

УДК 546.651/669

ОКСОСУЛЬФИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Супоницкий Ю. Л., Кузьмичева Г. М., Елисеев А. А.

Систематизированы способы получения оксосульфидов состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ (где $\text{Ln}=\text{РЗЭ, Sc и Y}$) в виде поликристаллов, монокристаллов, тонких пленок и керамики. Рассмотрены кристаллохимические, термические и термодинамические свойства оксосульфидов.

Библиография — 117 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	367
II. Способы получения	367
III. Кристаллохимические свойства	371
IV. Твердые растворы в системах $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ln}_2''\text{O}_2\text{S}$	375
V. Термические и термодинамические свойства	377

I. ВВЕДЕНИЕ

Соединения состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$, где $\text{Ln}=\text{РЗЭ, Sc, Y}$, известны для всех без исключения редкоземельных элементов (РЗЭ), а также для скандия и иттрия. Они занимают промежуточное положение между оксидами и сульфидами соответствующих элементов. Все эти группы соединений обладают структурным родством в отношении либо их кристаллических решеток, либо отдельных строительных фрагментов. Пристальное внимание исследователей привлекают в первую очередь практические аспекты применения оксосульфидов РЗЭ, причем уже создан широкий спектр материалов на их основе: порошки (керамика), монокристаллы, тонкие слои и пленки.

Поликристаллические оксосульфиды или твердые растворы на их основе, прежде всего оксосульфид лантана, активированный Nd, Er, Tm, Yb, являются высокоеффективными антистоксовыми люминофорами (зеленого и синего свечения) и в виде люминофорных покрытий, излучающих в ИК-области спектра, могут быть использованы для изготовления светодиодов, цифровых, буквенно-цифровых индикаторов и индикаторных табло, в цветном телевидении. В СССР и других странах разработаны методики выращивания монокристаллов оксосульфида лантана, активированного Nd, Er, Yb. Комплексные исследования таких монокристаллов — структурные, оптические, механические, спектральные (люминесцентные характеристики лазерного излучения) — показали перспективность их применения для создания низкопороговых микролазеров и унифицированных светодиодов. Однако трудности выращивания монокристаллов высокого оптического качества пока еще не преодолены.

Данный обзор посвящен рассмотрению вопросов образования точечных дефектов в оксосульфидах, их термических и термодинамических свойств, что восполняет имеющийся в литературе пробел.

II. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

По-видимому, первым полученным оксосульфидом РЗЭ был оксосульфид лантана. Впоследствии появилась многочисленная патентная литература по методам синтеза оксосульфидов и люминофоров на их основе.

Способам получения оксосульфидов, нашедших широкое использование в технологии люминофоров, посвящены работы ученых многих стран, в частности, Франции, США, Финляндии, СССР и др. Методы синтеза

отличаются большим разнообразием. Все известные способы сводятся по существу к двум принципиально отличным с химической точки зрения схемам. По первой схеме исходное кислородное соединение РЗЭ, не содержащее серы, сульфицируют каким-либо серусодержащим агентом, как правило сульфидом или элементарной серой. По второй схеме исходное серусодержащее соединение РЗЭ подвергают восстановлению, окислению или разложению до оксосульфида. В соответствии с предлагаемой нами систематикой рассмотрим существующие методики получения оксосульфидов.

1. Сульфицирование оксидных соединений РЗЭ

Введение сульфидной серы можно осуществлять действием различных соединений, используя элементарную серу [1–6], сероводород [2, 3, 7–10], дисульфид углерода [11–13], сульфиды [5, 7], роданид аммония или натрия [5], тиоацетамид [11] (табл. 1).

Таблица 1

Получение оксосульфидов методом сульфицирования

Исходное соединение	Сульфицирующий агент	Побочные продукты	t °C	τ , ч	Среда	Ссылки
Ln_2O_3	S	Ln_xS_y	1050–1120	1–2	Ar	[1]
Ln_2O_3^a	S (избыток)	Ln_xS_y	400–450; 500–800	1–2	инертная	[2–4]
$\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	S (избыток)	Ln_xS_y	700	—	инертная	[1]
Y_2O_3	S (избыток)	Y_xS_y	950–1000	100	инертная	[5]
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{EuS}$	S (избыток)	Eu_xS_y	600	7	инертная	[6]
Ln_2O_3^b	H_2S	H_2O	1000–1100	—	Ar (95%)	[1, 2]
Ln_2O_3^b	H_2S	H_2O	550–600	—	—	[7]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	H_2S	H_2O , CO_x	500–800	4–5	H_2O (5%)	[8]
Ln_2O_3	H_2S	LnS_x , H_2O	1150 \pm 10	1,5	N_2 , H_2O	[9]
Ln_2O_3^c	H_2S	H_2O , LnS_x	850–1050	12–40	—	[10]
CeO_2	H_2S	S, H_2O	1300	—	—	[3]
Ln_2O_3	CS_2	C, CO	750–800	2–8	—	[11]
La_2O_3^d	CS_2	C, CO_x , COS , S	600	4	He	[12]
Y_2O_3	CS_2	C, CO, Y_xS_y	1000	0,5	—	[13]
Ln_2O_3^e	S + Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{S}_{2+x}$, CO_2	1100	1	—	[14–19]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^{e*}$	Na_2SO_3	Na_2SO_4	1100	1	инертная	[20]
Y_2O_3	S + NaCNS	Na_2S , CO_x	750	0,5	—	[5]
Ln_2O_3	CH_3CSNH_2 (избыток)	CO_x , H_2O	1200	4–6	—	[11]
Ln_2O_3	Ln_2S_3 (избыток)	Ln_2S_3	1350	3	вакуум	[7, 23]
Dy_2O_3^a	Dy_2S_3	—	1300; 1600	5	$p < 0,1$ Па	[21]
—	—	—	—	3	—	—
Sc_2O_3	Sc_2S_3 (избыток)	Sc_2S_3	1500	4	—	[24]
Y_2O_3	Y_2S_3	Y_2S_3	1000	100	вакуум	[5]

Обозначения: t — температура, τ — длительность синтеза.

^a Синтез проводится в две стадии.

^b Метод используется в промышленности.

^c Температура синтеза $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ равна 500°.

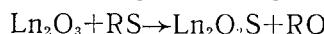
^d $\text{Ln} = \text{Gd} \div \text{Lu}$, Y; температура и время синтеза зависят от природы Ln.

^e В выход оксосульфида составляет 35%.

^f Температура синтеза $\text{Lu}_2\text{O}_2\text{S}$ равна 780°.

^g Для оксосульфидов лантана, празеодима, неодима, самария и европия выход составляет 95–98%. $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$ не изучали.

В общем виде химические превращения происходят по схеме



где R — радикал сульфицирующего агента. В зависимости от условий и реагентов реализуется один из вариантов твердофазного, жидкофазного или газофазного синтеза.

При использовании элементарной серы оксиды РЗЭ обрабатывают ее парами в инертной среде в одну или две стадии [1–6]. В последнем случае сначала ведут синтез при низких температурах (400–450°), а затем производят отжиг при 500–800° (см. табл. 1). Вместо оксидов можно применять оксикарбонаты, оксалаты, формнаты и др. [1].

При сульфидировании дисульфидом углерода также можно получать оксосульфиды, однако они не только содержат примеси непрореагировавших веществ, но и загрязнены углеродом [11–13]. Сульфидирование оксидов сероводородом в потоке аргона (азота) с добавками паров воды проводят при более высоких температурах (1100–1150°) [1–3, 8, 9], а в случае CeO_2 при 1300° [3].

Сульфидирование газообразными реагентами, происходящее на границе раздела твердая фаза — газ, приводит к возникновению градиента концентрации сульфидной серы по глубине зерна оксосульфида и ее неравномерному содержанию в частицах разного размера, а также к образованию нестехиометрических фаз.

Степень превращения существенно возрастает, когда синтез ведут в расплаве сульфицирующего агента. Смесь оксида лантаноида с серой и карбонатом натрия прокаливают при 1100° [14–19]. Реакция начинается с образования полисульфидов натрия из карбоната натрия и серы. Эти полисульфиды плавятся и далее сульфидируют оксид РЗЭ с образованием оксосульфида. Преимуществом метода является выделение при разложении карбоната натрия диоксида углерода, который защищает оксосульфид от окисления. К этой методике примыкает способ сульфидирования оксидов сульфитом натрия в инертной среде [20]. При высоких температурах сульфит натрия диспропорционирует на сульфат и сульфид, расплав последнего реагирует с оксидом РЗЭ. Максимальный выход оксосульфида 95–88% достигается при 1100°, длительности синтеза 1 ч и соотношении $\text{Na}_2\text{SO}_3 : \text{Ln}_2\text{O}_3 = 4 : 1$. Активность оксидов в реакции сульфидирования зависит от положения металла в ряду РЗЭ. Авторы [20] разделили оксиды по реакционной способности на три группы: максимальной реакционной способностью обладают оксиды от лантана до гадолиния, образующие оксосульфиды при 1100°; ко второй группе отнесены оксиды Yb , Lu , Ce и Y , образующие заметные количества оксосульфидов лишь при 1350°; оксиды остальных РЗЭ дают при 1100° смесь оксосульфида и непрореагировавшего оксида.

