсутствуют; описан лишь  $Sc_2S_3$ , получаемый<sup>18</sup> при действии сероводорода на хлорид скандия. При этом сначала производят нагревание  $ScCl_3$  в токе  $H_2S$  при 500—600° в продолжение нескольких часов, затем на 10—12 часов повышают температуру до 600—700° и, наконец, нагревают еще в течение нескольких часов до 800—1000°, затем охлаждают полученный продукт в токе  $H_2S$ .

*Сульфиды и окиссульфиды иттрия.* Иттрий образует с серой сульфиды  $YS$ ,  $Y_5S_7$ ,  $Y_2S_3$ ,  $YS_2$ , а также окиссульфид  $Y_2O_2S$ . Флао и Життар<sup>19</sup> впервые получили моносульфид иттрия нагреванием в вакууме смеси равных количеств  $Y_2S_3$  и алюминия в течение 4 часов при 1350°. Сульфид  $Y_5S_7$ , химическая индивидуальность которого кажется весьма сомнительной, получается при быстром нагревании  $Y_2S_3$  в графитовом тигле в вакууме или при медленном плавлении  $YS_2$  в вакууме<sup>20</sup>. Еще проще этот сульфид получается нагреванием смеси 1 моля  $YS$  с 2 молями  $Y_2S_3$  при 1600° в продолжение 2 часов<sup>20</sup>:



Для получения  $Y_2S_3$  нагревают окись иттрия в токе сухого сероводорода при 1460° в течение  $2\frac{1}{2}$  часов<sup>20</sup>, или получают  $Y_2S_3$  нагреванием в токе  $H_2S$  хлорида иттрия по способу, описанному выше для  $Sc_2S_3$ <sup>18</sup>.

Наконец,  $YS_2$  получается медленным нагреванием смеси  $Y_2S_3$  и серы в запаянной трубке, сначала при 400° в продолжение 24 часов; затем при 500—600° в течение 5 дней<sup>20</sup>.

$YS_2$  имеет характер полисульфида, в частности способен легко отдавать часть серы в свободном состоянии.

Оксисульфид иттрия получается нагреванием смеси  $Y_2S_3$  с  $Y_2O_3$  в графитовой лодочке в вакууме при 1350° в течение 3 часов<sup>22</sup> или частично-

ной сульфидацией  $\text{Y}_2\text{O}_3$  сухим сероводородом при  $1000^\circ$ <sup>56</sup> с удалением небольшой примеси сульфида промыванием продукта реакции разбавленной (1 : 10)  $\text{HCl}$ .

Моносульфид иттрия растворим в разбавленных неорганических и уксусной кислотах, окисляется растворами перманганата и йода, медленно окисляется при нагревании на воздухе. Оксисульфид иттрия трудно растворим в разбавленной соляной кислоте, но легко растворяется в концентрированной; растворами йода и перманганата он не окисляется. На воздухе при  $200^\circ$  окисляется до  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Физические свойства сульфидов иттрия изучены мало, известно только, что моносульфид иттрия обладает металлическим характером проводимости с электросопротивлением, близким к сопротивлению моносульфида церия ( $9 \cdot 10^{-5} \text{ ом} \cdot \text{см}$ ).

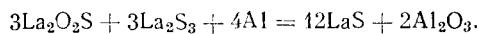
#### СУЛЬФИДЫ И ОКСИСУЛЬФИДЫ ЛАНТАНИДОВ

**Лантан** образует несколько сульфидных фаз —  $\text{LaS}$ ,  $\text{La}_3\text{S}_4$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LaS}_2$ , а также окиссульфидную фазу  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Наиболее легко получается фаза  $\text{La}_2\text{S}_3$  — сульфидированием сероводородом сульфата или хлорида лантана при  $800—1000^\circ$ <sup>18 25</sup>, либо непосредственным действием сероводорода на окись лантана. Так, Зверева<sup>24</sup> для получения  $\text{La}_2\text{S}_3$  вначале получала  $\text{LaCl}_3$ , хлорируя  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  в кварцевой ампуле парами  $\text{CCl}_4$ , а затем сульфидировала  $\text{LaCl}_3$  сухим сероводородом в той же ампуле при  $800^\circ$ . Нами  $\text{La}_2\text{S}_3$  получался пропусканием тока сухого сероводорода над окисью лантана при  $1000—1200^\circ$  в продолжение 1—2 часов.

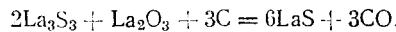
$\text{LaS}$  был получен Зверевой<sup>24</sup> восстановлением  $\text{La}_2\text{S}_3$  металлическим лантаном по способу «пропитки». Для этого пористые тигли из сескви-сульфида лантана, приготовлявшиеся спеканием спрессованных под давлением 1  $\text{t}/\text{см}^2$  заготовок при давлении  $10^{-4}—10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$  при  $1800^\circ$ , заполнялись металлическим лантаном в количестве, несколько превышающем стехиометрическое, после чего нагревались в вакууме. Реакция расплавленного металла, проникающего за счет капиллярных сил в поры тигля, начиналась при  $1250^\circ$ , но шла при этом очень медленно. Полное завершение реакции происходит после 10-минутной выдержки при  $1600^\circ$ .

Пикон и Патри<sup>23</sup> получали моносульфид лантана алюминотермическим восстановлением смеси сесквисульфида и окиссульфида лантана:



Эквимолярную смесь сульфида и окиссульфида спрессовывали с порошком алюминия и нагревали в тигле из окиси алюминия, помещенном в вакуумную печь, в продолжение 4 часов при  $1350^\circ$ . После этого продукт реакции нагревали 2 часа при  $1600^\circ$  в графитовом тигле для удаления избытка алюминия и окиси алюминия в форме летучей моноокиси.

Авторами настоящей статьи разработан<sup>76</sup> метод получения  $\text{LaS}$  по реакции:

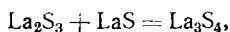


Шихта стехиометрического состава спрессовывается в брикеты, которые помещаются в вакуумную печь с графитовым нагревателем; нагрев до заданной температуры  $1650^\circ$  начинается по достижении в пространстве печи давления  $10^{-1}—10^{-2} \text{ мм рт. ст.}$  Для полного прохождения реакции и получения моносульфида лантана стехиометрического состава оказывается необходимым двухкратный нагрев с промежуточным растиранием продукта первого нагрева.

Химический состав полученного таким образом моносульфида:  $\text{La}_{\text{общий}} = 81,2\%$ ;  $\text{S}_{\text{общая}} = 18,7\%$ ; с незначительной примесью углерода.

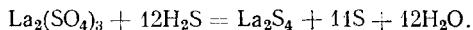
Ианделли<sup>15</sup> получал чистый LaS сплавлением металлического лантана с серой в запаянной трубке при 400—500° с последующим длительным нагреванием промежуточных продуктов реакции при 1000—1100°.

Для получения  $\text{La}_3\text{S}_4$  используют реакцию<sup>25</sup>:



проводя ее в продолжение 2 часов при 1600°.

Дисульфид  $\text{La}_2\text{S}_2$  (или  $\text{La}_2\text{S}_4$ ) получают при реакции<sup>18, 57</sup>:



$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$  нагревают при 580—600° в токе сухого сероводорода. При этих условиях 2—3 г сульфата превращаются в дисульфид в течение 16 часов. При более низких температурах реакция протекает слишком медленно, а при 620°  $\text{La}_2\text{S}_4$  уже разлагается с выделением  $\text{La}_2\text{S}_3$  и серы. По своему химическому характеру  $\text{La}_2\text{S}_4$  является полисульфидом, при разложении его концентрированной соляной кислотой выделяется  $\text{H}_2\text{S}_2$ .

Для получения оксисульфида лантана используют либо метод Флао и Життара<sup>56</sup>, основанный на реакции между окислом и сесквисульфидом:



либо по Эйку<sup>29</sup> нагревают окись лантана в парах сероуглерода при 750—800° в продолжение 2—8 часов.

В первом случае смесь, содержащая 20%-ный избыток сульфида, спрессовывается и нагревается в графитовой лодочке в вакууме при 1350° в продолжение 3 часов, после чего для удаления избытка сульфида продукт реакции промывается уксусной кислотой и высушивается в вакууме.

