УДК 544.341.32

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ AGASS, И AG₃ASS₃ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Гусейнов Г.М., Сулейманова Т.И.

Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана, институт природных ресурсов, Нахчыван, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и сканирующего электронного микроскопического (СЭМ) анализов исследованы условия получения соединений AgAsS $_2$ и Ag $_3$ AsS $_3$ гидрогермальным методом. Установлено, что термическая обработка при 180°С водного раствора смеси исходных компонентов при их мольных соотношении AgNO $_3$:NaAsO $_2$:CH $_3$ CSNH $_2$ =1:1:1 и AgNO $_3$:Na $_3$ AsO $_3$:CH $_3$ CSNH $_2$ =3:1:3 (ммол) приводит к получению соединений AgAsS $_2$ и Ag $_3$ AsS $_3$. По данным РФА определено, что в этих условиях получается низкотемпературная модификация соединений AgAsS $_2$ и Ag $_3$ AsS $_3$. В параметрах решетки наблюдается частичное уменьшение: AgAsS $_2$ (Пр. гр.: $R\bar{3}$) a=1,3781, c=0,8892 nm и Ag $_3$ AsS $_3$ (Пр. гр.: C2/c) a=1,1988, b=0,6021, c=1,6968 nm. По данным ДТА соединения AgAsS $_2$ и Ag $_3$ AsS $_3$ плавятся при 416°С и 487°С соответственно.

Ключевые слова: гидротермальный метод, тиоарсениты, компонент, тиоацетамид, осадок, наночастица, температура плавления

PREPARATION OF COMPOUND OF AGASS $_2$ AND $\mathrm{AG}_3\mathrm{ASS}_3$ BY HYDROTHERMAL METHOD

Huseynov G.M., Suleymanova T.I.

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, Nakhchivan, e-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

The investigated the conditions of preparation of compounds of AgAsS $_2$ and Ag $_3$ AsS $_3$ of hydrothermal method by differential thermal (DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods of analysis. It is found that the heat treatment at 180°C aqueous solition the component mixture when the molar ratio of AgNO $_3$:NaAsO $_2$:CH $_3$ CSNH $_2$ =1:1:1 and AgNO $_3$:Na $_3$ AsO $_3$:CH $_3$ CSNH $_2$ =3:1:3 (mmol) it guess compounds of AgAsS $_2$ and Ag $_3$ AsS $_3$. According to XRD it determined, that is obtained under these condititions the low-temperature modification of compounds AgAsS $_2$ and Ag $_3$ AsS $_3$. The lattice parameters observed partial reduction: AgAsS $_2$ (S. gr. $R\bar{3}$) a =1,3781, c =0,8892 nm and Ag $_3$ AsS $_3$ (S. gr. C2/c) a =1,1988, b =0,6021, c =1,6968 nm. According to DTA the compounds of AgAsS $_2$ and Ag $_3$ AsS $_3$ melted at 416°C and 487°C, respectively.

Keywords: hydrothermal method, tioarsenity, component, thioacetamide, precipitate, nanoparticles, melting temperature

Тиоарсениты серебра (I) (AgAsS₂ и Ag₃AsS₃) относятся к числу важных функциональных материалов современной техники. Большинство соединений этого класса широко используются или считаются перспективными материалами с ценными полупроводниковыми, фото-, сегнето- и термоэлектрическими свойствами [1, 3–12].

В системе $Ag_2S-As_2S_3$ известны соединения составов $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 . Эти соединения обладают уникальными полупроводниковыми свойствами [1, 2]. Соединение $AgAsS_2$ плавится при 423°C, полиморфное превращение происходит при 321°C и согласно [1] низкотемпературная модификация (T<321°C) кристаллизуется в ромбический (Пр. гр. R3: a=1,398, c=0,912 nm), а высокотемпературная в гексагональной (Пр. гр. A2/a: a=1,723, b=0,778, c=1,519 nm; b=101,2°) структурах [1, 4, 6, 7]. Это соединение разлагается при температуре выше 500°C [1-6].

Соединение Ag_3AsS_3 плавится при 491°C, полиморфное превращение соединения Ag_3AsS_3 происходит при 195°C. Низкотем-

пературная модификация (T<195°C) кристаллизуется в ромбический (Пр. гр. C2/c: a=1,200, b=0,626, c=1,708 nm; b=110°), а высокотемпературная в гексагональной (Пр. гр. R3c: a=1,083, c=0,865 nm; b=103,52°) структурах [8-12].

Из литературных данных [1–12] известно, что тиоарсениты серебра синтезируются при высоких температурах (450–500°С) в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах путем сплавления элементных компонентов или сульфида серебра (I) с сульфидом мышьяка (III). Для гомогенизации этих соединений требуется высокая температура и слишком много времени. В связи с этим, получение тиоарсенитов серебра (I) в растворе при низких температурах является одним из наиболее актуальных вопросов.

В статье приведены результаты исследования условий получения соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 в водных растворах гидротермальным методом.

