ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XIX, № 11, 1966

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.221+546.76

Получение и физико-химические свойства полуторного сульфида хрома

С. В. Радзиковская и В. Х. Оганесян

Получен полуторный сульфид хрома при взаимодействии металлического хрома или хлорида хрома с сероводородом при температуре 1000—1100°. Изучены некоторые химические свойства порошка Cr_2S_3, устойчивость в различных средах, стойкость против окисления. Приготовлены компактные образцы полуторного сульфида хрома и изучен ряд физических свойств: микротвердость, удельное электросопротивление коэффициенты термоЭДС, Холла, теплопроводимости, температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС. Сделан вывод о полупроводниковом характере этого соединения.

Сульфиды хрома относятся к числу тугоплавких соединений переходных металлов. В системе Cr—S известны фазы: CrS, Cr_3S_4, Cr_5S_6, Cr_7S_8, Cr_2S_3. Исследованием кристаллических структур данных сульфидных фаз занимались многие авторы [1, 2, 3], которые установили, что структуры сульфидов хрома, кроме моносульфида, являются промежуточными между гексагональной структурой NiAs и ромбоэдрической типа CdJ_2. В таблице 1 приведены кристаллохимические свойства сульфидов хрома.

Таблица 1

Кристаллохимические свойства сульфида хрома [4].

Фаза	Структура	Параметры решетки				Рентгеновская плотность *г/см³*
		a	b	c	β°	
CrS	Моноклинная	3,826	5,964	6,089	101° 36	4,091
Cr_3S_4	Моноклинная	5,964	3,428	11,272	91° 36	4,158
Cr_5S_6	Тригональная	5,982	—	11,509	—	4,261
Cr_7S_8	Тригональная	3,464 3,459	—	5,763 5,761	—	4,303
Cr_2S_3	Ромбоэдрическая	6,524	—	—	54° 08	3,922
Cr_2S_3	Тригональная	5,939 5,430	—	11,192 11,171	—	3,77

Все сульфидные фазы хрома имеют узкие области гомогенности [3, 4]. Сведения о физико-химических свойствах сульфидов хрома

крайне ограничены. Так, Гражданкиной и Факидовым изучены некоторые электрические свойства моносульфида хрома CrS [5]. Обнаруженные ферромагнитные свойства сульфидов хрома обсуждены в связи с их кристаллохимическим строением в работах [1, 4].

Среди сульфидов хрома наиболее устойчивым и перспективным с точки зрения полупроводниковых свойств является полуторный сульфид. Целью настоящей работы было изучение условий получения и физико-химических свойств этого сульфида.

Cr_2S_3 получали взаимодействием порошкообразного металлического хрома или хлорида хрома $CrCl_3$ с сероводородом по реакциям:

$$2Cr + 3H_2S = Cr_2S_3 + 3H_2,$$

$$2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl.$$

Сульфидизация проводилась при температуре 1000—1100°С по методике, описанной ранее [6]. Полученный сульфид хрома охлаждали в токе сероводорода и анализировали, определяя общее содержание хрома и серы. Навески сульфида хрома разлагали сплавлением с перекисью натрия; общее содержание хрома определяли обычным персульфатно-серебряным методом, содержание серы — осаждением в виде сульфата бария или сжиганием в токе кислорода при температуре 1000—1100°С с поглощением выделяющегося сернистого газа перекисью водорода и алкалиметрическим окончанием анализа [7].

Состав получаемого полуторного сульфида хрома колеблется в пределах: Cr — 51,7—52,0%; S — 48,0—48,5%, что в пределах ошибок химического анализа практически полностью соответствует стехиометрическому составу Cr_2S_3: Cr — 51,95%; S — 48,05%. Был сделан также рентгеновский фазовый анализ порошков Cr_2S_3. Съемки производились в камере РКД-57,3 на хромовом излучении. Была установлена тригональная решетка с параметрами $a = 5.942$ Å, $c = 11.125$ Å, что соответствует литературным данным для тригональной модификации Cr_2S_3 [4].

Была изучена устойчивость порошка полуторного сульфида хрома в растворах кислот, щелочей и окислителей. Для этого навеску 0,3—0,5 *г* помещали в колбу с обратным холодильником, приливали 100 *мл* раствора реагента и кипятили в течение часа. Данные об устойчивости сульфида в различных средах приведены в таблице 2.

