

Э.И. Перов, Н.В. Мощенская

Взаимодействие селена с n-алканами и синтез селенидов металлов в неводных средах

Селениды s-, p- и d-металлов получают методами термолитиза твердых селенидных комплексов [1], восстановления селеносодержащих соединений [2] или путем пропускания селеноводорода через подкисленные растворы соответствующих солей. В водных растворах могут быть синтезированы селениды щелочных металлов, меди, серебра, цинка, кадмия, ртути, галлия, индия, таллия, германия, олова, свинца, молибдена, вольфрама, рения, железа, кобальта, никеля. Осаждение из водных растворов неприменимо для синтеза селенидов хрома, железа, алюминия вследствие их частичного либо полного гидролиза. Во многих случаях для очистки продуктов (селенидов) от сверхстехиометрического селена необходимо использовать методы экстракции, отгонки, сульфитного разложения и т.п. [3]. В нашей работе [4] установлено, что состав халькогенидов молибдена и вольфрама, полученных в водной среде, описывается формулами: $\text{MoS}_{3,40}$; $\text{WS}_{3,30}$; $\text{MoSe}_{3,04}$; $\text{WSe}_{3,02}$.

В последнее время разрабатываются методы синтеза селенидов в неводных средах, в частности, в жидком аммиаке при алкилировании продуктов взаимодействия элементарного селена и соответствующего металла [5]. Необходимое условие – хорошая растворимость металла в аммиаке, что ограничивает возможности применения методики для получения большей части селенидов.

Таким образом, по-прежнему остается актуальной задача разработки новых методов синтеза селенидов в неводных средах.

На основе предложенного ранее [6–8] нового экологически безопасного метода синтеза сульфидов металлов в среде предельных углеводородов нами создана аналогичная схема синтеза селенидов. Особенность синтеза заключается в совмещении процесса образования селеноводорода при взаимодействии элементарного селена с углеводородами с основным синтезом селенида металла в одном реакторе, благодаря чему исключается контакт персонала с токсичным газом. Содержание H_2Se в реакторе при проведении синтеза не превышает $0,8 \text{ мг/м}^3$.

В работе [4] опубликованы данные по синтезу селенидов молибдена, вольфрама и ва-

надия путем взаимодействия молибдатов, вольфраматов и ванадатов аммония с селеном в среде n-ундекана.

Изучение физико-химических процессов, протекающих при повышенных температурах в растворах селена в углеводородах, позволит перейти к разработке научно обоснованных технологий получения селенидов металлов. Вопрос о растворимости и состоянии элементарного селена в n-алканах мало исследован и не представлен в литературе.

Селен образует две устойчивые модификации: аморфный и металлический (гексагональный) селен. Температура фазового перехода составляет $180\text{--}220 \text{ }^\circ\text{C}$. Для определения растворимости металлического и аморфного селена в индивидуальных углеводородах предельного ряда $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ использовали технику погружного фильтрования, позволяющую проводить серийные определения в легколетучих растворителях в широком интервале температур [9, 10].

Сущность метода заключается в следующем: несколько конических колб с предварительно очищенным растворителем и погружным фильтром с селеном помещают в термостат со специальным вибратором. Пробы насыщенных растворов отбирают с помощью пробоотборника и устанавливают концентрацию селена весовым методом после изотермического испарения растворителя. Кривые насыщения растворов металлического и аморфного селена приведены на рисунках 1, 2.