Экспериментальная часть и результаты. В качестве исходных компонентов в синтезе соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 были

использованы как химически чистые соединения AgNO₃, NaAsO₂, Na₃AsO₃ и CH₃-CS-NH₂. Смеси исходных компонентов при их мольном соотношении AgNO₃/ NaAsO₂=1:1 и AgNO₂/Na₂AsO₃=3:1 (ммол) растворяют в 20 мл дистиллированной водѕ и к этому раствору приливают стехиометрического количество раствора тиоацетамида. Полученные растворы перемешивают при температуре 70°C в течении 15 минут, затем экспериментальный сосуды помещают в тефлонный автоклав (100 мл). Автоклав закрывают и помещают в микроволновый (Speedwave four BERGHOF – Германия) электрический нагреватель. Реакционную смеси нагревают до 180°C в течение 24 часов. После синтеза осадки фильтруют через стеклянный фильтр. Осадки промывают ультрачистой водой и в течение 1 часа высушивается при 80°С в вакууме.

Получение соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 можно написать следующими уравнениями:

Присутствие ионов ацетата и аммония уменьшает поверхностное взаимодействие частиц и играет роль стабилизатора.

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами РФА (2D PHASER "Bruker", CuK, 2q, 20-80 град.) и ДТА (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2, инертная атмосфера). По данным РФА (рис. 1) установлено, что пики соответствующие максимальной интенсивности соединений AgAsS, и Ag₃AsS, согласуются с результатами других работ [1, 6–12]. В составе присутствует низкотемпературная модификация соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 . В параметрах решетки наблюдается частичное уменьшение: AgAsS₂ ($\Pi p. rp.: R3$) a=1,3781, c=0,8892 nm; Ag,AsS, (Пр. гр.: C2/c) a=1,1988, b=0,6021, c=1,6968 nm. Причиной этого является присутствие некомпенсированных связей между атомами мелких частиц соединений AgAsS, и Ag, AsS,

$$AgNO_3 + NaAsO_2 + 2CH_3 - CS - NH_2 \rightarrow AgAsS_2 + NaNO_3 + 2CH_3 - CO - NH_2$$

$$3AgNO_3 + Na_3AsO_3 + 3CH_3 - CS - NH_2 \rightarrow Ag_3AsS_3 + 3NaNO_3 + 3CH_3 - CO - NH_2$$

В этих условиях рН среды раствора меняется в интервале 4,6. Известно, что продукт реакции – ацетамид при слабо кислой среде гидролизуется:

$$CH_3 - CO - NH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COO^- + NH_4^+$$

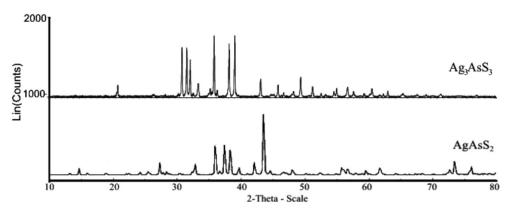


Рис. 1. Дифрактограмма соединений AgAsS, и Ag₃AsS₃

По данным РФА установлено, что при синтезе соединения $AgAsS_2$ при температуре $180^{\circ}C$, в кислой среде (pH=3, в присутствии H_2SO_4) основной состав полученного осадка составляет Ag_3AsS_3 . Установлено, что соединение $AgAsS_2$ устойчиво в интервале pH=4,8.

Методом ДТА исследована температура полиморфного превращения и температура плавления соединений. Установлено, что температуры полиморфных превращений полученных соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 составляют 317°C и 191°C соответственно. Соединение AgAsS, плавится при 416° C, а соединение Ag, AsS, – 487°С. Низкое значение температуры плавления и полиморфного превращения можно объяснить тем, что эти соединения присутствуют в виде наночастиц. Известно, что температура плавления веществ в виде наночастиц несколько меньше температуры плавления монокристалла.

Микроморфология полученных соединений исследована на микроскопе марки HITACHI TM3000. Установлено, что состав полученных осадков состоит из наночастиц (рис. 2).

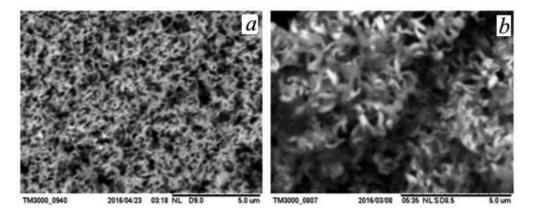
Из микрофотографии видно, что состав соединений состоит из несферических форм наночастиц и между ними наблюдается высокая адгезия. В больших агрегатах

соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 наблюдается высокая пористость.

Для уточнения стехиометрического состава соединений AgAsS₂ и Ag₃AsS₃ проведен термогравиметрический анализ (прибор Fascinating Flexibility in thermal Analysis STA 449F3). По данным полученных термограмм определены весовое и атомное соотношение в составе соединений (табл. 1).