Оксосульфиды получают также по ампульной методике при нагревании оксидов в избытке тиоацетамида при 1200° [11]. В твердой фазе сульфицирующим агентом как правило является сульфид одноименного РЗЭ [5, 7, 21–24]. Смесь прессованных оксида и сульфида с 20%-ным избытком последнего спекают в течение длительного времени при 1300–1500° в защищающей от окисления среде (вакууме). Оксосульфиды, полученные по этой методике, также необходимо очищать от избытка сульфида. Оксосульфид состава $\text{Ce}_4\text{O}_4\text{S}_3$, а именно $\text{Ce}_2^{3+}\text{Ce}_2^{4+}\text{O}_4\text{S}_3$, в котором катион имеет смешанную валентность, может быть получен по ампульной методике при сульфидировании CeO_2 смесью $\text{Ce}_2\text{S}_3 + \text{S}$ при 550–600° [22]. Анализ методик, основанных на введении серы в кислородное соединение РЗЭ, показывает, что образующиеся оксосульфиды, как правило, загрязнены и их необходимо дополнительно очищать для удаления непрореагировавших исходных веществ или побочных продуктов.

2. Восстановление сульфатов и сульфитов

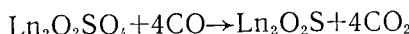
Распространенным способом синтеза оксосульфидов является восстановление сульфатов, оксосульфатов или сульфитов РЗЭ водородом [25–33], оксидом углерода [34–42] или природным газом [29] (табл. 2).

Получение оксосульфидов восстановлением сульфатов и сульфитов

Исходное соединение	Восстановитель	Побочные продукты	<i>t</i> , °C	<i>τ</i> , ч	Ссылки
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	CO	S, CO_2	500—650	—	[34—37]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2	S, H_2O	800	—	[25]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{H}_2+\text{N}_2(1:4)$	S, H_2O	800	0,5	[26]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{H}_2+\text{Ar}(\text{He})$	S, H_2O	500—1000	0,5—2	[27]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$	H_2	S, H_2O	600—700	1	[28, 29]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	H_2	H_2O	750	—	[25, 31]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	CO	CO_2	900—1050	—	[37]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$	H_2O	1000	2	[38]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4+(\text{NH}_4)_2\text{CO}$	$\text{H}_2+\text{Ar}(\text{He})$	NH_3 , H_2O	—	—	[33]
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2+\text{Ar}(96\%)$	H_2O	—	—	[30]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3^a$	H_2	S, H_2O	600—700	1	[29]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3$	CO	LnS_x , CO_2	700—830	1	[38—40]
$\text{Eu}_2(\text{SO}_3)_3$	CO	EuS , CO_2	650	—	[41]
$\text{Ln}_2(\text{SO}_3)_3n\text{H}_2\text{O}^b$	H_2S	LnS_x	460—630	1	[42]

^a В качестве восстановителя использовали также природный газ, 550—650°.
При этом $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ не образуется.

При использовании сульфатов вначале образуются оксосульфаты, которые восстанавливаются по схеме:



Если РЗЭ может проявлять степень окисления 2, то восстановление сульфата происходит последовательно: сначала до LnSO_4 по данным для $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$ [37], затем до $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и, наконец, до $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Для восстановления можно применять либо чистый восстановитель, либо его смесь с инертным носителем (аргон, азот). В процессе синтеза оксиды серы восстанавливаются до элементарной серы. Преимуществом рассматриваемых методик является большая скорость реакции и относительно низкие температуры синтеза, особенно при использовании сульфитов (см. табл. 2). При этом образуется однофазный продукт, не требующий дополнительной очистки. Очевидно, метод может быть реализован в непрерывном процессе. В случае использования азотоводородной смеси отсутствуют вредные выбросы.

3. Окисление сульфидов

Образование оксосульфидов было обнаружено при окислении сульфидов РЗЭ на воздухе [6, 43—47]. Частичное окисление Ln_2S_3 по действием смеси паров H_2O и воздуха приводит к образованию смеси оксосульфида с сульфидом и оксидом, однако при строго фиксированной температуре методом парофазного гидролиза удалось получить стехиометрический оксосульфид лантана [48]. Образование оксосульфидов установлено при окислении в относительно мягких условиях тонких пленок LnS или Ln_2S_3 [46, 47]. Оксосульфиды образуются также в вакууме или инертной среде, если имеется примесь кислорода [21, 46—49] (табл. 3). Задокументировано образование оксосульфидов при окислении сульфидов диоксидом серы (IV) [31] и диоксидом углерода [4, 12, 50].

Особый способ получения оксосульфидов нестехиометрического состава предложен в [51, 52]. При термическом разложении тиокарбамидных комплексных соединений ацетатов и пропионатов РЗЭ в инертной среде тиокарбамидная группа перестраивается в роданидную и при 300—335° формируются оксосульфиды состава $\text{Ln}_2\text{O}_{2,6}\text{S}_{0,4}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_{2,4}\text{S}_{0,6}$. Стехиометрические оксосульфиды образуются при прокаливании в течение 1 ч, при 300—320° томогенизированных смесей карбоксилата и тиокарбамида, взятых в соотношении 1 : 3. Продукт, загрязненный углеродом, необходимо прокаливать в тяге сухого CO_2 при 600—650°.

Таблица 3

Получение оксосульфидов окислением сульфидов

Сульфид	Окислитель и среда	Побочные продукты	<i>t</i> , °C	<i>t</i> , ч	Ссылки
La ₂ S ₃ , Gd ₂ S ₃ , Y ₂ S ₃	SO ₂	—	—	—	[31]
La ₂ S ₃	H ₂ O, газ	—	650—680	1	[48]
La ₂ S ₃ , LaS ₂	воздух	SO ₂	640, 620	—	[43]
La ₂ S ₃	CO ₂	S, CO	630—790	—	[12]
La ₂ S ₃	CO ₂	S, CO	1200	2	[50]
La ₂ S ₃ , Pr ₂ S ₃ , Nd ₂ S ₃ , Y ₂ S ₃ ^a	CO ₂	—	≥600	—	[4]
Dy ₂ S ₃	O ₂ +Ar	Dy ₂ O ₃	800—1100	—	[21]
Tm ₂ S ₃	вакуум (10 ⁻³ Па) и пр- месь O ₂	Tm ₂ O ₃	430	—	[49]
EuS	воздух	Eu _x O _y	300—600	—	[6, 44, 45]
EuS	воздух	Eu _x O _y	660	12	[10]
CeS ^b , TmS, YbS	вакуум (примесь O ₂) или воздух	Ln _x O _y	330	^b	[46, 47]

^a Сульфиды элементов иттриевой подгруппы окисляются до оксидов.

^b При окислении CeS образуется промежуточный Ce₂O₂S₂.

^b Длительное прокаливание.

Тонкие пленки оксосульфидов, например Sm₂O₂S, образуются в результате осаждения из газовой фазы (CH₃)₄C₆H₁₀Sm+S при 700° на подложку из SiC [53]. Керамические образцы оксосульфидов получают прокаливанием прессованных порошков Ln₂O₂S при 700—1300° и давлении (9,8—19,8) · 10⁴ кПа в течение 1—5 ч [19].

По-видимому, в монокристаллическом состоянии первым был получен оксосульфид лантана [54]. Наибольшие успехи в этом направлении достигнуты в конце 70-х — начале 80-х годов [24, 55—60]. Для получения монокристаллов используют различные варианты метода направленной кристаллизации из раствора в расплаве (методы Бриджмена — Стокбаргера, Чохральского и др.), создавая в тигле противодавление инертным газом (аргоном или смесью аргон — водород, при давлении 300—1500 кПа).

4. Смешанные оксосульфиды

Оксосульфиды, содержащие два и более РЗЭ, известны достаточно давно и их получают теми же способами, что и оксосульфиды индивидуальных лантаноидов. Однако в последнее десятилетие проявляется большой интерес к смешанным оксосульфидам, содержащим в своем составе кроме традиционного лантаноида также другой как правило *d*- или *p*-элемент, халькогениды которого в большей или меньшей степени используются при изготовлении полупроводниковых материалов.