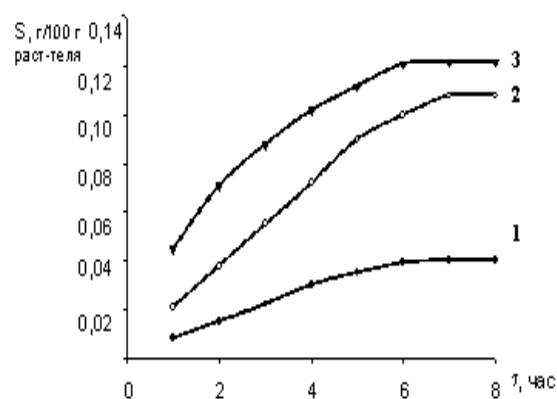


Рис. 1. Кривые насыщения металлического селена в n-гептане (1), n-октане (2), n-нонана (3) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$

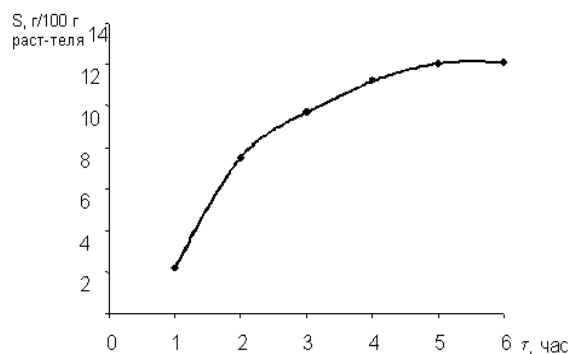


Рис. 2. Кривая насыщения раствора селена аморфного в н-декане при 174 °С

Растворимость металлического селена в н-алканах растет с увеличением температуры от $8,67 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ при 298 К до $8,29 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ при 418 К. В таблице 1 представлены результаты определения растворимости аморфного селена в н-гептане, н-октане, н-нонане, н-декане, н-ундекане, н-додекане при температурах кипения соответствующих растворителей.

Таблица 1
Растворимость аморфного селена в углеводородах

Углеводород	Температура, К	Растворимость	
		г/100 г растворителя	моль·л ⁻¹
C ₇ H ₁₆	365	8,48±0,02	1,62
C ₈ H ₁₈	395	6,99±0,01	1,27
C ₉ H ₂₀	421	15,69±0,02	2,78
C ₁₀ H ₂₂	450	12,89±0,01	2,19
C ₁₁ H ₂₄	472	26,54±0,01	4,59
C ₁₂ H ₂₆	493	20,24±0,01	3,47

Для термодинамического анализа кривых растворимости металлического селена в углеводородах можно использовать уравнение Шредера, описывающее зависимость растворимости (для идеального раствора) от температуры. Интегральная форма этого уравнения:

$$\ln X_{\text{Se}}^{\text{нас}} = \text{const} - \Delta H_{\text{пл, Se}} / R \cdot 1/T, \quad (1)$$

где const – постоянная интегрирования; $X_{\text{Se}}^{\text{нас}}$ – концентрация растворенного селена, находящегося в равновесии с твердой фазой (мольная доля); $\Delta H_{\text{пл, Se}}$ – теплота плавления селена; $1/T$ – обратная температура.

Графики зависимости растворимости селена металлического от температуры в н-гептане, н-октане, н-нонане в координатах x ($1/T$) – y ($\ln X_{\text{Se}}^{\text{нас}}$) представлены на рисунке 3. Графики имеют различный наклон, прямая 1 пересекает координатную ось ($\ln X_{\text{Se}}^{\text{нас}}=0$) при температуре 260 °С, близкой к температуре плавления селена.

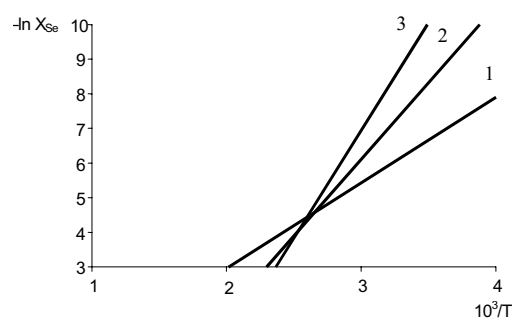


Рис. 3. Зависимость $\ln X_{\text{Se}}$ от обратной температуры ($\ln X_{\text{Se}}$ – мольная доля растворенного селена) в н-гептане (1), н-октане (2), н-нонане (3)

