

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  $\text{Ln}=\text{PЗЭ}$ ,  $\text{Sc}$  и  $\text{Y}$ ) 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  $\text{Ln}=\text{PЗЭ}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ , известны для всех без исключения редкоземельных элементов (PЗЭ), 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 PЗЭ, 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  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Tm}$ ,  $\text{Yb}$ , являются высокоэффективными 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  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$ . 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 PЗЭ 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, сульфидируют каким-либо серосодержащим агентом, как правило сульфидом или элементарной серой. По второй схеме исходное серосодержащее соединение РЗЭ подвергают восстановлению, окислению или разложению до оксосульфида. В соответствии с предлагаемой нами систематикой рассмотрим существующие методики получения оксосульфидов.

## 1. Сульфидирование 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], тиацетамид [11] (табл. 1).

Таблица 1

Получение оксосульфидов методом сульфидирования

Исходное соединение	Сульфидирующий агент	Побочные продукты	$t$ °C	$\tau$ , ч	Среда	Ссылки
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	S	$\text{Ln}_x\text{S}_y$	1050–1120	1–2	Ag	[1]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^a$	S (избыток)	$\text{Ln}_x\text{S}_y$	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)	$\text{Ln}_x\text{S}_y$	700	—	инертная	[1]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	S (избыток)	$\text{Y}_x\text{S}_y$	950–1000	100	инертная	[5]
$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{EuS}$	S (избыток)	$\text{Eu}_x\text{S}_y$	600	7	инертная	[6]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^b$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$	1000–1100	—	Ag (95%)	[1, 2]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^b$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$	550–600	—	—	[7]
$\text{Ln}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}_x$	500–800	4–5	$\text{H}_2\text{O}$ (5%)	[8]
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{LnS}_x$ , $\text{H}_2\text{O}$	$1150 \pm 10$	1,5	$\text{N}_2$ , $\text{H}_2\text{O}$	[9]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^r$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{H}_2\text{O}$ , $\text{LnS}_x$	850–1050	12–40	—	[10]
$\text{CeO}_2$	$\text{H}_2\text{S}$	S, $\text{H}_2\text{O}$	1300	—	—	[3]
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{CS}_2$	C, CO	750–800	2–8	—	[11]
$\text{La}_2\text{O}_3^d$	$\text{CS}_2$	C, $\text{CO}_x$ , COS, S	600	4	He	[12]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{CS}_2$	C, CO, $\text{Y}_x\text{S}_y$	1000	0,5	—	[13]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^c$	S + $\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_{2+x}$ , $\text{CO}_2$	1100	1	—	[14–19]
$\text{Ln}_2\text{O}_3^k$	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1100	1	инертная	[20]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	S + NaCNS	$\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{CO}_x$	750	0,5	—	[5]
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ (избыток)	$\text{CO}_x$ , $\text{H}_2\text{O}$	1200	4–6	—	[11]
$\text{Ln}_2\text{O}_3$	$\text{Ln}_2\text{S}_3$ (избыток)	$\text{Ln}_2\text{S}_3$	1350	3	вакуум	[7, 23]
$\text{Dy}_2\text{O}_3^a$	$\text{Dy}_2\text{S}_3$	—	1300; 1600	5 3	$p < 0,1$ Па	[21]
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{S}_3$ (избыток)	$\text{Sc}_2\text{S}_3$	1500	4	—	[24]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{S}_3$	$\text{Y}_2\text{S}_3$	1000	100	вакуум	[5]

Обозначения:  $t$  — температура,  $\tau$  — длительность синтеза.

<sup>a</sup> Синтез проводится в две стадии.

<sup>b</sup> Метод используется в промышленности.

<sup>в</sup> Температура синтеза  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  равна 500°.

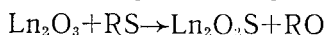
<sup>г</sup>  $\text{Ln} = \text{Gd} \div \text{Lu}$ , Y; температура и время синтеза зависят от природы Ln.

<sup>д</sup> Выход оксосульфида составляет 35%.

<sup>е</sup> Температура синтеза  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  равна 780°.

<sup>ж</sup> Для оксосульфидов лантана, празеодима, неодима, самария и европия выход составляет 95–98%.  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Pm}_2\text{O}_2\text{S}$  не изучали.