Способы синтеза таких смешанных оксосульфидов основаны на известных методиках получения «простых» соединений [61]. К настоящему времени синтезированы смешанные оксосульфиды лантаноидов, содержащие в качестве второго элемента Cu(I), Ag(I), Ga, In, Ge(IV), Sn(IV), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III), Cr(III), V(III) [62, 63].

III. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Кристаллическая структура

Соединения с общей формулой (LnO)_nX, содержащие редкоземельный элемент и кислород (Ln — РЗЭ, X — ионы кислорода, халькогена, галогена, карбоната, ортобората и т. д.) объединяет наличие в структуре «комплексного иона» (LnO)₂²⁺, впервые введенного в рассмотрение Каро [64]. Этот комплекс имеет тетраэдрическое строение. Атом кислорода находится в центре тетраэдра в состоянии *sp*³-гибридизации, а углы тетраэдра заняты атомами РЗЭ. Однако не во всех соединениях, содержащих РЗЭ и кислород, можно выделить «комплексный ион». Авторы рабо-

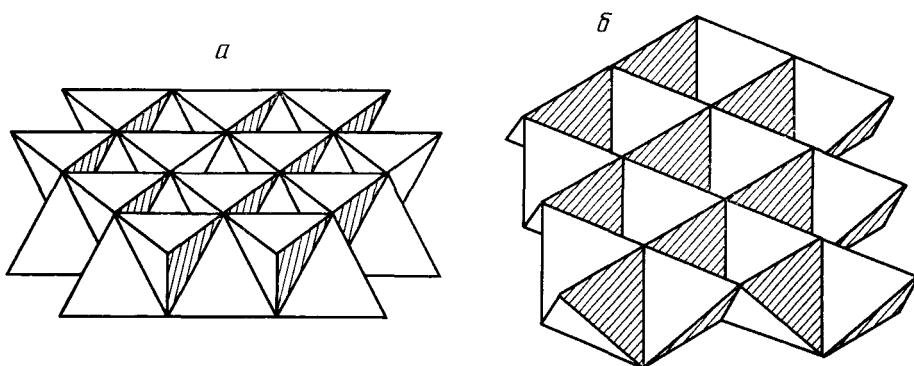


Рис. 1. Тригональное (а) и тетрагональное (б) построение слоя $(\text{LnO})_n^{n+}$ в структурах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$ соответственно [62]

ты [65] обосновали ряд условий наличия или отсутствия такого иона в соединениях $(\text{LnY})_2\text{X}$. Главным из них является существование в структуре разных кристаллографических позиций для атомов X и Y.

Тетраэдры $(\text{Ln}_4\text{O})_n$, соединяясь между собой, образуют слои. Автор работы [66] отметил, что возможно двоякое построение слоя (рис. 1): тригональное, в котором треугольное основание каждого тетраэдра параллельно слою, и тетрагональное, в котором ортогональные ребра тетраэдра находятся в плоскостях, ограничивающих слой. Таким образом, все многообразие структурных типов оксохалькогенидов РЗЭ обеспечивается различным чередованием анионных сеток со слоями тетраэдров $(\text{Ln}_4\text{O})_n$, ориентированных либо по тригональному закону, как это имеет место в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, либо по тетрагональному закону, который реализуется в $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$. Различные структуры возникают в результате образования сверхструктур, моноклинных или ромбических искажений, а также сдвигов.

Исходя из принципов плотнейших упаковок, было выведено [65] соотношение, позволяющее определить симметрию тетраэдрических слоев, лежащих в основе того или иного соединения:

$$0,78 < \frac{r + R_t}{r + R_o} < 0,96$$

где r — ионный радиус РЗЭ для координационного числа 7, R_t и R_o — радиусы кислорода для координационных чисел 4 и 6 соответственно.

Если отношение суммы радиусов меньше 0,78, соединения типа $(\text{LnO})_2\text{X}$ кристаллизуются в структурных типах, основу которых составляет тетрагональная симметрия слоя; если оно находится в интервале 0,78—0,96, то в основе лежит тригональная симметрия, а если больше 0,96, то в соединениях, содержащих Ln и O, нельзя выделить «комплексный ион».

В основе структуры оксосульфидов РЗЭ состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ лежит тетраэдрический слой с тригональной симметрией, и все они изоструктурны по всему ряду редкоземельных металлов [17]. Структуру $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ можно вывести из структуры Ce_2O_3 заменой атома кислорода в октаэдрическом окружении на атом серы [67]. На рис. 2 приведены проекции структуры $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ на базовые плоскости xy и yz , а также координационные полиэдры вокруг атомов La.

Исследователи не раз обращались к уточнению структуры $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$. Одно из таких уточнений было проведено посредством рентгеноструктурного анализа монокристаллов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Nd}$, полученных методом Чохральского [55] на автодифрактометре [64]. Методом структурной нейтронографии исследованы поликристаллы $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$ [69] и $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ [70] при 300 и 4 К соответственно. Уточнялись, как и в предыдущей работе, тепловые и позиционные параметры. Большая ошибка в определении тепловых изотропных факторов либо даже их отрицательные значения

в случае $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ объясняются присутствием в образце второй фазы — $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}_2$ [70], для $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$ объяснения не найдено [69]. Сделана попытка уточнения кратности позиции серы в $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$ [70]. Целесообразность уточнения заселенности позиции атомами серы аргументировалась возможностью частичного замещения серы кислородом. Оказалось, что заселенность превышает кратность занимаемой позиции, что никак нельзя

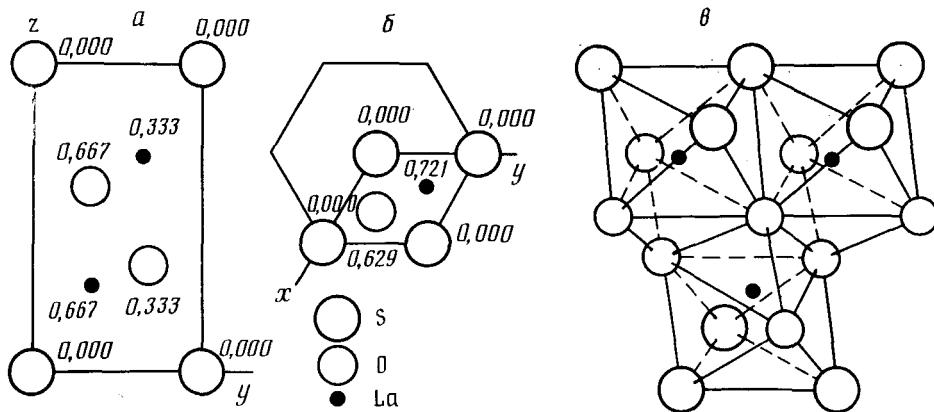


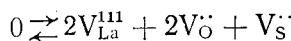
Рис. 2. Проекция структуры $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ на плоскости yz (а) и xy (б) и сочленение полиэдров вокруг атомов La (в). Цифрами обозначена высота по оси $x(z)$

объяснить замещением серы кислородом. Тем не менее уточнение содержания серы позволило несколько снизить R -фактор.

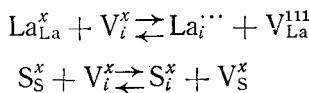
В работах [71, 72] проведено исследование структуры монокристаллов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Ln}$, полученных модифицированным методом Стокбаргера — Бриджмена [57], на автодифрактометре. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы имеют дефицит по сере и металлу, а заселенность позиции кислорода завышена [71]. Учет частичного вхождения серы в подрешетку кислорода и вхождения кислорода в подрешетку серы (в предположении о максимальном заполнении позиций) позволил уменьшить R -фактор и получить кристаллохимически приемлемые формулы соединений [72]. При расчете разностной электронной плотности был обнаружен максимум в позиции 0 0 1/2. Этот «сгусток» электронной плотности интерпретирован как межузельный атом нейтральной серы, занимающей $\sim 5\%$ этой позиции. Однако не исключена возможность размещения в этой позиции ионов лантана (или другого РЗЭ) в малой концентрации¹. Эти результаты подтверждены исследованием монокристаллов $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Ln}$ химическим и нейтронно-активационным методами и гидростатическим взвешиванием [72].

Таким образом, в общем виде кристаллохимическая формула оксокальфида лантана может быть записана в виде $\text{La}_{2-x}[\]_x\text{O}_{2-y}[\]_y\text{S}_{1-z}[\]_z \cdot (\text{S}_w^0)$ (здесь [] — вакансии). Образование основных точечных дефектов в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ можно описать следующими уравнениями (обозначения Крегера-Винка [73]):

а) реакция разупорядочения по Шоттки:

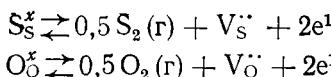


б) реакция разупорядочения по Френкелю:

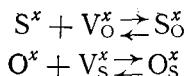


¹ См. Кузьмичева Г. М., Перепелкин И. В., Поротников Н. В., Холодный Д. С. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. С. 2981.

