

УДК 54.057

СИНТЕЗ γ - La_2S_3 ПУТЕМ ОБРАБОТКИ La_2O_3 РАСПЛАВОМ ТИОЦИАНАТА НАТРИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЦИАНИДА КАЛИЯ

© 2024 г. А. А. Капустин^{1, *}, А. Н. Романов¹, Е. В. Хаула¹, В. Н. Корчак¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yaarsenykapustin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Представлен новый удобный и простой низкотемпературный синтез γ -сульфида лантана(III) (γ - La_2S_3). В расплаве тиоцианата натрия с добавлением небольшого количества KCN при температуре 350°C оксид лантана переходит в чистую кубическую фазу γ - La_2S_3 , что подтверждается методом рентгеновской порошковой дифракции. Описываемый метод несложен в аппаратном оформлении и не требует применения высоких температур и вакуумного оборудования.

Ключевые слова: сульфид лантана(III), расплав тиоцианата, оксид лантана(III), цианид калия

DOI: 10.31857/S0002337X24030031, **EDN:** LLMIVX

ВВЕДЕНИЕ

Полуторный сульфид лантана является перспективным кристаллическим материалом для разнообразного применения в области фотоники, лазерной физики и технологии термоэлектрического преобразования энергии [1, 2]. Сульфид лантана применяется в качестве катализатора электрохимического выделения водорода [3]. Также активно изучаются оптические материалы на основе кристаллической решетки La_2S_3 [4], в том числе с примесями других редкоземельных металлов [5]. Среди всех кристаллических модификаций (низкотемпературная α -фаза, β -фаза, стабилизируемая следами кислорода, кубическая γ -фаза с решеткой типа фосфида тория) особый интерес представляет именно кубическая фаза, так как из-за изотропности оптических свойств на ее основе можно получить прозрачную поликристаллическую керамику. Фаза γ - La_2S_3 является самой высокотемпературной, метастабильной при нормальных условиях [6]. Это, с одной стороны, расширяет спектр применения материалов на ее основе, но с другой — усложняет синтез.

Основные методы получения γ - La_2S_3 технически сложны, трудоемки и требуют специальных ла-

бораторных установок, поскольку проводятся при высоких температурах (выше 1000°C) в атмосфере чрезвычайно токсичных, огне- и взрывоопасных веществ. К таким методам относится, например, сульфидирование сероводородом или сероуглеродом [7]. При получении сульфида лантана синтезом из элементов ($2\text{La} + 3\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3$) [7] можно избежать применения токсичных H_2S и CS_2 , однако необходимый для этого металлический лантан трудно найти в достаточно чистом виде.

С учетом сложности вышеупомянутых синтезов привлекательным выглядит сравнительно простой метод получения сульфида лантана из оксида в низкотемпературных (350–450°C) расплавах тиоцианатов [8, 9]. Однако в таких условиях наряду с сульфидом лантана образуются и его полисульфиды. Зачастую именно они являются основным продуктом реакции [10].

В настоящей работе предложена модифицированная методика приготовления γ - La_2S_3 из La_2O_3 в расплаве тиоцианата натрия с добавлением небольших количеств цианида калия, который эффективно удаляет полисульфид-анионы из расплава, препятствуя таким образом образованию полисульфида лантана и направляя реакцию в сторону получения γ - La_2S_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества для синтеза были приготовлены следующим образом. Тиоцианат натрия прогревался при 200°C в тонком слое в течение 2 ч для удаления следов влаги. Оксид лантана получался путем прокаливания при 700°C осадка, образующегося при добавлении гидрокарбоната аммония к водному раствору нитрата лантана при комнатной температуре. Оксид лантана, полученный после прокаливания при более высоких температурах, обладает низкой реакционной способностью. Приготовленный оксид должен быть использован достаточно быстро (в течение 1–2 сут), так как на воздухе он быстро образует продукты гидратации и присоединения CO_2 .

Для получения цианида калия использовался метод Либиха [11], по которому смесь безводного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и карбоната калия в массовом соотношении 8/3 (общий вес смеси 4–5 г) помещали в закрытый стеклоглеродный тигель и прогревали сначала при 580°C в течение 30 мин и далее при 630°C в течение 40 мин. После остывания расплавленной массы с ее верхней неокрашенной части можно было соскоблить небольшое количество порошка, который, по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии, являлся чистым цианидом калия. Нижняя часть застывшего расплава при этом была окрашена в черный цвет за счет присутствия взвеси карбида железа и далее не использовалась.

