

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 расположенными 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 сказывается 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 MeS , Me_5S_7 , Me_3S_4 , Me_2S_3 , MeS_2 , а также близкие к сульфидам по свойствам, строению и типу связи оксисульфиды $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$ (для всех редкоземельных элементов и плутония) и оксисульфиды MeOS (для всех остальных актинидов).

Рентгенографическое исследование структур сульфидов и оксисульфидов лантана, церия и актинидов было выполнено, главным образом, Захарианом¹⁻³, а кристаллохимическое обсуждение структур сульфидов тория, урана, нептуния и плутония — Макаровым⁴.

Все моносulfиды как редкоземельных элементов, так и актинидов имеют кубическую структуру с гранецентрированной решеткой типа хлористого натрия, сульфиды состава Me_5S_7 — моноклинную структуру, сульфиды Me_3S_4 — кубическую типа Th_3P_4 , сульфиды MeS_2 — структуру PbCl_2 . Сульфиды Th_2S_3 , Y_2S_3 и Np_2S_3 имеют ромбическую структуру типа Sb_2S_3 ¹. Кроме Y_2S_3 и δ -модификаций Dy_2S_3 , Er_2S_3 и Yb_2S_3 сескви-сульфиды всех редкоземельных элементов, а также Ac_2S_3 , Pu_2S_3 и Am_2S_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 Ce_2O_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 Ce_2O_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. Th, Pa, U и Np образуют оксисульфиды типа MeOS , имеющие тетрагональную структуру.

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

В связи с этим почти все моносulfиды 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 лютеций, тоже во многом сходный с d -переходным металлом.

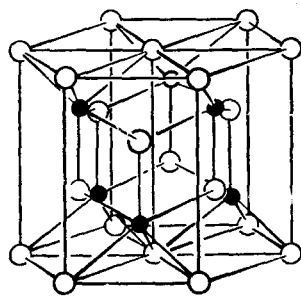


Рис. 1. Структурный тип Ce_2O_3

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 работе⁵ 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	—	Tm	0,60	Pu	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 значительным; 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 -электроны⁶⁻⁸. 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 Хунда⁹ представления о максимальной устойчивости иона La^{3+} , имеющего конфигурацию ксенона, иона гадолиния, которому отвечает наполовину заполненный $4f$ -уровень, а также иона лютеция, которому отвечает максимальная заполненность $4f$ -уровня.

Отсюда следует минимальная связанность валентных электронов ($5f^1 6s^2$) атомов лантана, гадолиния и лютеция 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 La_2S_3 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 данным¹⁰, моносульфид тория является металлическим проводником, остальные сульфиды — полупроводниками. Характерно скачкообразное повышение электросопротивления между Th_2S_3 и Th_4S_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 MeS к сульфидам, более богатым серой (см. табл. 3).

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 Me—S на ковалентные связи S—S , как это наблюдается, например, для боридов переходных металлов¹¹. Одновременно происходит увеличе-

ние длины связей Me—S , так, например, для церия:

Сульфид	Me—S , Å
CeS	2,88
Ce_2S_3	2,97
Ce_2S_4	2,98

Введение в сульфиды кислорода с образованием оксисульфидов 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 оксисульфидах; например, для $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ эта величина составляет уже 143 ккал.

Как отмечает Захариазен³, при замещении в структуре Ce_2O_3 одного из атомов кислорода атомом серы расстояние Ce—O несколько уменьшается (связь Me—O усиливается), а расстояние Ce—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 оксисульфидов (см. табл. 4).

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

Эффективные магнитные моменты сульфидов Me_2S_3 лантанидов, приведенные в табл. 5, практически близки к магнитным моментам

ТАБЛИЦА 2

Сульфид	Содержание серы, ат. %	Уд. электросопротивление ом·см
ThS	50,0	0,2
Th_2S_3	60,0	10
Th_4S_7	63,5	$25 \cdot 10^3$
ThS_2	66,7	$10 \cdot 10^9$

ТАБЛИЦА 3

Сульфид	Содержание серы, ат. %	Теплота образования на 1 атом серы, ккал
CeS	50,0	117,9
Ce_2S_4	57,0	105,2
Ce_2S_3	60,0	100,2
ThS	50,0	120
Th_2S_3	60,0	102
Th_4S_7	63,5	95
ThS_2	66,7	85

трехзарядных ионов редкоземельных металлов, что подчеркивает наличие в этих сульфидах значительной компоненты ионной связи, а близость этих значений к значениям магнитных моментов атомов лантанидов⁸ показывает, что f -электроны непосредственно не участвуют в химической связи.

ТАБЛИЦА 4

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

Данные для магнитных моментов трехзарядных ионов редкоземельных металлов взяты из монографии⁹, а для сульфидов рассчитаны по формуле Ван-Флека из значений магнитной восприимчивости, приведенных по данным разных работ в табл. 6 и справочнике Фоекса¹².

Интересно отметить, что аномально высокий магнитный момент Sm₃S₄ соответствует исключительно высокому электросопротивлению этого соединения. Магнитные моменты остальных сульфидных фаз меньше, чем Me₂S₃, либо за счет коллективизации электронов, либо за счет организации ковалентных связей, кроме моносульфидов самария и европия, аномально высокие значения магнитных моментов которых пока трудно объяснить.

ТАБЛИЦА 5

Эффективный магнитный момент, магнетоны Бора						
Металл	Me	MeS	Me ₂ S ₃	Me ₃ S ₄	MeO ₂	Me ₂ O ₂ 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^{13, 14}.

Если предположить, как уже указывалось, что $4f$ -оболочка лантанидов сравнительно слабо возбуждается при образовании химической связи, то к ней можно применить правило Хунда⁹, согласно которому устойчивость оболочки и степень связанности заполняющих ее электронов тем больше, чем больше 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.

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 Sm_2S_3 , 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 Макаров⁴, 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 оксисульфидов 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 оксисульфидов, где, как было показано выше, наименее выражена ионная доля связи. Судя по ходу кривой изменения периодов решеток сесквисульфидов, неодим проявляет в Nd_2S_3 двухположительную валентность; то же, по-видимому, относится к самарию в моносульфиде.

Соответственно сокращаются расстояния $\text{Me} \cdots \text{X}$ и сумма радиусов ионов $\text{Me} + \text{X}$ с увеличением порядкового номера лантанида, так по данным¹⁵:

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

Давление пара сульфидов с большой долей металлической связи относительно невысоко, составляя, например, 10^{-3} мм рт. ст. для CeS при 1900° , для Ce_2S_3 — при 1840° . 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 Me_2S_3 термически неустойчивы, еще менее устойчивы сульфиды MeS_2 .

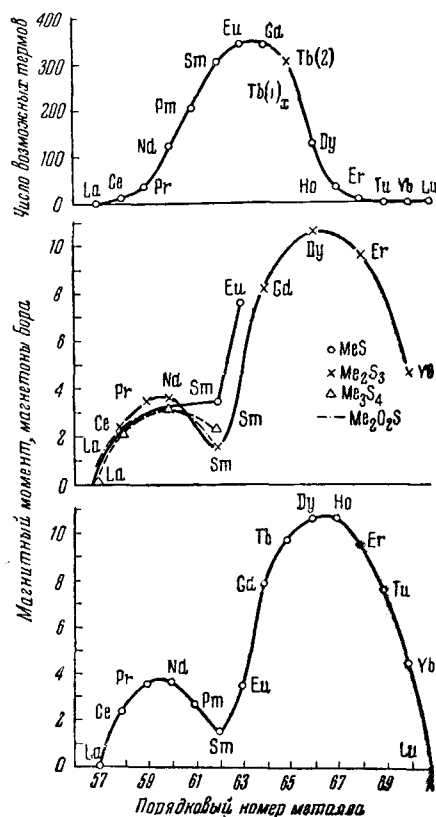


Рис. 2. Число возможных термов и эффективные магнитные моменты лантанидов и их сульфидов

Таким образом, связь между атомами металлов и серой в сульфидах лантанидов и актинидов носит ионно-металлический, а между атомами серы — ковалентный характер. Захариазен¹, 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.

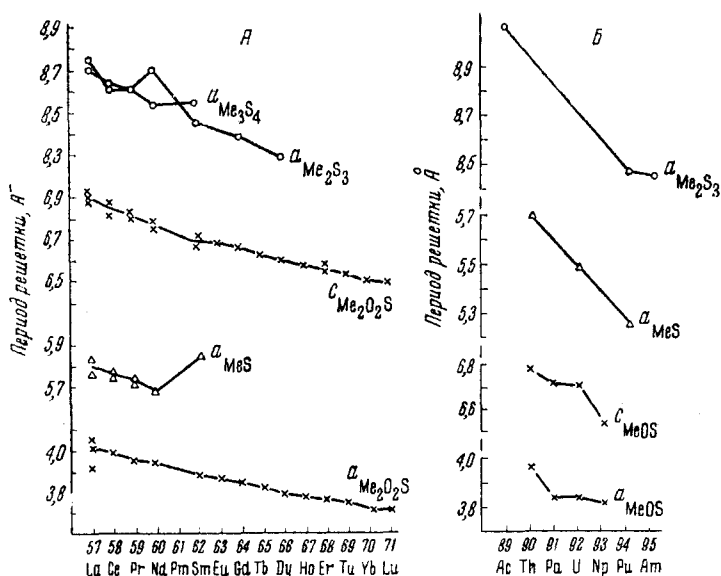


Рис. 3. Зависимость параметров решеток сульфидов и оксисульфидов лантанидов (А) и актинидов (Б) от порядкового номера элемента

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 $MeS—MeSe—MeTe$ ¹⁵. В атмосфере азота водорода и двуокиси углерода сульфиды устойчивы даже при высоких температурах. Сульфиды La_2S_3 , LaS_2 , CeS , Ce_3S_4 , Ce_2S_3 , Nd_2S_3 , ThS , Th_2S_3 , Th_4S_7 , ThS_2 в воде не растворяются¹⁶.