В общем виде химические превращения происходят по схеме



где R — радикал сульфидирующего 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, форматы 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  $\text{CeO}_2$  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 сульфидирующего агента. Смесь оксида лантаноида с серой и карбонатом натрия прокачивают 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 тиацетамида при 1200° [11]. В твердой фазе сульфидирующим 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 катyon имеет смешанную валентность, может быть получен по ампульной методике при сульфидировании  $\text{CeO}_2$  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).

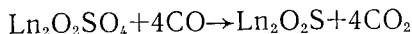
## Получение оксосульфидов восстановлением сульфатов и сульфитов

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

<sup>a</sup> В качестве восстановителя использовали также природный газ, 550—650°.

<sup>b</sup> 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  $\text{LnSO}_4$  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  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  по действием смеси паров  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{LnS}$  или  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  [46, 47]. Оксосульфиды образуются также в вакууме или инертной среде, если имеется примесь кислорода [21, 46—49] (табл. 3). Зафиксировано 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° гомогенизированных смесей карбоксилата и тиокарбамида, взятых в соотношении 1 : 3. Продукт, загрязненный углеродом, необходимо прокалывать также сухого  $\text{CS}_2$  при 600—650°.

Получение оксосульфидов окислением сульфидов

Сульфид	Окислитель и среда	Побочные продукты	$t$ , °C	$\tau$ , ч	Ссылки
$\text{La}_2\text{S}_3$ , $\text{Gd}_2\text{S}_3$ , $\text{Y}_2\text{S}_3$	$\text{SO}_2$	—	—	—	[31]
$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{H}_2\text{O}$ , газ	—	650—680	1	[48]
$\text{La}_2\text{S}_3$ , $\text{LaS}_2$	воздух	$\text{SO}_2$	640, 620	—	[43]
$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{S}$ , $\text{CO}$	630—790	—	[12]
$\text{La}_2\text{S}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{S}$ , $\text{CO}$	1200	2	[50]
$\text{La}_2\text{S}_3$ , $\text{Pr}_2\text{S}_3$ , $\text{Nd}_2\text{S}_3$ , $\text{Y}_2\text{S}_3^a$	$\text{CO}_2$	—	$\geq 600$	—	[4]
$\text{Dy}_2\text{S}_3$	$\text{O}_2 + \text{Ar}$	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	800—1100	—	[21]
$\text{Tm}_2\text{S}_3$	вакуум ( $10^{-3}$ Па) и примесь $\text{O}_2$	$\text{Tm}_2\text{O}_3$	430	—	[49]
$\text{EuS}$	воздух	$\text{Eu}_x\text{O}_y$	300—600	—	[6, 44, 45]
$\text{EuS}$	воздух	$\text{Eu}_x\text{O}_y$	660	12	[10]
$\text{CeS}^b$ , $\text{TmS}$ , $\text{YbS}$	вакуум (примесь $\text{O}_2$ ) или воздух	$\text{Ln}_x\text{O}_y$	330	<sup>в</sup>	[46, 47]

<sup>a</sup> Сульфиды элементов иттриевой подгруппы окисляются до оксидов.

<sup>b</sup> При окислении  $\text{CeS}$  образуется промежуточный  $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}_2$ .

<sup>в</sup> Длительное прокалывание.

Тонкие пленки оксосульфидов, например  $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ , образуются в результате осаждения из газовой фазы  $(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Sm} + \text{S}$  при  $700^\circ$  на подложку из  $\text{SiC}$  [53]. Керамические образцы оксосульфидов получают прокалыванием прессованных порошков  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  при  $700\text{--}1300^\circ$  и давлении  $(9,8\text{--}19,8) \cdot 10^4$  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 противодействие 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  $\text{Cu(I)}$ ,  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Ge(IV)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{As(III)}$ ,  $\text{Sb(III)}$ ,  $\text{Bi(III)}$ ,  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{V(III)}$  [62, 63].

