

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ТРИСУЛЬФИДА МЫШЬЯКА В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВОЙ СРЕДЕ

Б. З. Рзаев, Т. И. Сулейманова

Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана, Институт Природных Ресурсов

Поступила в редакцию 10.03.2016 г.

Аннотация. Цель работы заключается в том, чтобы разработать простой и легко выполняемый метод получения трисульфида мышьяка взаимодействием мета-мышьяковистого натрия с сульфидом натрия в этиленгликолевой среде. Реакция при щелочной среде не происходит. А при pH среды 1-3 реакция идет практически до конца. Химическим способом определен состав осадка – As_2S_3 . Проведены термографический и рентгенографический анализы, изучена морфология и спектры оптического поглощения осадка и определена температура плавления.

Методами дифференциально-термическим, рентгенофазовым и микроструктурным анализами и методами оптической поглощения спектра изучены условия получения As_2S_3 и его структуры. Исследованы условия более качественного получения нано- и микрочастиц As_2S_3 , влияния pH среды и температуры.

Ключевые слова: трисульфид мышьяка, химический анализ, морфология осадка, оптическое поглощение, термический анализ.

Abstract. The purpose of work is to develop a simple and easy to perform method of obtaining arsenic trisulfide reacting sodium meta-arsenic with sodium sulfide in ethylene glycol medium. The reaction in alkaline medium does not occur. It has been established that in pH medium 1-3 reaction of goes practically till the end. The chemical method determined the composition of sediment - As_2S_3 . Carried out thermographic and X-ray analysis, studied morphology and optical absorption spectra of sediment and determined melting temperature.

Conditions of obtaining As_2S_3 studied the differential thermal, X-ray phase and microstructure analysis and optical of absorption spectrum method and its structure. Obtaining nano- and micro particles As_2S_3 investigated the conditions higher quality, the influence of pH medium and temperature.

Keywords: arsenic trisulphide, chemical analysis, morphology of sediment, optical absorption, thermal analysis.

Последнее время уделяется особое внимание на получении нано- и микрочастиц неорганических соединений. Практическое применение этих соединений создает новые перспективы для развития получения многочисленных наноматериалов. В этом направлении известен ряд исследовательских работ. Их обсуждения показали, что в основном нано- и микрочастицы соединений получают в солво- или гидротермальной среде.

Получены пленки As_2S_3 из раствора тиомышьяковистого натрия. Процедура синтеза заклю-

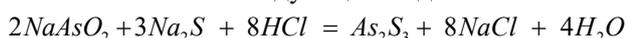
чалась в следующем: 2 мл 0.01 М раствор $NaAsS_2$ выливают в плоское стекло и помещают в реактор. Затем с одной стороны в реактор подают смесь воздуха с HCl. После завершения процесса на стеклянной подложке образуется пленка As_2S_3 [1, с. 6-9].

Трисульфид мышьяка (As_2S_3) является очень важным халькогенидом. Благодаря своим электрическим, оптическим и термическим свойствам он широко применяется в оптических изображениях, записи голограмм, а в последнее время в различных электронных устройствах, включая электрооптические устройства хране-

ния информации, оптической памяти [2, с. 15-18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза сульфида мышьяка в органической среде (в среде этиленгликоля) в качестве источника ионов мышьяка и сульфида использованы реактивы NaAsO_2 и Na_2S . Уравнение реакции можно написать в следующем виде:



Метамышьяковистый натрий растворяется в химически чистом этиленгликоле и добавляется сульфид натрия в стехиометрическом количестве 2:3. Образующийся сульфид мышьяка в щелочной среде частично растворяется, поэтому раствор подкисляется несколькими каплями концентрированной соляной кислотой (до pH - 4-5). Посуда крепко закрывается и помещается в тefлоновый кювет, а кювет в микроволновый электрический нагреватель. Процесс проводится при 443 К температуре в течение 2 часов. Анализ показал, что сульфид мышьяка в образце находится в виде нано- и микрочастиц.