Из данных таблицы следует, что полуторный сульфид хрома устойчив при кипячении в воде и в растворах щелочей, нерастворим в кислотах, не являющихся окислителями (соляной, фосфорной, щавелевой), но полностью разлагается азотной и концентрированной серной кислотами, являющимися сильными окислителями. Растворы окислителей (H_2O_2, бромная вода) разлагают Cr_2S_3, окисляя его.

Таблица 2

Устойчивость полуторного сульфида хрома при кипячении в течение одного часа
Состав исходного сульфида: Cr — 52,0%, S — 48,6%

Реагент	Нерастворимый состав, %	Содержание хрома в растворе, %	Примечание
HNO_3 конц.	0	52,0	Полностью раств.
HNO_3 разб. (1 : 1)	0	52,0	Полностью раств.
H_2SO_4 конц.	0	—	Полностью раств.
H_2SO_4 разб. (1 : 1)	99,3	0,25	Малорастворим
HCl конц.	100,1	не обнаружено	Нерастворим
HCl разб. (1 : 1)	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H_3PO_4 конц.	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H_2C_2O насыщ. р-р	99,9	не обнаружено	Нерастворим
H_2O	100,0	не обнаружено	Нерастворим
NaOH 10%-ный	99,5	не обнаружено	Нерастворим
NaOH 40%-ный	99,0	не обнаружено	Нерастворим
H_2O_2 30%-ный	92,1	3,7	Разлагается
бромная вода	81,2	7,75	Разлагается

Была изучена также стойкость порошка Cr_2S_3 против окисления в токе кислорода в интервале температур 500—1100°. Навеску сульфида в лодочке помещали в трубку, находящуюся в печи при заданной температуре и пропускали непрерывный ток кислорода со скоростью 100 *мл*/мин. Выделяющийся сернистый газ поглощали 3%-ным раствором H_2O_2, образовавшуюся H_2SO_4 оттитровывали раствором едкого натра [7]. Титрование производили в процессе окисления сульфида через определенные промежутки времени. Степень окисления оценивали по количеству выделившегося сернистого газа.

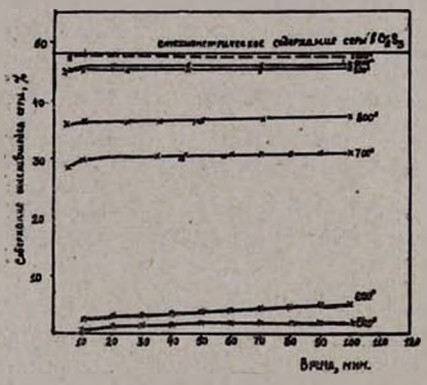

Рис. 1. Кривые окисления Cr_2S_3.

Данные по окислению порошка полуторного сульфида хрома представлены на рисунке 1. Из кривых окисления следует, что при температурах 500—600° Cr_2S_3 окисляется лишь незначительно, интенсивное окисление начинается при температуре 700°; при более высоких температурах (1000—1100°) происходит полное окисление до окиси хрома Cr_2O_3. Таким образом, полуторный сульфид хрома, подобно другим тугоплавким сульфидам переходных металлов, нестоек при нагревании на воздухе.

Образцы для измерения физических свойств сульфида Cr_2S_3 готовились спеканием в среде сухого сероводорода предварительно

спрессованных брикетов, так как спекание методом горячего прессования в графитовых прессформах не дает положительных результатов в связи с десульфидизацией и образованием карбида хрома. Температура спекания — 1300°, выдержка — 1 час; нагрев и охлаждение проводились медленно, порядка 10° в минуту. После спекания пористость образцов составляла 12—15%. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 *мм*, высотой 10 *мм*.

В настоящей работе измерены удельное электросопротивление, коэффициенты Холла, термоЭДС, теплопроводности и микротвердость при комнатной температуре, а также температурная зависимость

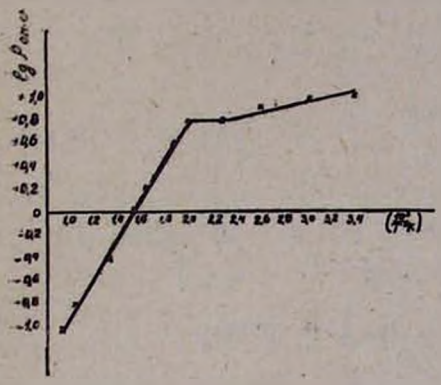

Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления Cr_2S_3 в полулогарифмических координатах $\lg \rho = f\left(\frac{10^3}{T^\circ K}\right)$.