При действии неорганических и уксусной кислот сульфиды разлагаются с выделением сероводорода и водорода. Наиболее устойчивы к действию кислот сульфиды Me_3S_4 . Оксисульфиды гораздо труднее разлагаются кислотами, чем сульфиды: они труднорастворимы в уксусной кислоте, а некоторые из них — даже в концентрированной соляной (Yb_2O_2S). 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 сведены в табл. 6, ряд данных о свойствах сульфидов редкоземельных металлов приведен также в монографии Серебrenникова¹⁷.

ТАБЛИЦА 6
Физико-химические свойства сульфидов редкоземельных элементов и актинидов

Металл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства						Температура плавления, °C	Теплота сгорания, ккал/моль	Электрохимические свойства		
			структура	периоды решетки, Å			c/a	Плотность, г/см³					
				a	b	c		пикнометрич.			рентгеновская		
Sc	Sc₂S₃	Желтый	—	—	—	—	—	2,89 ¹⁸	—	—	—	—	
Y	YS	Рубиново-красный ¹⁹	куб. ¹⁹	5,466 ¹⁹	—	—	—	—	4,51 ¹⁹	4,92 ¹⁹	2040 ¹⁹	—	100 ¹⁹
	YS₇	—	монокл. ²⁰	12,67 ²⁰	3,81 ²⁰	11,43 ²⁰	3=74 ²⁰	—	4,10 ²⁰	4,18 ²⁰	1630 ²⁰	—	39,3 ²⁰
	Y₂S₃	Желтый ¹⁸	монокл. ²¹	10,17 ²¹	4,02 ²¹	17,57 ²¹	3,87 ^{18,21}	—	3,87 ²¹	3,87 ²¹	1600 ²⁰	—	83,4 ²⁰
	YS₂	Коричнево-фиолетовый ²⁰	тетраг. ²⁰	7,71 ²⁰	—	7,89 ²⁰	1,02 ²⁰	—	4,25 ²⁰	4,35 ²⁰	1900—1950 ²⁷	—	125 ²⁰
	Y₂O₂S	Серовато-белый ²¹	гексаг. ²²	3,78 ²²	—	6,56 ²²	4,73 ²²	—	4,89 ²²	4,95 ²²	выше 900° в вакууме превращается в Y₂S₃ ²⁰	—	≥0 ²²
La	LaS	Золотисто-желтый ^{23,24}	куб. ^{23,15}	5,788 ²³	—	—	—	—	5,75 ²³	5,86 ²³	1970 ²³	—	281 ²³
	La₃S₄	с зеленоватым оттенком ¹⁵	—	5,84 ²⁴	—	—	—	—	—	5,70 ¹⁶	—	—	—
		Сине-черный ²⁵	куб. ²⁵	8,748 ²⁵	—	—	—	—	5,34 ²⁵	5,44 ²⁶	—	0,24 ²⁵	27,2 ²⁵
	La₂S₃	Желтый ¹⁸	куб. ²	8,723 ²	—	—	—	—	4,90 ¹⁸	5,00 ²	2750 ¹⁸	0,2	—18,5 ¹²
	—	Киноварно-красный ²⁴	—	—	—	—	—	—	4,93 ²⁵	4,98 ²⁵	3421 ^{18,25}	—	—19 ¹⁸
—	—	Черный ²⁷	—	—	—	—	—	4,997 ²⁷	—	2100—2450 ²⁷	—	—	

ТАБЛИЦА 6 (продолжение)

Металл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства							Температура плавления, °С	Теплота образования, ккал/моль	Электромагнитные свойства		
			структура	периоды решетки, Å			с/а	Плотность, г/см³				уд. электросопротивление, ом·см	магнитная восприимчивость 10⁶ при 20°	
				а	б	с		пикнометрич.	рентгеновская					
La	LaS₂	Буро-желтый ¹⁸	—	—	—	—	—	4,77 ¹⁸	—	при 620° разлагается с выделением La₂S₃ и S ¹⁸ 1940 ²⁶	180 ¹⁶	—	—50 ¹² —52 ¹⁸	
	La₂O₂S	Светло-желтый ²⁶	гексаг. ²⁶	4,020 ²⁶	—	6,906 ²⁶	1,71 ²⁵	5,77 ²⁶	—		—	—	≥0 ^{12,26}	
				3,927 ³	—	6,894 ³	1,76 ³	—	5,81 ³					
				4,051 ²⁹	—	6,943	1,71 ²⁹	—	5,73 ²⁹					
Ce	CeS	Латунно-желтый до бронзового ³⁰	куб. ³⁰	5,76 ³⁰	—	—	—	—	5,96 ³⁰	2450 ³⁰	117,9 ³⁰	9·10 ⁻⁵ ³⁰ 4,5·10 ⁻⁴ ^{12,19}	2140 ³⁰ 2110 ^{12,19}	
				5,778 ¹	—	—	—	—	5,93 ¹					
				5,765 ¹⁵	—	—	—	—	5,98 ¹⁵					
				5,763 ¹⁹	—	—	—	5,88 ¹⁹	5,98 ¹⁹					
	Ce₃S₄	Черный ³⁰	куб. ^{2,30}	8,623 ²	—	—	—	—	5,67 ^{2,25}	2050 ³⁰	421,5 ³⁰ 483,6 ¹⁶	4·10 ⁻⁴ ³⁰	2125 ²⁵	
				8,626 ²⁵	—	—	—	5,51 ²⁵	—					
				8,606 ³⁰	—	—	—	—	5,72 ³⁰					
	Ce₂S₃	Красный ³⁰	куб. ^{1,30}	8,635 ²	—	—	—	—	5,19 ²	1840 ³⁰	300,5 ³⁰ 347,1 ¹⁶	>1000 ³⁰ 0,3	2520 ³⁰ 2540 ¹²	
				8,618 ³⁰	—	—	—	5,25 ³⁰	—					
	CeS₂	Черно-коричневый ³¹	куб. ³¹	8,12 ³¹	—	—	—	—	4,96 ³¹	5,07 ³¹	разлагается >720° ³¹ 1950 ²²	—	—	2290 ¹²
	Ce₂O₂S₄	От коричневого до черного ³²	гексаг. ^{3,32}	4,00 ³	—	6,82 ³	1,71 ³	—	5,99 ³	430 ³²		—	—	2139 ^{12,22}
				4,008 ³²	—	6,833 ³²	1,71 ³²	—	6,02 ³²					
4,00 ²²				—	6,87 ²²	1,72 ²²	—	6,01 ²²						
Pr	PrS	Темно-золотистый ²³ с зеленоватым оттенком ¹⁵	куб. ^{15,23}	5,727 ¹⁵	—	—	—	—	6,80 ¹⁵	—	—	—	—	
				5,747 ²³	—	—	—	—	6,08 ²³					

Pr	Pr ₃ S ₄	Сине-черный ²⁵	куб. ²⁵	8,611 ²⁵	—	—	5,57 ²⁵	5,77 ²⁵	—	—	—	5385 ^{12,18}
	Pr ₂ S ₃	Темно-коричневый ¹⁸	куб. ²⁵	8,611 ²⁵	—	—	5,57 ²⁵	5,27 ²⁵	—	—	—	—
	Pr ₂ O ₂ S	Черный ²⁶	гексаг. ^{26,29}	3,96 ²⁶	6,82 ²⁶	1,72 ²⁶	—	6,22 ²⁶	—	—	—	—
				3,974 ²⁹	6,825 ²⁹	1,72 ²⁹	—	6,16 ²⁹	—	—	—	—
Nd	NdS	Золотистый ²³ с зеленоватым оттенком ¹⁵	куб. ²³	5,690 ²³	—	—	6,24 ²³	6,36 ²³	2140 ²³	—	—	4370 ²³
	Nd ₃ S ₄	Черный ²⁵	куб. ²⁵	8,541 ²⁵	—	—	5,91 ²⁵	6,02 ²⁵	—	—	1,2 ²⁵	4849 ²⁵
	Nd ₂ S ₃	Коричневый ¹⁸	куб. ²⁵	8,699 ²⁵	—	—	5,49 ²⁵	5,50 ²⁵	2200 ²⁷	342 ¹⁶	—	5545 ¹⁸
		Зеленоватый ²⁷ желтый ²⁷			—	—	5,39 ²⁷	—	—	—	—	5650 ¹²
Sm	Nd ₂ O ₂ S	Светло-синий ²⁶	гексаг. ^{26,29}	3,934 ²⁶	6,759 ²⁶	1,71 ²⁶	6,22 ²⁶	6,47 ²⁶	1990 ²⁶	—	—	4846 ²⁶
				3,946 ²⁹	6,790 ²⁹	1,72 ²⁹	—	6,40 ²⁹	—	—	—	—
	SmS	Черный ²³	куб. ²³	5,863 ²³	—	—	5,64 ²³	6,01 ²³	1940 ²³	—	—	4970 ²³
	Sm ₃ S ₄	Черный ²⁵	куб. ²⁵	8,563 ²⁵	—	—	6,11 ²⁵	6,14 ²⁵	—	66,4 ²⁵	—	2350 ²⁵
Eu	Sm ₂ S ₃	Коричневый ¹⁸	куб. ²⁵	8,465 ²⁵	—	—	5,82 ¹⁸	—	1900 ²⁷	—	—	1690 ¹⁸
		Черный ²⁷			—	—	5,87 ²⁵	5,83 ²⁵	—	—	—	1650 ¹²
					—	—	5,73 ²⁷	—	—	—	—	1020 ²⁵
	Sm ₂ O ₂ S	Светло-коричневый ²⁶	гексаг. ^{26,29}	3,884 ²⁶	6,673 ²⁶	1,72 ²⁶	6,90 ²⁶	6,95 ²⁶	1980 ²⁶	—	—	993,9 ¹⁸
Eu				3,893 ²⁹	6,717 ²⁹	1,73 ²⁹	—	6,87 ²⁹	—	—	—	994 ¹²
	EuS	Черный ³³	куб. ^{33,34}	5,970 ³⁴	—	—	5,71 ³⁴	5,75 ³⁴	—	—	—	22600 ³⁴
					—	—	—	—	—	—	—	35400
	Eu ₃ S ₄	Черный ³⁴	куб. ³⁴	8,537 ³⁴	—	—	6,26 ³⁴	6,27 ³⁴	—	—	—	195°K
Eu	Eu ₂ S _{3,81}	— ³⁴	тетраг. ³⁴	7,86 ³⁴	9,03 ³⁴	1,02 ³⁴	5,70 ³⁴	5,70 ³⁴	—	—	—	81000
	Eu ₂ O ₂ S	Розовый ³⁴	гексаг. ^{29,34}	3,872 ²⁹	6,686 ²⁹	1,72 ²⁹	—	7,04 ²⁹	—	—	—	11500 ³⁴
					6,68 ³⁴	1,72 ³⁴	—	7,04 ³⁴	—	—	—	5800 ³⁴
				3,87 ³⁴	—	—	—	—	—	—	—	90°K

