

УДК 541.123.3:546.289'22
DOI: 10.17223/24135542/3/3

Г.М. Гусейнов

*Институт природных ресурсов
Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана
(г. Нахчыван, Азербайджан)*

Получение соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического и электронно-микроскопических анализов исследованы условия получения соединения Ag_8SnS_6 в среде диметилформамида. Разработан метод получения тиостанната серебра взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Установлено, что при 353–453 K и в pH=3–4 среде получают соединения Ag_8SnS_6 в мольных соотношениях $\text{AgNO}_3/\text{SnS}_2=8:3$ соответственно. В зависимости от температуры и времени термической обработки получают частицы разных размеров и форм. Расшифровкой дифракционных линий соединения Ag_8SnS_6 получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр. гр. $Pna2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244 \text{ \AA}$. Температура полиморфного перехода и плавления Ag_8SnS_6 445 и 1 120 K соответственно.

Ключевые слова: наночастица; химическое осаждение; диметилформамид; полиморфный переход; плавление.

Непрерывный поиск и исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра (Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ и Ag_8SnS_6) 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.

В системе Ag–Sn–S известны соединения составов Ag_2SnS_3 , $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$, $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ и Ag_8SnS_6 . Из них Ag_8SnS_6 обладает уникальными полупроводниковыми свойствами [1–5]. Данное соединение Ag_8SnS_6 плавится конгруэнтно при 1 125 K [1]. Температура его полиморфного превращения равна 444 K [2]. Обе модификации Ag_8SnS_6 изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями Ag_8GeS_6 и имеют следующие параметры решетки: $a = 15,298$; $b = 7,548$; $c = 10,699 \text{ \AA}$ [3–5].

Из литературных данных [1–5] известно, что тиостаннаты серебра синтезируются при высоких температурах (1000–1150 K) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах путем сплавления элементных компонентов или сульфида олова(IV) с сульфидом серебра(I). Для гомогенизации этих соединений требуются высокая температура и слишком много времени. В связи с этим получение тиостаннатов серебра(I) в раствор при низких

температурах является одним из наиболее актуальных вопросов. Известно, что в последнее время получение халькогенидов *d*-металлов в полярных и малополярных органических растворителях имеет большое практическое значение, так как в составе полученных соединений, в среде органического растворителя, примесей бывает меньше. Кроме того, формирование нано- и микрочастиц происходит очень легко. В литературе информация о получении тиостаннатов серебра в среде диметилформамида почти отсутствует. Диметилформамид – часто используемый растворитель для проведения химических реакций и очистки веществ перекристаллизацией благодаря высокой растворяющей способности как для органических соединений, так и для некоторых неорганических солей. Диметилформамид является полярным апротонным растворителем с высокой точкой кипения (426 К). Он способствует прохождению реакций с полярным механизмом, таких как S_N2 реакций. Неустойчив к действию сильных кислот и оснований, что приводит к гидролизу, особенно при высоких температурах. Диэлектрическая проницаемость равна 36,71 [2]. Учитывая это, в синтезе соединения Ag_8SnS_6 в качестве растворителя мы использовали диметилформамид.

В статье приведены результаты исследования условий получения соединения Ag_8SnS_6 из $AgNO_3$ и SnS_2 в среде диметилформамида.

Экспериментальная часть и результаты

В качестве исходных веществ для синтеза соединения Ag_8SnS_6 были использованы $AgNO_3$ и SnS_2 . Для синтеза SnS_2 брали соединение $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и растворяли в концентрированной соляной кислоте, а затем окисляли пероксидом водорода до $SnCl_4$. В полученный $SnCl_4$ приливали раствор тиацетамида и получали осадок SnS_2 . Затем осадок SnS_2 промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при температуре 353 К.

Навески 0,118 г SnS_2 и 0,2293 г $AgNO_3$ были взяты в мольном соотношении, согласно уравнению реакции $8AgNO_3 + 3SnS_2 \rightarrow Ag_8SnS_6 + 2Sn(NO_3)_4$, перемешаны и к этой смеси приливали 20 мл диметилформамида. Раствор перемешивали в течение 30 мин, затем каждый из образцов перемещали в 3 автоклава и в течение 48 ч нагревали при температурах 353, 405 и 453 К. После синтеза осадок отфильтровывали. Для извлечения излишки олова промыли 0,1 М раствором азотной кислоты, дистиллированной водой и этанолом. Очищенный осадок в течение 1 ч высушивали при 353 К.