### III. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### 1. Кристаллическая структура

Соединения с общей формулой  $(\text{LnO})_n\text{X}$ , содержащие редкоземельный элемент и кислород ( $\text{Ln}$  — РЗЭ,  $\text{X}$  — ионы кислорода, халькогена, галогена, карбоната, ортобората и т. д.) объединяет наличие в структуре «комплексного иона»  $(\text{LnO})_2^{2+}$ , 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-

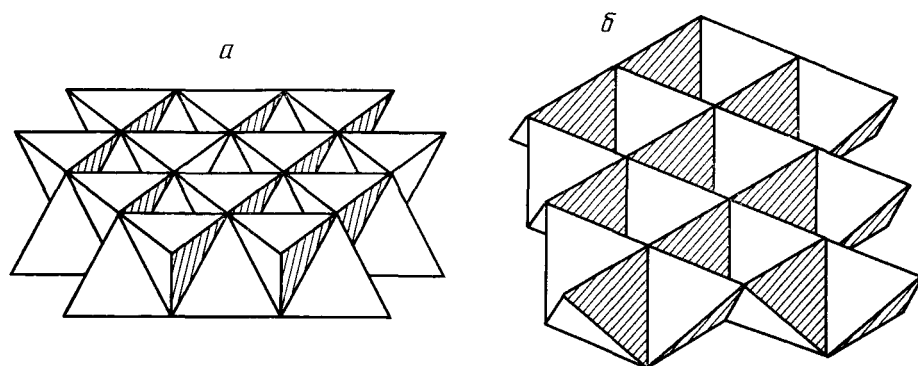


Рис. 1. Тригональное (а) и тетрагональное (б) построение слоя  $(\text{LnO})_n^{n+}$  в структурах  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Te}$  соответственно [62]

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 сверхструктуры, 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  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  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

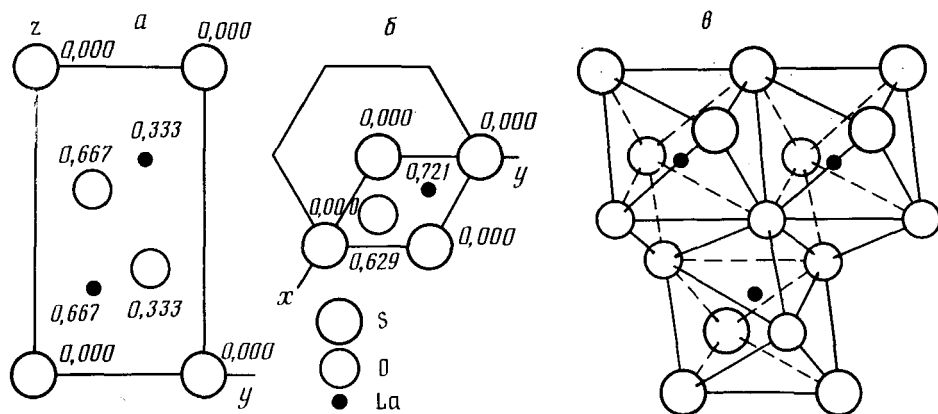


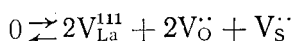
Рис. 2. Проекция структуры  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  на плоскости  $yz$  (а) и  $xy$  (б) и сочленение полиэдров вокруг атомов La (в). Цифрами обозначена высота по оси  $x(z)$

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

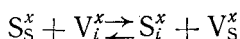
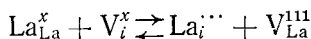
В работах [71, 72] проведено исследование структуры монокристаллов  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Ln}$ , полученных модифицированным методом Стокбаргера — Бриджмена [57], на автодифрактометре. По данным рентгеноструктурного анализа кристаллы имеют дефицит по сере и металлу, а заселенность позиции 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 концентрации<sup>1</sup>. 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 оксо-сульфида 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 и далее  $[ \ ]$  — 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:

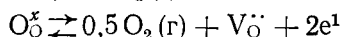
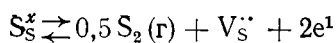


б) реакция разупорядочения по Френкелю:

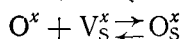
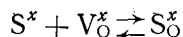


<sup>1</sup> См. Кузьмичева Г. М., Перепелкин И. В., Поротников Н. В., Холодный Д. С. // Журн. неорганич. химии. 1985. Т. 30. С. 2981.