Мс- талл	Формула сульфида	Цвет	Кристалло-химические свойства							Температура плавления, °С	Теплота образова- ния, ккал/моль	Электромагнитные свойства	
			структура	периоды решетки, Å			с/а	Плотность, г/см³				уд. элект- росопро- твление, ом·см	магнитная восприим- чивость 10⁻⁶ при 20°
				а	б	с		пикно- метрич.	рентге- новская				
Gd	GdS	Желтый ³⁵	куб. ³⁵	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gd ₂ S ₃ -α	Коричнево- красный ³⁵	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Gd ₂ S ₃ -γ	Коричне- вый ³⁵	куб. ³⁵	8,387 ³⁵	—	—	—	6,06 ³⁵	6,15 ³⁵	1885 ³⁵	—	—	27750 ^{12,18}
	GdS ₂	Коричнево- фиолето- вый ³⁵	гексаг. ³⁵	7,85 ³⁵	—	7,96 ³⁵	1,01 ³⁵	5,90 ³⁵	5,98 ³⁵	—	—	—	—
	Gd ₂ O ₂ S	Светло-ко- ричневый ³⁵	гексаг. ^{29,35}	3,851 ²⁹ 3,850 ³⁵	—	6,667 ²⁹ 6,668 ³⁵	1,73 ²⁹ 1,73 ³⁵	—	7,34 ²⁹	—	—	—	—
Tb	Tb ₂ O ₂ S	—	гексаг. ²⁹	3,825 ²⁹	—	6,626 ²⁹	1,73 ²⁹	—	7,56 ²⁹	—	—	—	—
Dy	DyS	Красно-фио- летовый ²¹	куб. ²¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Dy ₃ S ₇	Черный ³⁵	монокл. ³⁵	12,84 ³⁵	3,81 ³⁵	11,61 ³⁵	—	6,14 ³⁵ 5,97 ³⁵	6,35 ³⁵	1540 ³⁵	—	—	—
	Dy ₂ S ₃ -α	Коричнево- красный ³⁵	—	—	—	—	—	6,08 ¹⁸	—	—	—	—	47600 ¹⁸ 45700 ¹²
	Dy ₂ S ₃ -γ	Черный ²¹	куб. ²¹	8,292 ²¹	—	—	—	6,48 ²¹	6,54 ²¹	1490 ²¹	—	—	—
	Dy ₂ S ₃ -δ	Зеленый ²¹	монокл. ²¹	10,17 ²¹	4,02 ²¹	17,57 ²¹	—	5,75 ²¹	5,91 ²¹	1470 (переход в γ-Dy ₂ S ₃)	—	—	—
	DyS ₂	Коричнево- красный ³⁵	тетраг. ³⁵	7,69 ³⁵	—	7,85 ³⁵	1,02	6,11 ³⁵	6,48 ³⁵	—	—	—	—
	Dy ₂ O ₂ S	Светло-се- рый ³⁵	гексаг. ^{29,35}	3,803 ²⁹ 3,792 ³⁵	—	6,603 ²⁹ 6,587 ³⁵	1,73 ²⁹ 1,73 ³⁵	— 7,84 ³⁵	7,81 ²⁹ 7,88 ³⁵	—	—	—	—

Ho	Ho ₂ O ₂ S	—	гексаг. ²⁹	3,782 ²⁹	—	6,580 ²⁹	1,74 ²⁹	—	8,02 ²⁹	—	—	—
Er	ErS	Красно-фиолетовый ²¹	куб. ²¹	5,424 ²¹	—	—	—	—	—	—	—	—
	ErSi _{1.18}	Красно-фиолетовый ²¹	куб. ²¹	5,452 ²¹	—	—	—	6,75 ²¹	7,10 ²¹	—	—	—
	Er ₅ S ₇	Черный ³⁵	монокл. ³⁵	42,63 ³⁵	3,77 ³⁵	11,47 ³⁵	—	6,39 ³⁵	6,71 ³⁵	1620 ³⁵	—	—
	Er ₂ S ₃ -δ	Светло-коричневый ³⁵	монокл. ³⁵	40,07 ³⁵	4,00 ³⁵	17,33 ³⁵	—	6,07 ³⁵	6,21 ³⁵	1630 ³⁵	—	—
	Er ₂ O ₂ S	Светло-розовый ³⁵	гексаг. ^{29,35}	3,760 ¹ 3,774 ³⁵	—	6,552 ²⁹ 6,571 ³⁵	1,74 ²⁹ 1,74 ³⁵	—	8,25 ²⁹ 8,16 ³⁵	—	—	3800 ^{12,18}
Tu	Tu ₂ O ₂ S	—	гексаг. ²⁹	3,747 ²⁹	—	6,538 ²⁹	1,75 ²⁹	—	8,59 ²⁹	—	—	—
Yb	Yb ₂ S ₃	Желтый ¹⁸	ромбич. ³⁶	6,78 ³⁶	9,95 ³⁶	3,61 ³⁶	—	—	6,02 ³⁶	—	—	9150 ¹⁸
	Yb ₂ O ₂ S	—	гексаг. ²⁹	3,723 ²⁹	—	6,533 ²⁹	1,75 ²⁹	—	8,72 ²⁹	—	—	—
Lu	Lu ₂ O ₂ S	—	гексаг. ²⁹	3,709 ²⁹	—	6,486 ²⁹	1,74 ²⁹	—	8,89 ²⁹	—	—	—
Ac	Ac ₂ S ₃	—	куб. ²	8,99 ²	—	—	—	—	6,75 ²	—	—	—
Th	ThS	Серебристый ³⁷	куб. ¹	5,682 ¹	—	—	—	—	9,56 ¹	120 ¹⁶	0,2 ¹⁰	Динамический ³⁹
	Th ₂ S ₃	Коричневый ³¹	ромбич. ¹	10,99 ¹	40,85 ¹	3,96 ¹	—	9,57 ¹ —9,69 ³⁸	7,87 ¹	306 ¹⁶	40 ¹⁰	Динамический ³⁹
	Th ₄ S ₇ или Th ₇ S ₁₂	Красный ³⁸	гексаг. ³⁷	11,041 ³⁷	—	3,983 ³⁷	0,36 ³⁷	6,91 ³⁸	7,65 ¹ —7,85 ³⁷	665 ¹⁶	25·40 ¹⁰	—
	Th ₂ S ₃	Пурпурный, коричнево-фиолетовый ^{41,42}	ромбич. ¹	4,268 ¹	7,264 ¹	8,617 ¹	—	7,3 ³⁸	7,36 ¹	470 ¹⁶	40·40 ¹⁰	—
	ThOS	Желтый ³⁹	тетраг. ¹	3,963 ¹	—	6,747 ¹	1,70 ¹	—	8,78 ¹	—	—	—
Pa	PaOS	Желтый ⁴³	тетраг. ⁴¹	3,832 ⁴⁴	—	6,704 ⁴⁴	1,75 ⁴⁴	—	9,44 ⁴⁴	—	—	—

