

76. Гончарук В.В., Терлецька Г.В., Богословська Т.О., Зуй О.В. // Там же. -С. 174—176.
77. Набиванець Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В. Кинетические методы анализа природных вод. -Киев: Наук. думка, 1981.
78. Пилипенко А.Т., Запорожець О.А. // Химия и технол. воды. -1989. -11, № 4. -С. 321—329.
79. Pat. 3881869 USA, МКИ G01 N021/22 / R.M. Neti, G.J. Reeves. -Publ. 06.05.1975.
80. Stevens R.K. // Anal. Chem. -1973. -45, № 4. -P. 443A—449A.
81. Степанова А.Г., Божевольнов Е.А. // Тр. ВНИИ хим. реактивов и особо чистых хим. веществ. -1973. -35. -С. 187—190.
82. Kamitate T., Tani T., Watanabe H. // Anal. Sci. -1998. -14, № 4. -P. 725—729.
83. А.с. 1394101 СССР, МКИ G01 N1/28 / А.Т. Пилипенко, О.В. Зуй, А.В. Терлецькая, Н.В. Онопа. - Оpubл. 07.05.88.
84. Пилипенко А.Т., Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -1991. -13, № 3. -С. 230—234.
85. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Там же. -1991. -13, № 9. -С. 847—851.
86. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В., Богословская Т.А. // Там же. -1993. -15, № 6. -С. 443—451.
87. Зуй О.В. // Там же. -1998. -20, № 6. -С. 592—597.
88. Зуй О.В. // Там же. -2000. -22, № 3. -С. 268—273.
89. Zui O.V., Terletskaia A.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -P. 212—215.
90. Zui O.V. // Fresenius' J. Anal. Chem. -1995. -351. -P. 209—211.
91. Пилипенко А.Т., Терлецькая А.В., Зуй О.В. // Завод. лаборатория. -1991. -57, № 5. -С. 4—6.
92. Пилипенко А.Т., Зуй О.В., Терлецькая А.В. // Мат-лы XV Менд. съезда по общей и прикладной химии. -Минск, 1993. -2. -С. 22, 23.
93. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максин В.И. // Химия и технол. воды. -2003. -25, № 1. -С. 69—74.
94. Пат. 55841А Украины, МКИ G01 N21/76 / В.В. Гончарук, О.В. Зуй, В.И. Максин. -Оpubл.15.04.03.
95. Зуй О.В. // Химия и технол. воды. -2004. -26, № 4. -С. 387—394.
96. Zui O.V., Birks J. W. // Anal. Chem. -2000. -72, № 7. -P. 1699—1703.
97. Пат. 60643А Украины, МКИ G01 N21/76 / О.В. Зуй. -Оpubл. 15.10.03.
98. Зуй О.В. // Междунар. форум "Аналитика и аналитики". Каталог рефератов и статей. -2. -Воронеж, 2003. -С. 360.
99. Abbott R.W., Townshend A. // Anal. Proc. -1986. -23, № 1. -P. 25—26.
100. Lundin A. // Clinical and Biochemical Luminescence / Ed. L.J. Kricka, T.J.N. Carter. -New York: Marcel Dekker, 1982. -P. 43—74.
101. Kricka L.J. // Anal. Chim. Acta. -2003. -500, № 1—2. -P. 279—286.
102. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -519, № 2. -P. 137—142.
103. Yagoob M., Nabi A., Worsfold P.J. // Ibid. -2004. -510, № 2. -P. 213—218.
104. Цаплев Ю.Б. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 182—184.
105. Chemiluminescence and Photochemical Reaction Detection in Chromatography / Ed. Birks J.W. -New York: VCH Publ., 1989.
106. Huang X.-J., Fang Z.-L. // Anal. Chim. Acta. -2000. -414, № 1—2. -P. 1—14.
107. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2002. -456, № 2. -P. 177—181.
108. Liu E.-B., Liu Y.-M., Cheng J.-K. // Ibid. -2001. -443, № 1. -P. 101—105.
109. Freeman T.M., Seitz W.R. // Anal. Chem. -1978. -50, № 9. -P. 1242—1246.
110. Morais I.P.A., Miro M., Manera M. et al. // Anal. Chim. Acta. -2004. -506, № 1. -P. 17—24.
111. Zamora L.L., Mestre Y.F., Duart M.J. et al. // Anal. Chem. -2001. -73, № 17. -P. 4301—4306.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 19.10.2004

УДК 543.621:543.242.3:546.66:546.22

Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗНОВАЛЕНТНЫХ ФОРМ КОМПОНЕНТОВ В СУЛЬФИДАХ И СУЛЬФОФТОРИДАХ ЛАНТАНИДОВ ПО СООТНОШЕНИЮ СОДЕРЖАНИЙ ОБЩЕЙ СЕРЫ И СУММЫ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

По результатам определения содержания общей серы (гравиметрически в виде BaSO_4) и суммы восстановителей — сульфид-иона и лантанида (II) (иодометрически) предложено обнаруживать и устанавливать соотношение разновалентных форм лантанидов в их сульфидах, а также иных форм серы (кроме сульфидной) в сульфотторидах редкоземельных элементов.

