

УДК 535.42

DOI: 10.17223/24135542/2/11

Б.З. Рзаев, Т.И. Сулейманова

*Нахчыванское отделение НАН Азербайджана,
Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан)*

Исследование условий получения селенида мышьяка(III) из мышьяковистого натрия и гидроселенида натрия

В статье приведены результаты исследования реакции, протекающей между мышьяковистым натрием и гидроселенидом натрия. Выявлено, что при pH среды 6–8 и температуре 323–343 К селенид мышьяка(III) практически полностью осаждается и выделяется из раствора. После фильтрования и высушивания проведен химический анализ состава осадка. Сняты дериватограммы, рентгенограммы и изучена морфология осадка.

Ключевые слова: селенид мышьяка(III); осадок; анализ состава; рентгенограмма; дериватограмма.

Введение

Мышьяк с селеном образует одно стойкое соединение – As_2Se_3 . Соединения типа AsSe и $\text{AsSe}_{0,8}$ нестойкие. As_2Se_3 – стеклообразное соединение, кристаллизуется в тетрагональной решетке. Ширина запрещенной зоны равна 1,5 эВ. As_2Se_3 обладает внутренним фотоэффектом. Максимальная спектральная чувствительность лежит в пределах 0,6–0,75 мк [1]. Максимальная температура синтеза составляет 750–800°C [2]. Проведено обширное исследование тонких пленок, полученных на онове As_2Se_3 [3].

Материалы полупроводниковых галогенидов с необычной инфракрасной прозрачностью широко применяются. Прозрачность дает возможность использовать их в программах оптических кабелей. Для улучшения оптических и механических свойств As_2Se_3 проведены различные исследования.

Экспериментальная часть

В работе селенид мышьяка(III) получен в водной среде взаимодействием метаарсенита натрия с гидроселенидом натрия. Раствор NaHSe приготовлен растворением элементарного селена в тетрагидроборате натрия. Для проведения опытов берется определенное количество 0,1 М раствора метаарсенита натрия и к нему прибавляется по стехиометрии 0,1 М раствора селена. При этом pH раствора был равен 10–11. В этой среде As_2Se_3 частично растворяется. Поэтому pH раствора снижается при прибавлении солей ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ или цитрата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Исследовано влияние концентрации водородных ионов и температуры на

течение реакции. Опыты проведены при температуре 323–343 К. Влияние температуры приведено в табл. 1.

Т а б л и ц а 1
Влияние температуры на полноту осаждения селенида мышьяка(III)

№	Раствор NaAsO ₂ , мл	Раствор селена, мл	Температура, К	pH	Получен. As ₂ Se ₃ , мг	Полнота осаждения As ₂ Se ₃ , %
1	10	18	293	7,0	187,5	96,65
2	10	18	323	7,0	192,44	99,21
3	10	18	343	7,0	191,28	98,62

Результаты и их обсуждение

Как видно из результатов табл. 1, As₂Se₃ при температуре 323–343 К практически полностью осаждается.

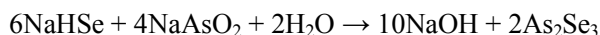
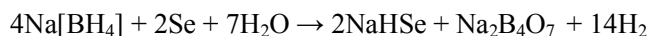
Из высушенного до постоянной массы осадка берется 0,5420 г и разлагается в разбавленном 1 : 1 растворе азотной кислоты. Мышьяк и селен определяются известными гравиметрическими методами (табл. 2).

Т а б л и ц а 2
Химический анализ состава осадка

Проба осадка, г	Элементы в составе, г			
	As		Se	
	Практ.	Теоретич.	Практ.	Теоретич.
0,3121	0,1201	0,1208	0,1900	0,1911

На основе данных табл. 2 вычислена формула соединения As₂Se₃.

Уравнения реакций между арсенитом натрия и гидроселенидом натрия можно написать следующим образом:



Изучено влияние pH среды на полноту осаждения селенида мышьяка(III) (табл. 3).