Изучена морфология образца при помощи электронного микроскопа (Hitachi TM3000, Япония), термогравиметрический анализ проводится на приборе производства Германии Fascinating Flexibility in thermal Analysis STA 449F3, а рентгеноструктурный анализ – в порошковом дифрактометре D8 ADVANCE, температура плавления измеряется на приборе Termoskan-2. Оптическое поглощение спектра As_2S_3 измеряется спектрофотометром Spekol-1500.

Проба в весе 0.5622 г разлагается в крепкой азотной кислоте. Если выделенная сера полностью не растворяется, то после выпаривания прибавляется еще кислота. Раствор выпаривается до влажного состояния образующихся солей. Прибавляется около 50 мл дистиллированной воды и проводится анализ элементов. Мышьяк определен колориметрическим методом (синее комплексное соединение молибдена) [3, с. 315], а сера весовым сульфатным методом [4, с. 794]. Результаты анализов приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Химический анализ трисульфида мышьяка

Проба, Г	Элементы, г			
	As		S	
0.5622	теорет.	практ.	теорет.	практ.
	0.4457	0.4423	0.2207	0.2198

Из результатов данных таблицы видно, что практически полученные данные хорошо согласуются с теоретически вычисленными. Это еще раз подтверждает правильность состава трисульфида мышьяка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Галогениды независимо от способа получения при высокой температуре в присутствии кислорода воздуха окисляются, образуя летучие и нелетучие компоненты по стехиометрии. Проведен термогравиметрический анализ полученного в органической среде трисульфида мышьяка на приборе NETZSCH STA 449F3. Результаты экспериментов показаны на рисунке 1.

Халькогениды при высокой температуре в присутствии кислородом воздуха окисляются и образуются в стехиометрическом количестве летучие и нелетучие оксиды. Проведен термогравиметрический анализ сульфида мышьяка полученного в органической среде на приборе NETZSCH STA 449F3. Результаты анализа приведены на рис. 1.

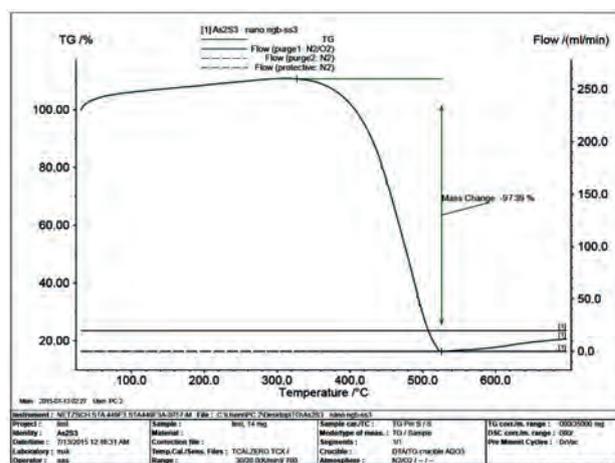
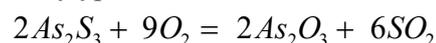


Рис. 1. Термогравиметрический анализ As_2S_3

Как видно, на рисунке до температуры 350°C потери массы не происходит. Однако в температурном интервале 350-520°C потеря составляет около 97.39%. Окисление As_2S_3 происходит по следующему уравнению:



Во время окисления образуются As_2O_3 (при > 457°C сублимируется) и сернистый газ, который улетучивается. Полученные продукты реакции (оксид мышьяка и сернистый газ) при температуре кипения улетучиваются - 520°C.

Рентгенофазовый анализ соединения проведен на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE, из-

лучение – CuK_α . Источник излучения – анод CuK_α , работающий в режиме 40 kV напряжения и 40 мА. Его длина волны $\lambda=1.5406\text{\AA}$, и угол между подающих рентгеновских лучей и пробы $0 < 2\theta < 80^\circ$ (рис. 2).