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  $V_s^{\cdot\cdot}$ ,  $V_o^{\cdot\cdot}$ ,  $V_{La}^{III}$ , могут существовать в виде  $V_{La}^x$ ,  $V_{La}^I$ ,  $V_{La}^0$ ,  $V_s^x$ ,  $V_s^I$ ,  $V_o^x$ ,  $V_o^I$ ). 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 ( $V_s^{\cdot\cdot}$ ,  $e^1$ )<sup>x</sup>.

Полученные результаты по дефектообразованию легли в основу механизмов диффузии в оксосульфиде лантана<sup>2</sup>, а также экспресс-метода определения состава и дефектности по данным рентгенографического анализа<sup>3</sup>.

## 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)

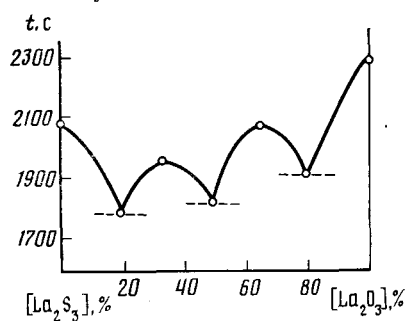


Рис. 3. Ликвидус в системе  $La_2S_3-La_2O_3$  [77]

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

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

область существования оксосульфидной фазы лантана состава  $La_{2+x}O_{2+y}S_{1+z}$ . 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  $La_{2-x/2/3}[La_2O_2S_{1-x}]_x$ , 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  $La_{2-x/2/3}[La_{x/2/3}O_{2-x}]_xS$ , 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

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

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



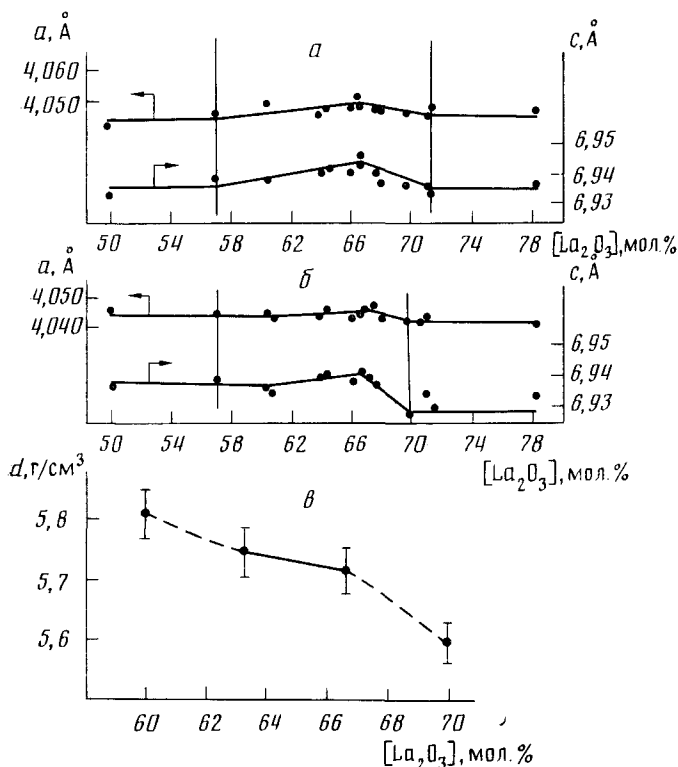


Рис. 4. Изменение периодов решетки ( $a$ ,  $b$ ) и плотности ( $\rho$ ) оксосульфида лантана при 1100 ( $a$ ) и 1200° ( $b$ ,  $\rho$ ) в вакууме по разрезу  $\text{La}_2\text{S}_3$ — $\text{La}_2\text{O}_3$  [78]

(рис. 4, в). Границе области гомогенности со стороны  $\text{La}_2\text{O}_3$  отвечает состав  $\text{La}_2\text{O}_{2,14}\text{S}_{0,86}$ , а со стороны  $\text{La}_2\text{S}_3$  — состав  $\text{La}_2\text{O}_{1,71}\text{S}_{1,29}$  (1100°, 0,1 Па) (рис. 4,  $a$ ). При 1200° граничные образцы имеют состав  $\text{La}_2\text{O}_{1,82}\text{S}_{1,18}$  и  $\text{La}_2\text{O}_{2,09}\text{S}_{0,91}$  (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  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  отвечает бездефектная кристаллическая решетка с полностью занятыми атомными позициями.