Полученный по методу Эйка оксисульфид, загрязненный углем, помещают в вакуум-эксикатор для удаления следов сероуглерода, а затем нагревают в токе кислорода в продолжение 1 часа при 800—1200° для удаления примесей. После охлаждения частично окисленный до основного сульфата оксисульфид нагревают в токе водорода при 1200—1300° для восстановления вновь до оксисульфида.  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  образуется также в результате восстановления при 800° сульфата лантана водородом<sup>57</sup>:



Данные о свойствах  $\text{La}_2\text{S}_3$  противоречивы, так, температура плавления указывается от 2100<sup>27</sup> до 2750°<sup>18</sup>, внешний вид также описывается или как стекловидный черный<sup>27</sup>, или как гексагональные пластинки светло-желтого, или оранжевого цвета с сильным отражением<sup>18</sup>, либо, наконец, как кристаллический порошок киноварно-красного цвета<sup>24</sup>. Получавшийся нами  $\text{La}_2\text{S}_3$  представлял собой порошок желтого цвета; вероятно, различие вида сесквисульфида лантана и его окраски связано с различной степенью дисперсности частиц при получении теми или иными методами.

$\text{La}_2\text{S}_3$  — полупроводник с термо-э. д. с. +270 мкВ/град.

По нашим данным,  $\text{La}_2\text{S}_3$  легко растворим на холода во всех неорганических и органических кислотах, но вполне устойчив при кипячении в воде и растворах щелочей.

При нагревании в вакууме при 1800° сесквисульфид частично теряет серу с образованием, в частности, эвтектической смеси  $\text{La}_2\text{S}_3$ — $\text{La}_3\text{S}_4$ , плавящейся в интервале 1800—2000°. Сульфид  $\text{La}_3\text{S}_4$  легко летуч, причем пары его легко окисляются остаточным кислородом в вакууме до малолетучего и более тугоплавкого оксисульфида лантана.

Моносульфид лантана LaS, основные свойства которого приведены в табл. 6, имеет низкую химическую стойкость, легко разлагаясь как неорганическими, так и органическими разбавленными кислотами. La<sub>3</sub>S<sub>4</sub> еще менее устойчив к действию кислот, чем моносульфид, при 600° окисляется на воздухе до основного сульфата лантана.

Дисульфид LaS<sub>2</sub> диссоциирует при 660° с образованием La<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Оксисульфид лантана легко растворим в разбавленных неорганических кислотах, но, в отличие от других сульфидов лантана, труднорастворим в уксусной кислоте. Окисление La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S на воздухе начинается при температуре ~680° и заканчивается образованием основного сульфата.

*Сульфиды и окисисульфид церия являются одними из наиболее изученных соединений в связи с их перспективным использованием в качестве высокоогнеупорных материалов для плавки и литья тугоплавких металлов.*

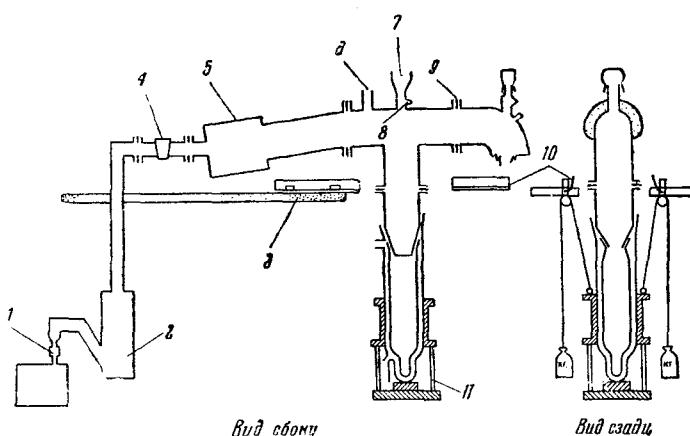
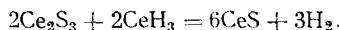


Рис. 4. Схема высокотемпературного вакуумного агрегата для получения моносульфида церия: 1 — резиновая трубка; 2 — насос Бустера; 3 — опорный угольник; 4 — запорный кран; 5 — масляный диффузионный насос; 6 — отвод к манометру; 7 — съемное оптическое пирексовое окно; 8 — пирексовый тройник; 9 — привинчивающийся фланец; 10 — железный угольник; 11 — центрирующая направляющая

В системе Ce—S известны сульфиды CeS, Ce<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — α-, β- и γ-модификации, CeS<sub>2</sub>, кроме того, церий с серой и кислородом образует окисисульфид Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

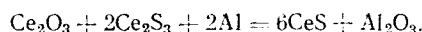
Моносульфид церия CeS может быть получен при взаимодействии сесквисульфида и гидрида церия<sup>30</sup>:



CeH<sub>3</sub> для этого получают пропусканием тока водорода над металлическим церием при температуре, немного превышающей комнатную. Порошки Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и CeH<sub>3</sub> смешивают и помещают в молибденовый контейнер, находящийся в высокотемпературном вакуумном агрегате, показанном схематически на рис. 4.

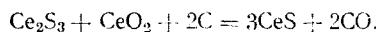
Молибденовый контейнер нагревают сначала медленно для удаления водорода, а затем на несколько минут поднимают температуру до 2200° при давлении в системе  $10^{-4}$  мм рт. ст. При этом удаляются все примеси — щелочные и щелочноземельные металлы, кислород (возможно в форме CeO), железо и избыток церия.

Флао и Життар<sup>19</sup> получали моносульфид церия алюминотермическим путем:



Практически вместо  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  для осуществления этого процесса использовали оксалат церия. Смесь исходных веществ, содержащую 5-кратный избыток алюминия, спрессовывали и нагревали в вакууме при  $1600^\circ$  в продолжение 2 часов для удаления алюминия в форме моноокиси.

В работе Самсонова и Радзиковской<sup>52</sup> для приготовления  $\text{CeS}$  разработан метод вакуумнотермического восстановления смеси  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  с  $\text{CeO}_2$  углеродом:

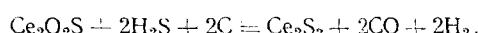
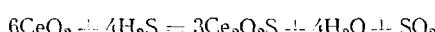


При  $1500—1700^\circ$  в результате этой реакции получаются продукты, содержащие примесь 1,3—1,6% углерода и до 3% кислорода. Для их удаления продукт реакции смешивается с сесквисульфидом (в количестве 70% от первоначального количества, введенного в первую стадию реакции) и повторно нагревается при  $1650—1700^\circ$  в продолжение 1 часа в вакуумной печи. В результате получается моносульфид церия, содержащий в качестве примесей 0,2—0,3% углерода и 0,1—0,2% кислорода. При проведении реакции в одну стадию с использованием сразу 70%-ного избытка сесквисульфида содержание примесей несколько увеличивается (0,7—0,9% углерода и 0,2—0,3% кислорода).

Наконец, Ианделли<sup>15</sup> получал моносульфид церия реакцией между церием и серой в запаянной трубке сначала кратковременно при  $400—500^\circ$ , а затем длительное время при  $1000—1100^\circ$ .

Особо чистые препараты  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  могут быть получены непосредственным взаимодействием церия и серы, а также действием сероводорода на двуокись церия<sup>51, 52</sup>. Так, Пикон<sup>51, 58</sup> получал  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  действием сероводорода на двуокись церия, помещенную в графитовую лодочку при температуре, близкой к  $1500^\circ$ . Данные работы<sup>52</sup> показали, что  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  достаточно высокой чистоты может быть получен сульфидацией двуокиси церия в токе сероводорода уже при  $1200—1300^\circ$  в продолжение 2—3 часов.

В работе Истмена с сотрудниками<sup>30</sup> предложен для получения  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  неоправданно сложный вариант этого способа, схематически представляемый реакциями:



Осуществление этого процесса производится в довольно сложной аппаратуре, состоящей из индукционно нагреваемой камеры (рис. 5), помещенной в пирексовую трубку, охлаждаемую водой. В графитовую впускную трубку поступает сероводород со скоростью 25—50 л/час. Температура медленно поднимается до  $1200—1400^\circ$ . Реакция в этих условиях заканчивается за 2—3 часа.

Флао и Життар<sup>31</sup> для получения  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ , не содержащего кислорода, нагревали  $\text{CeO}_2$  в графитовой лодочке в токе  $\text{H}_2\text{S}$ , тщательно высушенного пропусканием над накаленным  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Нагреванием при  $1000^\circ$  в течение 10 часов получен  $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$ , который, по предположению авторов<sup>31</sup>, идентичен сесквисульфиду, полученному Истменом<sup>30</sup>.

В результате диссоциации  $\text{CeS}_2$  в вакууме при  $850—1100^\circ$  образуется  $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ <sup>31</sup>, описанный ранее в работе<sup>18</sup>.