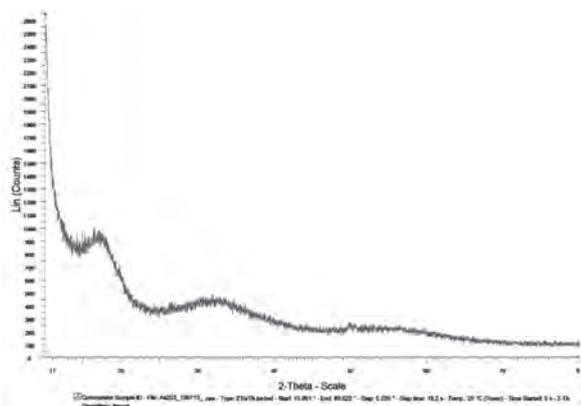


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ As_2S_3

На рис.2 приведенные спектры As_2S_3 показывают, что наночастицы сульфида мышьяка являются аморфным и пиковые точки не обнаружены.

Температура плавления сульфида мышьяка установлена на приборе Termoskan-2 (рис.3).

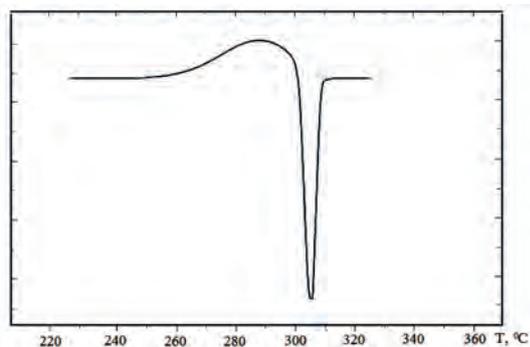


Рис.3. Температура плавления As_2S_3

Морфология нано- и микрочастиц трисульфида мышьяка, полученных при оптимальных условиях, изучена на приборе электронного микроскопа TM3000 Hitachi (рис. 4).

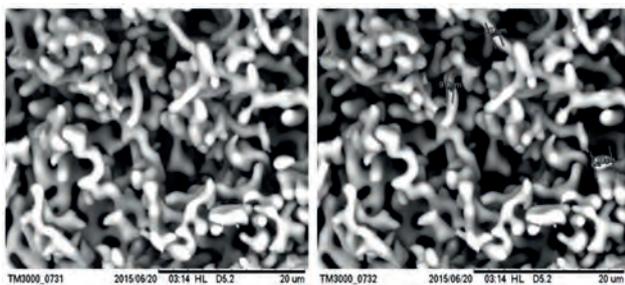


Рис.4. Нано и микрочастицы As_2S_3

Следует отметить, что при изменении температуры и времени вид полученных наносоединений не изменяется.

Для формирования нано и микрочастиц сульфида мышьяка оптимальные условия процесса следующие: температура 443 К, время 2 часа, а pH среды=3. Образование и формирование наночастиц As_2S_3 зависят от природы растворителя, от температуры, от времени проведения процесса и от pH среды. Получена тонкая пленка на стеклянной подложке из сульфида мышьяка, полученного при указанных условиях.

Из полученных проб приготовлены тонкие пленки и сняты спектры поглощения в спектрофотометре Г-5100 (Hitachi). На рисунке 5 показан спектр оптического поглощения As_2S_3 .

Коэффициент оптической проводимости полупроводника As_2S_3 определяется методом однолучевой спектроскопии в интервале длиной 190-1100 нм волны. Измерения были проведены в спектрофотометре Spekol-1500 работающим в однолучевом режиме. Спектрофотометр Spekol-1500 в основном предназначен для измерения в твердой и жидкой среде коэффициентов оптической плотности, оптического испарения и поглощения.