В результате статистической обработки уравнений типа $y=b_1x-b_0$ по методу МНК определены коэффициенты уравнения линейной регрессии b_1 и b_0 , выборочные коэффициенты корреляции r и дисперсии воспроизводимости $S^2_{\text{воспр}}$:

$$\begin{aligned} y_1 &= -11,73 + 6,23x, & r &= 0,91, & \text{н-гептан, } 298\text{--}363 \text{ К;} \\ y_2 &= -1,97 + 2,47x, & r &= 0,92, & \text{н-октан, } 298\text{--}393 \text{ К;} \\ y_3 &= -7,16 + 4,42x, & r &= 0,89, & \text{н-нонан, } 298\text{--}418 \text{ К.} \end{aligned}$$

Молярная теплота плавления селена, определенная по углу наклона графика (рис. 3), составляет примерно 52 кДж·моль⁻¹. По литературным данным, теплота плавления селена равна 29 кДж в пересчете на 1 моль моноатомного селена. Из сопоставления этих величин следует, что в растворах селена в н-гептане при температуре кипения преобладают молекулы Se_n , где $n=1\div 2$. Эти данные носят оценочный характер. Более корректно молекулярный состав селена в растворах углеводородов определен нами эбуллиоскопическим методом, позволившим впервые обнаружить термораспад молекул селена (октациклов Se_8) в жидких н-алканах. Ранее это явление наблюдалось для растворов серы [7].

На рисунке 4 показано различие температурного хода кривых растворимости селена в углеводородах с четным и нечетным числом атомов углерода. Для октана (C₈), декана (C₁₀) и додекана (C₁₂) абсолютные значения растворимости изменяются в пределах от 1,27 моль·л⁻¹ для октана при 395 К до 3,47 моль·л⁻¹ для додекана при 493 К. Для углеводородов нечетного ряда значения растворимости существенно выше: 1,62 моль·л⁻¹ и 4,59 моль·л⁻¹ для гептана (C₇) и ундекана (C₁₁) соответственно при температурах 365 К и 472 К.

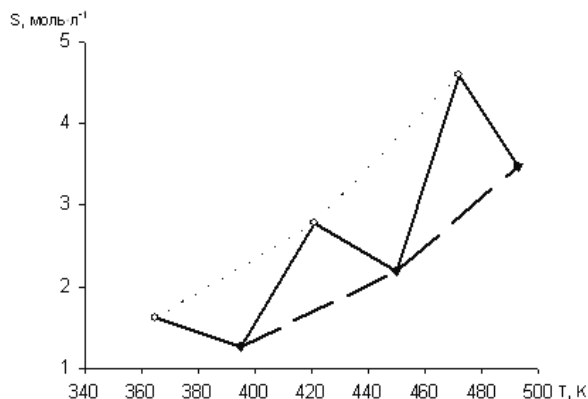


Рис. 4. Температурный «ход» растворимости аморфного селена в n-алканах с нечетным (○) и четным (●) числом атомов углерода.

Результаты эбуллиоскопических определений температур кипения растворов селена в n-гептане, n-октане, n-нонана, приведенные к одной и той же концентрации 1 моль/кг растворителя, представлены в таблице 2. Концентрация селена пересчитана на моноатомное состояние, т.е. соответствует содержанию 78.96 г селена в одном килограмме жидкого углеводорода. По экспериментальным значениям $\Delta t_{кип}$ растворов рассчитаны средние молекулярные массы продуктов распада молекул селена [11].