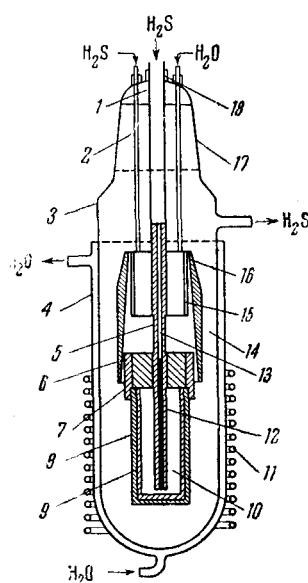
$\text{Ce}_2\text{S}_3$  может быть также получен путем обменной реакции галогенида церия с  $\text{H}_2\text{S}$  при  $600—1000^\circ$ <sup>18, 54</sup> в кварцевой трубке пропусканием над галогенидом совершенно сухого сероводорода в течение десятков часов.

Сульфид  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  может быть получен при взаимодействии  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  с  $\text{CeS}$ , например, в аппаратуре Истмена<sup>30</sup>. Важен как хороший огнеупор, так называемый «черный церий» — твердый раствор  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  в  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ , он образуется при нагревании в вакууме  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  при температуре, близкой к точке плавления<sup>30</sup> в аппаратуре Истмена.  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  помещают в молибденовый контейнер печи при достижении давления  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст., поднимают температуру до  $1800^\circ$ , а затем медленно до  $2200^\circ$ . После нескольких часов нагревания получается продукт состава  $\text{CeS}_{1.40}$ .

Дисульфид  $\text{CeS}_2$  получают нагреванием  $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$  с избытком хорошо просушенной серы в запаянной ампуле при  $600^\circ$ <sup>31</sup>, а также действием  $\text{H}_2\text{S}$  на безводный сульфат церия при  $720$ — $750^\circ$ <sup>59</sup>.

Оксисульфид церия  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  получается<sup>32</sup> следующими методами: пропусканием сероводорода

Рис. 5. Графитовая камера для получения сесквисульфида и оксисульфида церия: 1 — пирексовая входная трубка для  $\text{H}_2\text{S}$ ; 2 — медная трубка, 3 — пирексовая трубка, 4 — водяной кожух, 5 — графитовая опорная стенка, 6 — прикрепленная графитовая опорная стенка, 7 — съемная графитовая крышка, 8 — закрепленный графитовый тигель, 9 — съемный графитовый тигель; 10 — место загрузки, 11 — охлаждаемая водой индукционная катушка, 12 — графитовая входная трубка, 13 — нарезные графитовые части, 14 — угольная изоляция, 15 — медная перегородка; 16 — пористая графитовая втулка, 17 — пирексовый колпак 18 — затворы



через огнеупорную трубку, в которую помещена  $\text{CeO}_2$ , при  $1300^\circ$  ( $4\text{CeO}_2 + 4\text{H}_2\text{S} = 2\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$ ); взаимодействием паров серы с  $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2 + \text{S}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_2\text{S} + \text{SO}_2$ ); действием сероводорода на  $\text{CeO}_2$  в графитовой нагревательной камере (рис. 5) при  $1000$ — $1300^\circ$  и небольшом времени выдержки (менее 2 часов). При более высоких температурах и времени выдержки 2—3 часа получается  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ .

Оксисульфид можно также получить<sup>22</sup> взаимодействием в вакууме смеси оксалата церия с  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  при нагревании сначала при  $200^\circ$ , а затем при  $1350^\circ$  ( $2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{S}_3 = 3\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ ) с последующей отмыткой продукта реакции от сульфида 10%-ной уксусной кислотой на холду. Наконец, можно получить оксисульфид церия частичным окислением  $\text{Ce}_3\text{S}_4$  влажным сероводородом при  $500^\circ$ <sup>56</sup>.

Наиболее полное описание свойств и методов получения сульфидов церия дано в сводке<sup>60</sup>.

На рис. 6 по данным работы<sup>30</sup> представлена гипотетическая фазовая диаграмма системы  $\text{Ce-S}$ , на которой имеются два максимума температуры плавления, отвечающих конгруэнтно плавящимся соединениям  $\text{CeS}$  и  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ . Эти соединения образуют между собой эвтектику, состав которой отвечает атомному отношению  $\text{S/Ce} = 1,14$  с т. пл.  $\sim 2000^\circ$ .

Моносульфид церия — тугоплавкое соединение, имеющее наиболее высокую среди сульфидов церия точку плавления ( $2450^\circ$ ), низкое давление пара при высоких температурах и металлический характер элек-

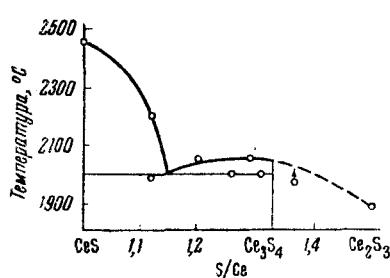


Рис. 6. Участок диаграммы системы церий — сера

тропроводности (термо-э. д. с. +10 mкV/град), при очень высоких температурах разлагается с выделением серы, переходя в дефектный CeS с недостатком атомов серы в элементарной ячейке. Он довольно устойчив в воде, но легко разлагается разбавленными неорганическими и уксусной кислотами. В контакте с графитом при 1900° моносульфид превращается в карбид церия. Окисление CeS на воздухе начинается при 200—300°. Подобно моносульфидам других лантанидов и актинидов.

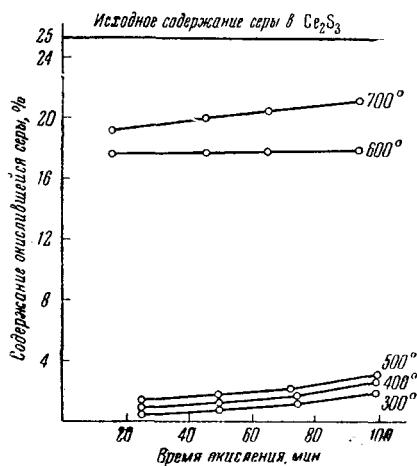


Рис. 7. Кривые окисления порошка Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

окисление начинается при 600°. На рис. 7 представлены кривые окисления Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 300—700°.

Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> не разрушается при кипячении в воде и растворах щелочей, но легко растворим во всех разбавленных неорганических и органических кислотах. Как и все сульфиды, Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> отличается большой хрупкостью. Довольно низкий коэффициент термического расширения позволяет нагревать изделия из Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> со скоростью 100°/мин. Замечательно высокое электросопротивление Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, которое давно позволяло предполагать у него наличие полупроводниковых свойств.

Термо-э. д. с. Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> составляет + 430 mкV/град.

Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> образует с Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, как предполагалось в ранних работах, область твердых растворов с температурами плавления, по данным диаграммы рис. 6, порядка 1900—2000°, а по данным работы<sup>18</sup> даже порядка 2200°. При 2300° и выше происходит быстрое разложение этих сплавов с удалением серы.

Сплавы Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> детально исследованы рентгенографически Захариазеном<sup>2</sup>, который показал, что эта область является областью гомогенности одной фазы, причем Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> представляет собой верхнюю границу гомогенности с элементарной ячейкой, в которой все вакантные места кубической ячейки заняты атомами церия, в то время как в ячейке Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (нижняя граница области), имеющей неупорядоченную структуру, каждое девятое место металлических атомов вакантно. С изменением отношения атомных содержаний S : Ce период решетки фазы Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>—Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> монотонно изменяется:

S : Ce	a, кX	Рентг. плотность, г/см <sup>3</sup>
1,495 (~Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub> )	8,6173	5,486
1,45	8,6131	5,313
1,40	8,6123	5,455
1,33 (Ce <sub>3</sub> S <sub>4</sub> )	8,6076	5,675

Уменьшение параметра ячейки с уменьшением степени дефектности решетки Захариазен справедливо относит за счет изменения природы химической связи от большой доли ионной связи в решетке  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  до преимущественно металлической в  $\text{Ce}_3\text{S}_4$ .

Дисульфид  $\text{CeS}_2$  мало устойчив на воздухе и в воде, растворяется в соляной кислоте с образованием осадка серы, что позволяет считать его полисульфидом. Тонкоизмельченные сульфиды церия пирофорны.

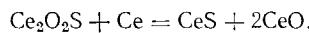
Примеси окиссульфида к сульфидам вызывают снижение температур плавления последних на  $200$ — $400^\circ$  (табл. 7), что требует особой тщательности очистки от кислорода сульфидов церия, предназначенных для изготовления тугоплавких изделий.