В типичной процедуре приготовления 20 г тиоцианата натрия NaSCN помещали в кварцевый тигель, накрытый крышкой, и быстро нагревали до 350°C в трубчатой печи. При этом образовывался прозрачный расплав. Затем в этот

расплав добавляли 1.5 г оксида лантана и 71 мг KCN , после чего расплав быстро и интенсивно перемешивали, накрывали крышкой и помещали обратно в печь. С интервалом 15 мин тигель с расплавом извлекали из печи еще 3 раза, при этом также добавляли 71 мг KCN , перемешивали и помещали обратно. Через 15 мин после последнего добавления KCN и перемешивания тигель с расплавом доставали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Застывший расплав несколько раз промывали водой для удаления избытка тиоцианата натрия. Полученный нерастворимый осадок желто-коричневого цвета (образец 1) сушили при 100°C . Для сравнения по вышеизложенной методике также были приготовлены образцы 2 и 3. При их приготовлении в методику вносились следующие изменения:

- образец 2 получали при добавлении уменьшенного количества KCN (65 мг в порции вместо 71 мг);

- образец 3 получали без добавления цианида.

Фазовый состав всех полученных образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Экспериментальные дифрактограммы сравнивались с расчетными, полученными при помощи программы Visualize [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы исходных веществ, используемых в синтезе сульфида лантана: оксида лантана и цианида калия. Представленные дифрактограммы соответствуют

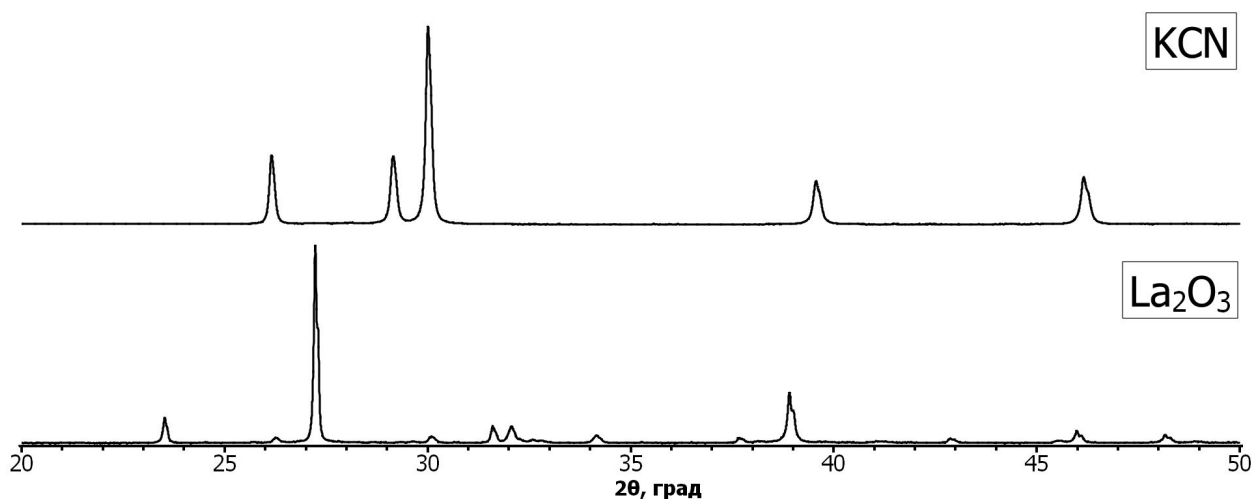


Рис. 1. Дифрактограммы оксида лантана и цианида калия, используемых в синтезе (все рефлексы принадлежат заявленным фазам).

дифрактограммам, рассчитанным для известных кристаллических структур этих соединений [13, 14].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных по методике, изложенной в экспериментальной части.

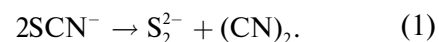
Видно, что при синтезе с добавлением цианида четырьмя порциями по 71 мг (образец 1) нам удалось получить чистую целевую фазу γ - La_2S_3 [15]. При использовании меньших количеств цианида в каждой порции (образец 2) на дифрактограмме появляются пики, соответствующие полисульфиду лантана $\text{LaS}_{1.9}$ [16]. На дифрактограмме образца 3 (синтез без использования цианида калия) помимо увеличения интенсивности пиков полисульфида также появляются рефлексы гидроксида лантана [17], который образовался, по-видимому, в ходе реакции непрореагировавшего La_2O_3 с водой на стадии отмывки продуктов реакции от избытка тиоцианата. Это свидетельствует о том, что добавление цианида в расплав не только предотвращает образование полисульфида лантана, но и повышает реакционную способность оксида в реакции сульфидирования, что приводит к полной конверсии La_2O_3 в γ - La_2S_3 .