Т а б л и ц а 3
Влияние pH на полноту выделения As₂Se₃

№	Раствор NaAsO ₂ , мл	Раствор селена, мл	pH	Полученный As ₂ Se ₃ , г	Полнота осаждения As ₂ Se ₃ , %
1	5	3,5	6	0,0638	98,52
2	5	3,5	7	0,0637	98,44
3	5	3,5	8	0,0553	85,30

Из данных табл. 3 видно, что при pH 6–7 осаждается около 98% селенида мышьяка. Это означает, что реакция хорошо идет в кислой среде.

Учитывая, что большое практическое значение имеет время выделения осадка из раствора, определена скорость осаждения осадка As_2Se_3 (масса осадка 4,124 г).

Т а б л и ц а 4

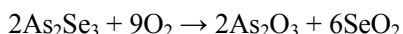
Скорость осаждения As_2Se_3

293 К		323 К	
V , мл	t , мин	V , мл	t , мин
200–180	0,35	200–180	0,16
180–160	0,32	180–160	0,16
160–140	0,37	160–140	0,17
140–120	0,45	140–120	0,17
120–100	1,00	120–100	0,24
100–80	1,50	100–80	0,25
80–60	3,50	80–60	0,45
60–40	20,0	60–40	1,00
40–20	35,0	40–20	3,30

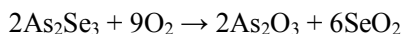
Как видно из табл. 4, осадок As_2Se_3 при 323 К полностью выделяется из раствора до 20 мл объема за 3,30 мин.

На приборе NETZSCH STA 449F3 проведен термографический анализ синтезированной при водной среде пробы селенида мышьяка. Результаты опытов показаны на рис. 1.

Как видно из рис. 1, до температуры 250°C потери в массе не происходит. Однако в температурном интервале 300–550°C потеря в массе составляет 100%. Это происходит согласно следующему уравнению:



Во время окисления полученные продукты реакции оксид мышьяка(III) и четырехокись селена сублимируются (As_2O_3 – 457°C; SeO_2 – 337°C). При 550°C оба соединения полностью сублимируются. Это также подтверждает, что полученное соединение является As_2Se_3 . Окисление As_2Se_3 происходит по следующей реакции:



Для изучения морфологии полученных в водной среде нано- и микро-частиц селенида мышьяка использован электронный микроскоп Hitachi TM-3000 (SEM). Установлено, что осадок при кристаллизации образует определенную форму нано- и микро-частиц. Размеры частиц изменяются в интервале 600–900 нм (рис. 2).

Снята температура плавления селенида мышьяка на приборе НТР-71, и кривые ДТА приводятся на рис. 3.