Определенный интерес может иметь также анализ работ, связанных с изучением систем  $\text{Ln—S—O}$ , где  $\text{Ln} \neq \text{La}$  [21, 104]. Одна из них посвящена изучению системы  $\text{Dy—S—O}$  в области гомогенности оксосульфида диспрозия [21]. Гомогенные образцы оксосульфидов диспрозия с общей формулой  $\text{Dy}_2\text{O}_{2+x}\text{S}_{1+x}$  были синтезированы при нагревании в вакуумной печи ( $p < 0,1$  Па) смесей  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{Dy}_2\text{S}_3$  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  $\text{Dy}_2\text{O}_{2,05}\text{S}_{0,95}$ ) до 23 ат. % серы ( $\text{Dy}_2\text{O}_{1,85}\text{S}_{1,15}$ ). 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  $\text{Dy}_2\text{O}_2\text{S}$  в зависимости от содержания серы свидетельствует об образовании твердого раствора замещения в указанном интервале концентраций.

#### IV. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{Ln}_2'\text{O}_2\text{S—Ln}_2''\text{O}_2\text{S}$

Ряд работ [8, 29, 40, 79—81] связан с исследованием твердых растворов типа  $(\text{Ln}', \text{Ln}'')_2\text{O}_2\text{S}$ . В частности, рассмотрены системы  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S—Ln}_2\text{O}_2\text{S}$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$  [40]. Полная

растворимость наблюдается только в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Sm}_2\text{O}_3\text{S}$ , 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  $(\text{La}, \text{Ln})_2\text{O}_3\text{S}$ , изучены также системы на основе оксосульфида иттрия:  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Eu}_2\text{O}_3\text{S}$  (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  $800^\circ$ .

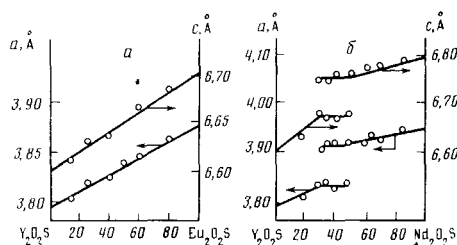


Рис. 5. Изменение периодов решетки в зависимости от состава систем  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Eu}_2\text{O}_3\text{S}$  (а) и  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}$  (б) [40]

Авторы [40] указывают, что границы двухфазных областей как и периоды решетки, зависят от способа получения порошков  $(\text{Ln}', \text{Ln}'')_2\text{O}_3\text{S}$ . Действительно, смесимость в образцах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$ , 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  $1200^\circ$  [79], а остается неизменной по ширине и только смещается в сторону  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$ . В то же время периоды решеток индивидуальных оксосульфидов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$ , найденные в работах [40] и [79], совпадают между собой, хотя для системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$  получены разные величины.

Совершенно иные результаты по смесимости оксосульфидов приведены в работе [8], где зафиксировано существование непрерывного ряда твердых растворов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ). Твердые растворы  $(\text{La}, \text{Pr})_2\text{O}_3\text{S}$  получены окислением смеси полисульфидов в потоке  $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (3 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) за 3–4 ч при  $520^\circ$ . Образцы  $(\text{La}, \text{Eu})_2\text{O}_3\text{S}$  и  $(\text{La}, \text{Yb})_2\text{O}_3\text{S}$  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 бинальные кривые распада твердых растворов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$  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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_3\text{S}$  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  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_3$ . 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  $1450^\circ$ , а начиная с  $1500^\circ$  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  $80-100^\circ$ , 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	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_{0,5}, ^\circ\text{C}$ [88, 89]	Оксосульфид	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_{0,5}, ^\circ\text{C}$ [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 <sup>a</sup> [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 [11]	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 <sup>a</sup> [60]	—
Gd	470—855 [32]	800			

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

<sup>a</sup> Монокристалл

Температуры окисления твердых растворов  
(La, Y)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и (Eu,Y)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [81]

