

УДК 546.57: 54.05

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАТИОМОЛИБДАТА СЕРЕБРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ**¹Рзаев Б.З., ¹Гараев А.М., ²Алиев И.И., ¹Рзаева А.Б., ¹Бабаева Н.Я.***¹Нахчыванское отделение Национальной академии наук Азербайджана, институт природных ресурсов, Нахчыван, e-mail: aliye.rzaeva@mail.ru;**²Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана, Баку, e-mail: aliyevimir@rambler.ru*

Исследованы условия получения тиомолибдата серебра взаимодействием нитрата серебра с сульфидом молибдена в водной среде. Установлено, что при комнатной температуре при pH 2–5 интервале $\frac{3}{4}$ части взятого количества молибдена расходуется на образование тиомолибдата, а $\frac{1}{4}$ часть в виде соответствующих солей переходит в раствор. Поэтому оптимальным можно считать интервал pH 1–4. Проведен анализ состава соединения (Ag_2MoS_4) по элементам. Проведен рентгенофазовый анализ, и снята дериватограмма соединения, определена скорость осаждения и скорость фильтрования. Изучено влияние различных концентраций минеральных кислот и раствора NaOH на устойчивость Ag_2MoS_4 , определена растворимость при комнатной температуре, и вычислено произведение растворимости. Изучены факторы, влияющие на течение реакции и на полноту образования тетра тиомолибдата серебра. Также вычислены термодинамические параметры реакции.

Ключевые слова: тиомолибдат серебра, осаждение, химический анализ, дериватограмма, растворимость

OBTAINING OF SILVER TETRAMOLIBDAT BY WATER MEDIUM**¹Rzayev B.Z., ¹Garayev A.M., ²Aliyev I.I., ¹Rzayeva A.B., ¹Babayeva N.Y.***¹Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, Nakhchivan, e-mail: aliye.rzaeva@mail.ru;**²Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagieva of National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, e-mail: aliyevimir@rambler.ru*

It is investigated receiving conditions tiomolibdate silver by interaction of nitrata of silver with molybdenum sulfide in the water environment. It is established that at room temperature, at pH 2–5 interval $\frac{3}{4}$ the part of the taken quantity of Mo is spent for education tiomolibdate, and $\frac{1}{4}$ part in the form of the corresponding salts passes to solution. Therefore, the optimum pH can be considered as the 1–4 pH interval. The analysis of structure of connection (Ag_2MoS_4) on elements is carried out, speed of sedimentation and speed of filtering is defined. Solubility tiomolibdate in water is defined and solubility work is calculated. The effect of various concentrations of mineral acids and NaOH solution on the stability of Ag_2MoS_4 was studied, solubility was determined at room temperature, and the solubility product was calculated. Factors influencing the course of the reaction and the completeness of the formation of silver tetrathiomolybdate were studied. Thermodynamic parameters of the reaction were also calculated.

Keywords: tiomolibdat silver, sedimentation, chemical analysis, derivatogramma, solubility

Некоторые тройные халькогениды молибдена получены методом синтеза и установлено, что при низкой температуре они обладают крайне высокой проводимостью [3]. Тиомолибдаты тяжелых металлов мало изучены. В литературе очень редко встречаются сведения о получении тиомолибдатов цинка, аммония серебра тиомолибдата. Например, в работе [4] имеются сведения об использовании тиомолибдата цинка как фотокаталитического катализатора при разложении воды. В работе [5] проведен синтез аммония серебра тиомолибдата из тиомолибдата аммония и азотнокислого серебра при условии стехиометрии. Полученное соединение черного цвета термически неустойчиво. Аналог этого соединения – аммоний, медь, тиомолибдат кристаллизуется в тетрагональной форме и используется как селективный катализатор при конверсии газов для получения этанола и высокоатомных спиртов.

Настоящее изобретение [6] описывает синтез новых тиомолибдатов; четыре конкретные соединения являются тио- и дитиомолибдатами серебра. Способ приготовления: реакции ионного соединения обладают хорошими трибологическими свойствами, при комнатной температуре до 500°C могут быть использованы в качестве твердой смазки. Сульфид молибдена (VI) растворяется в сульфидах щелочных металлов, и образуются тиомолибдаты различного состава [1]. Обширный разбор литературного материала показал, что непосредственным действием на сульфид молибдена (VI) растворимыми солями тяжелых металлов в водной среде тиомолибдаты не синтезируются. Учитывая это, в работе изучена реакция между трисульфидом молибдена (VI) и нитрата серебра с целью получения индивидуального тиосоединения молибдена, и исследованы его физико-химические свойства.