Полученный осадок подвергся микроструктурному анализу (в микроскопе фирмы HITACHI TM 3000). Было установлено, что при 353 К образуются наночастицы. При 403 и 453 К наблюдается формирование наностержней. Наностержни при 453 К образуются длиной 4–7 мкм и шириной 382–487 нм. Практически было установлено, что ширина и длина наностержней изменяются в зависимости от температуры и времени термической обработки.

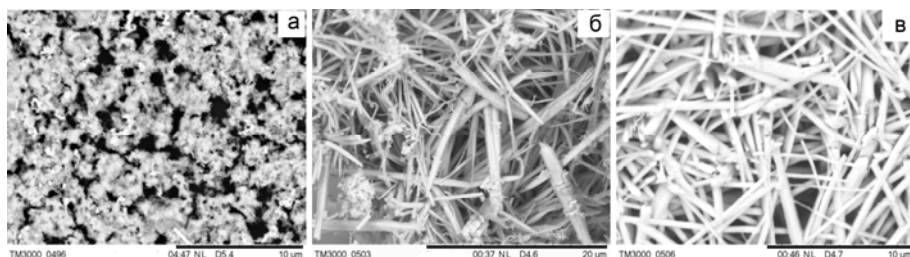


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц соединения Ag_8SnS_6 при температурах: а) 353 К; б) 403 К; в) 453 К

Индивидуальность синтезированных соединений контролировали методами дифференциально-термического (ДТА) (пирометр НТР-70, прибор Термоскан-2, инертная атмосфера) и рентгенофазового (РФА) анализов (2D PHASER “Bruker”, $\text{CuK}\alpha$, 2θ , 20–80 град.). На кривой ДТА соединения Ag_8SnS_6 обнаружены два эндотермических эффекта. Эндотермический эффект, обнаруженный при 445 К, соответствует полиморфному превращению соединения Ag_8SnS_6 . При этой температуре происходит полиморфное превращение: $\alpha\text{Ag}_8\text{SnS}_6 \rightarrow \beta\text{Ag}_8\text{SnS}_6$. Эндотермический эффект при 1 120 К соответствует температуре плавления соединения Ag_8SnS_6 (рис. 2), что согласуется с литературными данными, которые представлены выше.

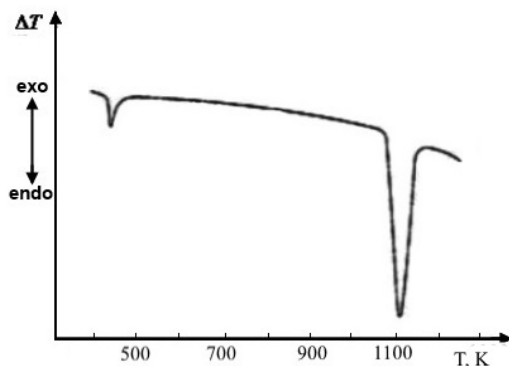


Рис. 2. Кривая ДТА соединения Ag_8SnS_6

По данным РФА установлено, что при 353–453 К полученное соединение Ag_8SnS_6 в основном находится в аморфном состоянии (рис. 3, а). После термической обработки соединения Ag_8SnS_6 при 1 100 К в течение 2 ч снова провели РФА (рис. 3, б). В результате их расшифровки получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр. гр. $\text{Pna}2_1$): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244$ Å.