© Н.А.Чивирева, Н.Н.Голик, В.П.Антонович, В.Ф.Зинченко, И.В.Стоянова, 2005

Халькогениды и халькогалогениды редкоземельных элементов, в том числе сульфиды и сульфотриориды (фторсульфиды, тиофториды) лантанидов (Ln) широко применяют для получения различных функциональных материалов (полупроводниковых, магнитных, люминесцентных) [1, 2].

Механические, магнитные, электрические, оптические свойства таких материалов существенно зависят от химического и фазового состава используемых веществ, присутствия и количественного соотношения в них разновалентных форм основных и примесных компонентов. В системе химико-аналитического контроля качества функциональных материалов проблемы обнаружения, идентификации и количественного определения элементов в разных степенях окисления относятся к актуальным и трудным задачам [3]. Для их решения, в частности, для определения разновалентных форм лантанидов в неорганических соединениях применяют прецизионные химические методы в сочетании с ЭПР- и мессбауэровской спектроскопией, различными видами рентгеноспектрального анализа [4—7], включая абсорбционные [4, 5] и эмиссионные [6] варианты, рентгеноэлектронные спектры [7], рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Использование физических методов анализа предусматривает предварительную градуировку соответствующей аппаратуры по стандартным образцам состава с аттестованным (надежно установленным безэталоном методом) содержанием химической формы определяемого компонента. На этом акцентировано внимание при разработке методики определения содержания хрома и железа в различных степенях окисления по смещению эмиссионных линий *K*-серий рентгеновских спектров этих элементов [8].

Разработаны методики титриметрического определения Eu (II) в алюминатах и галогенборатах щелочноземельных элементов, S^{2-} в сульфидах и сульфотриоридах РЗЭ, основанные на реакциях окисления единственного восстановителя системы солями V (V) и элементным иодом соответственно [9—11]. Однако эти методики нельзя применить к анализу сульфидов и сульфотриоридов европия, самария, иттербия, в которых, кроме S^{2-} , возможно образование других химических форм серы и Ln^{2+} [12].

В данной работе показана возможность косвенного определения химических форм основных компонентов в сульфидах и сульфотриори-

дах лантанидов по данным о содержаниях общей серы и суммы восстановителей.

В работе использовали титрованные растворы тиосульфата натрия, иода и ЭДТА с мольной концентрацией эквивалента, соответственно, 0.1, 0.1 и 0.05 моль/л, а также 10 %-й раствор $BaCl_2$ и растворы соляной, азотной, серной и борной кислот, пероксида водорода и гидроксида натрия различной концентрации. Комплексонометрическое определение лантанидов проводили в среде ацетатного буферного раствора с pH 5.2—5.8 с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Все использованные реактивы были квалификации не ниже ч.д.а.

Значения pH растворов контролировали с помощью пары стеклянного и хлорсеребряного электродов на потенциометре pH-121.

Анализировали образцы прокаленных при 1000 °С сульфидов иттербия и европия (предположительного по условиям синтеза состава YbS , Yb_3S_4 и EuS), а также высушенный при 100 °С сульфид европия EuS и остатки после термического испарения в вакууме сульфотриоридов неодима и тулия.

Для определения элементной серы использовали методику, основанную на извлечении S^0 в процессе кипячения (1 ч) измельченного образца с CCl_4 [13].

Содержание общей серы определяли гравиметрически в форме $BaSO_4$ [14] после перевода всех присутствующих в образце форм серы в сульфаты в процессе разложения сульфидов лантанидов концентрированным раствором $NaOH$ в присутствии H_2O_2 [15]. При таком вскрытии на результатах анализа не должно сказываться образование труднорастворимых $LnSO_4$, так как в окислительных условиях Ln^{2+} переходит в Ln^{3+} .

Суммарное содержание восстановителей (Ln^{2+} и S^{2-}) находили иодометрически, обрабатывая образцы избытком титрованного раствора иода в присутствии разбавленной H_2SO_4 с последующим титрованием избытка иода тиосульфатом натрия с крахмалом в качестве индикатора.

