

УДК 546.654

Н.В. Мощенская, И.В. Дерябина, Э.И. Перов

Синтез халькогенидов молибдена, вольфрама и ванадия в среде жидких n-алканов

Халькогениды металлов отличаются разнообразием кристаллических структур, характером и типом связи, склонностью к нестехиометрии твердых фаз, характеризующихся широкими областями гомогенности. Халькогениды – перспективные материалы для оптоэлектронных и термоэлектрических преобразователей. Среди различных классов соединений халькогениды имеют наиболее широкую спектральную область люминесценции, простирающуюся от ультрафиолетовой до инфракрасной частей спектра. Халькогениды молибдена и вольфрама – наилучшие твердые смазки, не изменяющие своих свойств вплоть до 1000° С [1].

В работах [2–4] описан новый способ получения сульфидов металлов в среде жидких n-алканов при температурах 150–216° С. Образующийся в ходе реакции сероводород взаимодействует с карбоксилатами металлов с образованием соответствующих сульфидов. Карбоксилаты большинства металлов хорошо растворимы в углеводородах, что позволяет проводить синтез в гомогенной среде. Однако, как известно, молибден, вольфрам, а также переходные металлы V группы в высших степенях окисления не образуют устойчивых солей жирных кислот.

Аналогичный способ получения селенидов молибдена, вольфрама и других металлов в растворах предельных углеводородов неизвестен.

В настоящей работе приведены результаты синтеза аморфных халькогенидов (сульфидов и селенидов) молибдена и вольфрама, а также кристаллических халькогенидов ванадия в среде жидких парафиновых углеводородов при использовании в качестве исходных реагентов оксосолей соответствующих металлов – молибдатов, вольфраматов и ванадатов аммония. Синтезированы также сульфиды и селениды молибдена и вольфрама в водной среде, определен их состав и проведен сравнительный анализ термической устойчивости этих соединений. Кинетика и механизм реакции образования сероводорода и условия проведения синтеза рассмотрены в работе [5].

Экспериментальная часть.

В качестве исходных реагентов использовали $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, NH_4VO_3 марки «ч.д.а.», серу марки «о.с.ч.», селен метал-

лический марки «о.с.ч.». Органические реагенты (n-нонан, n-декан, n-ундекан и n-додекан) очищали по известным методикам [6].

Синтезы сульфидов молибдена и вольфрама в водной среде проводили по методике [7] путем осаждения сульфидов соответствующих металлов тиоацетамидом из подкисленных водных растворов молибдата или вольфрамата аммония.

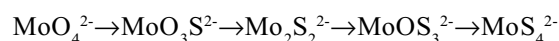
Синтез селенидов молибдена и вольфрама в водных растворах проводили по [8] осаждением селеносульфатом натрия из водных растворов молибдатов и вольфраматов.

Содержание серы в сульфидах молибдена и вольфрама определяли гравиметрическим методом. Весовая форма BaSO_4 . Молибден и вольфрам определяли путем перевода сульфидов и селенидов в оксиды при прокаливании до 500° С [9].

Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе ДРОН-2,0 (Соак-излучение, скорость вращения образца 1 град/мин.)

Термический анализ образцов выполняли на Q-дериватографе системы F.Paulik, I.Paulik, L.Erdey фирмы MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин., ДТА=1/3.

Результаты и их обсуждение. Согласно [10], образование тиосолей из молибдатов и вольфраматов в соответствии со схемой



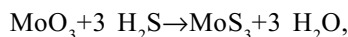
протекает в водных растворах сравнительно легко уже при комнатных температурах. При температурах синтеза в неводных средах (174–216° С) исходные молибдаты и вольфраматы аммония разлагаются до оксидов, не растворимых в углеводородах.

Таблица 1

Влияние температуры и времени синтеза на выход халькогенидов

№	Исходные компоненты		Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход продукт
	металл	халькоген			
1	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	S	195	4	22
2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	S	195	8	90
3	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	S	174	8	77
4	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	S	150	8	68
5	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	S	195	4	38
6	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	S	195	8	90
7	NH_4VO_3	S	216	8	–
8	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Se	195	8	86
9	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	Se	195	8	94
10	NH_4VO_3	Se	216	8	–

Термодинамический анализ реакции



проведенный нами, показал, что взаимодействие оксида молибдена с сероводородом при температуре 298 К и 500 К сопровождается значительной убылью свободной энергии Гиббса: $\Delta G_{298}^\circ = -177 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G_{500}^\circ = -94 \text{ кДж/моль}$. Эксперимент подтвердил принципиальную возможность получения сульфидов молибдена и вольфрама в неводных средах из их оксосолей – молибдатов и вольфраматов аммония.

