

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 $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ в среде диметилформамида

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического и электронно-микроскопических анализов исследованы условия получения соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в среде диметилформамида. Разработан метод получения тиостанната серебра взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Установлено, что при 353–453 K и в  $\text{pH}=3-4$  среде получают соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  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  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  получены следующие параметры орторомбической решетки (Пр. гр.  $\text{Pna}2_1$ ):  $a = 15,3338$ ;  $b = 7,5620$ ;  $c = 10,7244 \text{ \AA}$ . Температура полиморфного перехода и плавления  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  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 ( $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) 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  $\text{Ag-Sn-S}$  известны соединения составов  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Sn}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . Из них  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  обладает уникальными полупроводниковыми свойствами [1–5]. Данное соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  плавится конгруэнтно при 1 125 K [1]. Температура его полиморфного превращения равна 444 K [2]. Обе модификации  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  изоструктурны с соответствующими кристаллическими модификациями  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  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.

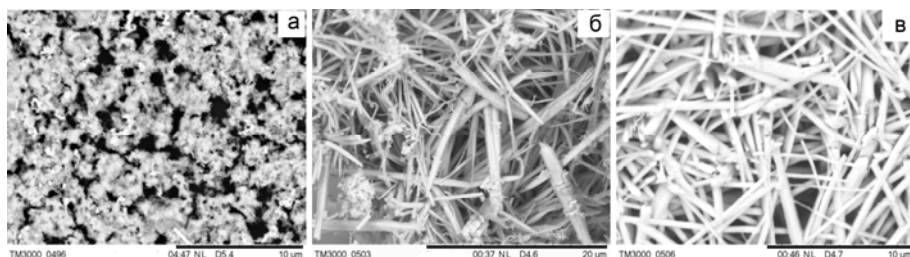


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  при температурах: а) 353 К; б) 403 К; в) 453 К

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

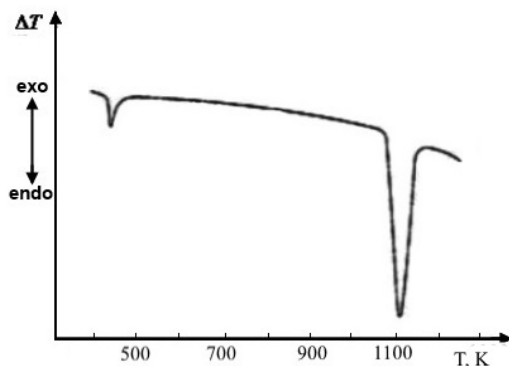


Рис. 2. Кривая ДТА соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$

По данным РФА установлено, что при 353–453 К полученное соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в основном находится в аморфном состоянии (рис. 3, а). После термической обработки соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  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.

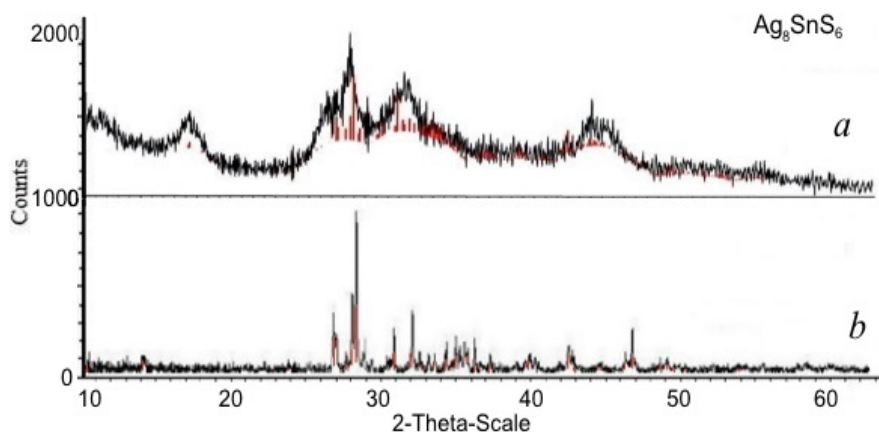


Рис. 3. Дифрактограмма соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ : а) наночастиц; б) кристал

В работе также было изучено влияние pH среды (pH METER-pH410 «АКВИЛОН») и температуры на полное осаждение соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . 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  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  наблюдается при  $\text{pH} = 3,8$  и температуре 343 К. По данным РФА установлено, что при  $\text{pH} > 5$  в системе образуется смесь продуктов:  $\text{Sn}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$  и  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . При  $\text{pH} < 2$  соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  разлагается. Влияние pH среды и температуры на полное осаждение соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  представлено в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты исследования влияния pH-среды  
и температуры на выход соединения  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$**

| Температура, К | pH  | Масса соединения<br>$\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , мг | Выход соединения<br>$\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , % |
|----------------|-----|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 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 ( $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ ) взаимодействием нитрата серебра с сульфидом олова(IV). Было получено индивидуальное соединение  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  в результате реакции обмена в среде диметилформамида. Установлено, что максимальный практический выход этого соединения наблюдается при обработке раствора  $\text{SnS}_2$  и  $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (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  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{SnS}_2$  pseudobinary join // Neues Jahrb. Mineral. Abh. 1989. Vol. 160. P. 33–36.
5. Wang N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeildite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (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, 00-00. DOI: 10.17223/24135542/3/

---

**G.M. Huseynov**

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

## The resulting compound $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ in dimethylformamide medium

In the article listed the results of the study to obtain the compound of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  in dimethylformamide environment. The found that at 453 K and at pH = 4 obtained The compound of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  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  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  mainly in the amorphous state. After heat treatment the intensity of the diffraction lines of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  compounds are consistent with literature data. As a result of decoding, the following parameters of the orthorhombic lattice (space group  $\text{Pna}21$ ):  $a = 15,3338$ ;  $b = 7,5620$ ;  $c = 10,7244 \text{ \AA}$ . On the curve DTA of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  compounds was found two endothermic effect. The endothermic effect detected at 445 K corresponds to the polymorphic conversion of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ . The endothermic effect at 1120 K corresponds to the melting temperature of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  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  $\mu\text{m}$ , 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. Gorochov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  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  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfeildite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (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