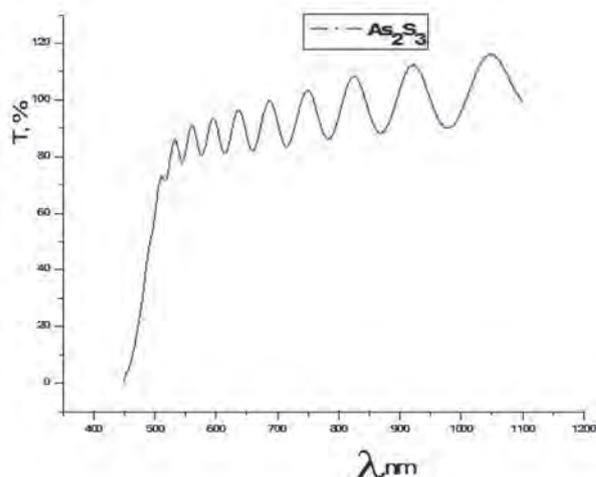


Рис. 5. Спектр поглощения As_2S_3 между 450 и 1200 нм

Надо отметить, что в модели Таус в стеклянных халкоенидных полупроводниках (СПП) в области поглощения электронов связанных с переходом в не локальное состояние электронов валентной зоны ($E \leq E_v$) на переход в зону ($E \geq E_c$) значение коэффициента поглощения составляет $\alpha \geq 10^4 \text{ см}^{-1}$.

С другой стороны, зависимость состояния плотности от параболической энергии, в случае если значение энергии фотона более 2.2 eV, можно коэффициент поглощения спектрального распределения $\alpha(h\nu)$ выразить следующей формулой:

$$\alpha(h\nu) = A(E_g - h\nu)^p / (h\nu)^m n(h\nu) \quad (1)$$

В области верхней зависимости (когда $E \geq 2.2$ eV) в образцах с различными свойствами зависимость коэффициента поглощения (α) от энергии фотона ($h\nu$) показана в рис.6.

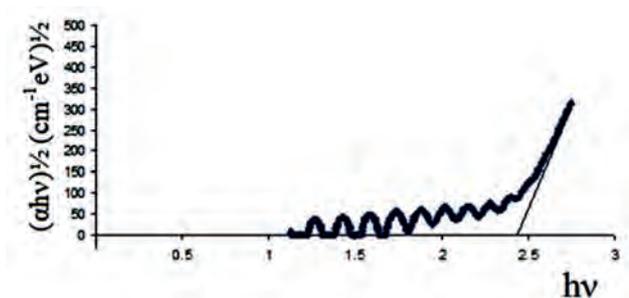


Рис. 6. Зависимость оптического коэффициента поглощения в As_2S_3 от энергии фотона в области верхней зависимости $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$

Найденная в этой экстраполяции графической зависимости ширина запрещенной зоны меняется приблизительно вокруг $E_g \approx 2.4$ eV.

Основные результаты следующие: метод очень простой, в результате реакции не выделяются соединения, отравляющие окружающую среду, получается As_2S_3 без примесей, от изме-

нения температуры и времени вид полученных нано- и микрочастиц не изменяется.

Индивидуальность соединения контролировали на приборах Thermoscan-2, NETZSCH STA 449F3, порошковым дифрактометром D8 ADVANCE, спектрофотометром Spekol-1500, электронным микроскопом (Hitachi TM3000, Япония), получены достоверные результаты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gulina L.B. As_2S_3 Thin Films Synthesized in "Soft Chemistry" Conditions and Microtubules From Them / L.B. Gulina, V.P. Tolstoy // Proceedings of the international conference nanomaterials: Applications and properties. Sumy State University. — 2012. — Vol. 1, № 3 — P. 6-9.

2. Ashok U. Ubale. Synthesis of Nanostructured As_2S_3 Thin Films by Chemical Route: Effect of Complexing Agent / Ubale U. Ashok, Monali V., Ibrahim S.G. // International Conference on Benchmarks in Engineering Science and Technology ICBEST. Proceedings published by International Journal of Computer Applications (IJCA) Vidarbha Institute of Science and Humanities. India. 2012. — P. 15.

3. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт и др. — Москва: Изд-во Химия, 1966. — 1111 с.

4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло. — Москва: Изд-во Химия, 1965. — 976 с.

Нахчыванское Отделение НАН Азербайджана, Институт природных ресурсов

Рзаев Б. З., д-р хим. наук

E-mail: teimxkl@gmail.com.

Сулейманова Т. И., докторант

E-mail: teimxkl@gmail.com.

Nakhchivan Branch of Azerbaijan NAS, Institute of Natural Resources

Rzayev B. Z., doctor of chemical science

E-mail: teimxkl@gmail.com

Suleymanova T. I., postgraduate,

E-mail: teimxkl@gmail.com