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 10⁶ при 20°
				a	b	c		пикнометрич.	рентгеновская				
U	US	Серый ³⁹ Желтый ⁴⁵ Черный ³⁹	куб. ¹	5,484 ¹	—	—	—	10,51 ⁴⁵	10,87 ¹	>2000 ³⁹	—	—	4180 ¹⁶ 4603 ⁴⁵ 5206 ⁴⁶
	U ₂ S ₃		ромбич. ¹	10,41 ¹ 10,34 ⁴⁶	10,65 ¹ 10,58 ⁴⁶	3,89 ¹ 3,86 ⁴⁶	—	—	8,78 ¹ 9,01 ⁴⁶	—	—	—	
	U ₃ S ₅		ромбич. ⁴⁶	7,41 ⁴⁶	8,05 ⁴⁶	11,70 ⁴⁶	—	8,94 ⁴⁶	8,34 ⁴⁶	—	—	11220 ⁴⁶	
	US _{2-α}	Серовато-черный ³⁹	тетраг. ⁴⁷	10,26 ⁴⁷	—	6,30 ⁴⁷	0,61 ⁴⁷	8,30 ⁴⁶ 7,60 ⁴⁷	7,57 ⁴⁷	—	—	3137 ⁴⁷	
	US _{2-β}	Серовато-черный ³⁹	ромбич. ⁴⁷	4,12 ⁴⁷ 4,22 ³⁹	7,11 ⁴⁷ 7,08 ³⁹	7,46 ⁴⁷ 7,45 ³⁹	—	8,07 ⁴⁷ —	8,09 ⁴⁷ 7,90 ³⁹	— —	1850 ³⁹	3470 ⁴⁷ —	
	US _{2-γ}		гексаг. ⁴⁸	7,238 ⁴⁸	—	4,059 ⁴⁸	0,56 ⁴⁸	8,12 ⁴⁸	8,18 ⁴⁸	При 425° переходит в β-US ₂ ⁴⁸	—	—	—
	UOS	Иссиня-черный ³⁹	тетраг. ¹	3,843 ¹	—	6,694 ¹	1,74 ¹	—	9,60 ¹	—	—	—	—
Np	Np ₂ S ₃ NpOS	Черный ⁴⁹ Черный ⁴⁹	ромбич. ¹ тетраг.	10,32 ¹ 3,824 ¹	10,62 ¹ —	3,86 ¹ 6,554 ¹	— 1,74 ¹	8,8 ¹ 9,71 ¹	— —	— —	— —	— —	
Pu	PuS	Золотисто-бронзовый ⁵⁰	куб. ¹	5,536 ¹	—	—	—	10,61 ¹	—	—	—	—	—
	Pu ₂ S ₃	Черный ⁵⁰	куб. ²	8,454 ²	—	—	—	8,41 ²	—	—	—	—	—
	Pu ₂ O ₂ S	—	гексаг. ³	3,926 ³	—	6,769 ³	1,72 ³	9,95 ³	—	—	—	—	—
Am	Am ₂ S ₃	—	куб. ²	8,445 ²	—	—	—	8,50 ²	—	—	—	—	—

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

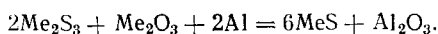
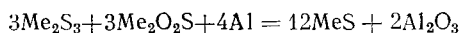
Наиболее общие методы получения сульфидов редкоземельных металлов и актинидов следующие.

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 Me_2S_3 , которые последующим длительным нагреванием при 1000—1100° переводятся в моносульфиды MeS . Примером использования этого способа является получение моносульфидов лантана, церия, празеодима и неодима в работе Ианделли¹⁵.

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 оксисульфидов.

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^{51, 52}, 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 оксисульфиды³⁰.

4. *Металлотермическое восстановление.* Обычно в этом методе используется алюминотермическое восстановление смеси сесквисульфида с оксисульфидом или окислом с получением моносульфида:



Восстановление осуществляется в вакууме при 1300—1500° с удалением избытка алюминия и окиси алюминия в форме летучей монооксида 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 полуторных 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 Me_2S_3 расплавленным металлом при высоких температурах в вакууме²⁴. Взаимодействием сесквисульфидов с серой могут быть получены высшие сульфиды: $\text{Me}_2\text{S}_3 + \text{S} = 2\text{MeS}_2$ ⁷⁸, а взаимодействием сесквисульфидов с моносульфидами при 1500—1600° в вакууме — фазы состава Me_3S_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 оксисульфидами. Таким

методом, например, получали сесквисульфид церия, действуя сероводородом на хлорид, бромид или йодид церия в течение очень продолжительного времени, достигавшего десятков часов^{53 54}, 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 металл — сера³⁸.

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



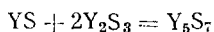
а также нагреванием окислов металлов в парах сероуглерода при 700—800° (для получения окисульфидов лантана, неодима, самария, европия) или при взаимодействии избытка тиоацетамида с окислами металлов (для получения окисульфидов всех остальных редкоземельных элементов). Близкие к окисульфидам редкоземельных элементов по составу, но солеобразные по природе тиосульфатные соединения типа $Me_2(S_2O_3)_3$ получают по методу, описанному в работе⁵⁵, взаимодействием растворимых хлоридов редкоземельных металлов с тиосульфатом:



сульфиды и окисульфиды скандия и иттрия

Сульфиды скандия. Сведения о сульфидах скандия почти отсутствуют; описан лишь Sc_2S_3 , получаемый¹⁸ 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 окисульфиды иттрия. Иттрий образует с серой сульфиды YS , Y_5S_7 , Y_2S_3 , YS_2 , а также окисульфид Y_2O_2S . Флао и Життар¹⁹ 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 вакууме²⁰. Еще проще этот сульфид получается нагреванием смеси 1 моля YS с 2 молями Y_2S_3 при 1600° в продолжение 2 часов²⁰:



Для получения Y_2S_3 нагревают окись иттрия в токе сухого сероводорода при 1460° в течение 2 1/2 часов²⁰, или получают Y_2S_3 нагреванием в токе H_2S хлорида иттрия по способу, описанному выше для Sc_2S_3 ¹⁸.

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 дней²⁰.

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

Окисульфид иттрия получается нагреванием смеси Y_2S_3 с Y_2O_3 в графитовой лодочке в вакууме при 1350° в течение 3 часов²² или частич-

ной сульфидизацией Y_2O_3 сухим сероводородом при 1000° ⁵⁶ с удалением небольшой примеси сульфида промыванием продукта реакции разбавленной (1:10) HCl .

Моносульфид иттрия растворим в разбавленных неорганических и уксусной кислотах, окисляется растворами перманганата и йода, медленно окисляется при нагревании на воздухе. Окиссульфид иттрия труднорастворим в разбавленной соляной кислоте, но легко растворяется в концентрированной; растворами йода и перманганата он не окисляется. На воздухе при 200° окисляется до Y_2O_3 .

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

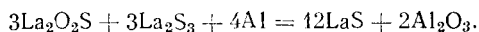
сульфиды и окиссульфиды лантанидов

Лантан образует несколько сульфидных фаз — LaS , La_3S_4 , La_2S_3 , LaS_2 , а также окиссульфидную фазу La_2O_2S .

Наиболее легко получается фаза La_2S_3 — сульфидированием сероводородом сульфата или хлорида лантана при 800 — 1000° ^{18 25}, либо непосредственным действием сероводорода на окись лантана. Так, Зверева²⁴ для получения La_2S_3 вначале получала $LaCl_3$, хлорируя $La(NO_3)_3$ в кварцевой ампуле парами CCl_4 , а затем сульфидировала $LaCl_3$ сухим сероводородом в той же ампуле при 800° . Нами La_2S_3 получался пропусканием тока сухого сероводорода над окисью лантана при 1000 — 1200° в продолжение 1—2 часов.

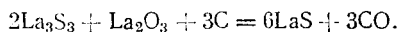
LaS был получен Зверевой²⁴ восстановлением La_2S_3 металлическим лантаном по способу «пропитки». Для этого пористые тигли из сесквисульфида лантана, приготовлявшиеся спеканием спрессованных под давлением 1 т/см² заготовок при давлении 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст. при 1800° , заполнялись металлическим 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° , но шла при этом очень медленно. Полное завершение реакции происходит после 10-минутной выдержки при 1600° .

Пикон и Патри²³ получали моноссульфид лантана алюминотермическим восстановлением смеси сесквисульфида и окиссульфида лантана:



Эквимольную 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° . После этого продукт реакции нагревали 2 часа при 1600° в графитовом тигле для удаления избытка алюминия и окиси алюминия в форме летучей моноокиси.

Авторами настоящей статьи разработан⁷⁶ метод получения LaS по реакции:

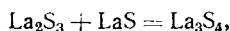


Шихта стехиометрического состава спрессовывается в брикеты, которые помещаются в вакуумную печь с графитовым нагревателем; нагрев до заданной температуры 1650° начинается по достижении в пространстве печи давления 10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст. Для полного прохождения реакции и получения моноссульфида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

Химический состав полученного таким образом моноссульфида: $La_{общий}$ — 81,2%; $S_{общая}$ — 18,7%; с незначительной примесью углерода.

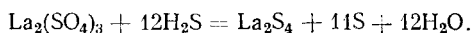
Ианделли¹⁵ получал чистый LaS сплавлением металлического лантана с серой в запаянной трубке при 400—500° с последующим длительным нагреванием промежуточных продуктов реакции при 1000—1100°.

Для получения La₃S₄ используют реакцию²⁵:



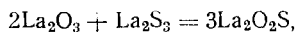
проводя ее в продолжение 2 часов при 1600°.

Дисульфид LaS₂ (или La₂S₄) получают при реакции^{18, 57}:



La₂(SO₄)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° La₂S₄ уже разлагается с выделением La₂S₃ и серы. По своему химическому характеру La₂S₄ является полисульфидом, при разложении его концентрированной соляной кислотой выделяется H₂S₂.