Из результатов показанных в табл. 1 были составлены простые формулы соединений. Установлено, что в составе соединений AgAsS₂ и Ag₃AsS₃ присутствует излишнее количество серы (0,005–0,01%). Это можно объяснить тем, что при гидролизе исходных компонентов – тиоацетамида в составе присутствует определенное количество свободной серы, что входит в состав полученных тиоарсенитов серебра.

В работе также было изучено влияние рН среды (рН МЕТЕR-рН410 «АКВИЛОН») и температуры на полное осаждение соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 . Для получения в растворе кислой среды использовали 0,1 М серную кислоту и при различных значениях рН среды в температурном интервале $100-180^{\circ}$ С контролировали выход продукта. Влияние рН среды и температуры на полное осаждение соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 представлено в табл. 2.



Puc. 2. Микрофотография соединений AgAsS, (a) и Ag₃AsS₃ (b)

Таблица 1 Результаты элементного анализа полученных соединений

Соодинония	Элементный состав, %					
Соединения	Ад, вес.	Ад, ат.	As, Bec.	As, aт.	S, Bec.	S, at.
AgAsS,	43,70	24,99	30,36	24,98	25,94	50,03
Ag ₃ AsS ₃	65,45	42,91	15,15	14,16	19,40	42,93

Таблица 2
Результаты исследования влияния рН-среды и температуры на выход соединений
$AgAsS_{2H}^2Ag_3AsS_3$

Тамиапатира °С	nЦ	Выход соединений, %		
Температура, °С	pН	AgAsS ₂	Ag ₃ AsS ₃	
100	4	93,31	92,59	
120	5	94,67	95,52	
140	6	96,84	97,68	
160	7	96,68	97,49	
180	8	96,52	96,83	

Установлено, что максимальный выход соединений $AgAsS_{2}$ и Ag_3AsS_3 наблюдается при pH=6–8 и при температуре 140÷180°C.

Вывод: на основе исходных соединений $AgNO_3$, $NaAsO_2$, Na_3AsO_3 CH_3 –CS– NH_2 получены наноразмерные соединения $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 и доказана их индивидуальность. В параметрах решетки и в значении температуры плавление наноразмерных соединений $AgAsS_2$ и Ag_3AsS_3 наблюдается частичное уменьшение.

Список литературы

- 1. Бабанлы М.Б., Гасанова З.Т., Зломанов В.П., Машадиева Л.Ф. Термодинамические исследование системы Ag2S— As2S3-S методом ЭДС с твердым электролитом Ag4RbJ4 // Неорг. матер. – 2014. – Т. 50, №1. – С.11–14.
- 2. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 604 с.
- 3. Гусейнов Г.М. Синтез наноразмерных тиоарсенитов меди (I) сольвотермальным методом // III Всероссийская молодежная конференция «Успехи химической физики». Черноголовка, 2016, С. 170.
- 4. Гусейнов Г.М. Кристаллизация соединений AgAsS2 и Ag3AsS3 в среде этиленгликоля // IX Межд. научная конф. «Кинетика и механизм кристаллизация», г. Иванова, Россия, – 2016, – С. 88.
- 5. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1983, 304 с.

- 6. Chaus I.S., Kompanichenko N.M., Andreichenko V.G., Grishchuk A.G. The Ag3AsS3–Ag system. // Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 17, 1981, P. 2146–2149, (Experimental, Phase Diagram, Cris. Structure, 10).
- 7. Federova Z.N., Gurov V.V., Nenashev B.G. Determination of the saturated vapor pressure over AgAsS2 melt. // Inorg. Mater. (Engl. Trans.), 21(1), 1985, P. 14–16, (Experimental, Thermodyn., 9).
- 8. Oudhoff K.A., Schoenmakers P.J., Kok W.T. Characterization of polyethylene glycols and polypropylene glycols by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography. J. Chromatogr A 985(1–2). 2003. P 479–491
- 9. Szymanski A., Wyrwas B., Szymanowska M., Lukaszewski Z. Determination of short-chained poly(ethylene glycols) and ethylene glycol in environmental samples // Water Res 35(15): 2001. P. 3599–3604.
- 10. Schmid-Fetzer R. Silver–Arsenic–Sulfur, in Ternary Alloys, A Comprehensive Compendium of Evaluated Data and Phase Diagrams, Petzov G., Effenberg G. (Eds.), 1, –1988, P. 129–145 (Review, Crys. Structure, Phase Diagram, Thermodyn., 34).
- 11. Schoenau K.A., Redfem S.A.T. High-Temperature, Ag3AsS3, and Pyrargyrite, Ag3SbS3. J. Appl. Phys., 92(12), –2002, P. 7415–7424 (Experimental, Crys. Structure, Phys. Prop., 38).
- 12. Zlokazov V.B., Kabelev L.Y., Karpachev S.V. The Electroconductivity of the Ag3AsS3 Proustit under 260–760 K Temperature (in Russian), Dokl. AN SSSR, 268(6), 1983. P. 1380–1384 (Experimental, Transport Phenomena, 8).