в) межфазные реакции на границе раздела кристалл — пар:



г) антиструктурные дефекты, или атомы в чужих узлах:



В уравнениях точками, штрихами и крестиками обозначены положительный заряд, отрицательный и нейтральные атомы соответственно.

В принципе возможно образование частично ионизированных или нейтральных дефектов [74] (например, вакансии, помимо формы $V_S^{\cdot\cdot}$, $V_O^{\cdot\cdot}$, V_{La}^{111} , могут существовать в виде V_L^x , V_L^{11} , V_L^1 , V_S^x , $V_S^{\cdot\cdot}$, V_O^x , $V_O^{\cdot\cdot}$). В этом случае представленные уравнения дефектообразования дополняются другими. Показано [75, 76], что под действием давления образцы оксосульфида лантана меняют окраску: при небольшом давлении бесцветные образцы становятся розовыми, т. е. происходит образование центра окраски, так называемого F -центра ($V_S^{\cdot\cdot}$, e^1)^x.

Полученные результаты по дефектообразованию легли в основу механизмов диффузии в оксосульфиде лантана², а также экспресс-метода определения состава и дефектности по данным рентгенографического анализа³.

2. Область гомогенности

Тройная система La — O — S в настоящее время не изучена полностью. Неизвестны фазовые поля и условия кристаллизации фаз. В поле концентрационного треугольника La — O — S определена лишь линия ликвидуса для составов квазибинарного сечения $La_2S_3 — La_2O_3$ (рис. 3)

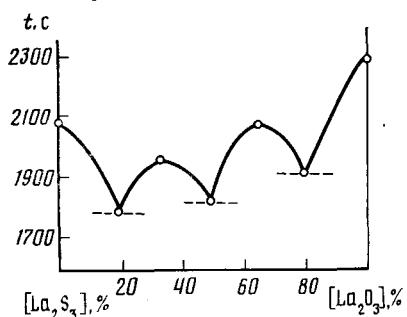


Рис. 3. Ликвидус в системе $La_2S_3 — La_2O_3$ [77]

[77], имеющая два максимума. Один из них соответствует La_2O_2S с температурой плавления 2080° , что хорошо совпадает с найденным ранее значением 2070° [54]. Второй максимум отвечает составу La_2OS_2 , плавящемуся при 1960° .

При исследовании системы $La_2S_3 — La_2O_3$ [78] образцы получали методом твердофазного спекания полуторных оксида и сульфида лантана в вакууме или атмосфере аргона (давление 1–2 атм) при 1100 – 1200° в течение 4 ч. На основании результатов рентгенофазового анализа установлена широкая

область существования оксосульфидной фазы лантана состава $La_{2\pm x}O_{2\pm y}S_{1\pm z}$. В области гомогенности графики изменения периодов решетки (рис. 4, а, б) имеют точку перегиба, соответствующую составу La_2O_2S . Уменьшение периодов при переходе от La_2O_2S к La_2O_3 может быть связано как с вычитанием серы и металла по механизму $La_{2-x}O_xS_x — La_2O_2S — La_2O_3$, так и с замещением серы на кислород: $La_2O_2(S_{1-x}O_x)$. В области составов $La_2O_2S — La_2S_3$ уменьшение периодов решетки можно объяснить вычитанием кислорода и металла $La_{2-x}O_{2-x}S_x — La_2O_2S — La_2S_3$, а также замещением кислорода на серу $La_2(O_{2-x}S_x)S$. Установить тип твердых растворов удалось, выполнив измерение плотности исследуемых образцов. Ее изменение в пределах области гомогенности в точности соответствует механизму замещения

² См. Бородуленко Г. П., Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. и др. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 567.

³ См. Кузьмичева Г. М., Перепелкин И. В., Елисеев А. А. // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. С. 2527.

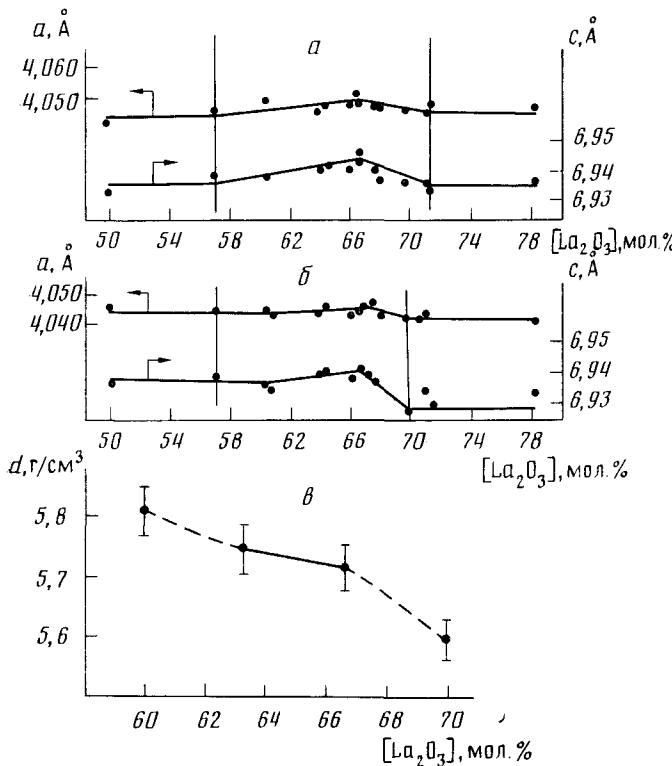


Рис. 4. Изменение периодов решетки (а, б) и плотности (в) оксосульфида лантана при 1100° (а) и 1200° (б, в) в вакууме по разрезу $La_2S_3—La_2O_3$ [78]

(рис. 4, в). Граница области гомогенности со стороны La_2O_3 отвечает состав $La_2O_{2,14}S_{0,86}$, а со стороны La_2S_3 — состав $La_2O_{1,71}S_{1,29}$ (1100°, 0,1 Па) (рис. 4, а). При 1200° граничные образцы имеют состав $La_2O_{1,82}S_{1,18}$ и $La_2O_{2,09}S_{0,91}$ (рис. 4, б), однако вряд ли можно говорить о сужении области гомогенности с увеличением температуры, поскольку найденные результаты колеблются в пределах точности фазового анализа. Кроме того, нет никаких оснований полагать, что составу La_2O_2S отвечает бездефектная кристаллическая решетка с полностью занятymi атомными позициями.

Определенный интерес может иметь также анализ работ, связанных с изучением систем $Ln—S—O$, где $Ln \neq La$ [21, 104]. Одна из них посвящена изучению системы $Dy—S—O$ в области гомогенности оксосульфида диспрозия [21]. Гомогенные образцы оксосульфидов диспрозия с общей формулой $Dy_2O_{2+x}S_{1+x}$ были синтезированы при нагревании в вакуумной печи ($p < 0,1$ Па) смесей Dy_2O_3 и Dy_2S_3 при 1300° в течение 5 ч и при 1600° в течение 3 ч. Область гомогенности в интервале температур 1300—1600° (для закаленных образцов) практически не изменяется и простирается от 19 (в случае $Dy_2O_{2,05}S_{0,95}$) до 23 ат. % серы ($Dy_2O_{1,85}S_{1,15}$). В этом диапазоне составов обнаружено изменение только периода c , а период a в пределах погрешности определения ($\pm 0,003$ Å) остается постоянным. Подобный характер изменения параметра решетки Dy_2O_2S в зависимости от содержания серы свидетельствует об образовании твердого раствора замещения в указанном интервале концентраций.

IV. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Ln_2'O_2S—Ln_2''O_2S$

Ряд работ [8, 29, 40, 79—81] связан с исследованием твердых растворов типа $(Ln', Ln'')_2O_2S$. В частности, рассмотрены системы $La_2O_2S—Ln_2O_2S$, где $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb, Lu, Y$ [40]. Полная

растворимость наблюдается только в системах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, в остальных имеются двухфазные области. Возможность существования твердых растворов определяется соотношением ионных радиусов: при $[R(\text{La}^{3+}) - R(\text{Ln}^{3+})]/R(\text{Ln}^{3+}) < 9\%$ образуется непрерывный ряд твердых растворов. В работе [38] кроме систем $(\text{La}, \text{Ln})_2\text{O}_2\text{S}$, изучены также системы на основе оксосульфида иттрия: $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 5). Указанный размерный критерий справедлив и в этом случае: в первой системе ($\Delta R/R = 9,2\%$), наблюдается ограниченная, а во второй ($\Delta R/R = 5,2\%$) — полная растворимость. Образцы для этих исследований были приготовлены восстановлением соосажденных сульфатов лантаноидов оксидом углерода при 800° .