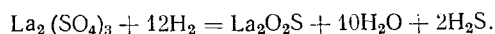
Для получения оксисульфида лантана используют либо метод Флао и Життара⁵⁶, основанный на реакции между окислом и сесквисульфидом:



либо по Эйку²⁹ 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. La₂O₂S образуется также в результате восстановления при 800° сульфата лантана водородом⁵⁷:



Данные о свойствах La₂S₃ противоречивы, так, температура плавления указывается от 2100²⁷ до 2750°¹⁸, внешний вид также описывается или как стекловидный черный²⁷, или как гексагональные пластинки светло-желтого, или оранжевого цвета с сильным отражением¹⁸, либо, наконец, как кристаллический порошок киноварно-красного цвета²⁴. Получавшийся нами La₂S₃ 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.

La₂S₃ — полупроводник с термо-э. д. с. +270 мкВ/град.

По нашим данным, La₂S₃ легко растворим на холоду 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 La₂S₃—La₃S₄, плавящейся в интервале 1800—2000°. Сульфид La₃S₄ легко летуч, причем пары его легко окисляются остаточным кислородом в вакууме до малолетучего и более тугоплавкого оксисульфида лантана.

Моносulfид лантана LaS , основные свойства которого приведены в табл. 6, имеет низкую химическую стойкость, легко разлагаясь как неорганическими, так и органическими разбавленными кислотами. La_2S_3 еще менее устойчив к действию кислот, чем моносulfид, при 600° окисляется на воздухе до основного sulfата лантана.

Дисulfид LaS_2 диссоциирует при 660° с образованием La_2S_3 .

Оксисulfид лантана легко растворим в разбавленных неорганических кислотах, но, в отличие от других sulfидов лантана, труднорастворим в уксусной кислоте. Окисление $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ на воздухе начинается при температуре $\sim 680^\circ$ и заканчивается образованием основного sulfата.

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

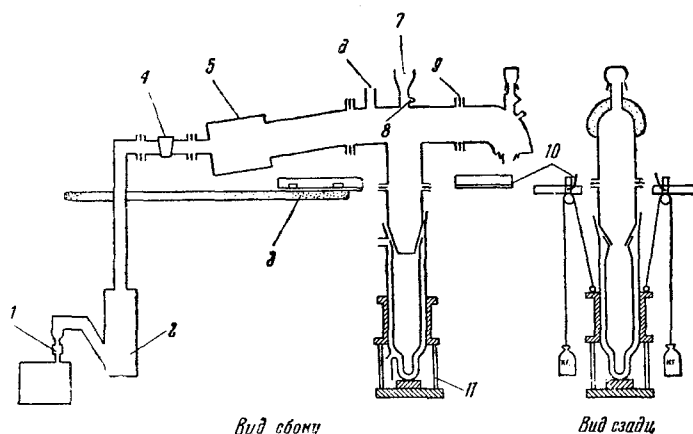
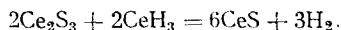


Рис. 4. Схема высокотемпературного вакуумного агрегата для получения моносulfида церия: 1 — резиновая трубка; 2 — насос Бустера, 3 — опорный угольник, 4 — запорный кран, 5 — масляный диффузионный насос, 6 — отвод к манометру, 7 — съемное оптическое пирексовое окно, 8 — пирексовый тройник, 9 — привинчивающийся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

В системе Ce—S известны sulfиды CeS , Ce_2S_3 , Ce_2S_4 — α -, β - и γ -модификации, CeS_2 , кроме того, церий с серой и кислородом образует оксисulfид $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$.

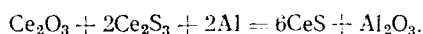
Моносulfид церия CeS может быть получен при взаимодействии сесквисulfида и гидрида церия³⁰:



CeH_3 для этого получают пропусканием тока водорода над металлическим церием при температуре, немного превышающей комнатную. Порошки Ce_2S_3 и CeH_3 смешивают и помещают в молибденовый контейнер, находящийся в высокотемпературном вакуумном агрегате, показанном схематически на рис. 4.

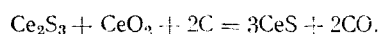
Молибденовый контейнер нагревают сначала медленно для удаления водорода, а затем на несколько минут поднимают температуру до 2200° при давлении в системе 10^{-4} мм рт. ст. При этом удаляются все примеси — щелочные и щелочноземельные металлы, кислород (возможно в форме CeO), железо и избыток церия.

Флао и Життар¹⁹ получали моносulfид церия аллюминотермическим путем:



Практически вместо Ce_2O_3 для осуществления этого процесса использовали оксалат церия. Смесь исходных веществ, содержащую 5-кратный избыток алюминия, спрессовывали и нагревали в вакууме при 1600° в продолжение 2 часов для удаления алюминия в форме монооксида.

В работе Самсонова и Радзиковской⁵² для приготовления CeS разработан метод вакуумнотермического восстановления смеси Ce_2S_3 с CeO_2 углеродом:

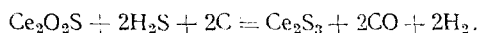


При 1500—1700° в результате этой реакции получают продукты, содержащие примесь 1,3—1,6% углерода и до 3% кислорода. Для их удаления продукт реакции смешивается с сесквисulfидом (в количестве 70% от первоначального количества, введенного в первую стадию реакции) и повторно нагревается при 1650—1700° в продолжение 1 часа в вакуумной печи. В результате получается моносulfид 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 сесквисulfида содержание примесей несколько увеличивается (0,7—0,9% углерода и 0,2—0,3% кислорода).

Наконец, Ианделли¹⁵ получал моносulfид церия реакцией между церием и серой в запаянной трубке сначала кратковременно при 400—500°, а затем длительное время при 1000—1100°.

Особо чистые препараты Ce_2S_3 могут быть получены непосредственным взаимодействием церия и серы, а также действием сероводорода на двуокись церия^{51, 52}. Так, Пикон^{51, 58} получал Ce_2S_3 действием сероводорода на двуокись церия, помещенную в графитовую лодочку при температуре, близкой к 1500°. Данные работы⁵² показали, что Ce_2S_3 достаточно высокой чистоты может быть получен сульфидизацией двуокиси церия в токе сероводорода уже при 1200—1300° в продолжение 2—3 часов.

В работе Истмена с сотрудниками³⁰ предложен для получения Ce_2S_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°. Реакция в этих условиях заканчивается за 2—3 часа.

Флао и Життар³¹ для получения Ce_2S_3 , не содержащего кислорода, нагревали CeO_2 в графитовой лодочке в токе H_2S , тщательно высушенного пропусканием над накалившимся Al_2S_3 . Нагреванием при 1000° в течение 10 часов получен $\beta\text{-Ce}_2\text{S}_3$, который, по предположению авторов³¹, идентичен сесквисulfиду, полученному Истменом³⁰.

В результате диссоциации CeS_2 в вакууме при 850—1100° образуется $\alpha\text{-Ce}_2\text{S}_3$ ³¹, описанный ранее в работе¹⁸.

Ce_2S_3 может быть также получен путем обменной реакции галогенида церия с H_2S при 600—1000°^{18, 54} в кварцевой трубке пропусканием над галогенидом совершенно сухого сероводорода в течение десятков часов.

Сульфид Ce_3S_4 может быть получен при взаимодействии Ce_2S_3 с CeS , например, в аппаратуре Истмена³⁰. Важен как хороший огнеупор, так называемый «черный церий» — твердый раствор Ce_2S_3 в Ce_3S_4 , он образуется при нагревании в вакууме Ce_2S_3 при температуре, близкой к точке плавления³⁰ в аппаратуре Истмена. Ce_2S_3 помещают в молибденовый контейнер печи при достижении давления 10^{-4} — 10^{-5} мм рт. ст., поднимают температуру до 1800° , а затем медленно до 2200° . После нескольких часов нагревания получается продукт состава $CeS_{1,40}$.

Дисульфид CeS_2 получают нагреванием γ - Ce_2S_3 с избытком хорошо просушенной серы в запаянной ампуле при 600° ³¹, а также действием H_2S на безводный сульфат церия при 720 — 750° ⁵⁹.

Оксисульфид церия Ce_2O_2S получается³² следующими методами: пропусканием серово-

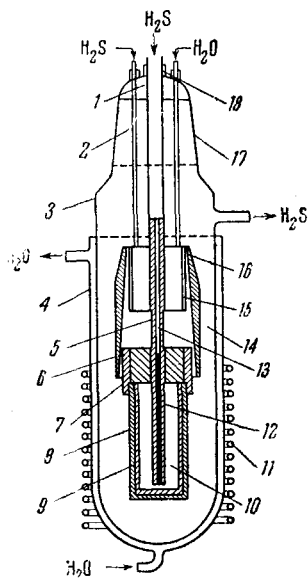


Рис. 5. Графитовая камера для получения сескви- и оксисульфидов церия: 1 — пирексовая входная трубка для H_2S ; 2 — медная трубка, 3 — пирексовая трубка, 4 — водяной кожух, 5 — графитовая трубка, 6 — пористая графитовая опорная стенка, 7 — съемная графитовая крышка, 8 — закрепленный графитовый тигель, 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

дорода через огнеупорную трубку, в которую помещена CeO_2 , при 1300° ($4CeO_2 + 4H_2S = 2Ce_2O_2S + 4H_2O + S_2$); взаимодействием паров серы с CeO_2 ($CeO_2 + S_2 = Ce_2O_2S + SO_2$); действием сероводорода на CeO_2 в графитовой нагревательной камере (рис. 5) при 1000 — 1300° и небольшом времени выдержки (менее 2 часов). При более высоких температурах и времени выдержки 2—3 часа получается Ce_2S_3 .