При обработке образца раствором иода должны протекать следующие реакции:



Объем раствора иода, ушедшего на окисление суммы восстановителей ($V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$), рассчитывали по обычной формуле обратного ти-

трования. На основании полученных значений $V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$ рассчитывали концентрацию суммы восстановителей в массовых долях сульфид-иона, условно названную "сульфидной" серой.

Во всех исследуемых образцах элементная сера не была обнаружена, что позволяет предположить равенство концентрации сульфид-иона в сульфидах лантанидов содержанию общей серы. Ранее это предположение было подтверждено при определении общей (гравиметрически) и сульфидной (иодометрически) серы в Y_2S_3 [10]. Поэтому, определив из отдельных навесок исследуемых образцов содержание общей серы, равное концентрации сульфид-ионов, можно рассчитать количество иода, израсходованного на окисление только сульфид-иона.

В случае превышения содержания суммы восстановителей по сравнению с массовой долей сульфид-иона (общей серы) можно рассчитать массовую долю второго восстановителя (Ln^{2+}):

$$C_{Ln(II)} = \frac{(V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})} - V_{I_2(S^{2-})}) \cdot C_{I_2} \cdot M_{Ln}}{m_{нав} \cdot 10} (\%) ,$$

где $V_{I_2(\Sigma S^{2-} + Ln^{2+})}$ — объем раствора иода, пошедшего на окисление суммы восстановителей, мл; $V_{I_2(S^{2-})}$ — рассчитанный объем раствора иода, израсходованного на окисление только сульфид-иона, мл; C_{I_2} — молярная концентрация эквивалента раствора иода.

Общее содержание лантанида устанавливали комплексонометрически после кислотного разложения образцов [10], после чего по разности рассчитывали массовую долю Ln (III).

Изложенные подходы были использованы при анализе образцов сульфидов иттербия и европия. Соответствующие результаты приведены в таблице.

Данные о содержаниях Ln (II) и Ln (III) в изученных образцах удовлетворительно согласуются с результатами рентгенофазового анализа.

Значительные содержания Eu (III) и Yb (III) в образцах LnS, очевидно, обусловлены отклонениями от стехиометрии за счет избыточной серы в процессе синтеза материалов, а также частичным окислением Ln (II) кислородом воздуха в процессе хранения образцов и их механической обработки (растирания) при подготовке к анализу. Возможно, по этим же причинам в образце Yb_3S_4 практически не обнаружен Yb (II).

На основании приведенных в таблице данных можно заключить, что при равенстве содержаний общей и "сульфидной" серы в образцах сульфидов лантанидов отсутствует Ln (II). На его наличие указывает положительная разность между "сульфидной" и общей серой, а содержание Ln (II) тем выше, чем больше эта разность.

Разработанные методические приемы определения общей и "сульфидной" серы применили к анализу образцов сульфотридов лантанидов. Появление в растворах ионов F^- после вскрытия образцов не должно мешать определению общей серы осаждением $BaSO_4$, так как произведение растворимости $BaSO_4$ ($1.1 \cdot 10^{-10}$) много меньше, чем в случае BaF_2 ($1.1 \cdot 10^{-6}$).

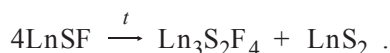
Расчеты показывают, что в условиях осаждения $BaSO_4$ произведение $[Ba^{2+}][F^-]^2 < PP_{BaF_2}$,

Результаты определения массовых долей компонентов в сульфидах иттербия и европия (массы навесок 0.025—0.100 г; $n=4-5$; $P=0.95$)

Образец сульфида	Массовая доля серы, %		Массовая доля лантанида, %		
	Общая (равная S^{2-})	$(S^{2-} + Ln^{2+})$ в пересчете на S^{2-}	Общая	Ln (II)	Ln (III)
YbS прокаленный	14.07 ± 0.67 $S_r = 0,020$	19.03 ± 0.18 $S_r = 0.012$	82.93 ± 0.12 $S_r = 0.001$	54.85 ± 0.85 $S_r = 0.015$	28.08
Yb ₃ S ₄ прокаленный	17.13 ± 0.26 $S_r = 0.013$	17.19 ± 0.28 $S_r = 0.014$	79.56 ± 0.25 $S_r = 0.003$	—	79.56
EuS высушенный	15.96 ± 0.33 $S_r = 0.013$	22.37 ± 0.24 $S_r = 0.013$	79.55 ± 0.40 $S_r = 0.004$	61.45 ± 0.63 $S_r = 0.010$	18.10
EuS прокаленный	15.15 ± 0.05 $S_r = 0.002$	20.68 ± 0.19 $S_r = 0.011$	80.61 ± 0.26 $S_r = 0.003$	51.31 ± 0.95 $S_r = 0.012$	29.30

кроме того, условия промывки сульфата бария делают невозможным загрязнение последнего BaF_2 из-за его довольно высокой растворимости (160 мг/100 мл воды при 20 °С). В модельных экспериментах с растворами Na_2SO_4 и NaF при концентрациях, близких к концентрациям SO_4^{2-} и F^- в растворах после разложения проб сульфогторидов лантанидов, при осаждении $BaSO_4$ не обнаружено завывшения результатов определения сульфатов в их смеси с фторид-ионами.