Состав <sup>а</sup>	$t_n$ , °C	$t_p$ , °C	Состав <sup>б</sup>	$t_n$ , °C	$t_p$ , °C
Eu <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	510	1280	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	640	1470
(Eu <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	535	1270	(La <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	705	1445
(Eu <sub>0,6</sub> Y <sub>0,4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	550	1255	(La <sub>0,6</sub> Y <sub>0,4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	740 и 790 <sup>в</sup>	1250; 1430
(Eu <sub>0,4</sub> Y <sub>0,6</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	560	1200	(La <sub>0,4</sub> Y <sub>0,6</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	660 и 720 <sup>в</sup>	1220; 1350
(Eu <sub>0,25</sub> Y <sub>0,75</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	585	1185	(La <sub>0,2</sub> Y <sub>0,8</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	780	1190
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	720	1170	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	720	1170

Обозначения:  $t_n$  — температура начала окисления,  $t_p$  — температура разложения оксосульфата.

<sup>а</sup> Приведен состав непрерывного твердого раствора.

<sup>б</sup> Приведен состав твердого раствора с ограниченной растворимостью

<sup>в</sup> Двухстадийное окисление.

оксосульфиды РЗЭ стабильны на воздухе до 450—500°, но Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 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 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S — Lu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S занимает промежуточное положение в середине ряда. Оксосульфаты, конечные серо-содержащие продукты окисления оксосульфидов, более стабильны; их устойчивость убывает в ряду La — Lu, при этом Y занимает положение

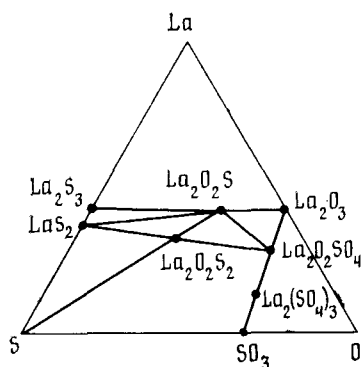


Рис. 6

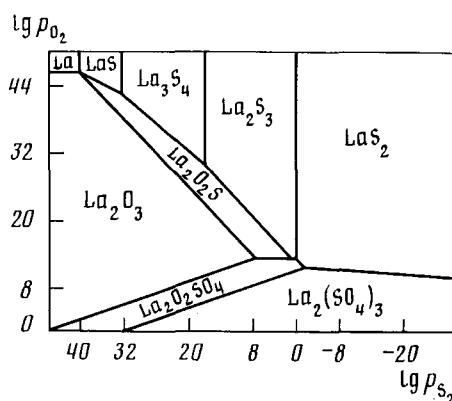


Рис. 7

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

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 La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 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 (Eu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S — Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S) 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

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

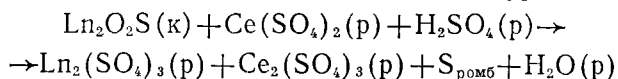
температурной устойчивости от мольной доли компонента псевдобинарной системы. Твердые растворы с ограниченной растворимостью (когда разность ионных радиусов РЗЭ > 10%) окисляются до оксосульфатов в две стадии, оксосульфатные фазы разлагаются также в две стадии.

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  $\text{La}_2\text{O}_3(\text{B})$ ,  $\text{La}_2\text{S}_2$ ,  $\text{La}_2\text{S}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  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 энтальпии этих реакций и определены стандартные энтальпии образования оксосульфидов лантана, празеодима, неодима и самария. Энтальпии образования оксосульфидов европия и гадолиния, приведенные в табл. 7, были рас-

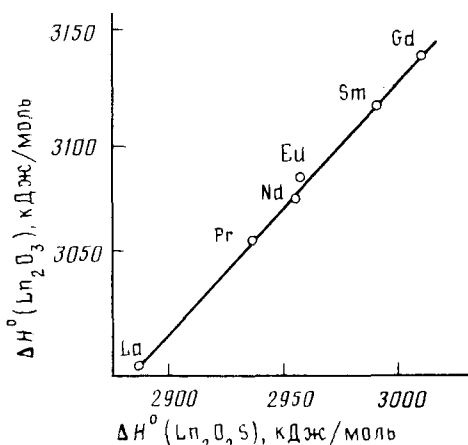


Рис. 8. Взаимосвязь между энергиями кристаллической решетки оксидов и оксосульфидов РЗЭ