ТАБЛИЦА 7

*Температуры плавления ( $^\circ\text{C}$ ) сульфидов окиссульфида церия и их смесей*

Исходный сульфид	Добавляемый сульфид и окиссульфид			
	$\text{CeS}$	$\text{Ce}_3\text{S}_4$	$\text{Ce}_2\text{S}_3$	$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$
$\text{CeS}$	$2450 \pm 100$	$2000$ — $75$	—	$1900 \pm 100$
$\text{Ce}_3\text{S}_4$	—	$2050 \pm 75$	$1900 \pm 2000$	$1650$
$\text{Ce}_2\text{S}_3$	—	—	$1890 \pm 50$	$1650$
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	—	—	—	$2000 \pm 20$

$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  нерастворим в воде, трудно растворим в уксусной кислоте, но легко растворяется неорганическими кислотами с выделением сероводорода. При низких температурах церий не реагирует с окиссульфидом, а при температурах выше  $1300^\circ$  реакция идет, по-видимому, согласно уравнению <sup>32</sup>:



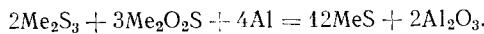
Из всех окиссульфидов редкоземельных элементов лишь  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  окисляется при комнатной температуре <sup>56</sup> с изменением окраски от коричневой до темно-зеленой и уменьшением параметров решетки. На термограмме  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  обнаруживается быстрый рост веса при нагревании выше  $180^\circ$ , а после  $650^\circ$  начинается потеря веса с образованием основного сульфата церия.

Одним из наиболее важных свойств сульфида  $\text{CeS}$ , а также сплавов  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ — $\text{Ce}_3\text{S}_4$  является исключительно высокая стойкость против действия расплавленных металлов (показанная согласно работе <sup>61</sup> в табл. 8 и 9), что в принципе позволяет использовать эти сульфиды для изготовления огнеупорных изделий.

Для празеодима, неодима и самария известны сульфиды составов  $\text{MeS}$ ,  $\text{Me}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Me}_2\text{S}_3$  и окиссульфиды  $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$ .

В работе <sup>15</sup> моносульфиды  $\text{PrS}$  и  $\text{NdS}$  получались нагреванием смесей металлов с серой в запаянной трубке при  $400$ — $450^\circ$  с длительной гомогенизацией при  $1000$ — $1100^\circ$ . Таким же образом Ианделли <sup>62</sup> получил моносульфид самария  $\text{SmS}$ .

$\text{PrS}$ ,  $\text{NdS}$  и  $\text{SmS}$  могут быть также приготовлены из смесей соответствующих сесквисульфидов и окиссульфидов при восстановлении их алюминием в вакууме при  $1350^\circ$  по реакции <sup>23</sup>:



Сульфиды состава  $\text{Me}_3\text{S}_4$  получаются двухчасовым нагреванием смесей  $\text{MeS}$  и  $\text{Me}_2\text{S}_3$  при  $1600^\circ$  <sup>25</sup>:

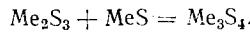


ТАБЛИЦА 8

*Поведение сульфида церия CeS в контакте с расплавленными металлами*

Металл	Температура, °C	Время, мин.	Атмосфера	Характер взаимодействия
U	1300	5	вакуум	Блестящая поверхность слитка, отсутствие взаимодействия
U	1400	30	»	То же
U	1900	4	»	На поверхности слитка золотистый налет
Ce	1500	15	»	Взаимодействия нет
Th	1825	6	—	Прочно сидящий в тигле чистый слиток
Mg	900	5	»	Хороший, легко извлекающийся из тигля слиток
Bi	1400	5	»	Как в случае тория
Bi	1500	10	»	То же
Al	1500	10	»	Слиток с тонкой черной пленкой
Ti	1500	10	»	Как в случае тория
Pt	1900	10	»	Образование CePt, разрушение тигля
Sn	1200	3	»	На слитке серая пленка, прочная посадка слитка в тигле
Zn	500	1	»	Как в случае магния
Zn	700	5	»	То же

ТАБЛИЦА 9

*Поведение сплава сульфидов Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> — Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> в контакте с расплавленными металлами*

Металл	Температура, °C	Время, мин.	Характер взаимодействия
U	1475	30	Поверхность слитка покрыта черным налетом
Ce	1500	15	Черный слиток, легко извлекающийся из тигля, на поверхности тигля бронзовый налет
Th	1825	6	Слиток легко выбивается из тигля, на поверхности тигля тонкий слой CeS
Mg	1900	5	Хороший слиток, частичное восстановление материала тигля до CeS парами Mg
Be	1400	5	Хороший слиток, прилипания к тиглю нет, тигель не разрушен
Be	1500	10	Легкое восстановление сульфидов до CeS
Bi	1200	5	Хороший слиток, приваривание к тиглю, разрушения тигля нет
Al	1500	10	То же
Fe	1500	10	То же, но без приваривания к тиглю
Ti	1500	10	Хороший слиток, покрытый пленкой CeS, прилипание к тиглю
Sn	1200	3	Легкое прилипание к тиглю, олово чистое, взаимодействия с тиглем нет
Zn	900	5	Легкое прилипание к тиглю, взаимодействия с тиглем нет

Для получения сесквисульфидов Pr, Nd и Sm могут быть использованы методы, аналогичные методам получения La<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub> действием сероводорода на окиси этих элементов при 1500—1550°<sup>27</sup> или на их хлориды и сульфаты при 1000°<sup>16</sup>.

Оксисульфиды Pr, Nd и Sm можно получить методами, описанными для La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sup>29, 56</sup>.

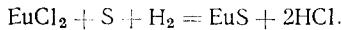
Все моносульфиды легко реагируют с разбавленными кислотами, причем при реакции с HCl и CH<sub>3</sub>COOH выделяются H<sub>2</sub>S и H<sub>2</sub> (2:1 по

объему), при растворении в  $\text{HNO}_3$  и концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выпадает сера. Перекись водорода окисляет  $\text{PrS}$ ,  $\text{NdS}$  и  $\text{SmS}$ , а разбавленный раствор перманганата — только  $\text{SmS}$ . Медленное окисление моносульфидов этих металлов на воздухе начинается при  $200^\circ$ .

$\text{Pr}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Nd}_3\text{S}_4$  и  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  разлагаются кислотами с выделением  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2$  в объемном отношении 8 : 1, медленно окисляются на воздухе при  $500^\circ$ , а при  $600^\circ$  переходят в основные сульфиды состава  $(\text{MeO})_2\text{SO}_4$ . Сульфид  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  летуч и возгоняется при  $600^\circ$ .  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  растворяются в разбавленных неорганических кислотах, хотя и медленнее, чем соответствующие сульфиды. Кроме того,  $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$  растворяются на холода в разбавленной уксусной кислоте, а  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$  в разбавленной уксусной кислоте нерастворим. Растворы йода и перманганата не окисляют эти окиси-сульфиды.

Значения магнитной восприимчивости сульфидов типа  $\text{Me}_3\text{S}_4$  и  $\text{Me}_2\text{S}_3$  в расчете на атом металла, по данным Пикона и Флао<sup>25</sup>, почти одинаковы, что указывает, по мнению этих авторов, на трехвалентность редкоземельных элементов в соединениях. Повышенное значение магнитной восприимчивости  $\text{Sm}_3\text{S}_4$  ( $2350 \cdot 10^{-6}$ ) они относят за счет особенностей строения этого сульфида, имеющего, как предполагается в работе<sup>25</sup>, состав  $\text{Sm}_2\text{S}_3 \cdot \text{SmS}$ .

*Сульфиды и окиси-сульфид европия.* В настоящее время установлено существование следующих сульфидов европия:  $\text{EuS}$ ,  $\text{Eu}_3\text{S}_4$ ,  $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$  и окиси-сульфида  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ .  $\text{EuS}$  может быть получен взаимодействием  $\text{EuCl}_2$  с избытком серы в быстром токе очищенного водорода в течение нескольких часов при температуре, постепенно повышаемой до  $600^\circ$ :



Для удаления избытка серы продукт реакции нагревают в токе водорода в течение очень длительного времени при  $820^\circ$ .

Доманж, Флао и Життар получили моносульфид европия нагреванием окси-сульфида европия в токе сероводорода, тщательно очищенного от кислорода, в течение одного часа при  $1000$ — $1200^\circ$ <sup>34</sup>.