Для проведения исследований получен трисульфид молибдена и приготовлен 0,1 М раствор нитрата серебра из х.ч. реактива. В опытах использован свежеприготовленный трисульфид молибдена. Для этого раствор молибдата аммония нагревается до 323 К, затем через раствор медленно пропускается сероводород. После полного осаждения молибдена осадок фильтруется, промывается до отсутствия сульфид-ионов. Осадок количественно переводится в химический стакан, и прибавляется 0,1 М раствор нитрата серебра. От первой капли раствора цвет осадка переходит в кирпично-красный. После осаждения осадок фильтруется через стеклянный фильтр №3, промывается дистиллированной водой и высушивается в термостате при 378К до постоянной массы и взвешивается. Также в фильтрате определены молибдат-ионы. Выявлено, что определенное количество молибдена переходит в раствор. Определено количество молибдена, перешедшее в раствор (табл. 1).

На основе полученных результатов проведенные вычисления показали, что $\frac{3}{4}$ части взятого количества молибдена переходит в состав тиомолибдата, а $\frac{1}{4}$ часть в виде

кислоты молибдата переходит в раствор. Учитывая это, можно написать уравнения реакции в следующем виде:



Также вычислены термодинамические параметры [2] реакции, и полученные данные приведены в табл. 2.

Изучены факторы, влияющие на течение реакции и на полноту образования тетраиомолибдата серебра. Сначала изучено влияние концентрации водородных ионов. К определенному количеству сульфида молибдена (VI) прибавляется эквивалентное количество раствора нитрата серебра и при температуре 298–303К в течение пяти минут размешивается магнитной мешалкой. В начале процесса рН раствора составляет 3,5 – 4,0, после прибавления нитрата серебра рН раствора снижается до 2,0 – 2,5. После выделения осадка из раствора он фильтруется, промывается дистиллированной водой, и в фильтрате определяется молибден. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 1

Количество молибдена, перешедшее в раствор при осаждении Ag_2MoS_4

MoS ₃ , г	Масса Ag ₂ MoS ₄ , г		Количество молибдена, перешедшее в раствор, г	
	теорет.	практ.	теорет.	практ.
0,3840	0,8792	0,8712	0,0480	0,04695

Примечание. Полученные данные – усредненное знание из четырех параллельно проведенных опытов.

Таблица 2

Термодинамические параметры реакции при 298 К

–ΔH ₂₉₈	–ΔG ₂₉₈	ΔS ₂₉₈
732,28 кдж/мол	525,12 кдж/мол	207,16 дж/мол

Таблица 3

Зависимость образования тетраиомолибдата серебро от концентрации водородных ионов [Mo]=1.10–1 М, [Ag]=1.10–1 М, температура 298К

№. п.п	MoS ₃ , мг	AgNO ₃ , мг	рН	Масса соед., мг	Масса теорет., мг	Масса Мо в фильтрате, мг
1	192	15.0	9–10	–	330,00	–
2	192	«–»	7–8	290,13	«_»	17,92
3	192	«–»	5–6	310,25	«_»	21,48
4	192	«–»	3–4	325,51	«_»	23,14
5	192	«–»	1–2	327,24	«_»	23,56

Как видно из результатов, количество молибдена в фильтрате (24,05 мг) при pH 1–4 мало изменяется. Поэтому оптимальным можно считать интервал pH 1–4.

Изучено влияние температуры на полностью образования соединения. Выявлено, что температура не оказывает влияния на полностью осаждения тетрагидромолибдата серебра. Также определено влияние количества нитрата серебра на образование тетрагидромолибдата серебра. В результате выяснено, что из-за избытка количества нитрата серебра в системе образуется несколько соединений разных составов. Выбраны оптимальные условия получения соединения определенного состава с химическим анализом (табл. 3).

Результаты химических анализов наглядно показали, что состав соединения отвечает формуле Ag_2MoS_4 .