По всей видимости, в расплаве тиоцианата натрия сульфид лантана образуется следующим образом: $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{NaSCN} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3 + 3\text{NaOCN}$, о чем свидетельствует присутствие цианат-анионов в продуктах реакции, доказанное нами с помощью качественной реакции гидролиза OCN^- с образованием летучего аммиака, легко

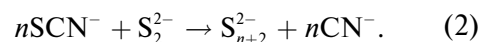
обнаруживаемого над исследуемым раствором [18].

На наш взгляд, причиной образования нежелательной фазы полисульфида лантана в отсутствие или при недостатке KCN является наличие полисульфид-анионов в расплаве. Действительно, образование таких анионов в расплаве тиоцианатов было отмечено ранее [10]. Основываясь на том, что в работе Гигенбаха [19] было зарегистрировано выделение дициана из расплава тиоцианата, а в работе Люкса и Анслингера [20] в расплаве тиоцианата качественно обнаружен цианид, можно предложить следующую схему реакции образования полисульфид-ионов.

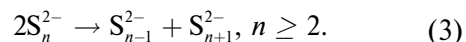
При нагревании анион тиоцианата разлагается на дисульфид-анион и дициан:



Далее происходит нарастание цепи полисульфид-иона сопровождающееся образованием анионов цианида:



Увеличение аниона также может проходить в результате реакции дисмутации:



Таким образом могут образовываться длинноцепочечные полисульфид-ионы, например S_6^{2-} , который диссоциирует на анионы S_3^- . Присутствие аниона S_3^- придает характерную

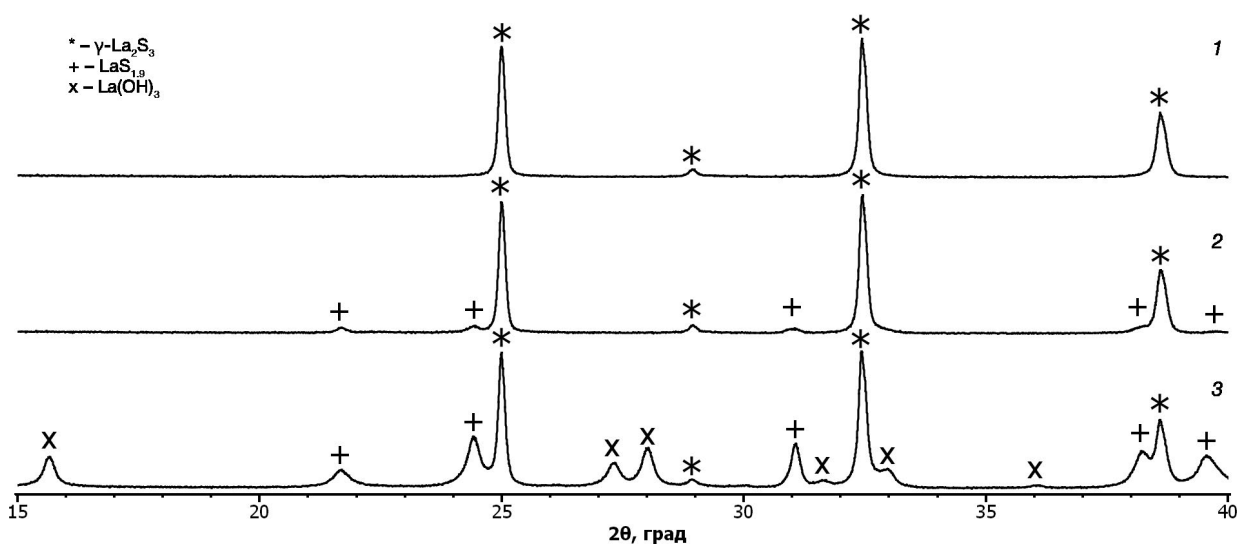


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов сульфида лантана: 1 – в синтезе с добавлением 4 порций KCN по 71 мг, 2 – в синтезе с добавлением 4 порций KCN по 65 мг, 3 – без добавления цианида.

синюю окраску расплавам тиоцианатов [21, 22], которая была отмечена еще в XIX веке и может служить качественным показателем наличия полисульфид-анионов высокой степени полимеризации в расплаве тиоцианата.

Эта окраска также наблюдалась в наших экспериментах, причем при добавлении цианида в тиоцианатный расплав она мгновенно исчезает, что можно объяснить смещением равновесия в реакции (2) влево, а также протеканием реакции $n\text{CN}^- + \text{S}^{2-}_{n+1} \rightarrow n\text{SCN}^- + \text{S}^{2-}$. Таким образом, добавление цианида в тиоцианатный расплав эффективно удаляет из него полисульфид-анионы, препятствуя образованию нежелательной фазы полисульфида лантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный нами метод решает проблему ранее известных синтезов полупрозрачного сульфида лантана в расплавах тиоцианатов – образование нежелательной примеси полисульфида. Это достигается добавлением в расплав небольшого количества цианида калия, что позволяет полностью избавиться от полисульфидов в полученном образце. Метод является простым в исполнении, не требует высоких температур, сложного лабораторного оборудования и труднодоступных реактивов. При всем этом данный синтез позволяет получить чистую кубическую фазу γ - La_2S_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00160).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumta P.N., Risbud S.H.* Low-temperature Chemical Routes to Formation and IR Properties of Lanthanum Sesquisulfide (La_2S_3) Ceramics // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 6. P. 1394–1410.
2. *Ohta M., Hirai S., Kato H., Nishimura T., Uemura Y.* Thermoelectric Properties of Lanthanum Sesquisulfide with Ti Additive // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 4. P. 42106.
3. *Ding X., Yang T., Wei W., Wang Y., Xu K., Zhu Z., Zhao H., Yu T., Zhang D.* In Situ Grown Lanthanum Sulfide/Molybdenum Sulfide Hybrid Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. № 10. P. 3247–3254.
4. *Li H., Ren X., Xi P., Huang H., Zhang C., Luo F.* Influence of NaX (X=Cl, Br, I) Additive on Phase Composition, Thermostability and High Infrared Performances of γ - La_2S_3 Transparent Ceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 9145–9153.
5. *Логозинская Е.С.* Люминесценция и фотоэлектрические свойства полупроводниковых монокристаллов La_2S_3 и $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$, легированных редкоземельными ионами: Дис. канд. физ.-мат. наук. 1984. 01.04.10.
6. *Николаев Р.Е., Васильева И.Г.* Определение давления пара над твердым и жидким La_2S_3 // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. № 12. С. 1510–1515.
7. *Meyer G., Morss L.R.* Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds. N.Y: Springer, 1991. 367 p.
8. *Вальцев В.К., Дорошенко Н.А., Камарзин А.А.* Способ получения полупрозрачных сульфидов редкоземельных элементов: АС СССР № 167498, кл. С 01 17/00. БИ № 2. 1965.
9. *Гончарова С. Н.* Получение сульфидов и оксосульфидов лантана и других редкоземельных элементов в расплавленных солях и исследование их свойств: Дис. канд. хим. наук. 1994. 02.00.04.
10. *Балашевский Г.Ф., Вальцев В.К.* О фазовом составе сульфидов лантанидов цериевой подгруппы, синтезированных в расплавах роданидов щелочных металлов // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 7. С. 1677–1681.
11. *Williams H. E.* The Chemistry of Cyanogen Compounds and Their Manufacture and Estimation. L.: Churchill, 1915. 423 p.
12. *Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V. L., Luksch P.* New Developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Accessibility in Support of Materials Research and Design // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2002. V. 58. № 3. P. 364–369.
13. *Koehler W.C., Wollan E.O.* Neutron-diffraction Study of the Structure of the A-form of the Rare Earth Sesquioxides // *Acta Crystallogr.* 1953. V. 6. P. 741–742.
14. *Atoji M.* Neutron Structure Analysis of Cubic CaC_2 and KCN // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 8. P. 3514–3516.
15. *Подберезская Н.В., Кожемяк Н.В., Голубева Л.Г., Балко В.П., Бакакин В.В., Борисов С.В.* Уточненные кристаллические структуры γ - La_2S_3 и γ - Sm_2S_3 . Соотношение структурных типов Th_3P_4 и циркона // *Журн. структур. химии.* 1979. Т. 20. № 6. С. 1092–1095.
16. *Васильева И.Г., Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Икорский В.Н., Борисов С.В.* Рост и структура кристаллов полисульфидов лантана // *Журн. структур. химии.* 2003. Т. 44. № 1. С. 179–188.

17. *Khidirov I., Om V.T.* Localization of Hydrogen Atoms in Rare Earth Metal Trihydroxides $R(OH)_3$ // *Phys. Status Solidi A*. 1993. V. 140. № 2. P. K59–K62.
18. *Williams W. J.* Handbook of Anion Determination. L.: Butterworths, 1979. 640 p.
19. *Giggenbach W.* Blue Solutions of Sulfur in Salt Melts // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10 № 6. P. 1308–1311.
20. *Lux H., Anslinger H.* Über die Blauen Lösungen des Schwefels // *Chem. Ber.* 1961. V. 94. № 5. P. 1161–1172.
21. *Chivers T.* The Blue Chromophore in Sulphur-doped Borate Glasses (Boro-ultramarine) // *J. Mater. Sci.* 1977. V. 12. № 2. P. 417–419.
22. *Chivers T., Drummond I.* Characterization of the Trisulfur Radical Anion S_3^- in Blue Solutions of Alkali Polysulfides in Hexamethylphosphoramide // *Inorg. Chem.* 1971. V. 11. № 10. P. 2525–2527.