Низкие значения молекулярных масс, определенные эбуллиоскопическим методом, являются экспериментальным доказательством термораспада циклов Se_8 в жидких n-алканах в интервале температур от 371,58 К (температура кипения гептана) до 423,95 К (температура кипения нонана) (табл. 2). Средний состав

молекул, рассчитанный по молекулярным массам, изменяется в пределах от $Se_{3,28}$ до $Se_{2,85}$ (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярные массы селена в жидких углеводородах (концентрация селена-1 моль/кг растворителя)

Углеводород	Эбуллиоскопическая константа, $K_{э(выч)}$	$\Delta t_{кип}$, °С	Средняя молекулярная масса, $M_{ср}$
n-C ₇ H ₁₆	3,15	14,3	258,89
n-C ₈ H ₁₈	3,64	18,2	225,60
n-C ₉ H ₂₀	4,80	23,4	224,80

Нами также установлено, что на средний состав молекул и среднее число частиц (i) оказывает влияние общая концентрация (C) селена в растворе.

$$i = Kc \cdot 1/C, \quad (2)$$

где $1 \leq i \leq 8$.

Это выражение устанавливает прямую зависимость приращения числа частиц (молекулярных форм) селена от степени разбавления раствора.

Результат регрессионного анализа данной зависимости в графической форме представлен на рисунке 5.

Уравнения регрессии, связывающие эмпирические величины x (lg C) и y (lg i), имеют следующий вид:

$$n-C_7H_{16} \quad y = 0,510 - 0,703x, \quad r = 0,994 \quad (3)$$

$$n-C_8H_{18} \quad y = 0,513 - 0,586x, \quad r = 0,993 \quad (4)$$

$$n-C_9H_{20} \quad y = 0,510 - 0,582x, \quad r = 0,986 \quad (5)$$

Таблица 3

Термораспад молекулярных октациклов селена

Число углеродных атомов в цепи n-алкана	$M_{ср}$ при максимальной растворимости селена	Состав продуктов термораспада	Среднее число частиц в растворе (i)	Константа равновесия термораспада
7	258,89	$Se_{3,28}$	2,44	3,24
8	224,80	$Se_{2,85}$	2,81	3,26
9	225,60	$Se_{2,86}$	2,80	4,94

Таблица 4

Влияние температуры и времени синтеза на выход селенидов

№	Исходный реагент	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход селенида, %	Структурный тип (ПГ)
1	(C ₉ H ₁₂ O ₂) ₂ Cu	150	8	71	ковеллин (P6 ₃ -mmc)
2	(C ₉ H ₁₂ O ₂) ₂ Cu	174	8	82	ковеллин (P6 ₃ -mmc)
3	(C ₉ H ₁₂ O ₂) ₂ Cu	195	8	89	ковеллин (P6 ₃ -mmc)
4	(C ₉ H ₁₂ O ₂) ₂ Cu	195	4	75	ковеллин (P6 ₃ -mmc)
5	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Zn	195	8	86	сфалерит (Fm3m)
6	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Cd	195	8	85	вюртцит (P6 ₃ -mmc)
7	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Hg	195	8	87	сфалерит (Fm3m)
8	(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ OAl	195	8	90	вюртцит (P6 ₃ -mmc)

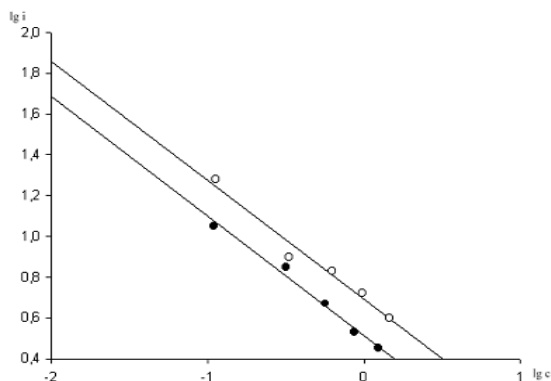


Рис. 5. Зависимость $\lg i_{cp}$ (числа частиц) селена от $\lg C$ (концентрации раствора),
 ○ – n-октан, ● – n-нонан

Близость к единице выборочного коэффициента корреляции r указывает на то, что исследуемая линейная регрессия типа $y=a+bx$ адекватна и значима.