Таблица 7

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

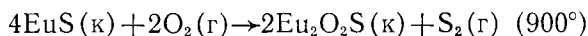
Соединение	$-\Delta_f H^\circ (298, 15 \text{ K}),$ кДж/моль	$S^\circ (298, 15 \text{ K})^a,$ Дж/моль·К	$\Delta_f G^{0b},$ кДж/моль (Т, К)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$	$1660,5 \pm 7,6$ — —	33,8 32,9 34,8	1538,7 (298 К) — —
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$	$1423,0 \pm 12$ $1770,7 \pm 63$ (1410 К)	33,8 34,4	$1423 \pm 12,6$ (1072 К) 1301,5 (1410 К)
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{S}$	$1639,7 \pm 21$ — —	41,1 34,2 —	$1425,1 \pm 62,8$ (1072 К) $1414,2 \pm 18,8$ (1072 К) 1514,9 (298 К)
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{S}$	$1646,9 \pm 21$ —	40,6 34,1	1523,3 (298 К)
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$	$1642,6 \pm 9,5$ —	39,0 34,0	1517,9 (298 К) —
$\text{Eu}_2\text{O}_2\text{S}$	$1469,0 \pm 8,9$	38,4	1338,9 (298 К)
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	$1644,9 \pm 4,0$	38,4	1520,2 (298 К)
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$	—	30,2; 27,1; 28,8	$1482,4 \pm 12,6$ (1068 К); $1493,7 \pm 84$ (1068 К)
$\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$	—	21,3	—

<sup>a</sup> Приближенные значения энтропии, полученные разными авторами.

<sup>b</sup> Согласование значений  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 К) и  $\Delta_f G^\circ$  (Т, К) 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  $\Delta_f H^\circ$  (298,15 К) из температурных зависимостей  $\Delta_f G^\circ$  (Т, К)

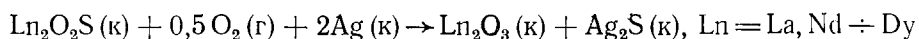
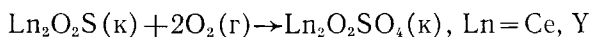
считаны из энтальпий растворения соединений в водном растворе соляной кислоты, насыщенной сероводородом (табл. 7). Энтальпии образования оксосульфидов [100, 101], полученные расчетным путем, отличаются от экспериментальных величин на 85—100 кДж/моль. Следовательно расчетную оценку вероятных реакций диссоциации  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$  [102] и необходимого избыточного давления газовой фазы над расплавом для выращивания монокристаллов следует считать приближенной.

Тензиметрическое исследование равновесия  $\text{CeO}_x + \text{CO} + \text{SO}_2$  [103] и системы  $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2 - \text{CO}$  [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, протекającego в соответствии с уравнениями



выполнено методом ЭДС с использованием кислородионного 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)

Энтальпии окисления оксисульфидов по реакциям  
 $0,5 \text{ Ln}_2\text{O}_2\text{S} (\kappa) + \text{O}_2 (\text{r}) \rightarrow 0,5 \text{ Ln}_2\text{O}_2\text{SO}_4 (\kappa)$ 

Ln	$\Delta T$ , 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	—	$1108,9 \pm 5,8$

<sup>a</sup> Оценочные величины.<sup>b</sup> При 1285 К.<sup>в</sup> При 1380 К.

