

SUMMARY. The interaction of CuSO_4 with Na_2O and Na_2O_2 was investigated by Thermal Analysis, IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and calorimetry. It is established, that the interaction begins with 260°C and proceeds through a number of stages with formation as an intermediate product $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$, and CuO , Na_2SO_4 and O_2 — as the basic final substances. The opportunity of course self-spreading interaction (SSI) in systems CuSO_4 — Na_2O_2 and CuSO_4 — Na_2O is found out. It is established, that the basic products SSI are CuO , Na_2SO_4 , O_2 , and with the superfluous contents CuSO_4 — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. The possible schemes of chemical reactions are considered.

1. Пат. РФ № 2029112 / В. В. Шаповалов, В. С. Масляев, В. И. Ванин и др. -Открытия. Изобрет. -1995. -№ 5.
2. Вольнов И. И. Перекисные соединения щелочных металлов. -М.: Наука, 1980.
3. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. // Сб. докл. междунар.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 14.07.98

УДК 543.422.8+548.3:546.659'221'161

В. Ф. Зінченко, Н. П. Єфрюшина, В. П. Антонович, О. Г. Єрьомін, О. В. Стамікосто, І. П. Ковалевська

СИНТЕЗ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФОФТОРИДІВ РЗМ

Синтезовано сульфотриди ітрію, лантану та деяких лантанідів загальною формулою $\text{LnSF}(\text{Ln}=\text{Y}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Tm}, \text{Lu})$ нагріванням суміші сесквисульфідів і фторидів металів. Температура синтезу становить $600\text{—}1000^\circ\text{C}$ у залежності від природи РЗМ. Оптичні властивості (колір, спектри дифузного відбиття) продуктів синтезу відрізняються від характеристик вихідних реагентів. Встановлено помітний гіпсохромний зсув (0.1 ± 0.15 мкм) межі області прозорості сульфотридів неодиму, гадолінію та диспрозію по відношенню до сульфідів відповідних металів. Показано принципову можливість отримання змішаних сульфотридів.

Донедавна халькогалогеніди рідкісноземельних металів майже не були вивчені. За останні роки з'явилася низка публікацій [1—6], у яких наведені дані щодо синтезу та фізико-хімічних властивостей зазначених сполук. Сульфотриди РЗМ отримують переважно методом прямого синтезу — прожарюванням суміші сесквисульфідів та фторидів РЗМ при достатньо високих температурах. Більшість сульфотридів кристалізується у тетрагональній сингонії типу PbFCl ; високотемпературні модифікації YSF , HoSF , ErSF , а також YbSF , LuSF кристалізуються у гексагональній сингонії.

У той час, як кристалохімія сульфотридів є досить добре вивченою, цього не можна сказати про їх фізико-хімічні властивості. Так, немає відомостей про термодинамічні, електрофізичні властивості, температури топлення або розкладу сполук. Якщо коливальні спектри деяких сульфотридів (і халькофторидів взагалі) вивчалися декількома авторами [4—6], то дані про електронні спектри відсутні у літературі. В даній роботі вивчено оптичні властивості сульфотридів РЗМ у видимому, близькому ІЧ- та УФ-діапазонах спектру.

Сульфотриди РЗМ отримували методом

научно-техн. конф. "Актуальные проблемы фундаментальных наук". -М.: МГУ. -1991. -5. -С. 48.

4. Большаков К. А., Федоров П. И., Ильина Н. И. // Журн. неорганической химии. -1963. -8, № 11. -С. 2577.
5. Роде Т. В., Гольдер Г. А. // Изв. АН СССР, ОХН. -1956. -№ 3. -С. 299.
6. Глушко В. П. Термические константы веществ. -М., 1981. -Вып. 10. -Ч. 1, 2.
7. Карапетьянц М. Х. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та. им. Д. И. Менделеева. -1955. -Вып. 20. -С. 10.
8. Карапетьянц М. Х. // Журн. физ. химии. -1956. -30. -С. 593.
9. Bellanca A, Carapezza M. Periodico di Mineralogia. -1951. -20, № 2-3. -Р. 271
10. Боровицкая И. П., Новиков Н. П. // Сб.: "Процессы горения в химической технологии и металлургии". -1975. Черноголовка. -С. 131—136.