Оксисульфид можно также получить²² взаимодействием в вакууме смеси оксидата церия с Ce_2S_3 при нагревании сначала при 200° , а затем при 1350° ($2Ce_2O_3 + Ce_2S_3 = 3Ce_2O_2S$) с последующей отмывкой продукта реакции от сульфида 10%-ной уксусной кислотой на холоду. Наконец, можно получить оксисульфид церия частичным окислением Ce_3S_4 влажным сероводородом при 500° ⁵⁶.

Наиболее полное описание свойств и методов получения сульфидов церия дано в сводке⁶⁰.

На рис. 6 по данным работы³⁰ представлена гипотетическая фазовая диаграмма системы Ce — S , на которой имеются два максимума температуры

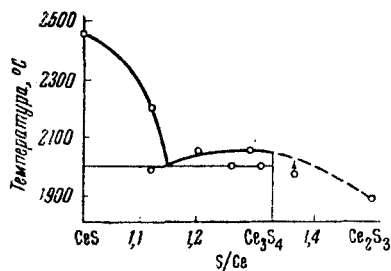


Рис. 6. Участок диаграммы системы церий — сера

плавления, отвечающих конгруэнтно плавящимся соединениям CeS и Ce_3S_4 . Эти соединения образуют между собой эвтектику, состав которой отвечает атомному отношению $S/Ce = 1,14$ с т. пл. $\sim 2000^\circ$.

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

тропроводности (термо-э. д. с. + 10 мкВ/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° моносulfид превращается в карбид церия. Окисление CeS на воздухе начинается при $200\text{--}300^\circ$. Подобно моносulfидам других лантанидов и актинидов.

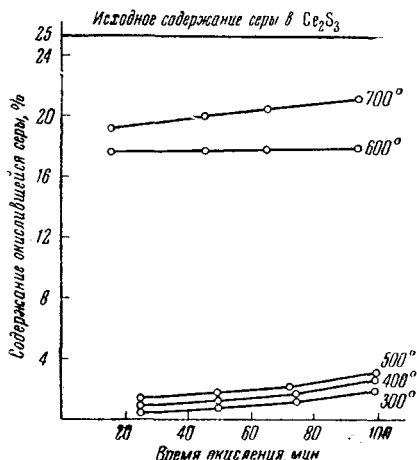


Рис. 7. Кривые окисления порошка Ce_2S_3

Окисление порошка Ce_2S_3 в токе кислорода начинается при 300° , но происходит очень медленно, быстрое окисление начинается при 600° . На рис. 7 представлены кривые окисления Ce_2S_3 при $300\text{--}700^\circ$.

Ce_2S_3 не разрушается при кипячении в воде и растворах щелочей, но легко растворим во всех разбавленных неорганических и органических кислотах. Как и все сульфиды, Ce_2S_3 отличается большой хрупкостью. Довольно низкий коэффициент термического расширения позволяет нагревать изделия из Ce_2S_3 со скоростью $100^\circ/\text{мин}$. Замечательно высокое электросопротивление Ce_2S_3 , которое давно позволяло предполагать у него наличие полупроводниковых свойств.

Термо-э. д. с. Ce_2S_3 составляет + 430 мкВ/град.

Ce_2S_3 образует с Ce_3S_4 , как предполагалось в ранних работах, область твердых растворов с температурами плавления, по данным диаграммы рис. 6, порядка $1900\text{--}2000^\circ$, а по данным работы¹⁸ даже порядка 2200° . При 2300° и выше происходит быстрое разложение этих сплавов с удалением серы.

Сплавы $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{--Ce}_3\text{S}_4$ детально исследованы рентгенографически Захариазеном², который показал, что эта область является областью гомогенности одной фазы, причем Ce_3S_4 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_2S_3 (нижняя граница области), имеющей неупорядоченную структуру, каждое девятое место металлических атомов вакантно. С изменением отношения атомных содержаний S : Ce период решетки фазы $\text{Ce}_2\text{S}_3\text{--Ce}_3\text{S}_4$ монотонно изменяется:

S : Ce	a, Å	Рентг. плотность, г/см ³
1,495 ($\sim\text{Ce}_2\text{S}_3$)	8,6173	5,186
1,45	8,6131	5,313
1,40	8,6123	5,455
1,33 (Ce_3S_4)	8,6076	5,675

CeS имеет металлическую проводимость. Важным свойством этого сульфиды является низкий коэффициент термического расширения, позволяющий нагревать изделия из CeS без разрушения со скоростью $1000^\circ/\text{мин}$.

Сульфид Ce_3S_4 имеет более низкую температуру плавления и более высокое давление пара, однако он более стоек против окисления, которое активно начинается только при 700° . Хлор действует на Ce_3S_4 при 200° , водяные пары разрушают Ce_3S_4 при температуре выше 300° .

Сесквисульфид Ce_2S_3 на воздухе при обычной температуре устойчив, а при нагревании загорается, давая пламя голубого цвета.

Окисление порошка Ce_2S_3 в токе кислорода начинается при 300° , но происходит очень медленно, быстрое

Уменьшение параметра ячейки с уменьшением степени дефектности решетки Захариазен справедливо относит за счет изменения природы химической связи от большой доли ионной связи в решетке Ce_2S_3 до преимущественно металлической в Ce_3S_4 .

Дисульфид CeS_2 мало устойчив в воздухе и в воде, растворяется в соляной кислоте с образованием осадка серы, что позволяет считать его полисульфидом. Тонкоизмельченные сульфиды церия пирофорны.

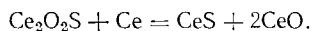
Примеси оксисульфида к сульфидам вызывают снижение температур плавления последних на $200\text{--}400^\circ$ (табл. 7), что требует особой тщательности очистки от кислорода сульфидов церия, предназначенных для изготовления тугоплавких изделий.

ТАБЛИЦА 7

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

Исходный сульфид	Добавляемый сульфид и оксисульфид			
	CeS	Ce_3S_4	Ce_2S_3	$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$
CeS	2450 ± 100	$2000\text{--}75$	—	1900 ± 100
Ce_3S_4	—	2050 ± 75	1900 ± 2000	1650
Ce_2S_3	—	—	1890 ± 50	1650
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	—	—	—	2000 ± 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 оксисульфидом, а при температурах выше 1300° реакция идет, по-видимому, согласно уравнению ³²:



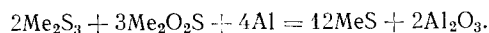
Из всех оксисульфидов редкоземельных элементов лишь $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ окисляется при комнатной температуре ⁵⁶ с изменением окраски от коричневой до темно-зеленой и уменьшением параметров решетки. На термограмме $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ обнаруживается быстрый рост веса при нагревании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

Одним из наиболее важных свойств сульфида 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 ⁶¹ в табл. 8 и 9), что в принципе позволяет использовать эти сульфиды для изготовления огнеупорных изделий.

Для празеодима, неодима и самария известны сульфиды составов MeS , Me_3S_4 , Me_2S_3 и оксисульфиды $\text{Me}_2\text{O}_2\text{S}$.

В работе ¹⁵ моносulfиды PrS и NdS получались нагреванием смесей металлов с серой в запаянной трубке при $400\text{--}450^\circ$ с длительной гомогенизацией при $1000\text{--}1100^\circ$. Таким же образом Ианделли ⁶² получил моносulfид самария SmS .

PrS , NdS и SmS могут быть также приготовлены из смесей соответствующих сесквисульфидов и оксисульфидов при восстановлении их алюминием в вакууме при 1350° по реакции ²³:



Сульфиды состава Me_3S_4 получают двухчасовым нагреванием смесей MeS и Me_2S_3 при 1600° ²⁵:

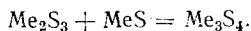


ТАБЛИЦА 8

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 $\text{Ce}_2\text{S}_3 - \text{Ce}_3\text{S}_4$ 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 , прилипания к тиглю
Sn	1200	3	Легкое прилипания к тиглю, олово чистое, взаимодействия с тиглем нет
Zn	900	5	Легкое прилипания к тиглю, взаимодействия с тиглем нет

Для получения сесквисульфидов Pr, Nd и Sm могут быть использованы методы, аналогичные методам получения La_2S_3 и Ce_2S_3 действием сероводорода на окиси этих элементов при $1500-1550^\circ$ ²⁷ или на их хлориды и сульфаты при 1000° ¹⁶.

Окисульфиды Pr, Nd и Sm можно получить методами, описанными для $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ ^{29, 56}.

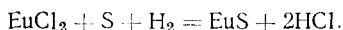
Все моносulfиды легко реагируют с разбавленными кислотами, причем при реакции с HCl и CH_3COOH выделяются H_2S и H_2 (2 : 1 по

объему), при растворении в HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 выпадает сера. Перекись водорода окисляет PrS , NdS и SmS , а разбавленный раствор перманганата — только SmS . Медленное окисление моносulfидов этих металлов на воздухе начинается при 200° .

Pr_3S_4 , Nd_3S_4 и Sm_3S_4 разлагаются кислотами с выделением H_2S и H_2 в объемном отношении 8:1, медленно окисляются на воздухе при 500° , а при 600° переходят в основные сульфиды состава $(\text{MeO})_2\text{SO}_4$. Сульфид Sm_3S_4 летуч и возгоняется при 600° . $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ 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 холоду 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 окисульфиды.