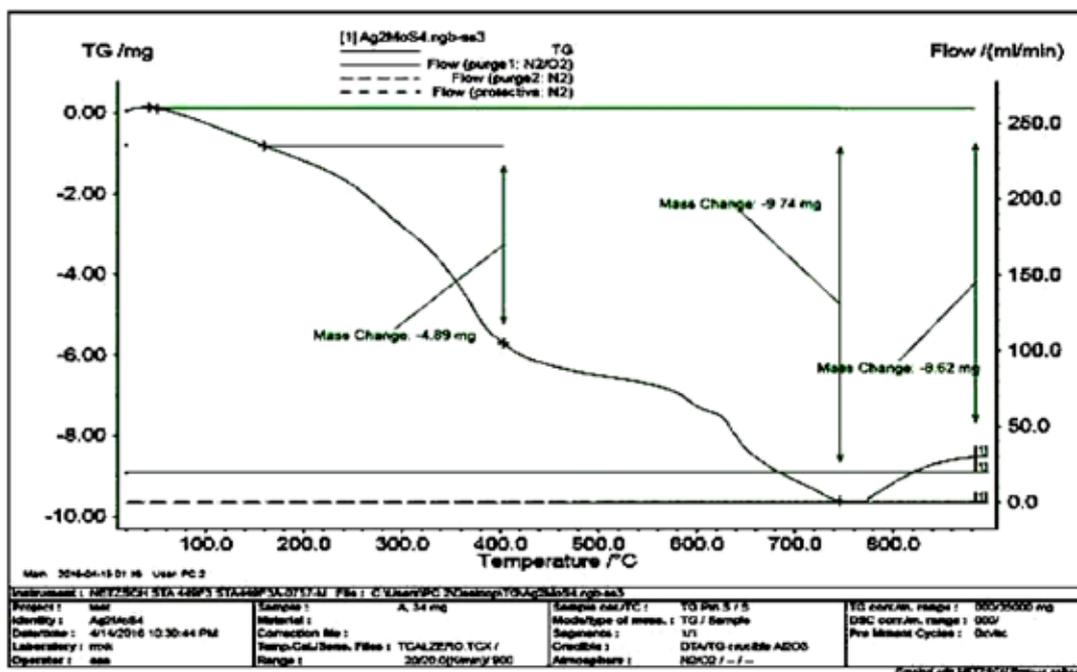
В образцах тетрагидромолибдата серебра, полученных при оптимальных условиях, проведены физико-химические анализы. Дериватограмма соединения снята на приборе NETZSCH STA 449F349F3 (рис. 1).

Как видно из рисунка, соединение нагревается до температуры 1123K. Из общего количества (34 мг) образца при интервале температур 373–1023K потеря массы составляет 9,74 мг. Это соответствует потере серы (в составе тиомолибдата серебра содержится 9,56 мг серы). Это также показывает, что состав соединения отвечает формуле Ag_2MoS_4 .

Таблица 4

Анализ состава Ag_2MoS_4

Образец, г	Элементы в составе %					
	Ag		Mo		S	
	опытн. найдено	теорет. вычисл.	опытн. найдено	теорет. вычисл.	опытн. найдено	теорет. вычисл.
0,4400	48,59	49,09	21,58	21,81	28,36	29,09