прямого синтезу за твердофазною реакцією $\text{Ln}_2\text{S}_3 + \text{LnF}_3 \rightarrow 3\text{LnSF}$ шляхом прожарювання пресованих таблеток з тісної суміші сульфідів та фторидів. Таблетки вміщували в тигель із скловуглецю, який, у свою чергу, — у реактор, заповнений інертним газом (гелієм).

Сполуки ідентифіковано методами рентгенофазового аналізу на установці "ДРОН ЗМ" із застосуванням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання. Умови синтезу сульфотридів та результати РФА наведені у табл. 1. Як впливає з наведених даних, сульфотриди деяких РЗМ (GdSF , LuSF) утворюються без сторонніх домішок; у випадку сполук інших металів (LaSF , NdSF , DySF , YSF , TmSF) наявні домішки сторонніх фаз, і, нарешті, ScSF не утворюються зовсім. Температура початку реакції синтезу сульфотриду помітно залежить від природи РЗМ. Так, синтез NdSF , SmSF , GdSF , DySF відбувається при $600\text{—}700^\circ\text{C}$, у той час як для синтезу LaSF , YSF , TmSF , LuSF потрібні вищі температури ($900\text{—}1000^\circ\text{C}$).

Для деяких сульфотридів проведений елементний хімічний аналіз (табл. 2). Вміст компонентів (метал, сірка, фтор) у випадку NdSF майже

Таблиця 1

Дані хімічного аналізу деяких сульфогторидів РЗМ (% (мас.))

LnSF	Розрахунок			Експеримент		
	Ln	S	F	Ln	S	F
NdSF	73.71	16.42	9.73	73.71±0.16	16.34±0.07	9.95±0.04
GdSF	75.48	15.39	9.12	73.63±0.21	12.57±0.20	13.80±0.15
YSF	63.52	22.92	14.56	63.10±0.15	21.90±0.15	15.00±0.21
TmSF	76.79	14.57	8.64	76.68±0.19	12.48±0.39	10.84±0.25

Таблиця 2

Порівняльні оптичні характеристики сульфогторидів та сульфідів РЗМ

РЗМ	Сульфогторид LnSF		Сульфід Ln ₂ S ₃		$\Delta\lambda_1$, мкм ($\Delta\lambda_1$, %)
	Колір	λ_1 , мкм	Колір	λ_1 , мкм	
La	Сірий	0.39	Блідо-жовтий	0.44	0.05 (12.8)
Nd	Жовтий	0.47	Вишневий	0.60	0.13 (27.7)
Sm	Світло-жовтий	0.46	Буро-оранжевий	0.54	0.08 (17.4)
Gd	Зелено-жовтий	0.44	Вишневий	0.60	0.16 (36.4)
Dy	Жовтий	0.48	Червоний	0.59	0.11 (22.9)
Y	Бузково-сірий	0.40	Блідо-жовтий	0.43	0.03 (7.5)
Tm	Бузково-білий	0.39	Блідо-жовтий	0.44	0.05 (12.8)
Lu	Темно-сірий	—	Чорний	—	—

цілком відповідає розрахунковим значенням. Сульфогторид ітрію містить певний надлишок фтору і є дефіцитним за сіркою. Те ж стосується і GdSF та TmSF, але відхилення від стехіометрії у цьому випадку є помітніші і, очевидно, обумовлені виділенням сірки при синтезі.

Оптичні властивості сульфогторидів РЗМ досліджені методом спектроскопії дифузного відбиття. Спектри знімали за допомогою спектрофотометрів "Lambda-9" фірми "Perkin-Elmer", а також "Specord-M40" в режимі функції $R_d = f(\lambda)$ або $R_d = f(\omega)$ і в режимі $F(R_d) = f(\lambda)$, де R_d — ступінь дифузного відбиття відносно еталону (MgO або MgF₂), $F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{R_d}$.