Молекулярные массы и состав продуктов термораспада октациклов селена, среднее число частиц при максимальной растворимости селена в соответствующем алкане и константы равновесия приведены в таблице 3.

Синтезы селенидов меди, цинка, кадмия, ртути и алюминия проводили при температуре кипения соответствующего растворителя: $n-C_9H_{20}$ ($t_{кип}=150\text{ }^\circ\text{C}$), $n-C_{10}H_{22}$ ($t_{кип}=174\text{ }^\circ\text{C}$), $n-C_{11}H_{24}$ ($t_{кип}=195\text{ }^\circ\text{C}$). Во всех опытах металл и селен брали в стехиометрическом соотношении. Данные таблицы 4 позволяют определить оптимальные параметры проведения процесса. Наибольший выход селенида меди (89%) наблюдается при восьмичасовом синтезе в среде n-ундекана.

Для сравнения селениды меди, цинка, кадмия и ртути получены также в водной среде по методике [2] осаждением селеносульфатом натрия.

Таблица 5
 Содержание металла и селена в продуктах синтеза в неводных и водных средах

№	Содержание элемента, % мас. (неводный / водный)		Формула соединения неводный / водный
	металл	селен	
1	44,57 / 43,60	55,38 / 56,98	CuSe / CuSe _{1,07}
2	45,23 / 42,38	54,74 / 57,58	ZnSe / ZnSe _{1,12}
3	58,72 / 57,62	41,26 / 42,36	CdSe / CdSe _{1,10}
4	71,7 / 70,0	28,28 / 29,97	HgSe / HgSe _{1,08}
5	18,63 / –	81,36 / –	Al ₂ S ₃ / –

Химический анализ на селен, медь, алюминий, цинк и кадмий в исследуемых селенидах проводили гравиметрическим методом. Для определения содержания ртути использовали йодометрическое титрование. Результаты анализа селенидов приведены в таблице 5. Осо-

бенностью синтеза в водных растворах является сверхстехиометрическое содержание селена в продуктах, в то время как состав селенидов, полученных в среде алканов, соответствует стехиометрическому.

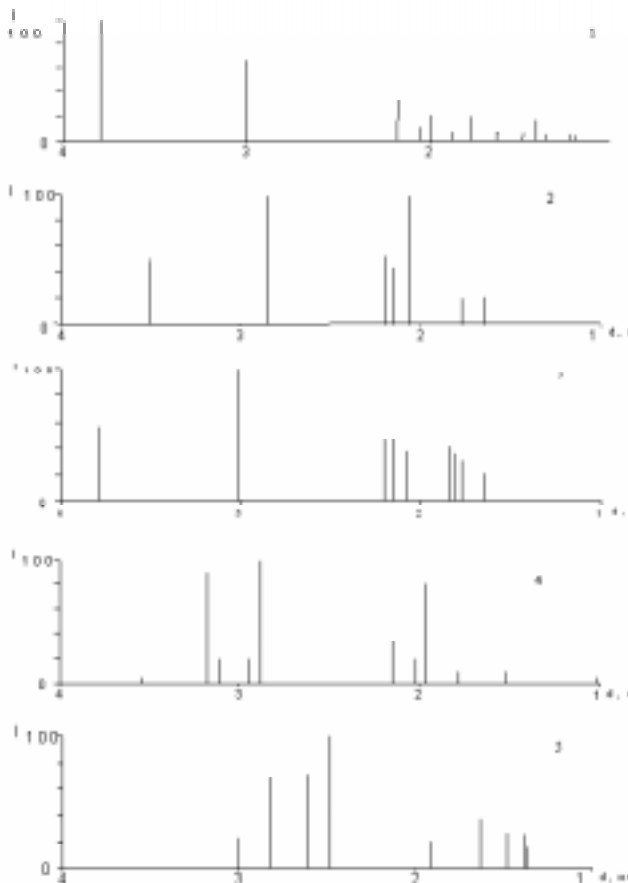
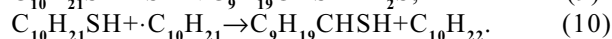
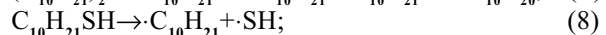
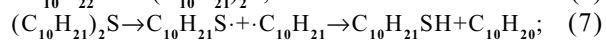