Рис. 1. Термогравиметрический анализ Ag_2MoS_4

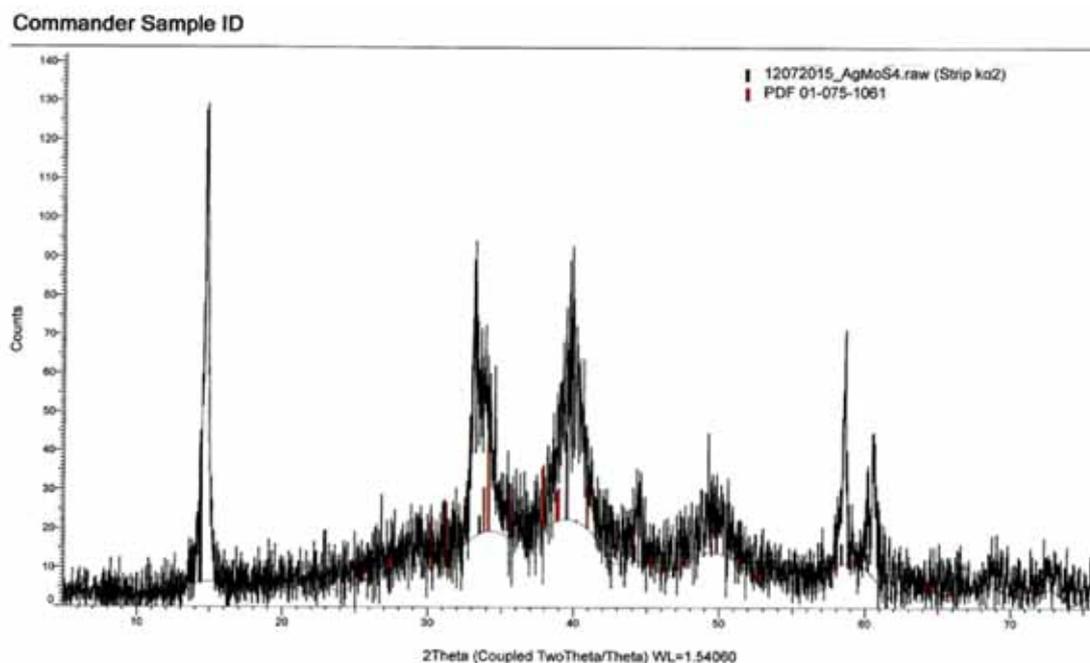


Рис. 2. Дифрактограмма Ag_2MoS_4

Рентгенофазовый анализ тетрагидромолибдата серебра проведен на приборе 2D PHASER «Bruker» (Германия). Также рентгенофазовым анализом выявлено, что степень кристаллизации тетрагидромолибдата серебра составляет 52,2%. Полученные данные хорошо согласуются с эталонными данными (PDF 01–075– 1061).

Изучено влияние различных концентраций минеральных кислот и раствора NaOH

на устойчивость Ag_2MoS_4 , определена растворимость при комнатной температуре, и вычислено произведение растворимости (табл. 5).

Из данных таблицы видно, что в отношении минеральных кислот тетрагидромолибдат серебра является устойчивым соединением, однако в 2М растворе NaOH он растворяется.

Таблица 5

Влияние разных концентраций минеральных кислот и раствора едкого натрия на растворимость тетрагидромолибдата серебра

Растворимость в воде, моль /л	Произведение растворимости соединения	Растворимость в 5М HCl моль/л	Растворимость 3М H_2SO_4 , моль/л	Растворимость 2М HNO_3 , моль/л	Растворимость 2М NaOH, моль/л
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-14}$	$0,54 \cdot 10^{-6}$	$0,62 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-3}$

Тетратимолибдата серебра является мелкокристаллическим веществом, и осадок быстро выделяется из раствора. В производстве скорость осаждения имеет большое практическое значение. Поэтому определена скорость осаждения при температуре 293К и 323К по методу Дорра.

Выявлено, что осадки, полученные в различных температурах по скорости осаждения, резко отличаются друг от друга. Осажденный при 323К осадок в 10 раз быстрее выделяется из раствора, чем при температуре 293К. Из данных таблицы видно, что тиомолибдат меди легко фильтруется, и в течение 3,5 мин. фильтрация завершается.

Итогом проведенных исследований стали следующие результаты: взаимодействие трисульфида молибдена со стехиометрическим количеством нитрата серебра при pH 2–4 среде получается соединение состава –

Ag_2MoS_4 , химическим, термографическим и рентгенофазным анализом подтвержден состав соединения.

Список литературы

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев. – М.: АН СССР, 1962. – 302 с.
2. Равделя А.А. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1983. – 213 с.
3. Химический энциклопедический словарь. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 490 с.
4. Huirong Liang. Synthesis of a Novel ZnMoS_4 Photocatalyst and Its Performance for Photocatalytic Production of Hydrogen / Liang Huirong // World Hydrogen Energy Conference; (WHEC 16:) Lyon (France), 13–16 Jun 2006. – P. 16–21.
5. Maryam Shafaei-Fallah. (NH_4) AgMoS_4 : Synthesis, Structure and Catalytic Activity / Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2012. – Vol. 638 – Issue 15 – P. 2594–2597.
6. Патент CN 1262226 А. Тиомолибдат и его получение и использование, 2000.