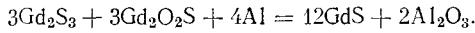
$\text{Eu}_3\text{S}_4$  образуется при нагревании смеси  $3\text{EuS} + \text{S}$  в запаянной трубке при  $600^\circ$ .

Нагреванием смеси  $\text{EuS}$  с избытком серы в запаянной трубке при  $600^\circ$  получен  $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$ <sup>34</sup>.

При нагревании смеси  $2\text{EuS} + 2\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{S}$  при  $600^\circ$  образуется окиси-сульфид  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$  (избыток серы при этом удаляется действием сероуглерода)<sup>34</sup>.  $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$  получен Эйком нагреванием  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в парах сероуглерода при  $750$ — $800^\circ$ <sup>29</sup>.

Известны сульфидные фазы гадолиния:  $\text{GdS}$ ,  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  —  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификации,  $\text{GdS}_2$  и окиси-сульфид  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ .

$\text{Gd}_2\text{S}_3$  можно получить взаимодействием алюминия с эквимолярной смесью  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ <sup>35</sup>:

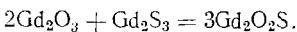


При действии сероводорода на  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при  $800^\circ$  образуется  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ <sup>35</sup> с небольшой примесью окиси-сульфида, а при  $1000^\circ$  получается  $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$ . Более чистый  $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$  получается при термической диссоциации  $\text{GdS}_2$  при  $800^\circ$ .

$\text{Gd}_2\text{S}_3$  может быть получен также при обработке сероводородом сульфата гадолиния при  $1000^\circ$ <sup>18</sup> (кристаллическая форма получаемого при этом  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  неизвестна).

$\text{GdS}_2$  образуется при взаимодействии  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  с серой в запаянной трубке при  $600^\circ$ <sup>35</sup>.

Оксисульфид гадолиния может быть получен по наиболее общему методу приготовления оксисульфидов редкоземельных элементов, описанному выше для  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ :



Кроме того, Эйком<sup>29</sup> описан метод получения оксисульфидов ряда редкоземельных элементов, в том числе и  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ , основанный на нагревании окисей элементов с избытком тиоацетамида в закрытой трубке при  $1200^\circ$  в течение 4—6 часов. После охлаждения до  $800^\circ$  в трубку пропускают ток воздуха для выжигания примесей; окислившийся продукт затем восстанавливают в токе водорода.

*Оксисульфид тербия.* Из соединений тербия с серой описан лишь оксисульфид состава  $\text{Tb}_2\text{O}_2\text{S}$ , полученный Эйком<sup>29</sup>, аналогично  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ .

*Сульфиды и оксисульфид диспрозия.* Флао, Життар, Лорье и Патри получили сульфиды диспрозия следующих составов:  $\text{Dy}_5\text{S}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{S}_3(\alpha$ ,  $\gamma$ - и  $\delta$ -модификации),  $\text{DyS}_2$  и оксисульфид  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ .

$\text{DyS}$  получен при нагревании в вакууме при  $1450^\circ$   $\delta$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$  с большим избытком алюминия<sup>21</sup>.  $\text{DyS}$  является фазой переменного состава, содержащей избыток серы. Параметр элементарной кубической ячейки растет с убыванием содержания серы.

$\text{Dy}_5\text{S}_7$  образуется при нагревании  $\delta$ -формы  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  с 20—50% алюминия в вакууме при  $1300$ — $1350^\circ$  в течение 4 часов<sup>21</sup>.

При действии сероводорода на  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  при  $800^\circ$  образуется  $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$  с примесью небольшого количества  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ ; при  $1000$ — $1300^\circ$  этим же методом получается  $\delta$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ . При нагревании  $\alpha$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$  в токе сероводорода при  $1250^\circ$  образуется  $\gamma$ - $\text{Dy}_2\text{S}_3$ <sup>21</sup>.

$\text{DyS}_2$  подобно  $\text{GdS}_2$  получают при нагревании полуторного сульфида с серой в запаянной трубке при  $600^\circ$ .  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$  получают аналогично оксисульфидам лантана и гадолиния<sup>29, 56</sup>.

Эйком<sup>29</sup> получен оксисульфид голмия состава  $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$  по методу, аналогичному методу получения  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ .

*Сульфиды и оксисульфид эрбия.* Эрбий, подобно диспрозию, образует сульфиды типов  $\text{ErS}$ ,  $\text{Er}_5\text{S}_7$ ,  $\text{Er}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ErS}_2$  и оксисульфид  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ .  $\text{ErS}$  образуется при нагревании  $\text{Er}_2\text{S}_3$  с большим избытком алюминия в вакууме при  $1450^\circ$  и является фазой переменного состава. Параметр элементарной кубической ячейки, увеличиваясь с убыванием серы изменяется от 5,424 до 5,452 Å<sup>21</sup>.  $\text{Er}_5\text{S}_7$  получают аналогично  $\text{Dy}_5\text{S}_7$ .  $\text{Er}_2\text{O}_3$  взаимодействует с сероводородом менее активно, чем  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , образуя при нагревании до  $1000^\circ$  лишь оксисульфиды;  $\text{Er}_2\text{S}_3$  получается только при более высокой температуре. Последние следы кислорода удаляются при  $1250^\circ$ .  $\text{Er}_2\text{S}_3$  можно получить также при действии сероводорода на хлорид эрбия при  $1000^\circ$ <sup>18</sup>.

Полисульфид эрбия  $\text{ErS}_2$  и оксисульфид  $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$  получают аналогично соответствующим соединениям гадолиния и диспрозия<sup>29, 35, 56</sup>.

*Оксисульфид тулия.*  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{S}$  был получен Эйком<sup>29</sup> аналогично оксисульфидам других редкоземельных элементов при нагревании  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  с избытком тиоацетамида.

*Сульфиды и оксисульфид иттербия.* Доманж, Флао, Життар и Лорье<sup>36</sup>, изучая соединения иттербия с серой, получили сульфиды  $\text{YbS}_{1,14}$ ,  $\text{YbS}_{1,33}$ ,  $\text{YbS}_{1,48}$  и  $\text{Yb}_2\text{S}_3$ .  $\text{YbS}_{1,14}$  получен нагреванием в вакууме сульфидов  $\text{YbS}_{1,33}$  и  $\text{YbS}_{1,48}$  в течение нескольких часов при  $1450^\circ$ .  $\text{YbS}_{1,33}$  образуется при нагревании  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  в вакууме при  $1000$ — $1100^\circ$ . Нагреванием  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в атмосфере сероводорода при  $1350$ — $1400^\circ$  получают  $\text{YbS}_{1,48}$ . При действии сероводорода на нагретую до  $900^\circ$   $\text{Yb}_2\text{O}_3$  образуется смесь  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ .

Для получения чистого  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  процесс ведут в две стадии: сначала нагревают  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в атмосфере сероводорода при  $1300^\circ$ , а затем продолжают

жают нагревание при 1100° в течение часа. Целью первой стадии является полное удаление кислорода, а второй — присоединение дополнительных количеств серы к образовавшемуся при 1300° низшему сульфиду.  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  может быть также получен при действии сероводорода на  $\text{YbCl}_3$  при 1000°<sup>18</sup>.

Оксисульфид иттербия получают нагреванием смеси  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  с 5% -ным избытком  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  до 1350° в атмосфере аргона<sup>22</sup>. Для получения  $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$  можно использовать также метод частичного сульфидирования  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  сухим сероводородом при 1000°<sup>56</sup>.

Оксисульфид иттербия трудно растворим в концентрированной соляной кислоте, но легко растворяется в царской водке.

*Оксисульфид лютения.* Из соединений лютения с серой описан лишь окисульфид  $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ , полученный Эйком<sup>29</sup> при нагревании  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  с тиоацетамидом.

#### Сульфиды и окисульфиды актинидов

*Сульфид актиния.* Известен лишь  $\text{Ac}_2\text{S}_3$ , образующийся при нагревании до 1400° оксалата или окси актиния в графитовом тигле в токе  $\text{H}_2\text{S}$ , предварительно пробарботированного через сероуглерод<sup>57</sup>.

*Сульфиды и окисульфиды тория,* как и сульфиды церия, довольно хорошо изучены как перспективные огнеупорные и полупроводниковые материалы. В литературе указывается на существование следующих сульфидов тория:  $\text{ThS}$ ,  $\text{Th}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Th}_4\text{S}_7$  (или  $\text{Th}_7\text{S}_{12}$ ) и окисульфида  $\text{ThOS}$ .