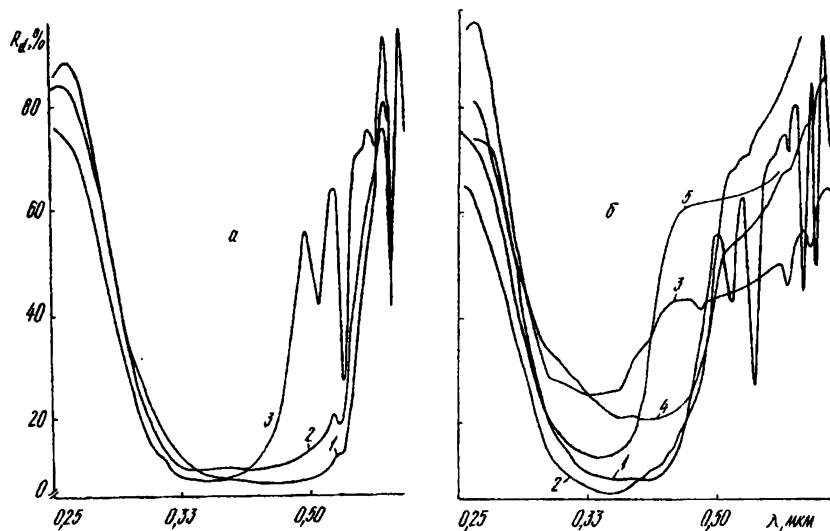
Характерні спектри представлені на рисунку. На спектральних характеристиках наявна широка та глибока смуга, що відповідає фундаментальному поглинанню завдяки електронним переходам через заборонену зону. Спектри дифузно-

го відбиття сульфогторидів деяких лантанідів (Nd, Sm, Tm) містять також по декілька піків, пов'язаних з внутрішньоцентровими *f-d*-електронними переходами в атомах самих лантанідів.

У випадку DySF такого роду піки знаходяться поза межами видимого діапазону (у близькій ІЧ-області спектру). За своїм положенням вони практично збігаються з аналогічними піками спектрів сульфідів або фторидів відповідних металів, хоча відрізняються за своєю інтенсивністю.

Але не зазначені піки, а саме положення смуги фундаментального поглинання справляє вирішальний вплив на колір сульфогторидів. Останній виявляє певну кореляцію із положенням межі області оптичної прозорості (λ_1). За λ_1 було взято довжину хвилі точки перегину спектральної характеристики на "плечі" в області фундаментального поглинання (що приблизно відповідає 50 %-му значенню $R_{d\max}$ сполуки). При утворенні сульфогториду відбувається зміна кольору відповідного сульфідів РЗМ і водночас — зсув межі області оптичної прозорості (λ_1) у короткохвильовий діапазон (табл. 2).

Особливо відчутні зміни оптичних властивостей відбуваються у випадку сульфогторидів неодиму, гадолінію та диспрозію ($\Delta\lambda_1 = 0.11$ — 0.16 мкм, або 23—30 %), тобто для елементів середини лантанідного ряду. До речі, оптичні властивості сульфогторидів РЗМ (колір, спектр дифузного відбиття) можна використовувати для контролю процесу їх синтезу. Так, після



Спектри дифузного відбиття Nd₂S₃ (1); Nd₂S₃ + NdF₃, 500 °C (2); NdSF, 700 °C (3) (a) і сульфогторидів РЗМ (б): NdSF (1); SmSF (2); TmSF (3); Sm₂S₃ · TmF₃ (4); YSF (5).

прожарювання суміші $\text{Nd}_2\text{S}_3 + \text{NdF}_3$ при 500°C колір і характер спектру майже не змінилися порівняно із Nd_2S_3 , що є додатковим свідченням майже цілковитої відсутності продукту синтезу (NdSF). При утворенні сульфогторидів ітрію, лантану, тулію, лютецію зміна оптичних властивостей порівняно з сульфідами відповідних металів не є настільки помітною. Це корелює із значеннями температур, при яких починається реакція утворення сульфогторидів, а саме, досить низькими температурами утворення для першої групи і помітно вищими — для другої групи сполук. У той же час, величина гіпсохромного зсуву $\Delta\lambda$, очевидно, пов'язана із ступенем хімічної взаємодії і, отже, — з термічною міцністю сульфогториду. Звідси можна зробити висновок, що відносно високу термічну стабільність мають сульфогториди елементів середини лантанідного ряду. Цей факт, очевидно, пов'язаний із впливом будови f -підрівня на реакційну здатність сполук лантанідів. З іншого боку, оскільки здатність до утворення сульфогторидів у ряді Sc—Y—La зростає, не слід нехтувати і розмірним фактором, тобто радіусом Ln^{3+} . В цілому, здатність до утворення сульфогторидів залежить від співвідношення донорно-акцепторних властивостей сульфідів і фторидів РЗМ, яке, очевидно, є оптимальним саме для елементів першої групи.