Значения магнитной восприимчивости сульфидов типа Me_3S_4 и Me_2S_3 в расчете на атом металла, по данным Пикона и Флао²⁵, почти одинаковы, что указывает, по мнению этих авторов, на трехвалентность редкоземельных элементов в соединениях. Повышенное значение магнитной восприимчивости Sm_3S_4 ($2350 \cdot 10^{-6}$) они относят за счет особенностей строения этого сульфида, имеющего, как предполагается в работе²⁵, состав $\text{Sm}_2\text{S}_3 \cdot \text{SmS}$.

Сульфиды и окисульфид европия. В настоящее время установлено существование следующих сульфидов европия: EuS , Eu_3S_4 , $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$ и окисульфида $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$. EuS может быть получен взаимодействием EuCl_2 с избытком серы в быстром токе очищенного водорода в течение нескольких часов при температуре, постепенно повышаемой до 600° :



Для удаления избытка серы продукт реакции нагревают в токе водорода в течение очень длительного времени при 820° .

Доманж, Флао и Життар получили моносulfид европия нагреванием окиси европия в токе сероводорода, тщательно очищенного от кислорода, в течение одного часа при $1000\text{--}1200^\circ$ ³⁴.

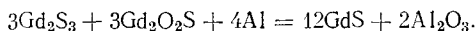
Eu_3S_4 образуется при нагревании смеси $3\text{EuS} + \text{S}$ в запаянной трубке при 600° .

Нагреванием смеси EuS с избытком серы в запаянной трубке при 600° получен $\text{Eu}_2\text{S}_{3,81}$ ³⁴.

При нагревании смеси $2\text{EuS} + 2\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{S}$ при 600° образуется окисульфид $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ (избыток серы при этом удаляется действием сероуглерода)³⁴. $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ получен Эйком нагреванием Eu_2O_3 в парах сероуглерода при $750\text{--}800^\circ$ ²⁹.

Известны *сульфидные фазы гадолиния*: GdS , Gd_2S_3 — α - и γ -модификации, GdS_2 и окисульфид $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Gd_2S_3 можно получить взаимодействием алюминия с эквимольной смесью Gd_2S_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ³⁵:

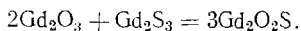


При действии сероводорода на Gd_2O_3 при 800° образуется $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ ³⁵ с небольшой примесью окисульфида, а при 1000° получается $\gamma\text{-Gd}_2\text{S}_3$. Более чистый $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ получается при термической диссоциации GdS_2 при 800° .

Gd_2S_3 может быть получен также при обработке сероводородом сульфата гадолиния при 1000° ¹⁸ (кристаллическая форма получаемого при этом Gd_2S_3 неизвестна).

GdS_2 образуется при взаимодействии Gd_2S_3 с серой в запаянной трубке при 600° ³⁵.

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, Эйком²⁹ 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 тиацетамида в закрытой трубке при 1200° в течение 4—6 часов. После охлаждения до 800° 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 Эйком²⁹, аналогично $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$.

Сульфиды и оксисульфид диспрозия. Флао, Життар, Лорье и Патри получили сульфиды диспрозия следующих составов: Dy_5S_7 , Dy_2S_3 (α -, γ - и δ -модификации), DyS_2 и оксисульфид $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$.

DyS получен при нагревании в вакууме при 1450° δ - Dy_2S_3 с большим избытком алюминия²¹. DyS является фазой переменного состава, содержащей избыток серы. Параметр элементарной кубической ячейки растет с убыванием содержания серы.

Dy_5S_7 образуется при нагревании δ -формы Dy_2S_3 с 20—50% алюминия в вакууме при 1300 — 1350° в течение 4 часов²¹.

При действии сероводорода на Dy_2O_3 при 800° образуется α - Dy_2S_3 с примесью небольшого количества $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$; при 1000 — 1300° этим же методом получается δ - Dy_2S_3 . При нагревании α - Dy_2S_3 в токе сероводорода при 1250° образуется γ - Dy_2S_3 ²¹.

DyS_2 подобно GdS_2 получают при нагревании полуторного сульфидов с серой в запаянной трубке при 600° . $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$ получают аналогично оксисульфидам лантана и гадолиния^{29, 56}.

Эйком²⁹ получен оксисульфид гольмия 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 ErS , Er_5S_7 , Er_2S_3 , ErS_2 и оксисульфид $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$. ErS образуется при нагревании Er_2S_3 с большим избытком алюминия в вакууме при 1450° и является фазой переменного состава. Параметр элементарной кубической ячейки, увеличиваясь с убыванием серы изменяется от 5,424 до 5,452 Å²¹. Er_5S_7 получают аналогично Dy_5S_7 . Er_2O_3 взаимодействует с сероводородом менее активно, чем Gd_2O_3 и Dy_2O_3 , образуя при нагревании до 1000° лишь оксисульфиды; Er_2S_3 получается только при более высокой температуре. Последние следы кислорода удаляются при 1250° . Er_2S_3 можно получить также при действии сероводорода на хлорид эрбия при 1000° ¹⁸.

Полисульфид эрбия ErS_2 и оксисульфид $\text{Er}_2\text{O}_2\text{S}$ получают аналогично соответствующим соединениям гадолиния и диспрозия^{29, 35, 56}.

Оксисульфид тулия. $\text{Tu}_2\text{O}_2\text{S}$ был получен Эйком²⁹ аналогично оксисульфидам других редкоземельных элементов при нагревании Tu_2O_3 с избытком тиацетамида.

Сульфиды и оксисульфид иттербия. Доманж, Флао, Життар и Лорье³⁶, изучая соединения иттербия с серой, получили сульфиды $\text{YbS}_{1,14}$, $\text{YbS}_{1,33}$, $\text{YbS}_{1,48}$ и Yb_2S_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° . $\text{YbS}_{1,33}$ образуется при нагревании Yb_2S_3 в вакууме при 1000 — 1100° . Нагреванием Yb_2O_3 в атмосфере сероводорода при 1350 — 1400° получают $\text{YbS}_{1,48}$. При действии сероводорода на нагретую до 900° Yb_2O_3 образуется смесь Yb_2S_3 и $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$.

Для получения чистого Yb_2S_3 процесс ведут в две стадии: сначала нагревают Yb_2O_3 в атмосфере сероводорода при 1300° , а затем продол-

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. Yb_2S_3 может быть также получен при действии сероводорода на YbCl_3 при 1000° ¹⁸.

Оксисульфид иттербия получают нагреванием смеси Yb_2O_3 с 5%-ным избытком Yb_2S_3 до 1350° в атмосфере аргона²². Для получения $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ можно использовать также метод частичного сульфидирования Yb_2O_3 сухим сероводородом при 1000° ⁵⁶.

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

Оксисульфид лютетия. Из соединений лютетия с серой описан лишь оксисульфид $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$, полученный Эйком²⁹ при нагревании Lu_2O_3 с тиацетамидом.

сульфиды и оксисульфиды актинидов

Сульфид актиния. Известен лишь Ac_2S_3 , образующийся при нагревании до 1400° оксалата или окиси актиния в графитовом тигле в токе H_2S , предварительно пробарботированного через сероуглерод⁵⁷.

Сульфиды и оксисульфиды тория, как и сульфиды церия, довольно хорошо изучены как перспективные огнеупорные и полупроводниковые материалы. В литературе указывается на существование следующих сульфидов тория: ThS , Th_2S_3 , Th_4S_7 (или Th_7S_{12}) и оксисульфида ThOS .

Наиболее устойчивыми сульфидными фазами системы Th—S являются ThS и Th_2S_3 , причем Th_2S_3 является фазой переменного состава, гомогенной по крайней мере в пределах от $\text{ThS}_{1,22}$ до $\text{ThS}_{1,59}$ ⁴⁰. Th_7S_{12} имеет широкий интервал гомогенности от $\text{S/Th}=1,71$ до $\text{S/Th}=1,76$ ^{1,38}.

Диаграмма состояния системы Th—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 Штроттера и Цумбуш³⁸.

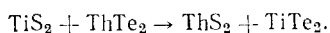
Сульфиды тория могут быть получены самыми разнообразными методами, дающими в зависимости от условий проведения синтеза (состава исходной шихты, температуры, давления) соединения с различным содержанием серы.

ThS и Th_2S_3 получают при обработке металлического тория надлежащим количеством серы⁴⁰, при термической диссоциации высших сульфидов или при взаимодействии их с вычисленным количеством гидроксида тория. Th_4S_7 образуется при диссоциации ThS_2 или полисульфида ThS_x ³⁸.

ThS_2 может быть получен действием сероводорода на металлический торий^{63–65}, галогениды^{66,67} или гидрид тория^{41,42}, действием серы на металлический торий^{38,63,64} или на карбид⁶⁵, действием сероуглерода с водородом на ThO_2 ⁶⁸, а также обработкой смеси хлоридов тория и калия сероводородом^{66,67}. Как вариант способа синтеза, предлагается также нагревание ThO_2 в присутствии углерода в токе H_2S ⁶⁹.

Оксисульфид ThOS может быть получен несколькими способами, в том числе обработкой ThO_2 сероуглеродом⁷⁰ и безводного хлорида тория сероводородом⁷¹. Если получение ThS_2 производится в присутствии кислорода, то в виде примеси может также образоваться ThOS .