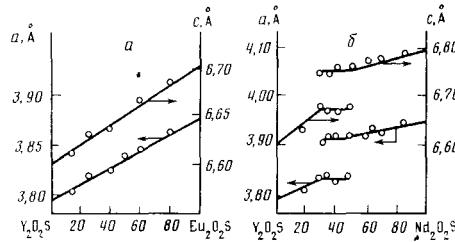


Рис. 5. Изменение периодов решетки в зависимости от состава систем $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$ (а) и $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$ (б) [40]

Авторы [40] указывают, что границы двухфазных областей как и периоды решетки, зависят от способа получения порошков $(\text{Ln}', \text{Ln}'')_2\text{O}_2\text{S}$. Действительно, смесимость в образцах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, полученных путем сульфидирования в токе $0,2\text{H}_2\text{S} + 0,8\text{N}_2$ ($1200 - 1250^\circ$) гомогенной смеси совместно осажденных порошков оксидов РЗЭ [79], несколько иная, чем в аналогичной системе, описанной в [40]. Это отличие нельзя объяснить разной температурой синтеза, поскольку двухфазная область не сужается при повышении температуры от 800 [40] до 1200° [79], а остается неизменной по ширине и только смещается в сторону $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$. В то же время периоды решеток индивидуальных оксосульфидов в системе $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$, найденные в работах [40] и [79], совпадают между собой, хотя для системы $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ получены разные величины.

Совершенно иные результаты по смесимости оксосульфидов приведены в работе [8], где зафиксировано существование непрерывного ряда твердых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$). Твердые растворы $(\text{La}, \text{Pr})_2\text{O}_2\text{S}$ получены окислением смеси полисульфидов в потоке $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (3 об. % H_2O) за 3–4 ч при 520° . Образцы $(\text{La}, \text{Eu})_2\text{O}_2\text{S}$ и $(\text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_2\text{S}$ получали жидкофазным сульфидированием соответствующих твердых растворов оксокарбонатов ($500 - 700^\circ$, 4–5 ч). Периоды решетки индивидуальных оксосульфидов в этих системах, приведенные в работах [40] и [79], одинаковы в пределах погрешности эксперимента, а температуры синтеза близки.

В работе [82] предпринята попытка рассчитать бинодальные кривые распада твердых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ по методике, предложенной в [83, 84], с целью выяснения влияния различных факторов на ширину области гомогенности. В основу расчета положен принцип стремления гиббсовской энергии смешения к минимуму, чем и определяется равновесное состояние изоморфной смеси; учитывалась колебательная и конфигурационная энтропии. Проведенный расчет позволил объяснить имеющиеся расхождения пределов смесимости в системах $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и продемонстрировать резкую зависимость границ области гомогенности от способа получения твердых растворов, которым определяется общая структурная единица и степень дефектности исходных компонентов.

V. ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Оксосульфиды $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ занимают по составу промежуточное положение в ряду Ln_2S_3 — $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ — Ln_2O_3 . Они отличаются от сульфидов большей термической устойчивостью в окислительной среде, но значительно уступают в этом отношении оксидам. Термическая устойчивость оксосульфидов в инертной среде (аргон) определена на примере как индивидуального, так и активированного эрбием, иттербием и неодимом оксосульфида лантана [85, 86]. Оксосульфид лантана устойчив до 1450° , а начиная с 1500° при выдерживании образцов в течение 1 ч стехиометрия оксосульфидной фазы изменяется. При более высоких температурах оксосульфид испаряется и диссоциирует; состав газовой фазы сложен и однозначно не установлен. Оксосульфид лантана в расплавленном состоянии постепенно обедняется серой, и потери ее достигают 30% после 5 ч выдержки расплава [55].

Термические свойства оксосульфидов при нагревании в окислительной среде (воздух) изучали многие исследователи [30, 81, 87—93]. Различными методами термического анализа (термогравиметрия, дериватография, ДТА) установлено, что оксосульфиды окисляются кислородом воздуха непосредственно в оксосульфаты состава $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Однако дериватографическим методом было обнаружено, что окисление оксосульфидов празеодима, европия и гадолиния на воздухе протекает в две стадии [90, 92, 93]. Окисление $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ на первой стадии сопровождается образованием промежуточной фазы оксосульфита состава $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{SO}_3$. Можно предположить, что при окислении оксосульфидов празеодима и европия вначале образуется оксосульфит как промежуточное соединение. Оксосульфиты указанных металлов устойчивы в узкой области температур и окисляются до оксосульфатов с большей скоростью, чем оксосульфиды [92]. Тот факт, что образование оксосульфитов обнаружено не во всех изученных случаях, подтверждает их термическую нестабильность. В среде чистого кислорода окисление оксосульфидов протекает с высокой скоростью. Температуры начала окисления $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и температурные интервалы окисления до оксосульфатов различаются в рассматриваемых работах на 80 — 100° , что объясняется различной чистотой образцов, условиями их подготовки (таблетка или порошок) и методикой проведения исследований, т. е. спецификой изучения гетерогенной системы в неравновесных условиях.

Температурные области стабильности и начала окисления оксосульфидов РЗЭ систематизированы в табл. 4. В целом поликристаллические

Таблица 4
Температуры окисления оксосульфидов РЗЭ

Оксосульфид	$t_{\text{Н}}$, $^\circ\text{C}$	$t_{0,5}$, $^\circ\text{C}$ [88, 89]	Оксосульфид	$t_{\text{Н}}$, $^\circ\text{C}$	$t_{0,5}$, $^\circ\text{C}$ [88, 89]
La	500—800 [90]	765	Gd	700—1000 [30]	—
La	510—910 [32]	—	Gd	450—630 [90]	—
La	650—680 [86]	—	Tb	620—690 [90]	710
La	960 ^a [60]	—	Dy	—	740
Ce	>180 [7]; 300—600 [91]	—	Ho	—	800
Pr	530—650 [90]	715	Er	—	835
Nd	610—680 [90]	720	Tm	—	840
Sm	630—930 [41]	800	Yb	—	790
Sm	650—780 [90]	—	Lu	635—850 [32]	770
Eu	300—680 [45]	750	Y	595—950 [32]	790
Eu	380—580 [81]	—	Y	750—950 [18]	—
Eu	500—570 [90]	—	Y	990 ^a [60]	—
Gd	470—855 [32]	800			

Обозначения — $t_{\text{Н}}$ — температура начала или интервал температур окисления, $t_{0,5}$ — температура окисления 50% оксосульфида.

^a Монокристалл

Температуры окисления твердых растворов
(La, Y)₂O₂S и (Eu, Y)₂O₂S [81]

Состав ^a	t_H , °C	t_p , °C	Состав ^b	t_H , °C	t_p , °C
Eu ₂ O ₂ S	510	1280	La ₂ O ₂ S	640	1470
(Eu _{0,8} Y _{0,2}) ₂ O ₂ S	535	1270	(La _{0,8} Y _{0,2}) ₂ O ₂ S	705	1445
(Eu _{0,6} Y _{0,4}) ₂ O ₂ S	550	1255	(La _{0,6} Y _{0,4}) ₂ O ₂ S	740 и 790 ^b	1250; 1430
(Eu _{0,4} Y _{0,6}) ₂ O ₂ S	560	1200	(La _{0,4} Y _{0,6}) ₂ O ₂ S	660 и 720 ^b	1220; 1350
(Eu _{0,25} Y _{0,75}) ₂ O ₂ S	585	1185	(La _{0,2} Y _{0,8}) ₂ O ₂ S	780	1190
Y ₂ O ₂ S	720	1170	Y ₂ O ₂ S	720	1170

Обозначения: t_H — температура начала окисления, t_p — температура разложения оксосульфата.

^a Приведен состав непрерывного твердого раствора.

^b Приведен состав твердого раствора с ограниченной растворимостью

^b Двухстадийное окисление.