Влияние температуры и времени синтеза на выход сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама, а также селенида ванадия представлено в таблице 1. Синтезы проводили при температуре кипения соответствующего растворителя: $n\text{-C}_9\text{H}_{20}$ ($t_{\text{кип.}} = 150^\circ \text{C}$), $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$ ($t_{\text{кип.}} = 174^\circ \text{C}$), $n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$ ($t_{\text{кип.}} = 195^\circ \text{C}$), $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ ($t_{\text{кип.}} = 216^\circ \text{C}$). Во всех опытах аммонийные оксосоли молибдена, вольфрама и ванадия с одной стороны, серу и селен с другой, брали в соотношении, достаточном для получения соединений стехиометрического состава $\text{MeS}(\text{Se})_3$. Как следует из данных таблицы, выход сульфидов молибдена и вольфрама при синтезе в ундекане в течение четырех часов составил 22 и 38% соответственно, при 8-часовом синтезе – 90%.

Влияние температуры на выход продукта можно проследить на примере сульфидов молибдена. Выход сульфидов молибдена при температурах 150, 174, 195°С (время синтеза 8 часов) составил 68, 77 и 90% соответственно. Выход селенидов молибдена и вольфрама при 8-часовом синтезе в ундекане составил 86% для $\text{MoSe}_{2,47}$ и 94% для $\text{WSe}_{2,41}$. На примере ванадата аммония показана возможность получения сульфидов и селенидов металлов V группы. При 8-часовом синтезе в n -додекане получены кристаллические продукты, представляющие собой смесь селенидов (при вза-

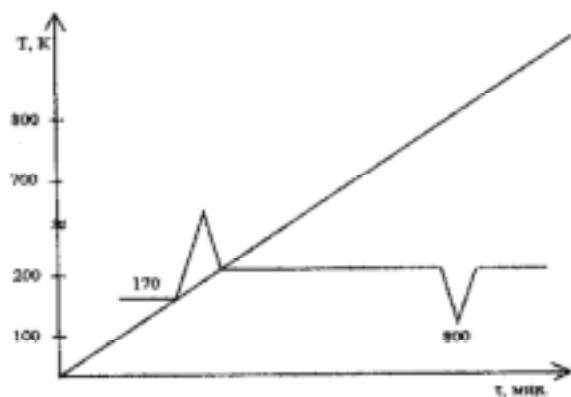


Рис. 1. Термограмма сульфида молибдена, полученного в среде n -алкана

Таблица 2

Содержание металла и халькогена в продуктах синтеза в неводных и водных растворах

№	Содержание элемента, % мас.		Формула соединения неводный/водный
	Неводный	водный	
1	металл	халькогенид	
1	53,18/46,79	46,82/53,19	$\text{MoS}_{2,80}/\text{MoS}_{3,40}$
2	67,37/63,51	31,94/36,48	$\text{WS}_{2,81}/\text{WS}_{3,30}$
3	33,60/28,81	66,38/71,18	$\text{MoSe}_{2,47}/\text{MoSe}_{3,04}$
4	48,60/43,69	51,21/56,30	$\text{WSe}_{2,41}/\text{WSe}_{3,02}$

имодействии селена с монованадатом аммония) и смесь сульфидов (при взаимодействии серы с монованадатом аммония), по этой причине выход продуктов не указан. В продуктах синтеза обнаружены фазы – V_2Se_5 , V_2Se_3 и V_2S_5 , V_2S_3 .

В таблице 2 приведены результаты химического анализа сульфидов и селенидов молибдена и вольфрама, полученных новым способом в среде жидких n -алканов и в водных растворах. Характерной особенностью продуктов синтеза (халькогенидов молибдена и вольфрама) является их нестехиометрия по сере и селену. Их состав описывается общей формулой $\text{MeX}_{2,80}$. Интересно отметить, что для оксидов молибдена известен представитель гомологического ряда $\text{Me}_n\text{O}_{3n-1} - \text{Mo}_5\text{O}_{14}$. Однако продукты синтеза в среде углеводородов рентгеноаморфны, что не позволяет делать какие-либо заключения о их строении и принадлежности к тому или иному гомологическому ряду.

Состав селенидов молибдена и вольфрама (также рентгеноаморфных) соответствует общей формуле $\text{MeX}_{2,50}$. Для соединений молибдена известен гомолог ряда $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-2}$ – оксид состава Mo_4O_{10} ($\text{MoO}_{2,5}$). Для халькогенидов молибдена и вольфрама, синтезированных из водных растворов, характерно сверхстехиометрическое содержание серы и селена: $\text{MoS}_{3,40}$; $\text{WS}_{3,30}$; $\text{MoSe}_{3,04}$; $\text{WSe}_{3,02}$, что находится в соответствии с литературными данными [7].

В связи с тем, что халькогениды молибдена и вольфрама, полученные в жидких углеводородах и в водных растворах, существенно отличаются по составу и стехиометрии, проведен термический анализ и изучены кривые термоокисления этих соединений. Данные по термоокислению представлены в таблице 3.