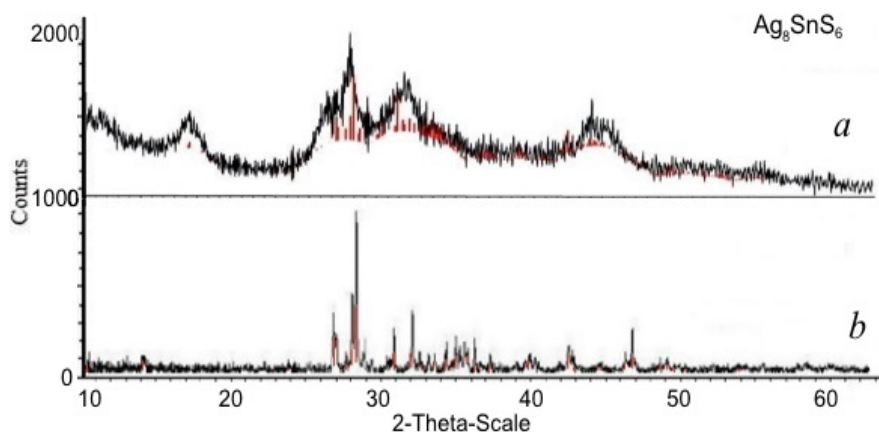


Рис. 3. Дифрактограмма соединения Ag_8SnS_6 : а) наночастиц; б) кристал

В работе также было изучено влияние pH среды (pH METER-pH410 «АКВИЛОН») и температуры на полное осаждение соединения Ag_8SnS_6 . Для получения в растворе кислотной среды используют азотную кислоту и при различных значениях pH среды в температурном интервале 353–453 К контролировали выход продукта. Установлено, что максимальный выход соединения Ag_8SnS_6 наблюдается при $\text{pH} = 3,8$ и температуре 343 К. По данным РФА установлено, что при $\text{pH} > 5$ в системе образуется смесь продуктов: $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{NO}_3$, H_2SnO_3 , $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ и Ag_8SnS_6 . При $\text{pH} < 2$ соединение Ag_8SnS_6 разлагается. Влияние pH среды и температуры на полное осаждение соединения Ag_8SnS_6 представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты исследования влияния pH-среды
и температуры на выход соединения Ag_8SnS_6**

Температура, К	pH	Масса соединения Ag_8SnS_6 , мг	Выход соединения Ag_8SnS_6 , %
323	3,5	310,1	92,59
343	3,8	326,6	97,52
353	4	323,8	96,68
373	4	319,8	95,49

Заключение

Разработан метод получения тиостанната серебра (Ag_8SnS_6) взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Было получено индивидуальное соединение Ag_8SnS_6 в результате реакции обмена в среде диметилформамида. Установлено, что максимальный практический выход этого соединения наблюдается при обработке раствора SnS_2 и AgNO_3 в диметилформамиде при температуре 353–453 К и $\text{pH} = 3\text{--}4$.

Литература

1. Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку : БГУ, 1993. 342 с.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems / ed. S. Kara. Intechweb. Org. 2011. P. 57–78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te) // Bull. Soc. Chim. Fr. 1968. P. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the Ag_2S - SnS_2 pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 1978. P. 269–272.

Гусейнов Горхмаз Мансур оглы – д-р хим. наук; доцент, зав. лабораторией химии и технологии минеральных ресурсов Института природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2016, 1 (3), 29-34. DOI: 10.17223/24135542/3/3

G.M. Huseynov

Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan)

The resulting compound Ag_8SnS_6 in dimethylformamide medium

In the article listed the results of the study to obtain the compound of Ag_8SnS_6 in dimethylformamide environment. The found that at 453 K and at pH = 4 obtained The compound of Ag_8SnS_6 in molar ratios $\text{AgNO}_3/\text{SnS}_2 = 8:3$, respectively. The individuality of the synthesized compounds was monitored by X-ray diffraction and DTA. According to X-ray diffraction data founds that the of 353–453 K resulting compound of Ag_8SnS_6 mainly in the amorphous state. After heat treatment the intensity of the diffraction lines of Ag_8SnS_6 compounds are consistent with literature data. As a result of decoding, the following parameters of the orthorhombic lattice (space group Pna21): $a = 15,3338$; $b = 7,5620$; $c = 10,7244 \text{ \AA}$. On the curve DTA of Ag_8SnS_6 compounds was found two endothermic effect. The endothermic effect detected at 445 K corresponds to the polymorphic conversion of Ag_8SnS_6 . The endothermic effect at 1120 K corresponds to the melting temperature of Ag_8SnS_6 compound. According to the microstructural analysis (in the microscope of the company HITACHI TM 3000) found that at 453 K the formation of nanorods. The full nanorods formation is observed at 453 K with a height of 4–7 μm , length 382–487 nm.

Keywords: *nanoparticle; the chemical vapor deposition; dimethylformamide; the concentration of components; the polymorphic transition; the melting.*

References

1. Babanly M.B., Yusibov Yu.A., Abishev B.T. Trekhromponentnye khalrogenidy na osnove medy i serebra. – Baku: BGU, 1993. – 342 s.
2. Babanly M.B., Yusibov Y.A., Babanly N.B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary Copper and Silver Chalcogenides / Electromotive force and measurement in Several systems. Ed. S. Kara. Intechweb. Org, 2011, pp.57-78. (ISBN 978-953-307-728-4).
3. Gorochoy O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) // Bull. Soc. Chim. Fr., 1968, pp. 2263–2275.
4. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S}-\text{SnS}_2$ pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral., Abh., 1989, v.160, pp. 33–36.
5. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). // Neues Jahrb. Mineral., Monatsh., 1978, pp. 269–272.

Huseynov Gorkhmaz Mansur, Doctor of Philosophy in Chemistry, Associate Professor, Nakhchivan Branch of National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: qorxmazhuseynli@rambler.ru