Наиболее устойчивыми сульфидными фазами системы  $\text{Th}—\text{S}$  являются  $\text{ThS}$  и  $\text{Th}_2\text{S}_3$ , причем  $\text{Th}_2\text{S}_3$  является фазой переменного состава, гомогенией по крайней мере в пределах от  $\text{ThS}_{1,22}$  до  $\text{ThS}_{1,59}$ <sup>40</sup>.  $\text{Th}_7\text{S}_{12}$  имеет широкий интервал гомогенности от  $\text{S/Th}=1,71$  до  $\text{S/Th}=1,76$ <sup>1,38</sup>.

Диаграмма состояния системы  $\text{Th}—\text{S}$  не исследована, поэтому судить о достоверности наличия тех или иных соединений тория с серой можно лишь по препаративным работам, из которых важнейшей является работа Штротцера и Цумбуши<sup>38</sup>.

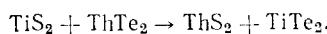
Сульфиды тория могут быть получены самыми разнообразными методами, дающими в зависимости от условий проведения синтеза (состава исходной шихты, температуры, давления) соединения с различным содержанием серы.

$\text{ThS}$  и  $\text{Th}_2\text{S}_3$  получаются при обработке металлического тория надлежащим количеством серы<sup>40</sup>, при термической диссоциации высших сульфидов или при взаимодействии их с вычисленным количеством гидрида тория.  $\text{Th}_4\text{S}_7$  образуется при диссоциации  $\text{ThS}_2$  или полисульфида  $\text{ThS}_x$ <sup>38</sup>.

$\text{ThS}_2$  может быть получен действием сероводорода на металлический торий<sup>63–65</sup>, галогениды<sup>66, 67</sup> или гидрид тория<sup>41, 42</sup>, действием серы на металлический торий<sup>38, 63, 64</sup> или на карбид<sup>65</sup>, действием сероуглерода с водородом на  $\text{ThO}_2$ <sup>68</sup>, а также обработкой смеси хлоридов тория и калия сероводородом<sup>66, 67</sup>. Как вариант способа синтеза, предлагается также нагревание  $\text{ThO}_2$  в присутствии углерода в токе  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>69</sup>.

Оксисульфид  $\text{ThOS}$  может быть получен несколькими способами, в том числе обработкой  $\text{ThO}_2$  сероуглеродом<sup>70</sup> и безводного хлорида тория сероводородом<sup>71</sup>. Если получение  $\text{ThS}_2$  производится в присутствии кислорода, то в виде примеси может также образоваться  $\text{ThOS}$ .

При 600–700° сера количественно вытесняет селен и теллур из селенидов и теллуридов тория, образуя сульфиды. Возможны также обменные реакции между сульфидами других металлов и селенидами и теллуридами тория<sup>10</sup>, например,



При нагревании на воздухе или в кислороде сульфиды тория окисляются до окси тория и сернистого газа. Хлор действует на них при температурах ниже 300°, образуется хлорид тория  $\text{ThCl}_4$  и  $\text{SCl}_2$ .

Сульфиды тория разлагаются концентрированными неорганическими кислотами, но не разлагаются водой и концентрированными растворами щелочей даже при кипячении. Перекись водорода при кипячении окисляет сульфиды тория.

ТАБЛИЦА 10

Состав, %

$\text{ThS}$	$\text{CeS}$	$\text{US}$	$a, \text{кг}$
33	67	—	5,725
50	50	—	5,709
67	33	—	5,701
50	—	50	5,587

$\text{ThS}$  имеет серебристый металлический блеск и обладает металлической проводимостью<sup>10</sup>. Он диамагнитен. При 2200°  $\text{ThS}$  имеет давление диссоциации ниже  $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$  Его микротвердость, по данным<sup>40</sup>, равна  $\sim 350 \text{ кг}/\text{мм}^2$ .

Моносульфид тория образует непрерывные ряды твердых растворов с моносульфидами церия и урана; данные Захариазена<sup>1</sup> по параметрам решеток некоторых сплавов этих систем приведены в табл. 10.

$\text{Th}_2\text{S}_3$  очень устойчив при нагревании в вакууме и плавится при температуре от 1900 до 2000° без заметного улетучивания. Микротвердость этого сульфида равна  $\sim 250 \text{ кг}/\text{мм}^2$ <sup>40</sup>.  $\text{Th}_2\text{S}_3$  диамагнитен.

$\text{ThS}_2$ , полученному по одному из перечисленных выше способов, приписывают цвет от желтого до черного, но есть основания предполагать, что одновременно с ним были получены и другие сульфиды. Препараты, идентификация которых была проверена рентгенографически, окрашены в пурпурный или коричнево-фиолетовый цвет<sup>38, 41, 42</sup>. При 1904°  $\text{ThS}_2$  плавится с разложением до низших сульфидов.

При изучении электрических свойств сульфидов, селенидов и теллуридов титана, циркония, гафния и тория Таггартом<sup>10</sup> было установлено, что сульфиды тория составов  $\text{ThS}_{1,5}$ ;  $\text{ThS}_{1,70}$ ;  $\text{ThS}_{2,00}$ ;  $\text{ThS}_{2,50}$  являются полупроводниками, имеющими характеристики, представленные в табл. 11 и на рис. 8.

Прежние данные по удельному электросопротивлению сульфидов тория, полученные Истменом с сотрудниками<sup>42</sup> и сводящиеся к тому, что сопротивление всех их меньше чем  $10^{-3} - 10^{-4} \text{ ом} \cdot \text{см}$ , подвергнуты критике в работе Таггарта<sup>10</sup>, и не могут приниматься во внимание.

Важным свойством сульфидов тория является их стойкость против действия расплавленных металлов, данные о которой представлены в табл. 12 и 13.

Сульфиды тория, так же, как и его графитоподобные селениды и теллуриды, обладают хорошими антифрикционными свойствами, близкими к свойствам графита и сульфида молибдена и могут найти применение в качестве твердых смазок и в составе металлокерамических подшипников<sup>10</sup>.

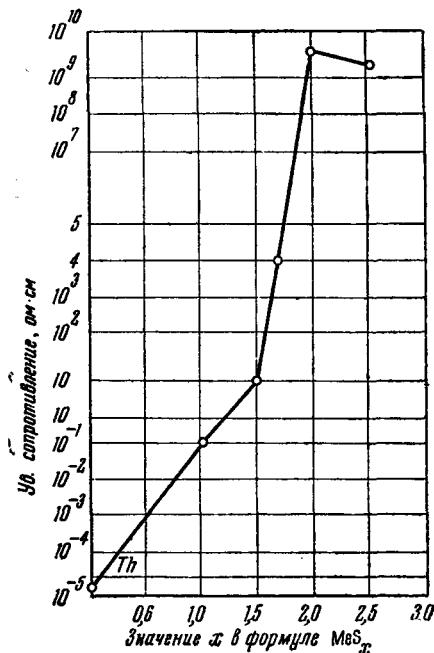


Рис. 8. Удельное сопротивление сульфидов тория как функция  $x$  в  $\text{MeS}_x$

ТАБЛИЦА 11  
Электрические свойства сульфидов тория

Формула сульфада	Удельное сопротивление, ом·см	Коэффициент термо-э.д.с., мВ/град	Тип проводимости
ThS <sub>1,00</sub>	0,2	—	металлический
ThS <sub>1,50</sub>	1,0	0,1	полупроводник <i>n</i> -типа
ThS <sub>1,70</sub>	25000	0,2	полупроводник <i>n</i> -типа
ThS <sub>2,00</sub>	10 <sup>7</sup>	—	полупроводник
ThS <sub>2,50</sub>	5·10 <sup>6</sup>	—	полупроводник

ТАБЛИЦА 12  
Поведение спеченного сульфида тория ThS в контакте с расплавленными металлами

Металл	Температура, °C	Время, мин.	Атмосфера	Характер взаимодействия
Ce	1500	15	вакуум	Хороший слиток, прочно удерживается тиглем
Th	1325	6	»	То же
Mg	900	5	»	Хороший слиток, легко извлекается из тигля
Al	1500	10	»	То же
Fe	1500	10	»	Слиток покрыт тонкой черной пленкой

ТАБЛИЦА 13  
Поведение сульфидов Th<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и Th<sub>4</sub>S<sub>7</sub> в контакте с расплавленными металлами

Сульфид	Металл	Температура, °C	Время, мин.	Характер взаимодействия
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Ce	1500	15*	Хороший слиток, сильное прилипание к тиглю
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Th	1500	15**	То же
Th <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Th	1825	6	Слиток легко извлекается из тигля, на слитке тонкий налет
Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	U	1300	5	Чистый слиток, легко извлекается из тигля
Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	U	1475	30	То же
Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	Ce	1500	12	Хороший слиток, прилипание к тиглю
Th <sub>4</sub> S <sub>7</sub>	Ce	1500	15	Хороший слиток, прилипание к тиглю, на слитке тонкий слой материала тигля

\* Пористость тигля 20%.