оксосульфиды РЗЭ стабильны на воздухе до 450—500°, но Ce₂O₂S начинает окисляться уже при температуре выше 180° [7]. Скорость окисления в начале процесса невелика, а выше некоторого температурного предела, зависящего от вида РЗЭ, резко возрастает. Температура начала окисления возрастает в ряду La₂O₂S — Lu₂O₂S, Y₂O₂S занимает промежуточное положение в середине ряда. Оксосульфаты, конечные серу-содержащие продукты окисления оксосульфидов, более стабильны; их устойчивость убывает в ряду La — Lu, при этом Y занимает положение

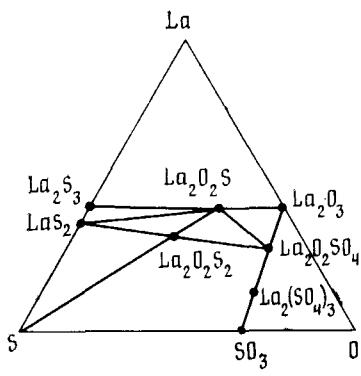


Рис. 6

Рис. 6. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы La—S—O (при 1073 K) [94]

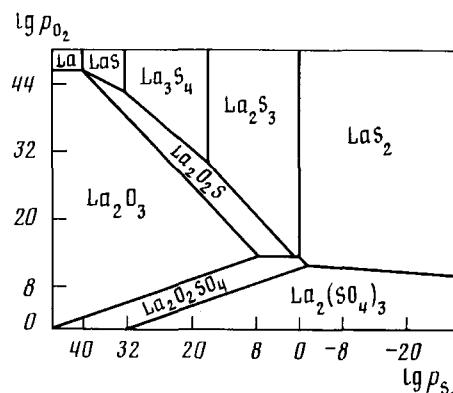


Рис. 7

Рис. 7. Изотермическое сечение диаграммы стабильности фаз системы La—S—O (при 1100 K)

после Dy. При уменьшении скорости нагревания с 10 до 1 град/мин температуры начала окисления La₂O₂S и Y₂O₂S снижаются от 765—770 до 640—620°. На устойчивость оксосульфидов влияет степень кристалличности образцов. После выдерживания в инертной среде (азот) температура начала окисления возрастает на ~100°, а скорость окисления уменьшается.

Термическое окисление твердых растворов оксосульфидов зависит от типа твердого раствора (табл. 5). Непрерывные твердые растворы (Eu₂O₂S — Y₂O₂S) окисляются как индивидуальные соединения. При этом температура начала окисления уменьшается с увеличением содержания менее стабильного компонента, а температурные границы стабильности окисленной фазы возрастают, т. е. наблюдается зависимость

Таблица 6

Температуры плавления оксосульфидов

Ln	Т. пл., °С	Ссылки	Ln	Т. пл., °С	Ссылки
Y	2120	[95]	Nd	1990	[96]
La	2070±30	[54]	Sm	1980	[96]
La	2080	[77]	Gd	>2000	[54]
La	1940	[96]			
Ce	2000±200	[3]			
Ce	1950	[95]			

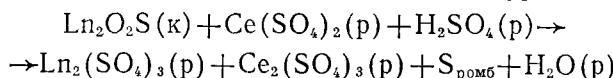
температурной устойчивости от мольной доли компонента псевдобинарной системы. Твердые растворы с ограниченной растворимостью (когда разность ионных радиусов РЗЭ $>10\%$) окисляются до оксосульфатов в две стадии, оксосульфатные фазы разлагаются также в две стадии.

В связи с нестабильностью оксосульфидов в окислительной и инертной средах при повышенных температурах определение температур их плавления сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. Поэтому температуры плавления многих оксосульфидов либо неизвестны, либо определены с недостаточной точностью. Указанные в литературе температуры плавления (табл. 6) за исключением, по-видимому, т. пл. $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, скорее определяют температурную область плавления оксосульфидов, нежели характеризуют индивидуальные соединения.

Фазовые равновесия в оксосульфидных системах изучены только для системы $\text{La}-\text{S}-\text{O}$ [77, 94]. В [94] установлены равновесные составы сосуществующих при 800° фаз $\text{La}_2\text{O}_3(\text{B})$, LaS_2 , La_2S_3 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (рис. 6). Эти данные подтверждают образование $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, обнаруженного ранее при изучении разреза $T-x$ -диаграммы для системы $\text{La}_2\text{S}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ [77]. Работы [77, 94] являются в настоящее время единственными фундаментальными исследованиями по изучению фазовых равновесий в оксосульфидных системах.

Знание термодинамических свойств позволяет определить условия выращивания совершенных монокристаллов оксосульфидов, например из расплавов. Поскольку расплавы диссоциируют с выделением газов, содержащих также и элементарную серу, термодинамические параметры необходимы для расчетов равновесного давления газовой фазы над расплавом.

При экспериментальном изучении термохимических свойств оксосульфидов было установлено [93, 97—99], что в сернокислом растворе сульфата церия(IV) окисление протекает согласно уравнению



Методами калориметрии растворения были измерены энталпии этих реакций и определены стандартные энталпии образования оксосульфидов лантана, празеодима, неодима и самария. Энталпии образования оксосульфидов европия и гадолиния, приведенные в табл. 7, были рас-

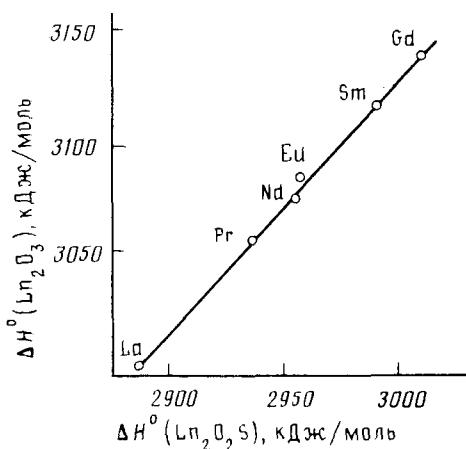


Рис. 8. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки оксидов и оксосульфидов РЗЭ

Таблица 7

Термодинамические функции оксосульфидов, рассчитанные на основании данных [93, 97—99, 104—110, 114, 116, 117]

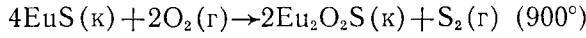
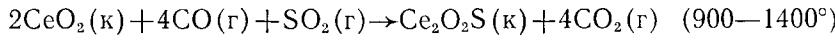
Соединение	$-\Delta_f H^0$ (298, 15 К), кДж/моль ^в	S^0 (298, 15 К) ^а , Дж/моль·К	$\Delta_f G^0$, кДж/моль (T, К)
La ₂ O ₂ S	1660,5±7,6 — —	33,8 32,9 34,8	1538,7 (298 K) — —
Ce ₂ O ₂ S	1423,0±12 1770,7±63 (1410 K)	33,8 34,4	1423±12,6 (1072 K) 1301,5 (1410 K)
Pr ₂ O ₂ S	1639,7±21 — —	41,4 34,2 —	1425,1±62,8 (1072 K) 1414,2±18,8 (1072 K) 1514,9 (298 K)
Nd ₂ O ₂ S	1646,9±21 —	40,6 34,1	1523,3 (298 K)
Sm ₂ O ₂ S	1642,6±9,5 —	39,0 34,0	1517,9 (298 K) —
Eu ₂ O ₂ S	1469,0±8,9	38,4	1338,9 (298 K)
Gd ₂ O ₂ S	1644,9±4,0	38,4	1520,2 (298 K)
Y ₂ O ₂ S	—	30,2; 27,4; 28,8	1482,4±12,6 (1068 K); 1493,7±84 (1068 K)
Sc ₂ O ₂ S	—	21,3	—

^а Приближенные значения энтропии, полученные разными авторами.

^б Согласование значений $\Delta_f H^0$ (298,15 K) и $\Delta_f G^0$ (T, K) невозможно из-за отсутствия температурной зависимости теплоемкости $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ и $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, поэтому невозможен также и расчет $\Delta_f H^0$ (298,15 K) из температурных зависимостей $\Delta_f G^0$ (T, K).

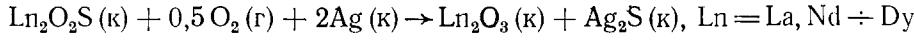
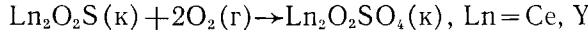
считаны из энталпий растворения соединений в водном растворе соляной кислоты, насыщенной сероводородом (табл. 7). Энталпии образования оксосульфидов [100, 101], полученные расчетным путем, отличаются от экспериментальных величин на 85—100 кДж/моль. Следовательно расчетную оценку вероятных реакций диссоциации La₂O₂S [102] и необходимого избыточного давления газовой фазы над расплавом для выращивания монокристаллов следует считать приближенной.

Тензиметрическое исследование равновесия CeO₂+CO+SO₂ [103] и системы Eu₂O₃—H₂S—H₂—CO [10] позволило рассчитать для реакций



равновесные давления газообразных компонентов и энергию Гиббса образования оксосульфидов церия и европия, которые также приведены в табл. 7.