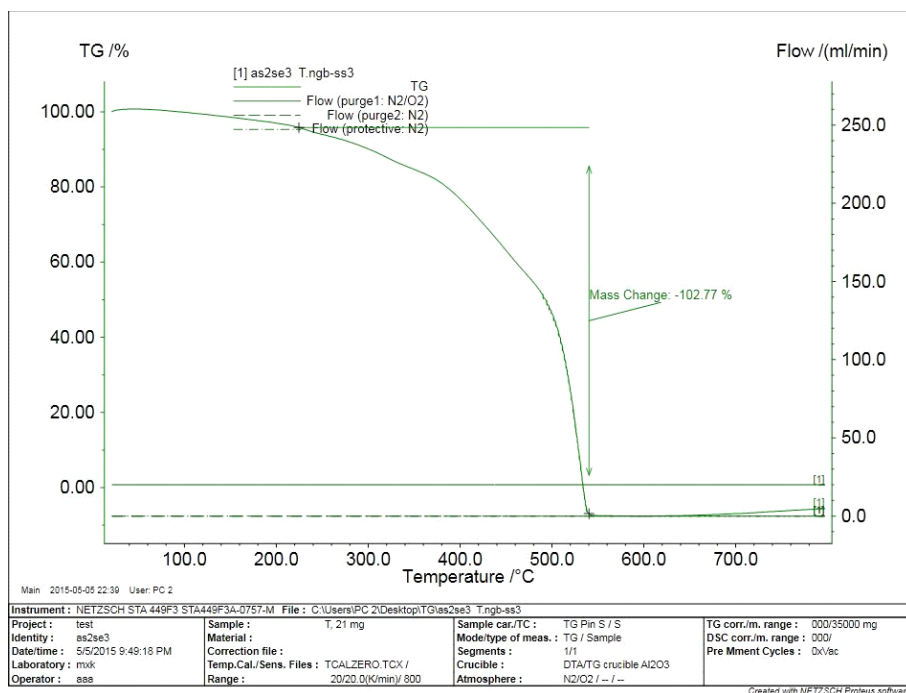


Рис. 1. Термогравиметрический анализ соединения As_2Se_3

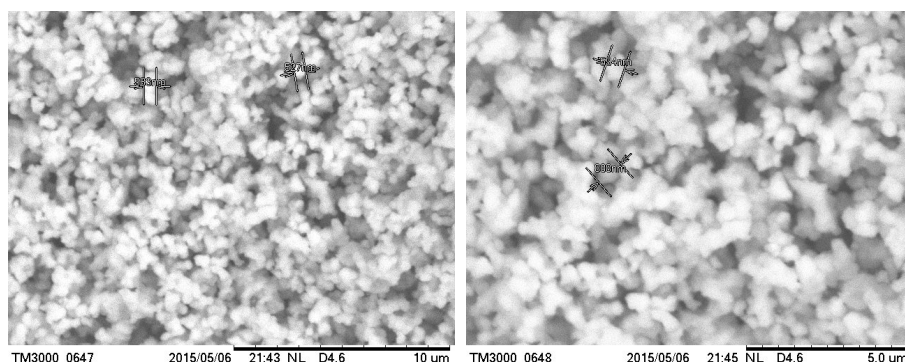


Рис. 2. Вид As_2Se_3 , полученного при 323 К, в электронном микроскопе

Рентгеноструктурный анализ проведен на порошковом дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (Германия). Результаты рентгенофазового анализа показали, что размеры пиков хорошо согласуются со стандартом (ПДФ 01-075-0739 As_2Se_3 Laphamite. syn). А это еще раз подтверждает состав полученного осадка As_2Se_3 (рис. 4).