При анализе остатков сульфогторидов неодима и тулия после их вакуумного напыления найдено существенное превышение содержания общей серы ($(19.21 \pm 0.33) \%$; $S_r=0.017$ для $NdSF$ и $(15.16 \pm 0.44) \%$; $S_r=0.030$ для $TmSF$) по сравнению с "сульфидной" ($(14.82 \pm 0.28) \%$; $S_r=0.020$ для $NdSF$ и $(12.02 \pm 0.28) \%$; $S_r=0.020$ для $TmSF$ соответственно). Этот факт можно объяснить присутствием в образцах полисульфидов лантанидов, образовавшихся в результате реакции:



На частично полисульфидный характер серы в изученных образцах косвенно указывает тот факт, что при их кислотном растворении едва ощутим запах сероводорода и отчетливо фиксируется осаждение элементной серы, что характерно для полисульфидов металлов.

Предложенный критерий оценки содержания различных химических форм компонентов сульфидов и сульфогторидов лантанидов, основанный на сопоставлении результатов иодометрического определения суммы восстановителей ("сульфидной" серы) и гравиметрического определения содержания общей серы, позволяет обнаруживать и определять соотношение разновалентных форм лантанидов в их сульфидах, фиксировать образование иных, кроме сульфидной, форм серы в сульфогторидах.

РЕЗЮМЕ. За результатами визначення вмісту загального сульфуру (гравиметрично у формі $BaSO_4$) та суми відновників — сульфід-йона та лантаніду (II) (йодометрично) запропоновано виявляти та встанов-

лювати співвідношення разновалентних форм лантанідів в їхніх сульфидах, а також інших форм сульфуру (крім сульфідного) в сульфогторидах рідкісноземельних елементів.

SUMMARY. It has been proposed to detect and establish the ratio of mixvalent forms of lanthanides in their sulfides as well as other forms of sulfur (except sulfide form) in sulfofluorides of rare earth elements by the results of determination of the contents of total sulfur (by gravimetric method in $BaSO_4$ form) and sum of the reducers of sulfide ion and lanthanide(II) (by iodometric method).

1. Кост М.Е., Шилов А.Л., Михеева В.И. др. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. -М.: Наука, 1983.
2. Рустамов П.Г., Алиев О.М., Эйнуллаев А.В., Алиев И.П. Хальколантанаты редких элементов. -М.: Наука, 1989.
3. Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. -1998. -43, № 12. -С. 2010—2019.
4. Ефремова Н.Н., Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д., Немнонов С.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. хим. -1976. -40, № 2. -С. 420—426.
5. Финкельштейн Л.Д., Самсонова Н.Д. // Журн. неорганической химии. -1987. -32, № 10. -С. 2595, 2596.
6. Сумбаев О.И. // Успехи физ. наук. -1978. -124, № 2. -С. 281—306.
7. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. -2002. -71, № 5. -С. 403—441.
8. Калинин Б.Д., Плотников Р.И., Костиков Ю.П. // Журн. прикладной химии. -2001. -74, № 11. -С. 1825—1828.
9. Stoyanova I.V., Antonovich V.P., Efrushina N.P. // Functional Materials. -2001. -8, № 2. -P. 404—406.
10. Chivryova N.A., Lasovskaja O.N., Antonovich V.P. et al. // Functional Materials. -2001. -8, № 3. -P. 555—559.
11. Білявіна Н.М., Зінченко В.Ф., Єфрьюшина Н.П. та ін. // Фізика і хімія тв. тіла. -2002. -3, № 4. -P. 625—632.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Ред. Г. Брауэр. -М.: Мир, 1985. -Т. 4. -С. 1191.
13. Антонович В.П., Стоянова И.В., Винарова Л.И. и др. // Журн. аналитической химии. -1994. -49, № 7. -С. 764—768.
14. Бусев А.И., Симонова Л.И. Аналитическая химия серы. -М.: Наука, 1975.
15. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. -М.: Химия, 1994.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 07.10.2003