Нестехиометрический сульфид молибдена состава $\text{MoS}_{2,80}$, синтезированный в неводной среде в интервале температур 170–220°С (экзотермический эффект) полностью окисляется кислородом воздуха до MoO_3 и при температурах 760–850°С (эндотермический эффект) полностью возгоняется. Сверхстехиометрический сульфид молибдена состава $\text{MoS}_{3,40}$, полученный из водных растворов при температурах 173–280°С (эндотермический эффект), теряет «сверхстехиометрическую» серу. Сульфид состава $\text{MoS}_{3,04}$ полностью окисляется в интервале температур 375–395°С (экзотер-

фект) и возгоняется при температурах 612–630° С (эндозффект), т.е. при более низких температурах, чем «неводный» сульфид молибдена.

В отличие от сульфида, селенид молибдена $MoSe_{2,47}$, полученный в неводной среде, окисляется в две стадии, образуя на промежуточном этапе оксоселенид молибдена $MoO_{2,53}Se_{0,47}$ и возгоняется полностью при температурах 740–962° С (эндозффект).

Термоокисление нестехиометрического сульфида вольфрама протекает в три стадии: потеря серы, окисление до WO_3 , частичная возгонка при температурах 525–560° С (эндозффект). Аналогичные стадии превращений претерпевает и сверхстехио-

метрический сульфид вольфрама состава $WS_{3,30}$, выделенный из водных растворов. При этом первая стадия протекает при температурах 150–175° С (эндозффект) и сопровождается большой потерей серы. Нестехиометрический селенид вольфрама $WSe_{2,41}$, синтезированный в среде n-алканов, окисляется и возгоняется при более высоких температурах, чем соответствующий сульфид.

Заметные колебания температуры возгонки оксидов молибдена и вольфрама связаны как с различной дисперсностью образцов халькогенидов, так и с возгонкой образующихся на более ранней стадии оксохалькогенидов этих металлов [10].

Таблица 3
Термографические данные
для продуктов синтеза

Продукт	Экзотермический эффект, °С	Эндотермический эффект, °С	Процесс
$MoS_{2,80}$	170-220	–	$MoS_{2,80} \rightarrow MoO_3$
	–	760-850	возгонка полная
$MoS_{3,40}$	–	173-280	$MoS_{3,40} \rightarrow MoS_{3,04}$
	375-395	–	$MoS_{3,04} \rightarrow MoO_3$
$MoSe_{2,47}$	–	612-630	возгонка полная
	160-190	–	$MoSe_{2,47} \rightarrow MoO_{2,53}Se_{0,47}$
	370-402	–	$MoO_{2,53}Se_{0,47} \rightarrow MoO_3$
$WS_{2,81}$	–	750-962,5	возгонка полная
	–	160-250	$WS_{2,81} \rightarrow WS_{2,66}$
	503-528	–	$WS_{2,66} \rightarrow WO_3$
$WS_{3,30}$	–	525-562,5	частичная возгонка
	–	150-175	$WS_{3,30} \rightarrow WS_{2,46}$
	340-361	–	$WS_{2,46} \rightarrow WO_3$
$WSe_{2,41}$	–	437,5-487,5	частичная возгонка
	285-310	–	$WSe_{2,41} \rightarrow WO_3$
–	–	850-910	частичная возгонка

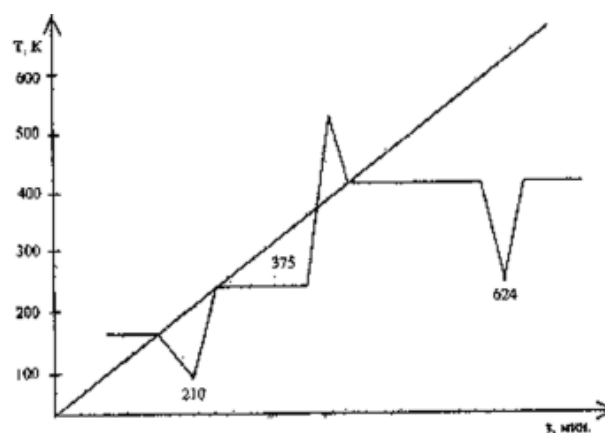


Рис. 2. Термограмма сульфида молибдена, полученного в водной среде

Литература

1. Зломанов В.П., Новоселова А.В.. Р–Т–х диаграммы состояния систем металл–халькоген. М., 1987.
2. Патент 2112743 Россия. Способ получения сульфида металла / Перов Э.И., Ирхина Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.Г., Федоров И.С., Головачев А.Н. Опубл. 10.06.98 МКИ С 01 G 1/12.
3. Перов Э.И., Ирхина Е.П.. Синтез кристаллических сульфидов меди, цинка и свинца в декане. // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. №7.
4. Ирхина Е.П., Перов Э.И. Синтез сульфидов меди, свинца, бария и кобальта в среде жидких алканов. // Известия АГУ. 1997. № 1.
5. Ирхина Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов. Автореферат диссертации. Барнаул, 2000.
6. Органикум / Пер. с нем. Э.В. Ивойловой. В 2-х т. М., 1992.
7. Самсонов Г.В. Сульфиды. М., 1974.
8. Г.Н. Китаев, А.Ж. Хворенкова. Анализ условий получения селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия // Журн. прикладной химии. 1998. Т. 71. №8.
9. Книпович Ю.Н., Морачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Л., 1956.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М., 1973.