\*\* Пористость тигля 5%.

**Оксисульфид протактиния.** Описан лишь оксисульфид состава PaOS, полученный Эльсоном, Фридом и Селлерсом<sup>43</sup> при действии на PaCl<sub>5</sub> сероводорода.

Известны и описаны следующие сульфиды и оксисульфиды урана: US, U<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, U<sub>3</sub>S<sub>5</sub>, US<sub>2</sub> —  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации, UOS<sub>2</sub> и UOS.

US может быть получен<sup>42</sup> при действии стехиометрического количества сероводорода при 400—500° на порошкообразный уран, образующийся при разложении гидрида урана.

Пикон и Флао<sup>45</sup> получали US нагреванием UOS с металлическим алюминием при 1775°. Примеси алюминия и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удалялись нагрева-

нием в вакууме при  $1500^\circ$ . Полученный таким образом US содержал примесь окисульфида.

US растворяется в неорганических кислотах, но устойчив к действию уксусной кислоты, растворам аммиака и щелочей. При нагревании при  $160^\circ$  в течение 48 часов он превращается в UOS.

$U_2S_3$  образуется при взаимодействии порошкообразного  $US_2$  с металлическим алюминием<sup>72</sup>. Смесь исходных веществ нагревают в графитовой лодочке в течение полутора часов при  $1325^\circ$  в вакууме. Полученный таким образом  $U_2S_3$  содержит примеси избытка алюминия и сульфида алюминия, которые удаляются обработкой продукта реакции 50% уксусной кислотой при нагревании.  $U_2S_3$  можно получить также при действии стехиометрического количества сероводорода на порошкообразный уран<sup>42</sup>.

При нагревании  $US_2$  в течение трех часов при  $1530^\circ$  в вакууме образуется сульфид состава  $U_3S_5$ <sup>72</sup>. Нагревание  $US_2$  в течение двух часов при  $1530^\circ$  в атмосфере водорода приводит к образованию смеси, основным компонентом которой также является  $U_3S_5$ .

Подобно US и  $U_2S_3$ ,  $US_2$  может быть получен при действии сероводорода на порошкообразный уран. Используется также метод обработки окисла урана  $UO_2$  избыточным количеством сероводорода в присутствии углерода при  $1200$ — $1300^\circ$ . Реакция протекает в две стадии: вначале при низких температурах образуется UOS и выделяются пары воды, а при дальнейшем повышении температуры выделяется CO. Реакция заканчивается в период кратковременного подъема температуры до  $1400$ — $1500^\circ$ .

Согласно Пикону и Флао<sup>47</sup>,  $\alpha$ -модификация  $US_2$  устойчива при температурах выше  $1350^\circ$ , а  $\beta$ -модификация — при низких температурах. При действии сухого сероводорода на  $U_3S_5$  при  $380^\circ$  этими авторами получена также  $\gamma$ -модификация  $US_2$ , структурно отличная от  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $US_2$  и переходящая в  $\beta$ -модификацию при  $425^\circ$ <sup>48</sup>.

По химическим свойствам  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации  $US_2$  различаются очень мало, если не считать, что  $\gamma$ - $US_2$  на воздухе окисляется легче, чем другие модификации  $US_2$ .  $U_2S_3$ ,  $U_3S_5$  и  $US_2$  также очень сходны по химическим свойствам. Все они взаимодействуют с неорганическими кислотами, йодной водой, растворами перманганата и перекисью водорода<sup>46</sup>. Водные растворы сильных щелочей и  $K_2Cr_2O_7$  в реакцию с этими сульфидами не вступают.  $U_2S_3$  и  $U_3S_5$  в отличие от  $US_2$  не растворяются в разбавленной (1 : 1) уксусной кислоте даже при кипении. При хранении на воздухе в течение нескольких месяцев сульфиды урана не изменяются; при  $300^\circ$  они медленно превращаются в кислородные соединения урана.

Оксисульфид UOS получается при нагревании  $UO_2$  или  $U_3O_8$  с углем в токе сероводорода<sup>32</sup>.

При добавлении сульфида аммония к раствору, содержащему уранил, образуется бурый осадок загрязненного примесями сульфида уранила  $UO_2S$ , который сравнительно нестойек<sup>73</sup>.

*Сульфид и окиссульфид нептуния.*  $Np_2S_3$  и  $NpOS$  были получены взаимодействием  $NpO_2$  с газообразной смесью сероводорода и сероуглерода, получаемой барботированием  $H_2S$  через сероуглерод при  $25^\circ$ <sup>49</sup>. При обработке  $NpO_2$  в течение нескольких часов при  $1000^\circ$  образуется  $NpOS$ , в течение 12 часов —  $Np_2S_3$ . Идентификация полученных таким образом соединений была проведена рентгенографически<sup>1</sup>.

*Сульфиды и окиссульфиды плутония* известны следующего состава:  $PuS$ ,  $Pu_2S_3$  —  $Pu_3S_4$  и окиссульфид  $Pu_2O_2S$ .  $PuS$  был случайно получен при попытке восстановить трифторид плутония парами бария в тигле из  $BaS$ <sup>50</sup>,  $Pu_2S_3$  —  $Pu_3S_4$  образовался при медленном нагревании до  $1340^\circ$  сухой «гидроокиси» плутония в графитовом тигле в атмосфере сухого сероводорода<sup>50</sup> с выдержкой при  $1340^\circ$  в течение 2 часов. Второй

образец  $\text{Pu}_2\text{S}_3-\text{Pu}_3\text{S}_4$  был получен нагреванием  $\text{PuCl}_3$  в кварцевом тигле в токе сероводорода при выдержке 1 час при  $900^\circ$ .

Для получения  $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$  технический сероводород, осущененный над фосфорным ангидридом, пропускали через реакционную трубку, в которой находился графитовый тигель с сухой «гидроокисью» плутония. Температуру в течение часа постепенно повышали до  $1225-1300^\circ$  и поддерживали на этом уровне еще 30 минут.

*Сульфид и окисульфид америция.* Подобно нептунию, образуется полуторный сульфид  $\text{Am}_2\text{S}_3$  и окисульфид  $\text{AmOS}$  при обработке  $\text{AmO}_2$  смесью сероводорода и сероуглерода при  $1500^\circ$ <sup>75</sup>.

### ПРИМЕНЕНИЕ

Большая часть сульфидов редкоземельных металлов и актинидов пока еще представляет соединения, находящиеся в стадии исследования, однако уже теперь наметились области реального или перспективного применения ряда сульфидов для актуальнейших отраслей современной техники.

В первую очередь следует отметить использование сульфидов церия и тория для изготовления оgneупоров, стойких против действия многих тугоплавких расплавленных металлов и солей, таких как уран, церий, торий, титан, железо, а также относительно легкоплавких металлов — висмута, олова, магния, алюминия<sup>77</sup>. В работе<sup>61</sup> описан метод производства тиглей и других оgneупорных изделий из сульфидов тория и церия, заключающийся в приготовлении массы из порошка сульфида с раствором нафталина в эфире (5% по объему) и прессовании из нее заготовок требуемой формы под давлением  $3,5-7 \text{ t/cm}^2$ , с последующим спеканием в вакуумных печах. Для приготовления изделий повышенной плотности может быть использован метод горячего прессования порошков сульфидов при высоких температурах<sup>40</sup>. Высокая стойкость к тепловым ударам делает оgneупоры из сульфидов еще более ценными. Однако использование их возможно только при плавке в атмосфере инертных газов и вакууме, что должно учитываться при их практическом использовании<sup>75</sup>.

Особенно интересной перспективной областью использования сульфидов является техника полупроводников. По-видимому, в этом отношении наиболее целесообразно использование сесквисульфидов  $\text{Me}_2\text{S}_3$ <sup>10</sup>, как обладающих, наряду с полупроводниками свойствами, также высокими температурами плавления и малой упругостью паров в вакууме, в то время как высшие по содержанию серы сульфиды склонны к отщеплению серы при сравнительно умеренных температурах. Уже можно утверждать, что полупроводниковые свойства сульфидов представляют интерес для термисторов и в составе объемных сопротивлений, а их высокая термо-э.д.с.— для изготовления термоэлектрических генераторов. В частности, большой интерес в этом отношении представляют сульфиды церия, лантана и тория.