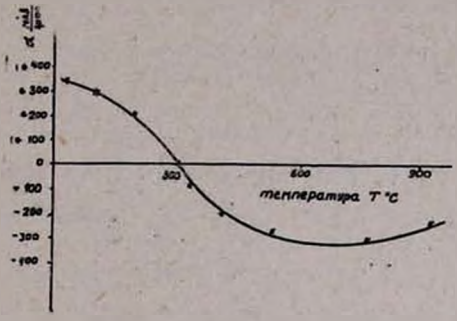

Рис. 3. Температурная зависимость термоЭДС Cr_2S_3.

удельного электросопротивления и термоЭДС в интервале температур 20—1000°. ТермоЭДС определялась в паре с электротехнической медью и пересчитывалась на абсолютное значение [8]. Коэффициент Холла измерялся на постоянном токе в поле напряженностью 20000 эрст. [9]; удельное электросопротивление определялось потенциометрическим методом [9]; коэффициент теплопроводимости определялся стационарным методом [10]. Температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС измерялась на установке, описанной в [11] в вакууме 10^{-3} *мм* рт. ст. Микротвердость измерялась на твердомере ПМТ-3 при грузе 50 *г*. Удельное электросопротивление Cr_2S_3 оказалось равным 10 ом·*см*, коэффициент теплопроводимости — 0,0246 кал/*см*·сек.·град., коэффициент термоЭДС — (+380 мкв/град. коэффициент Холла — (—3,6 $см^3$/кул.), микротвердость — 489 $кг/мм^2$.

Температурная зависимость электросопротивления и термоЭДС показаны на рисунках 2 и 3.

Как показали измерения физических свойств при комнатной температуре, а также температурный ход электросопротивления и термоЭДС, полуторный сульфид хрома Cr_2S_3 является примесным полупроводником. Из рисунка 2 видно, что область от комнатной темпе-

ратуры до 160° является примесной проводимостью; в интервале температур от 160° до 280° — так называемой областью истощения, а от 280° начинается область собственной проводимости. Из рисунка 3 следует, что полуторный сульфид хрома в области примесной проводимости является дырочным полупроводником, собственная проводимость Cr_2S_3 электронная, поскольку при температуре 280° абсолютная термоЭДС переходит в область отрицательных значений. Ширины запрещенных зон, найденные по наклону кривой $\lg \rho = f(10^3/T°K)$ рисунка 2, составляют для примесной области ~0,16 эв. для собственной ~0,7 эв.

В заключение авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН УССР Г. В. Самсонову за руководство в проведении настоящей работы.

Институт проблем материаловедения
АН УССР, Киев

Поступило 30 VII 1965

ՔՐՈՄԻ ՍԵՍԿՎԻՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ս. Վ. Ռադզիկովսկայա և Վ. Խ. Հովհաննիսյան

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Հետազոտված է մետաղական քրոմի և քրոմի քլորիդի փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի հետ 1000—1100°-ում։

Ուսումնասիրված է քրոմի սեսկվիսուլֆիդի կայունությունը տարբեր միջավայրերում. չափված են տեսակարար էլեկտրադիմադրությունը նոլլի գործակիցը, ջերմաէլեկտրաշարժիչ ուժը, ջերմահաղորդականությունը և միկրոպինդությունը։

Արված է եզրակացություն այդ միացության կիսահաղորդիչային բնույթի մասին։

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Z. Haraldsen*, Z. anorg. Chem., 234, 372 (1937).
2. *W. Ründorff, K. Stegemann*, Z. anorg. Chem., 251, 376 (1943).
3. *F. Jellinek*, Arkiv. för. kemi, 20, 447 (1963).
4. *F. Jellinek*, Acta cryst., 10, 620 (1957).
5. *Н. П. Гражданкина, И. Г. Факидов*, ДАН СССР, 102, 957 (1955).
6. *Г. В. Самсонов, С. В. Радзиковская*, Усп. хим., 26, 410 (1960).
7. *Г. Н. Дубровская, И. Н. Годованная*, ЖАХ, 19, 993 (1964).
8. *А. А. Рудницкий*, Термоэлектрические свойства благородных металлов и их сплавов, АН СССР, Москва, 1956.
9. *С. Н. Львов, В. Ф. Немченко*, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского пединститута, 7, 1960. *В. С. Синельникова, В. А. Вировцев*, Зав. лаб. 8, 1043 (1961).
10. *В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева*, Инженерно-физ. ж., 1, 23 (1963).