и энтальпии окисления (табл. 8). Полученные величины позволили построить термодинамические диаграммы сосуществования оксидных, сульфидных и оксосульфидных фаз [111—115] в зависимости от парциальных давлений  $\text{O}_2$  и  $\text{S}_2$  (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  $\text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{O}_3$ . 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 оксисульфидов 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., Lories J.//Bull. Soc. chim. France. 1974. № 3—4. P. 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. P. 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. T. 249. P. 697.
7. Flahaut J., Guittard M., Patrie M.//Bull. Soc. chim. France. 1958. T. 7. P. 990.
8. Sallavard G., Rene A.//C. r. Acad. Sci. 1971. T. 273C. P. 1522.
9. Ormond D. W., Banks E.//J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 152.
10. Drafall L., McCarthy G. J., Sipe C. A., White W. B.//XI Rare Earths Research Conference. Tennessee, 1974. V. 2. P. 954.
11. Eick H.//J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 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. P. 1882.
15. Скрабенков Е. Г., Кангин Р. А., Социн Н. П.//Тез. докл. Всесоюз. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л., 1976. С. 55.
16. Манаширов О. Я., Семикова 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. Ozawa L., Jaffe P. M.//J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. P. 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., Семикова Е. П.//Химия твердого тела. 1977. № 1. С. 28.
21. Гризик А. А., Елисеев А. А., Бородуленко Г. П., Стрельцова Ю. Ф.//Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. С. 228.
22. Wichelhaus W.//Angew. Chem. 1978. B. 90. S. 476.
23. Flahaut J., Domange L., Guittard M., Lories J.//Bull. Soc. chim. France. 1961. № 1. P. 102.
24. Julien-Pouzol M., Jaulmes S., Guittard M., Laruelle P.//J. Solid. State Chem. 1978. V. 26. P. 185.
25. Piha J. J., Smith A. L., Ward R.//J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 187.
26. Лантев В. И., Супоницкий Ю. Л., Воробьев А. Ф.//Журн. неорган. 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. неорган. химии. 1980. Т. 25. С. 1698.
29. Dwivedi R., Kay D. A. R.//J. Less-Common Metals. 1984. V. 102. P. 1.
30. Baybarz A. T., Tahey J. A., Haire R. G.//J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 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. P. 1060.
33. Мацуи М., Курокава Х., Канада М. Заявка 59-13625 Япония//РЖХим. 1985, 5Л192.
34. Сургутский В. П., Серебrenников В. В.//Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. С. 786.
35. Сургутский В. П., Серебrenников В. В.//Там же. 1966. Т. 11. С. 33.
36. Сургутский В. П., Серебrenников В. В.//Там же. 1968. Т. 13. С. 674.
37. Сургутский В. П., Серебrenников В. В., Гайворонский В. И. и др.//Химические свойства редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 56.
38. Leskela M.//Finn. Chem. Lett. 1980. № 7. P. 205.
39. Koskenlinna M., Leskela M., Ninisto L.//J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 75.
40. Leskela M., Ninisto L.//J. Solid State Chem. 1976. V. 19. P. 245.
41. Leskela M.//Res. Pap. Helsinki Univ. Technol. 1980. V. 64. P. 39.
42. Leskela M., Ninisto L.//Thermochim. acta. 1980. V. 37. P. 125.
43. Koskenlinna M., Ninisto L.//Suom. Kemistil. 1973. B. 46. P. 326.
44. Палатник Л. С., Маринчева В. Е., Набока 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. Набока М. Н., Борисова С. С., Терещенко Л. Д.//Там же. 1983. Т. 19. С. 558.
47. Набока 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., Куцев 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. Амаян 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. Амаян 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. // C. r. Acad. Sci. 1966. T. 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. T. 7. P. 119.
67. Zachariasen W. // Acta cryst. 1949. V. 5. P. 60.
68. Morosin B. // Ibid. 1973. V. B29 P. 2647.
69. Bouchelle J. X., Quezel S., Schweizer J., Tcheon F. // Ibid. 1979. V. A35. P. 818.
70. Faucher M., Pannetier 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. Крегер Ф. // Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. С. 151.
74. Амирян А. М., Кангин Р. А., Социн 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., Лантев В. И., Социн 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. Лантев В. И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., МХТИ, 1980.
94. Kitasawa Y., Kunimoto Y., Wakiyama M., Taniguchi M. // J. Thermal. Anal. 1982. V. 25. P. 279.
95. Flahaut J., Guittard M. // C. r. Acad. Sci. 1955. T. 241. P. 1775.
96. Picot M., Patrie M. // Ibid. 1956. T. 242. P. 616.
97. Лантев В. И., Супоницкий Ю. Л., Социн Н. П., Карапетянц М. Х. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 224.

98. Супоницкий Ю. Л., Лаптев В. И., Социн Н. П. и др.//Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979. I-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. Социн Н. П.//Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1973. Т. 9. С. 1516.
101. Gschneider 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. Социн Н. П.//Изв. АН СССР. Неорган. 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 ВИНТИ 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