Не исключена возможность использования полупроводниковых сульфидов в гетерогенном катализе, во всяком случае, исследование их каталитических свойств представляет значительный научный интерес.

Известные перспективы имеет также использование моносульфидов, обладающих, как показали предварительные исследования, высокими работами выхода электронов при термоэмиссии, в составе антиэмиссионных сеточных покрытий различных электронных приборов.

Сульфиды тория обладают хорошими смазочными свойствами, что может быть использовано в некоторых случаях при создании антифрикционных материалов и твердых смазок.

В заключение следует подчеркнуть, что дальнейшие исследования свойств сульфидов редкоземельных металлов и актинидов в сочетании

со становящейся все более доступною возможностью их технического использования в значительных масштабах, откроет новые области их применения, особенно в прецизионной металлургии и полупроводниковой технике, а также позволит сделать ряд принципиально важных выводов о кристаллическом и электронном строении этого интересного класса соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Zachariassen, *Acta Cryst.*, **2**, 291 (1949).
2. W. Zachariassen, *tam же*, **2**, 57 (1949).
3. W. Zachariassen, *tam же*, **2**, 60 (1949).
4. Е. С. Макаров, Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния, Изд. АН СССР, М., 1958.
5. Г. В. Самсонов, *ДАН*, **93**, 689 (1953).
6. С. В. Вонсовский, *ДАН*, **26**, 564 (1940).
7. С. В. Вонсовский, *ЖТФ*, **18**, 131 (1948).
8. Я. Г. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТЛ, М., 1955, стр. 267, 276.
9. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, М., 1949, стр. 38.
10. F. M. Taggart, *Austral. J. Chem.*, **11**, 471 (1958).
11. Г. В. Самсонов, *ЖФХ*, **30**, 2057 (1956).
12. G. Foex, *Constantes sélectimiques, Diagnématisme et paramagnétisme*, Paris, 1957.
13. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, *ДАН*, **122**, 1021 (1958).
14. Г. В. Самсонов, Усп. химии, **28**, 189 (1959).
15. A. Landelli, *Gazz. Chim. Italiana*, **85**, 881 (1955).
16. L. Brewege и сотрудники, *Thermodynamic and Physical Properties of Miscellaneous Materials*, N. Y., 1948.
17. Б. В. Серебренников, Химия редкоземельных элементов, изд. Томского ун-та, т. I, 1959.
18. W. Klemm, K. Meisel, H. Vogel, *Ztschr. anorg. u. allgem. Chem.*, **190**, 1231 (1930).
19. J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **242**, 1318 (1956).
20. J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **243**, 1210 (1956).
21. J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers, M. Patrie, *Chimie hautes températ.*, Paris, CNRS, 1959, стр. 51.
22. J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **241**, 1775 (1955).
23. M. Picon, M. Patrie, *C. r.*, **242**, 1321 (1956).
24. Н. П. Зверева, *ДАН*, **113**, 333 (1957).
25. M. Picon, J. Flahaut, *C. r.*, **243**, 2074 (1956).
26. M. Picon, M. Patrie, *C. r.*, **242**, 516 (1956).
27. M. Picon, J. Cogne, *C. r.*, **193**, 595 (1931).
28. F. Ephraim, *Inorganic Chemistry*, Nordeman Publishing Co. N. Y., 1939.
29. H. Eick, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 43 (1958).
30. E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles, N. Lofgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2248 (1950).
31. J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **243**, 1419 (1956).
32. E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles, N. Lofgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3896 (1951).
33. W. Klemm, H. Senff, *Ztschr. anorg. Chem.*, **241**, 259 (1939).
34. L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, *C. r.*, **249**, 697 (1959).
35. J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers, M. Patrie, *C. r.*, **245**, 2291 (1957).
36. L. Domange, J. Flahaut, M. Guittard, J. Loriers, *C. r.*, **247**, 1614 (1958).
37. W. Zachariassen, *Acta Cryst.*, **2**, 189 (1949).
38. E. Strotzer, M. Zumbusch, *Ztschr. anorg. Chem.*, **247**, 415 (1941).
39. Г. Сиборг, Д. Кац, Актины, ИЛ, М., 1955.
40. Г. В. Самсонов, Н. М. Попова, *ЖОХ*, **27**, 3 (1957).
41. L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles, N. Lofgren, *Reports CT* 2291 (1944), CC-2664 (1955); цит. по <sup>39</sup>.
42. E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, P. Gilles, N. Lofgren, *J. Am. Soc.*, **72**, 4019 (1950).
43. R. Elson, S. Fried, P. Sellers, *Report ANL*, 4545 (1950); цит. по <sup>39</sup>.
44. W. Zachariassen, A. Plettlinger, *Report ANL* — 4515 (1950); цит. по <sup>39</sup>.
45. M. Picon, J. Flahaut, *C. r.*, **241**, 655 (1955).
46. M. Picon, J. Flahaut, *C. r.*, **240**, 784 (1955).
47. M. Picon, J. Flahaut, *C. r.*, **237**, 1160 (1953).
48. M. Picon, J. Flahaut, *C. r.*, **240**, 2150 (1955).
49. S. Fried, N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3539 (1948).
50. B. Abraham, N. Davidson, E. Westrum, Pap. № 6618, of the Transuranium Elements. Nat. Nucl. En. Div. IV, v. 143. McGraw. Hill Book Co, N. Y. (1949); цит. по <sup>39</sup>.

51. M. Picon, C. r., **192**, 684 (1931).
52. Г. В. Самсонов, С. В. Радзиковская, Укр. хим. ж., **26**, 412 (1960).
53. E. Strotzer, W. Bieitz, K. Meisel, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **238**, 76 (1938).
54. E. Eastman, L. Brewer и сотрудники, Abstracts of pap. 115 Meeting Am. Chem. Soc., **3**, (1949).
55. Д. И. Рябчиков, В. Я. Волкова, ДАН, **55**, 505 (1947).
56. J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, № 7, 990.
57. Руководство по препаративной неорганической химии, под ред. Г. Брауэра, ИЛ, М., 1956.
58. M. Picon, Bull. Soc. Chim. France, **49**, 703 (1931).
59. W. Muthmann, T. Stützel, Ber., **32**, 3413 (1899).
60. Г. В. Самсонов, Н. М. Попова, Л. И. Тихомирова, ЖПХ, **31**, 153 (1958).
61. E. Eastman, L. Brewer, L. Bromley, R. Gilles, N. Lofgren, J. Am. Geramis Soc., **34**, 128 (1951).
62. A. Landelli, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **288**, 81 (1956).
63. J. Berzelli, Pogg. Ann., **16**, 385 (1829); цит. по <sup>39</sup>.
64. L. Nilson, Ber., **9**, 1142 (1876); **15**, 2537 (1882); **16**, 153 (1883); цит. по <sup>39</sup>.
65. H. Moissan, A. Etard, C. r., **122**, 573 (1896); Ann. Chim. et phys. (7) **12**, 427 (1897).
66. G. Krüss, C. Volck, Ztschr. anorg. Chem., **5**, 75 (1894).
67. A. Duboin, C. r., **146**, 815 (1908).
68. J. Chydenius, Pogg. Ann., **119**, 43 (1863); цит. по <sup>39</sup>.
69. Ам. пат. 791466 (1949); цит. по <sup>39</sup>.
70. G. Krüss, Ztschr. anorg. Chem., **6**, 49 (1894).
71. A. Duboin, C. r., **146**, 489 (1908).
72. M. Picon, J. Flahaut, C. r., **240**, 535 (1955).
73. A. Remele, Pogg. Ann., **124**, 114 (1895); цит. по <sup>39</sup>.
74. S. Fried, J. Am. Chem. Soc., **73**, 416 (1951).
75. Г. В. Самсонов, Огнеупоры, **1956**, № 3, 122.
76. С. В. Радзиковская, Г. В. Самсонов, ДАН УССР, № 1, (1960).
77. Е. Покорну, Mines et Metallurgie, № 3529, 359 (1959).
78. J. Flahaut, M. Guittard, M. Patrie, Bull. Soc. Chim. France, **1959**, № 11—12, 1917.

Ин-т металлокерамики  
и специальных сплавов АН УССР