Термодинамическое изучение окисления оксосульфидов, протекающего в соответствии с уравнениями



выполнено методом ЭДС с использованием кислородонного твердого электролита на основе оксида циркония [105—110]. Была найдена температурная зависимость энергии Гиббса для первой из приведенных реакций. На основании полученных зависимостей авторы настоящего обзора рассчитали термодинамические свойства оксосульфидов (табл. 7)

Таблица 8

Энталпии окисления окисульфидов по реакциям
 $0,5 \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 0,5 \text{Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4(\text{к})$

Ln	ΔT , К	$T_{\text{ср}}$, К	$\Delta H^\circ(T_{\text{ср}}, \text{К})$	$\Delta G^\circ(T_{\text{ср}}, \text{К})$
La	940—1250	1095	457 \pm 1,5	287 \pm 57
La	1100—1500	—	459,84	—
La	1190—1510	1350	—	477,7 \pm 3,8
Pr	1100—1400	1250	447,12	—
Nd	930—1200	1065	—	480,4 \pm 0,6 ^b
Nd	1170—1400	1455	—	755 \pm 5
Sm	1050—1370	1160	453,44	—
Eu	1020—1320	1170	447,0	—
Gd	1000—1280	1140	445,57	908,5 \pm 6,5 ^b
Tb	1020—1200	1110	453,48	—
Dy	1040—1180	1110	445,74	—
Ho	1000—1400	1250	446,9 ^a	—
Er	1000—1400	1250	446,2 ^a	—
Tm	1000—1400	1250	445,4 ^a	—
Yb	1000—1400	1250	444,6 ^a	—
Lu	1000—1400	1250	443,9 ^a	—
Y	1190—1500	1345	—	1108,9 \pm 5,8

^a Оценочные величины.

^b При 1285 К.

^c При 1380 К.

и энталпии окисления (табл. 8). Полученные величины позволили построить термодинамические диаграммы сосуществования оксидных, сульфидных и оксосульфидных фаз [111—115] в зависимости от парциальных давлений O_2 и S_2 (рис. 7).

В ряде работ [93, 97, 116, 117] выполнены оценки стандартных энтропий оксосульфидов. Полученные значения использованы для расчета стандартных термодинамических функций (табл. 7), в частности энергии Гиббса, из которой рассчитываются константы равновесия и равновесные давления паров серы, необходимые для выбора оптимальных условий выращивания совершенных монокристаллов.

Сопоставление термодинамических функций оксосульфидов, сульфидов и оксидов показывает, что энергия образования соединений возрастает в ряду Ln_2S_3 — $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ — Ln_2O_3 . Этот ряд в принципе согласуется с увеличением термической стойкости и температур плавления. При этом правило аддитивности при замене серы на кислород не соблюдается. Так, при полном окислении сульфида до оксида ($\text{La}_2\text{S}_3 + 4,5\text{O}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2$) выделяется 120 кДж/моль S, а при окислении оксосульфида до оксида ($\text{La}_2\text{O}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$) выделяется 100 кДж/моль S. Аналогичные термодинамические свойства в ряду оксидов и окисульфидов РЗЭ изменяются симбатно, что иллюстрирует в частности рис. 8.

* * *

Как видно из приведенного материала, методы синтеза и кристаллохимия оксосульфидов изучены достаточно полно. Термодинамика оксосульфидов РЗЭ, Sc и Y исследована значительно меньше. Отсутствуют согласованные значения основных термодинамических функций, нет надежных значений температур плавления, которыми принято характеризовать вновь получаемые соединения. Если учесть важное прикладное значение оксосульфидов, а именно, как ставшую общепринятой область применения их в технологии люминофоров, так и новые возможные области использования, в процессах десульфуризации металлических расплавов сталей и очистки топочных газов и газообразного топлива от

серы и ее газообразных соединений (H_2S , SO_2), то становится понятной необходимость дальнейшего изучения высокотемпературной химии и термодинамики оксосульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heindl R., Loriers J.* //Bull. Soc. chim. France. 1974. № 3—4. Р. 377.
2. Камарзин А. А., Соколов В. В., Миронов К. Е. и др. //Химия и физика халькогенидов. Киев, 1977. С. 21.
3. *Eastman E., Brewer L., Bromley L.* //J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. Р. 3896.
4. Миронов К. Е., Камарзин А. А. //Тугоплавкие соединения РЗМ. Новосибирск: Наука, 1979. С. 161.
5. Ярембаш Е. Б., Вигилева Е. С., Рещикова А. А. и др. //Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1971. Т. 7. С. 1551.
6. *Domang L., Flahaut J., Guittard M.* //C. r. Acad. Sci. 1959. Т. 249. Р. 697.
7. *Flahaut J., Guittard M., Patrie M.* //Bull. Soc. chim. France. 1958. Т. 7. Р. 990.
8. *Sallavuard G., Rene A.* //C. r. Acad. Sci. 1971. Т. 273C. Р. 1522.
9. *Ormond D. W., Banks E.* //J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. Р. 152.
10. *Draffall L., McCarthy G. J., Sipe C. A., White W. B.* //XI Rare Earths Research Conference. Tennessee, 1974. V. 2. Р. 954.
11. *Eick H.* //J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. Р. 43.
12. Векшина Н. В., Миронов И. А. //Химия и технология люминофоров и чистых неорганических материалов. М., 1979. Вып. 2. С. 1.
13. Гризик А. А., Шмидт Е. В. //Редкоземельные металлы и их соединения. Киев: Наук. думка, 1970. С. 165.
14. *Yokono S., Imanaga S., Hoshina T.* //J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 46. Р. 1882.
15. Скрябенков Е. Г., Кангин Р. А., Сощин Н. П. //Тез. докл. Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л., 1976. С. 55.
16. Манаширов О. Я., Семихова Е. П., Власова В. Н. //Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. Ставрополь, 1977. № 16. С. 45.
17. Елисеев А. А., Гризик А. А. //Редкоземельные полупроводники. Л.: Наука, 1977. С. 178.
18. *Ogawa L., Jaffe P. M.* //J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. Р. 1297.
19. Сахаров В. В., Назарова Т. С., Логинова Е. М. и др. //Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1981. Т. 18. С. 1239.
20. Манаширов О. Я., Семихова Е. П. //Химия твердого тела. 1977. № 1. С. 28.
21. Гризик А. А., Елисеев А. А., Бородуленко Г. П., Стрельцова Ю. Ф. //Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20. С. 228.
22. *Wichelhaus W.* //Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 476.
23. *Flahaut J., Domange L., Guittard M., Loriers J.* //Bull. Soc. chim. France. 1961. № 1. Р. 102.
24. *Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Guittard M., Laruelle P.* //J. Solid. State Chem. 1978. V. 26. Р. 185.
25. *Pitha J. J., Smith A. L., Ward R.* //J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. Р. 187.
26. Лаптев В. И., Супоницкий Ю. Л., Воробьев А. Ф. //Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27. С. 1935.
27. Курокава Х., Мацуи М., Канада М. Заявка 59-21523 Япония //РЖХим. 1985, 9Л124.
28. Москаленко В. И., Молодкин А. К., Ремизов В. Г. и др. //Журн. неорг. химии. 1980. Т. 25. С. 1698.
29. *Dwivedi R., Kay D. A. R.* //J. Less-Common Metals. 1984. V. 102. Р. 1.
30. *Baybarz A. T., Tahey J. A., Haire R. G.* //J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. Р. 2023.
31. Пономарев Н. М., Молчанова В. С., Елисеев А. А., Тружеников В. М. //Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1976. Т. 12. С. 1549.
32. *Haynes J. W., Brown J. J.* //J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. Р. 1060.
33. Мацуи М., Курокава Х., Канада М. Заявка 59-13625 Япония //РЖХим. 1985, 5Л192.
34. Сургутский В. П., Серебренников В. В. //Журн. неорг. химии. 1964. Т. 9. С. 786.
35. Сургутский В. П., Серебренников В. В. //Там же. 1966. Т. 11. С. 33.
36. Сургутский В. П., Серебренников В. В. //Там же. 1968. Т. 13. С. 674.
37. Сургутский В. П., Серебренников В. В., Гайворонский В. И. и др. //Химические свойства редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 56.
38. *Leskela M.* //Finn. Chem. Lett. 1980. № 7. Р. 205.
39. *Koskenlinna M., Leskela M., Ninisto L.* //J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. Р. 75.
40. *Leskela M., Ninisto L.* //J. Solid State Chem. 1976. V. 19. Р. 245.
41. *Leskela M.* //Res. Pap. Helsinki Univ. Tecnol. 1980. V. 64. Р. 39.
42. *Leskela M., Ninisto L.* //Thermochim. acta. 1980. V. 37. Р. 125.
43. *Koskenlinna M., Ninisto L.* //Suom. Kemistil. 1973. В. 46. Р. 326.
44. Палатник Л. С., Маринчева В. Е., Набокова М. Н. //Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1975. Т. 11. С. 814.
45. Лобачевская Н. И., Бамбуров В. Г., Финкельштейн Л. Д. и др. //Там же. 1976. Т. 12. С. 1187.
46. Набокова М. Н., Борисова С. С., Терещенко Л. Д. //Там же. 1983. Т. 19. С. 558.
47. Набокова М. Н., Борисова С. С., Терещенко Л. Д. //Там же 1983. Т. 19. С. 1617.
48. Камарзин А. А., Трушкова Л. Н., Кононова Н. Г. //Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. С. 599.