Рис. 6. Схемы рентгенограмм селенидов металлов: 1-Al₂Se₃, 2-HgSe, 3-CdSe, 4-CuSe, 5-ZnSe

Рентгенофазовый анализ селенидов меди, цинка, кадмия, ртути и алюминия выполняли на приборе ДРОН-3,0 (CoK α -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Рентгенограммы образцов (рис. 6) свидетельствуют о наличии кристаллических фаз Al₂Se₃, HgSe, CdSe, CuSe, ZnSe в продуктах синтеза в водных и неводных средах. Линии исходных веществ отсутствуют.

Известно, что взаимодействие серы с жидкими углеводородами протекает по радикально-цепному механизму [12]. В работе [7] приводится схема такого механизма:



Вопрос о взаимодействии селена с органическими соединениями рассмотрен в литературе в меньшей степени и в основном касается непредельных и ароматических углеводородов с различными функциональными группами.

Возможность фотохимического инициирования реакций синтеза селенидов цинка, кадмия и ртути, проведенное нами в рамках этой работы (табл. 6), подтверждает радикально-цепной механизм взаимодействия элемент-

ного селена с n-алканами, установленный ранее для серы.

Фотохимический синтез селенидов металлов проводили по описанной выше методике с использованием коротковолнового ультрафиолетового света, источником которого была ртутная лампа низкого давления. Выход продуктов в этом случае увеличился в 1,7–1,9 раза по сравнению с синтезом селенидов при тех же условиях, но без использования УФ-облучения.

Таблица 6

Фотохимический синтез селенидов

Исходный компонент	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч.	Выход селенида, % УФ / норм.*	Состав продукта
$(C_2H_3O_2)_2Zn$	195	4	81/ 43	ZnSe
$(C_2H_3O_2)_2Cd$	195	4	79/ 42	CdSe
$(C_2H_3O_2)_2Hg$	195	4	76/ 44	HgSe

Примечание: * – выход селенида металла при температуре 195 °С без УФ-излучения.

Литература

- Федин В.П. Синтез, строение и химические свойства тиио- и селенокомплексов молибдена и вольфрама: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск, 1994.
- Китаев Г.Н., Хворенкова А.Ж. Анализ условий получения селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. №8.
- Оболончик В.А. Селениды. М., 1972.
- Мощенская Н.В., Дерябина И.В., Перов Э.И. Синтез халькогенидов молибдена, вольфрама и ванадия в среде жидких n-алканов // Известия АГУ. 2000. №3.
- Шлык Ю.Н. Исследование в области элементарноорганических соединений V–VI групп периодической системы: Автореф. дис... канд. хим. наук. Л., 1989.
- Патент 2112743 Россия. Способ получения сульфида металла / Перов Э.И., Ирхина Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.В., Федоров И.С., Головачев А.Н. Оpubл. 10.06.98. МКИ С 01 G 1/12.
- Ирхина Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: Автореф. дис... канд. хим. наук. Барнаул, 2000.
- Перов Э.И., Ирхина Е.П. Синтез кристаллических сульфидов меди, цинка и свинца в декане // Неорганические материалы. 1997. Т. 33. №7.
- Перов Э.И., Ирхина Е.П. Определение растворимости веществ методом погружного фильтрования // Заводская лаборатория. 2000. Т. 66. №4.
- Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М., 1988.
- Получение и свойства органических соединений серы. / В.А. Альфонсов, Л.И. Беленький, Н.Н. Власова и др.; Под ред. Л.И. Беленького. М., 1998.