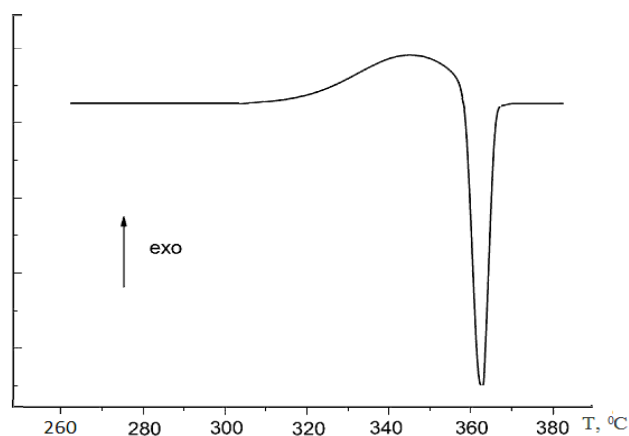


Рис. 3. Кривая ДТА As_2Se_3

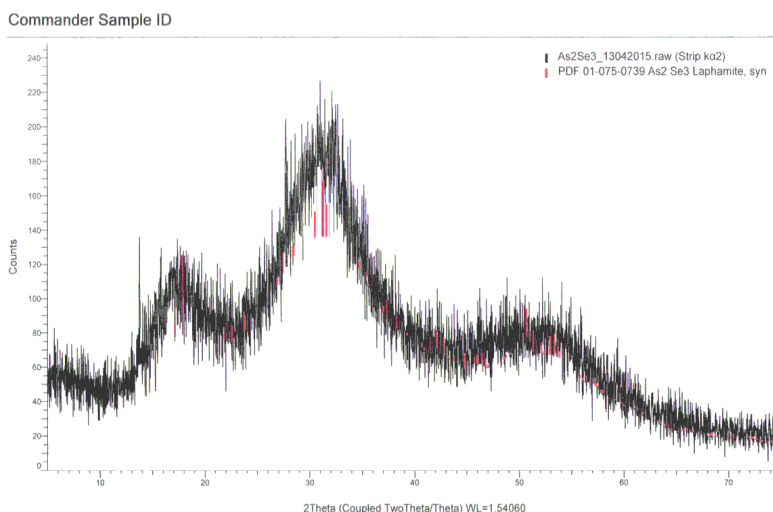


Рис. 4. Рентгенограмма As_2Se_3

Заключение

Изучены условия протекания реакции между мышьяковистым натрием и гидроселенидом натрия. Показано влияние pH раствора на скорость и полноту протекания реакции, а также установлена зависимость влияния температуры на полноту образования селенида мышьяка и скорость осаждения. Показана чистота образования селенида мышьяка(III).

Литература

1. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М. : Наука, 1964. 320 с.
2. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. М. : Наука, 1984. 176 с.

3. Sati D.Ch., Kumar R., Mehra R.M. Influence of Thickness on Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films // Turk. J. Phys. 2006. Vol. 30. P. 519–527.

Авторский коллектив:

Рзаев Байрам Зулфугар оглы – д-р хим. наук Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: teimxkl@gmail.com.

Сулейманова Турадж Ибрагим-кызы – докторант Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов (г. Нахчыван, Азербайджан). E-mail: teimxkl@gmail.com.

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2015, 2, 111-116. DOI: 10.17223/24135542/2/11

B.Z. Rzaev, T.I. Suleymanova

*Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, the Institute of Natural Resources
(Nakhchivan, Azerbaijan)*

**Study of production conditions of arsenic selenide(III)
from arsenious sodium and sodium hydroselenide**

The paper presents results of a study of the reaction occurring between the arsenious sodium and sodium hydroselenide. It is revealed that when medium pH is 6–8 and a temperature is 323–343 K arsenic selenide(III) precipitates almost completely out of solution. A chemical analysis of the sediment composition is carried out after filtration and drying. Arsenic and selenium are determined by known gravimetric methods. Thermographic analysis of arsenic selenide sample synthesized in water medium is carried out by the device of NETZSCH STA 449F3. It is ascertained that up to the temperature of 250°C weight loss doesn't occur. However, in the temperature range of 300–550°C weight loss is 100%. This is due to the complete oxidation of arsenic sulfide and volatilization of corresponding resulting oxides. The morphology of nano- and microparticles of arsenic selenide obtained in water medium is studied by Hitachi electron microscope TM-3000 (SEM). It is ascertained that on crystallization the precipitate forms certain form of nano- and microparticles. Particle sizes vary in the range of 600–900 nm. The melting temperature of arsenic selenide is taken by the device of NTR (362°C). X-ray diffraction analysis is carried out on the powder diffractometer D2 PHASER of the Bruker company (Germany). The results of X-ray analysis showed that the size of peaks comply enough with the standard (PDF 01-075-0739 As_2Se_3 Laphamite. syn). This once again confirms the composition of the precipitate As_2Se_3 .

Key words: arsenic selenide(III); sediment; composition analysis; X-ray; differential-thermal-analysis (DTA).

References

1. Chizhikov, D.M., Schastlivyy, V.P. (1964) *Selen i selenidy* [Selenium and selenides]. Moscow: Nauka.
2. Vinogradova, G.Z. (1984) *Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khal'kogenidnykh sistemakh* [Glass formation and phase equilibria in chalcogenide systems]. Moscow: Nauka.
3. Sati, D.Ch., Kumar, R. & Mehra, R.M. (2006) Influence of Thickness on Optical Properties of a: As_2Se_3 Thin Films. *Turkish Journal of Physics*. 30. pp. 519-527.

Information about the authors:

Rzaev Bayram Zulfugar oglu, doctor of chemical science, Nakhchivan branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: teimxkl@gmail.com

Suleymanova Turaj Ibrahim qizi, doctoral student, Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources (Nakhchivan, Azerbaijan). E-mail: teimxkl@gmail.com