49. Набока М. Н., Палатник Л. С., Садовская О. А., Терещенко Л. Д. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1984. Т. 20. С. 374.
50. Векшина Н. В., Миронов И. А., Певцова Н. И., Сапожников Ю. П. //Химия и технология люминофоров и чистых неорганических материалов. М., 1979. Вып. 2. С. 4.
51. Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М., Новикова С. В. //Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 180.
52. Сахарова Ю. Г., Борисова Г. М., Черемисина И. М., Логинов В. И. //Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. С. 1584.
53. Hillman P. D., Phillips A. L., Jacobson M. R. et al. // Proc. IX Int. Conf. on Chemical Vapor. Deposition (Cincinnati, Ohio, 1984). N. Y., 1984. P. 517.
54. Sobon L. E., Vickersheim K. A., Buchanan R. A., Alves R. V. //J. Appl. Phys. 1971. V. 42. P. 3049.
55. Baughman R. J. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 1421.
56. Ostorero J., Fadly M. A., Makram H. // XII Rare Earth Research Conference. N. Y., 1976. V. 2. P. 943.
57. Кузьмин Л. Б., Кузев В. С., Логинова Е. М. и др. //Науч. тр. ГИРЕДМЕТ. М., 1981. С. 66.
58. Charreire Y., Dexpert H., Goldenberg M. et al. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 665.
59. Аманян С. Н., Антонов В. А., Арсеньев П. А. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по росту кристаллов. Ереван, 1985. Т. 1. С. 168.
60. Аманян С. Н., Антонов В. А., Арсеньев П. А. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1985. Т. 21. С. 1726.
61. Dugue J., Vovan T., Guittard M. et al. // Rare Earths in Modern Science and Technology. N. Y.; L., 1978. P. 239.
62. Carre D., Guittard M., Joulmes S. et al. // J. Solid State Chem. 1984. V. 55. P. 287.
63. Guittard M., Benazeth S., Dugue J. et al. // Ibid., 1984. V. 51. P. 227.
64. Caro P. C. // С. р. Acad. Sci. 1966. Т. 262. С. Р. 992.
65. Кузьмичева Г. М., Перепелкин И. В., Елисеев А. А. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 2090.
66. Laruelle P. // Ann. chim. France. 1982. Т. 7. Р. 119.
67. Zachariasen W. // Acta cryst. 1949. V. 5. Р. 60.
68. Morosin B. // Ibid. 1973. V. B29 P. 2647.
69. Boucherle J. X., Quezel S., Schweizer J., Tcheon F. // Ibid. 1979. V. A35. P. 818.
70. Faucher M., Pannefier J., Charreire Y., Caro P. C. // Ibid. 1982. V. B38. P. 344.
71. Елисеев А. А., Ефремов В. А., Кузьмичева Г. М. и др. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. С. 1370.
72. Бородуленко Г. П., Елисеев А. А., Ефремов В. А. и др. // Там же. 1985. Т. 30. С. 2208.
73. Крессер Ф. //Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. С. 151.
74. Амирян А. М., Кангин Р. А., Сощин Н. П. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л., 1979. С. 73.
75. Tamatani M., Tsuda N., Nomoto K. et al. // J. Lumin. 1976. V. 12/13. P. 935.
76. Nishimura T., Nomoto K., Yokoto K., Tamatani M. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. P. 747.
77. Верховец М. Н., Камарзин А. А., Соколов В. В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Т. 14. С. 125.
78. Бородуленко Г. П., Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 198.
79. Laud K. P., Tien T. Y. // J. Amer. Cer. Soc. 1971. V. 54. P. 530.
80. Leskela M., Ninisto L. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 455.
81. Leskela M., Leskela T. // Thermochim. acta. 1981. V. 48. P. 43.
82. Кузьмичева Г. М., Перепелкин И. В., Елисеев А. А. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. С. 741.
83. Урусов В. С. // Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1976.
84. Кравчук И. Ф., Урусов В. С., Чернышова И. В. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. С. 1374.
85. Молчанова В. С., Коровин С. С., Пономарев Н. М. и др. // Тр. Московского ин-та тонкой хим. технол. 1975. Т. 6. С. 27.
86. Смагина Е. И., Гризик А. А. // Редкие металлы. М., 1979. С. 121.
87. Манаширов О. Я., Глаголева Л. А., Боев Э. И. // Сб. научн. тр. ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ. 1970. Вып. 3. С. 79.
88. Leskela M., Ninisto L. // J. Thermal. Anal. 1980. V. 18. P. 307.
89. Leskela M., Ninisto L. // VI Int. Conf. on Thermal Analysis Bayreuth, 1980. P. 110.
90. Супоницкий Ю. Л., Лаптев В. И., Сощин Н. П., Воробьев А. Ф. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по термическому анализу. Рига. 1979. С. 153.
91. Leskela M. // Thermochim. acta. 1985. V. 92. P. 739.
92. Супоницкий Ю. Л., Воробьева А. Ф. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Караганда, 1986. С. 198.
93. Лаптев В. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ, 1980.
94. Kitasawa Y., Kunitomo Y., Wakihara M., Taniguchi M. // J. Thermal. Anal. 1982. V. 25. P. 279.
95. Flahaut J., Guittard M. // С. р. Acad. Sci. 1955. Т. 241. Р. 1775.
96. Picom M., Patrie M. // Ibid. 1956. Т. 242. Р. 616.
97. Лаптев В. И., Супоницкий Ю. Л., Сощин Н. П., Карапетьянц М. Х. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 224.

98. Супоницкий Ю. Л., Лаптев В. И., Сощин Н. П. и др.//Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. 1-НОР. С. 61.
99. Супоницкий Ю. Л., Лаптев В. И.//Докл. X Всесоюз. конф. «Проблемы калориметрии и химической динамики». Черноголовка, 1984. Т. 1. Ч. 1. С. 152.
100. Сощин Н. П.//Изв. АН СССР. Неоргн. матер. 1973. Т. 9. С. 1516.
101. Schneider K. A., Kippenhan N., McMasters O. D. Rep. № IS-RIC-6. Iowa State Univ. Rare Earth Inf. Center, Amer. 1973; Цит. по: Fruehan R. J.//Met. Trans. 1979. V. 10B. P. 143.
102. Сощин Н. П.//Изв. АН СССР. Неоргн. матер. 1974. Т. 10. С. 552.
103. Fruehan R. J.//Met. Trans. 1979. V. 10B. P. 143.
104. Hauck J.//Z. Naturforsch. 1982. B. A37. S. 1309.
105. Dwivedi R. K., Thesis Ph. D. McMaster Univ. Canada, Hamilton, 1982.
106. Dwivedi R. K., Kay D. A. R.//J. Less-Common Met. 1983. V. 93. P. 448.
107. Dwivedi R. K., Kay D. A. R.//J. Mater. Sci. Lett. 1984. V. 3. P. 983.
108. Dwivedi R. K., Kay D. A. R.//Met. Trans. 1984. V. B15. P. 523.
109. Kumar R. V., Kay D. A. R.//Ibid. 1985. V. B16. P. 287.
110. Fukatsu N., Shidawara N., Kozuka Z.//J. Electrochem. Soc. 1985. V. 132. P. 2258.
111. Vahed A., Kay D. A. R.//Metal. Trans. 1976. V. B7. P. 375.
112. Kay D. A. R., Dwivedi R. K., Kumar R. V.//New Frontiers Rare Earth Science and Application. Proc. Int. Conf. Beijing. 1985. V. 2. P. 1204.
113. Dong Y., Han O.//Ibid. 1985. V. 2. P. 1243.
114. Ting D., Longmei W.//J. Less-Common Metals. 1985. V. 110. P. 179.
115. Kay D. A. R., Subramanian S. V., Kumar V. et al.//Inorg. chim. acta. 1984. V. 94. P. 132.
116. Зиличихис А. Л., Зильберглейт Б. И., Раскин Б. Я.—Деп. в ВИНИТИ 11.03.75, № 634—75 Деп.
117. Вишняков А. В., Супоницкий Ю. Л.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1301.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева