

2. Ullman S., Vidal-Naquet M. Visual features of intermediate complexity and their use in classification // Nature Neuroscience, 2002. 490 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://courses.csail.mit.edu/6.803/pdf/features.pdf>.

3. Yann LeCun, Fu Jie Huang. Learning Methods for Generic Object Recognition with Invariance to Pose and Lighting // IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (volume 2), 2004. 104 с. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://courses.csail.mit.edu/6.803/pdf/features.pdf>.

4. Nicolas Pinto, David Cox, James DiCarlo. Why is Real-World Visual Object Recognition Hard? // {PLoS} Computational Biology, 2008. 27 с.

УДК 544.3.03:546.6

**Маликова Ирина Валерьевна, Федотова Наталья Николаевна,
Самсонова Ольга Евгеньевна**

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННОГО РАСПЛАВА ТИОМОЧЕВИНА-ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ОКСИДОМ ЛАНТАНА

В статье описано, как с использованием физико-химических методов изучено взаимодействие в системах Thio (плав)- $Na_2S_2O_3$, Thio (плав)- $Na_2S_2O_3-La_2O_3$. Установлены области формирования гомогенного расплава в системах и состав продуктов пиролиза.

Ключевые слова: физико-химические свойства ионных расплавов, тиомочевина, тиосульфат натрия, оксид лантана, сульфид лантана.

Malikova Irina V., Fedotova Natalia N., Samsonova Olga E.
**THERMAL PROPERTIES OF IONIC MELT OF THIOUREA-SODIUM THIOSULFATE
AND ITS INTERACTION WITH LANTHANUM OXIDE**

The reaction of interaction in systems Thio (melt) – $Na_2S_2O_3$ and Thio (melt) – $Na_2S_2O_3 - La_2O_3$ was investigated using physicochemical methods. Re-gions of homogeneous melt formation in systems and composition of pyrolysis production were determined.

Key words: physicochemical properties of ionic melts, thiourea, sodium thiosulfate, the lanthanum oxide, the lanthanum sulfide.

Сульфиды d- и f- элементов находят широкое применение в материалах для катализаторов, полупроводниковой технике, пигментах и люминофорах различного назначения. Получение сульфидов для оптических целей и удовлетворяющих требованиям лазерной техники в ряде случаев невозможно из материалов, получаемых по традиционным технологиям. Известные способы характеризуются большой продолжительностью процесса, повышенными температурами, требуют дополнительных затрат на безопасное ведение процесса, специального оборудования и контролируемой атмосферы, поэтому поиск альтернативных путей синтеза до сих пор представляется актуальной задачей.

Один из путей решения этих проблем – применение соединений с низкой температурой плавления, и в первую очередь, эвтектик на основе хлоридов, расплавов органических тиосодержащих соединений, например, амидов тиокислот, в том числе тиомочевины и роданидов щелочных металлов. Благодаря высокой реакционной способности ионных расплавов появляется возможность обеспечивать высокие скорости протекания процесса, получить продукт в виде заданного химического и фазового состава. Применению тиомочевины благоприятствует ее дешевизна, возможность легко осуществимой высокой степени очистки от примесей, низкая температура плавления (175–180°C).

Сульфиды и оксосульфиды РЗЭ традиционно получают карбонатным способом путем реакции оксидов с $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ в восстановительной среде выше 1000°C . Известно, что расплав тиомочевины (Thio) обладает хорошей сульфидирующей способностью, однако его применение в качестве сульфидизатора ограничено, во-первых, образованием твердых продуктов пиролиза [1], во-вторых, возможностью комплексообразования через азот, что характерно для соединений РЗЭ [2]. Поэтому задача по поиску новых низкотемпературных сульфидирующих расплавов и изучению химизма взаимодействия их с оксидами РЗЭ является весьма актуальной. Один из путей ее решения – введение дополнительного серосодержащего агента в расплав тиомочевины, например $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Нами была изучена система Thio– $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и ее взаимодействие с промышленным La_2O_3 с использованием комплекса физико-химических методов в интервале температур $20\text{--}500^\circ\text{C}$. Комплексный дифференциальный термический анализ выполнен на модуле синхронного анализа материалов при нагревании TGA/DSC Mettler Toledo. ИК-спектры записаны на приборе Shimadzu IRAffinity-1. Содержание плава тиомочевины в смеси варьировалось от 1 до 9 моль на 1 моль тиосульфата, соотношение компонентов в тройной систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Thio} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:10:5$ моль соответственно. Плав получали путем изотермической выдержки при 150°C в течение 6 часов, он представляет собой равновесную систему Thio– NH_4SCN с соотношением компонентов 1:2 и температурой плавления $107^\circ\text{C}\text{--}110^\circ\text{C}$. Тиосульфат натрия предварительно обезвоживали при 105°C .

Известно, что $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выше 300°C подвергается пиролизу с образованием сульфита натрия, серы и полисульфидов. Жидкая фаза формируется только за счет плавления серы и полисульфидов выше 450°C . Одновременно протекают процессы окисления тиосульфата натрия и продуктов пиролиза.

Кристаллическая тиомочевина плавится в интервале температур $158\text{--}180^\circ\text{C}$, ее плав содержит роданид аммония, образующийся в результате реакции изомеризации. В твердой фазе взаимодействия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с Thio не обнаружено, тогда как с появлением жидкой фазы протекает реакция образования NaNCS , которая сопровождается двумя эндоэффектами на кривой ДТА в интервале температур $190\text{--}210^\circ\text{C}$. Жидкой фазы и роданида гуанидиния среди продуктов реакции не обнаружено. Эндоэффект при 268°C связан с образованием гомогенного расплава желтого цвета, состоящего из роданида, тиосульфата и сульфида натрия. Согласно литературным и экспериментальным данным, выше 250°C формируется эвтектика $\text{NaNCS}\text{--}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с соотношением компонентов 1:1 моль. Дальнейший нагрев приводит к окислению системы и накоплению сульфата натрия.

Замена кристаллической тиомочевины ее равновесным плавом инте-ресна с практической точки зрения, так как жидкая фаза формируется уже в интервале температур $90\text{--}110^\circ\text{C}$ и расплав устойчив до 190°C . При смешении твердого плава с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ происходит его гидратация и образуется суспензия. Нагрев системы сопровождается изменением ее массы вследствие обезвоживания, эндоэффект плавления на ДТА не идентифицируется. В интервале температур $120\text{--}130^\circ\text{C}$ наблюдается эндоэффект с потерей массы, обусловленный реакцией образования NaNCS и формированием гетерогенного расплава желто-зеленого цвета существующего до 200°C , где образуется твердая фаза, состоящая из роданида, тиосульфата и примеси сульфида натрия. Выше 220°C образуется гомогенный расплав за счет формирования тиосульфатно-роданидной эвтектики. Повышение температуры выше 230°C приводит к образованию твердых фаз с последующим их термолизом и интенсивным окислением. Все образующиеся продукты в процессе взаимодействия тиосульфата натрия и равновесного плава тиомочевины хорошо растворимы в воде, а температура сульфидирования может быть повышена в такой системе вплоть до $220\text{--}230^\circ\text{C}$.

Экстремум эндоэффекта, связанного с появлением жидкой фазой и образованием роданида натрия изменяется в зависимости от содержания тиосульфата в системе от $169\text{--}205^\circ\text{C}$ для мольного состава 1:2 до $169\text{--}177^\circ\text{C}$ при соотношении компонентов 1:9.

Было установлено, что практический интерес представляет система Thio (плав) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с мольным соотношением компонентов 1:1 и 2:1, что обусловлено существованием в ней гомогенного расплава вплоть до 300°C и отсутствием роданида гуанидиния.

Увеличение содержания Thio выше 2:1 приводит к образованию значительного количества роданида гуанидиния в системе и как следствие этого нерастворимых твердых фаз. При соотношении компонентов 1:1 в системе не образуется нерастворимых продуктов, однако он легко окисляется выше 250 °С. Анализ состава жидкой фазы показал, что в результате взаимодействия исходных компонентов формируется высокотемпературная роданидно-тиосульфатная эвтектика, а параллельно идет образование незначительных количеств сульфидов натрия. Свыше 400 °С начинается термическое разложение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с последующим окислением продуктов термолита.

Взаимодействие оксида лантана с Thio- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ протекает с эндоэ-эффектом в интервале температур 135–145 °С с образованием металлоорганического соединения и роданида натрия. Для определения оптимальных условий время синтеза варьировали от 30 минут до 5 часов, температуру от 180 °С до 300 °С. Максимальный выход, рассчитанный по содержанию S^{2-} , был получен при 250 °С и времени выдержки 3 часа, причем в первые 30 минут содержание сульфидной серы в пробе увеличивалось с 1,96 % (сразу после плавления) до 9,8 % , что в перерасчете на La_2S_3 составило 53,5 % и в дальнейшем практически не изменялось.

Термический анализ отмытого продукта реакции показал, что он разлагается при нагреве с экзоэ-эффектом в интервале температур 300–380 °С, а затем интенсивно окисляется в интервале температур 450–547 °С с образованием соединения белого цвета, характеризующегося интенсивными полосами поглощения в ИК-спектрах 1180–1000 cm^{-1} , 670–590 cm^{-1} , 492–378 cm^{-1} , относящихся предположительно к соединениям $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$. Изотермическая выдержка отмытого продукта при 330 °С в течение 20 минут привела к образованию соединения розовато-бежевого цвета, в котором содержание сульфидной серы увеличилось с 9,3 % до 10,6 % , что в перерасчете на La_2S_3 соответствует увеличению выхода с 37,32 % до 41,0 % .

Повышение температуры отжига до 400 °С (20 минут) приводит к появлению продукта красновато-розового цвета с содержанием сульфидной серы – 7,78 % в отмытом образце. В спектре поглощения не отмытого продукта имеются полосы поглощения в области 2076 cm^{-1} , 2232 cm^{-1} , 618 cm^{-1} , а отсутствие их в отмытом образце свидетельствует о полном удалении побочных продуктов реакции, то есть об образовании только водорастворимых примесных фаз. Спектр отмытого образца характеризуется слабым поглощением в интервале 922–812 cm^{-1} , 680–596 cm^{-1} .

Таким образом было показано, что взаимодействие тиомочевины с тиосульфатом натрия, во-первых позволяет расширить температурный диапазон существования сульфидирующего гомогенного расплава вплоть до 400 °С за счет формирования роданидно-тиосульфатной эвтектики, во-вторых при взаимодействии оксида La с системой Thio(плав) – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно получать соединения, термолит которого приводит к образованию полисульфидов лантана.

Литература

1. Угай Я. А., Семенов В. Н., Авербах Е. М., Шамшиева И. Л. Исследование термического разложения дихлордигуанидинакадмия (II) // Ж. общ. химии. 1986. Т.56. Вып.9. С.1945 – 1950.
2. Сахарова Ю. Г., Петров В. Н. Термическая устойчивость тиокарбамидных соединений хлоридов лантана, церия, празеодима // Ж. неорганич. химии. 1978. № 10. С.1945–1950.