Зроблено також спробу синтезу принципово нових сульфогторидів, а саме змішаного сульфогториду самарію—тулію та сульфогториду європію (II)—європію (III). У першому випадку реакцію твердофазного синтезу проводили з еквімолярної суміші $\text{Sm}_2\text{S}_3 + \text{TmF}_3$ при 600°C . У продукті реакції не виявлено ні вихідних компонентів, ні окремих фаз SmSF або TmSF (які, як зазначено вище, структурно відрізняються). Продукт за своєю структурою є ближчим до SmSF і суттєво відрізняється від TmSF . Те ж саме стосується і їх оптичних характеристик. Так, за своїм кольором (жовтий) та виглядом спектру дифузного відбиття подвійний сульфогторид нагадує SmSF , хоча у спектрі наявні піки, характерні для TmSF , але вони є значно менш виразні. Очевидно, базу структури змішаного сульфогториду утворюють більші за розмірами іони Sm^{3+} та S^{2-} , у той час як іони Tm^{3+} та F^- займають відповідні порожнечі структури.

Змішаний сульфогторид європію отримували прожарюванням суміші EuS та EuF_3 при 900°C , оскільки при нижчих температурах видимих змін з реагентами не відбувалося. Продукт реакції мав коричневе забарвлення (EuS — чорного кольору) і за структурою наближався до EuSF і водночас — до $\text{EuF}_{2.25}$. Очевидно, структуроутворюючими елементами є іони Eu^{2+} та S^{2-} як найбільші за розмірами. Однак структура змішаних сульфогторидів потребує подальшого вивчення.

РЕЗЮМЕ. Синтезовані сульфогториди ітрію, лантана і деяких лантанідів общою формулою LnSF ($\text{Ln} — \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu}$) нагріванням суміші секвісульфідів і фторидів металів. Температура синтезу становить $600—1000^\circ\text{C}$ в залежності від природи РЗМ. Оптичні властивості (цвет, спектри дифузного отражения) продуктів синтезу помітно відрізняються від характеристик вихідних реагентів. Установлено помітний гіпсохромний зсув (0.10 ± 0.15 мкм) границі області прозорості сульфогторидів неодима, гадолінія і диспрозія по отношению к сульфідам соответствующих металлов. Показана принципиальная возможность получения смешанных сульфогторидов.

SUMMARY. Yttrium, lanthanum and some lanthanide sulfofluorides of general formula LnSF ($\text{Ln} — \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm, Lu}$) were synthesized by the heating of the mixtures of the metal sesquisulfides and fluorides. The temperature of synthesis reaches $600—1000^\circ\text{C}$ depending on the nature of RE. Optical properties (color, diffuse reflectance spectra) of the products of synthesis significantly differ from those for reagents. The significant gypsochromic shift ($0.10 \pm 0.15 \mu\text{m}$) of the limit of transparency interval of the neodymium, gadolinium and dysprosium sulfofluorides in relation to the corresponding sulfides was established. The principal possibility of obtaining of the mixed sulfofluorides was shown.

1. *Dagron M. C.* Sur une serie de polytypes de fluoroseleniures d'yttrium. -C. R. Acad. Sci., C. -1972. -275. -P. 817—820.
2. *Sehmid R., Hahn H.* Uber Chalkogenidfluoride einiger Seltener Erden. -Ztsch. Anorg. Allgem. Chem. -1970. -B. 373. -C. 168—175.
3. *Dagron M. C., Thevet F.* Repartition des types cristallins dans la serie des iodosulfures et fluorosulfures des elements des terres rares et d'yttrium. -C. R. Acad. Sci., C. -1969. -268. -P. 1867—1869.
4. *Филаткина В. С., Кустова Г. Н., Бацанов С. С.* Рентгенографическое и ИК-спектроскопическое исследование селенидо- и теллуридофторидов неодима. -Изв. АН СССР. Сер. хим. -1972. -№ 10. -С. 2171—2174.
5. *Филаткина В. С., Кустова Г. Н.* Кристаллохимическое исследование сульфогторидов редкоземельных металлов самариевой группы. -Изв. АН СССР. Сер. хим. -1972. -№ 5. -С. 1254—1257.
6. *Holsa J., Sallynoja F., Ylha P. et al.* // J. Phys. Chem. -1996. -100. -P. 14736—14744.