При $600\text{—}700^\circ$ 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 тория¹⁰, например,



При нагревании на воздухе или в кислороде сульфиды тория окисляются до окиси тория и сернистого газа. Хлор действует на них при температурах ниже 300° , образуется хлорид тория ThCl_4 и 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, %

ThS	CeS	US	α , hX
33	67	—	5,725
50	50	—	5,709
67	33	—	5,701
50	—	50	5,587

ThS имеет серебристый металлический блеск и обладает металлической проводимостью¹⁰. Он диамагнитен. При 2200° ThS имеет давление диссоциации ниже 10^{-3} мм рт. ст. Его микротвердость, по данным⁴⁰, равна ~ 350 кг/мм².

Моносulfид тория образует непрерывные ряды твердых растворов с моносulfидами церия и урана; данные Захариазена¹ по параметрам решеток некоторых сплавов этих систем приведены в табл. 10.

Th_2S_3 очень устойчив при нагревании в вакууме и плавится при температуре от 1900 до 2000° без заметного улетучивания. Микротвердость этого сульфида равна ~ 250 кг/мм²⁴⁰. Th_2S_3 диамагнитен.

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^{38, 41, 42}. При 1904° ThS_2 плавится с разложением до низших сульфидов.

При изучении электрических свойств сульфидов, селенидов и теллуридов титана, циркония, гафния и тория Таггартом¹⁰ 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 сотрудниками⁴² и сводящиеся к тому, что сопротивление всех их меньше чем 10^{-3} — 10^{-4} ом·см, подвергнуты критике в работе Таггарта¹⁰, 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 подшипников¹⁰.

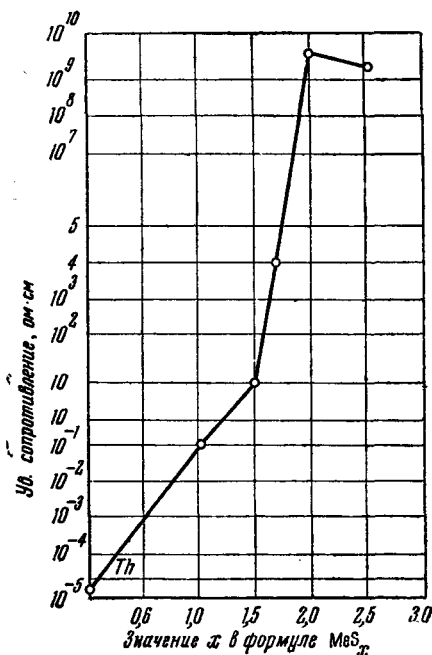
Рис. 8. Удельное сопротивление сульфидов тория как функция x в MeS_x

ТАБЛИЦА 11

Электрические свойства сульфидов тория

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

ТАБЛИЦА 12

Поведение спеченного сульфида тория ThS в контакте с расплавленными металлами

Металл	Температура, °С	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 Th₂S₃ и Th₄S₇ в контакте с расплавленными металлами

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

* Пористость тигля 20%.

** Пористость тигля 5%.

Окисульфид протактиния. Описан лишь окисульфид состава PaOS, полученный Эльсоном, Фридом и Селлерсом⁴³ при действии на PaCl₅ сероводорода.

Известны и описаны следующие *сульфиды и окисульфиды урана*: US, U₂S₃, U₃S₅, US₂ — α-, β- и γ-модификации, UOS₂ и UOS.

US может быть получен⁴² при действии стехиометрического количества сероводорода при 400—500° на порошкообразный уран, образующийся при разложении гидроксида урана.

Пикон и Флао⁴⁵ получали US нагреванием UOS с металлическим алюминием при 1775°. Примеси алюминия и Al₂O₃ удалялись нагрева-

нием в вакууме при 1500° . Полученный таким образом US содержал примесь оксисульфида.

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

U_2S_3 образуется при взаимодействии порошкообразного US_2 с металлическим алюминием⁷². Смесь исходных веществ нагревают в графитовой лодочке в течение полутора часов при 1325° 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 уран⁴².

При нагревании US_2 в течение трех часов при 1530° в вакууме образуется сульфид состава U_3S_5 ⁷². Нагревание US_2 в течение двух часов при 1530° 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 оксида 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 Флао⁴⁷, α -модификация US_2 устойчива при температурах выше 1350° , а β -модификация — при низких температурах. При действии сухого сероводорода на U_3S_5 при 380° этими авторами получена также γ -модификация US_2 , структурно отличная от α - и β -модификаций US_2 и переходящая в β -модификацию при 425° ⁴⁸.

По химическим свойствам α -, β - и γ -модификации US_2 различаются очень мало, если не считать, что γ - 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 водорода⁴⁶. 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° они медленно превращаются в кислородные соединения урана.

Оксисульфид UOS получается при нагревании UO_2 или U_3O_8 с углем в токе сероводорода³².

При добавлении сульфида аммония к раствору, содержащему уранил, образуется бурый осадок загрязненного примесями сульфида уранила UO_2S , который сравнительно нестойк⁷³.

Сульфид и оксисульфид 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° ⁴⁹. При обработке NpO_2 в течение нескольких часов при 1000° образуется $NpOS$, в течение 12 часов — Np_2S_3 . Идентификация полученных таким образом соединений была проведена рентгенографически¹.

Сульфиды и оксисульфиды плутония известны следующего состава: PuS , Pu_2S_3 — Pu_3S_4 и оксисульфид Pu_2O_2S . PuS был случайно получен при попытке восстановить трифторид плутония парами бария в тигле из BaS ⁵⁰, Pu_2S_3 — Pu_3S_4 образовывался при медленном нагревании до 1340° сухой «гидроокси» плутония в графитовом тигле в атмосфере сухого сероводорода⁵⁰ с выдержкой при 1340° в течение 2 часов. Второй

образец Pu_2S_3 — Pu_3S_4 был получен нагреванием PuCl_3 в кварцевом тигле в токе сероводорода при выдержке 1 час при 900° .

Для получения $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ технический сероводород, осушенный 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° и поддерживали на этом уровне еще 30 минут.

Сульфид и окисульфид америция. Подобно нептуну, образуется полуторный сульфид Am_2S_3 и окисульфид AmOS при обработке AmO_2 смесью сероводорода и сероуглерода при 1500° ⁷⁵.

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 огнеупоров, стойких против действия многих тугоплавких расплавленных металлов и солей, таких как уран, церий, торий, титан, железо, а также относительно легкоплавких металлов — висмута, олова, магния, алюминия⁷⁷. В работе⁶¹ описан метод производства тиглей и других огнеупорных 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 т/см², с последующим спеканием в вакуумных печах. Для приготовления изделий повышенной плотности может быть использован метод горячего прессования порошков сульфидов при высоких температурах⁴⁰. Высокая стойкость к тепловым ударам делает огнеупоры из сульфидов еще более ценными. Однако использование их возможно только при плавке в атмосфере инертных газов и вакууме, что должно учитываться при их практическом использовании⁷⁵.

Особенно интересной перспективной областью использования сульфидов является техника полупроводников. По-видимому, в этом отношении наиболее целесообразно использование сесквисульфидов Me_2S_3 ¹⁰, как обладающих, наряду с полупроводниковыми свойствами, также высокими температурами плавления и малой упругостью паров в вакууме, в то время как выше 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. Zachariazen, *Acta Cryst.*, **2**, 291 (1949).
2. W. Zachariazen, там же, **2**, 57 (1949).
3. W. Zachariazen, там 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, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 267, 276.
9. Д. Иост, Г. Рэссель, К. Гарнер, Редкоземельные элементы и их соединения, ИЛ, М., 1949, стр. 38.
10. F. McTaggart, *Austral. J. Chem.*, **11**, 471 (1958).
11. Г. В. Самсонов, ЖФХ, **30**, 2057 (1956).
12. G. Foex, *Constantes sélectivités, Diagnéisme et paramagnetisme*, Paris, 1957.
13. Г. В. Самсонов, В. С. Нешпор, ДАН, **122**, 1021 (1958).
14. Г. В. Самсонов, Усп. химии, **28**, 189 (1959).
15. A. Iandelli, *Gazz. Chim. Italiana*, **85**, 881 (1955).
16. L. Brewer и сотрудники, *Thermodynamic and Physical Properties of Miscellaneous Materials*, N. Y., 1948.
17. В. В. Серебrenников, 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. Zachariazen, *Acta Cryst.*, **2**, 189 (1949).
38. E. Strotzer, M. Zumbusch, *Ztschr. anorg. Chem.*, **247**, 415 (1941).
39. Г. Сиборг, Д. Кац, Актиниды, 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 ³⁹.
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 ³⁹.
44. W. Zachariazen, A. Plettinger, *Report ANL*—4515 (1950); цит. по ³⁹.
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 ³⁹.

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. Bieltz, 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**, No 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, P. Gilles, N. Lofgren, J. Am. Ceramis Soc., **34**, 128 (1951).
62. A. Iandelli, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem., **288**, 81 (1956).
63. J. Berzelius, Pogg. Ann., **16**, 385 (1829); цит. по ³⁹.
64. L. Nilson, Ber., **9**, 1142 (1876); **15**, 2537 (1882); **16**, 153 (1883); цит. по ³⁹.
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 ³⁹.
69. Ам. пат. 791466 (1949); цит. по ³⁹.
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 ³⁹.
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. E. Pokorny, Mines et Metallurgie, № 3529, 359 (1959).
78. J. Flahaut, M. Gittard, M. Patrie, Bull. Soc. Chim. France, **1959**, № 11—12, 1917.

Ин-т металлокерамики
и специальных сплавов АН УССР
