

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.221 + 546.882

Получение и физико-химические свойства
 сульфида ниобия

В. Х. Оганесян, В. Ф. Буханевич и С. В. Радзиковская

Исследовано взаимодействие металлического ниобия и окиси ниобия с сероводородом и показано, что оптимальным условием для получения сульфида состава $NbS_{1,6}$ является сульфидизация при температуре в интервале 1000—1300°C в течение 2—4 часов. Установлена кристаллическая структура этого сульфида и определены параметры элементарной ячейки.

Исследованы некоторые физико-химические свойства $NbS_{1,6}$ и сделано предположение о полупроводниковой природе этого соединения.

Сульфиды ниобия являются тугоплавкими соединениями со своеобразными физическими свойствами и представляют интерес как перспективные материалы для новой техники.

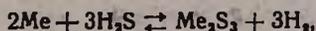
Первое систематическое исследование сплавов системы Nb—S было предпринято Бильтцем и Кёхером [1]. Ими были обнаружены фазы $NbS_{0,5-1,0}$ и Nb_2S_3 ; последнее соединение имеет широкую область гомогенности, простирающуюся примерно до состава NbS_4 .

Более поздними интенсивными исследованиями Еллинека, Брауера и Мюллера [2] было показано, что система Nb—S является более сложной, чем это сообщалось раньше; ими был найден ряд новых фаз, уточнены области их гомогенности и температуры существования. Из этих данных следует, что сульфидные фазы ниобия имеют широкие области гомогенности.

Сведения о физико-химических свойствах сульфидов ниобия крайне ограничены. В работе [3] были исследованы условия получения трисульфида ниобия NbS_3 ампульным синтезом, изучены некоторые его электрические свойства и сделано предположение о полуметаллическом характере связи в решетке NbS_3 .

Целью настоящей работы было изучение условий получения и физико-химических свойств полуторного сульфида ниобия Nb_2S_3 .

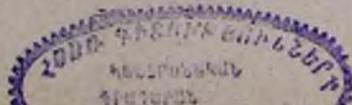
Nb_2S_3 получали взаимодействием металлического ниобия с сероводородом по реакции:



а также восстановлением окиси ниобия сероводородом. Использовался порошкообразный ниобий, содержащий 99% Nb (примеси Ta, Ti, Si, Fe) и окись ниобия, чистотой 99,6%.

Сульфидизация проводилась на установке, показанной на рисунке 1. Водород очищался от кислорода пропусканием через трубку I, заполненную платинированным асбестом и нагреваемую до 200°—250°C,

DA-6663



и от влаги — концентрированной серной кислотой и фосфорным ангидридом. Очищенный водород поступал в реактор синтеза сероводорода 4, где проходил над расплавленной серой, взаимодействуя с парами серы с образованием сероводорода. Температура в

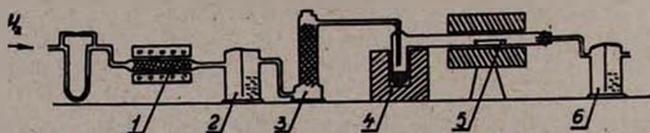


Рис. 1. Схема установки для получения сульфидов: 1 — обогреваемая трубка с платинированным асбестом, 2 — склянка Тищенко с концентрированной H_2SO_4 , 3 — колонка, заполненная P_2O_5 , 4 — реактор синтеза сероводорода, 5 — реактор сульфидизации, 6 — склянка Тищенко с 15–20% $NaOH$.

реакторе поддерживалась при $520–540^\circ$, что соответствует ранее найденной нами зависимости выхода сероводорода от температуры, представленной на рисунке 2. Полученный таким образом сероводород поступал в кварцевый реактор сульфидизации 5, куда помещалась фарфоровая лодочка с навеской металла (или окисла металла), весом

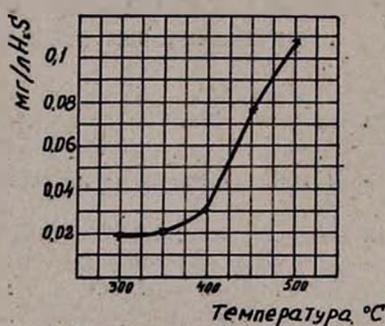


Рис. 2. Зависимость выхода сероводорода от температуры.

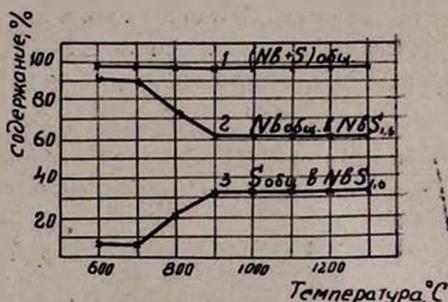


Рис. 3. Зависимость содержания Nb и S от температуры в продуктах сульфидизации металлического ниобия. 1 — общая сумма Nb и S; 2 — содержание $Nb_{связ.}$ в $NbS_{1,6}$; 3 — содержание $S_{своб.}$ в $NbS_{1,6}$.

1–1,5 г. На выходе из системы избыток сероводорода поглощался 15–20% раствором щелочи (склянка 6). Скорость тока водорода контролировалась реометром и поддерживалась равной $0,2$ л/мин. Полученные при сульфидизации продукты охлаждались в токе сероводорода и анализировались на содержание металла, а также свободной и общей серы.

Общая сера определялась прокаливанием в кислороде с поглощением продуктов сгорания 3%-ной перекисью водорода и последующим титрованием раствором щелочи. Металл определялся в остатке после сжигания в виде Nb_2O_5 , а также купфероновым методом. Эти методы дали сходные результаты. Определение свободной

серы было основано на образовании тиосульфата при кипячении навески сульфида с Na_2SO_3 .

Результаты, полученные при исследовании взаимодействия металлического ниобия с сероводородом, представлены на рисунке 3. Из этих данных следует, что с повышением температуры сульфидизации содержание серы увеличивается и, начиная с 1000° до 1300° практически не изменяется, достигая состава $\text{NbS}_{1,6}$. Более длительное время выдержки (4 часа) не отражается на составе продуктов сульфидизации. Окись ниобия подвергалась сульфидизации, начиная с 1000° в течение 3 часов (рисунок 4); состав полученного продукта также соответствовал $\text{NbS}_{1,6}$. Свободной серы в продуктах сульфидизации было обнаружено не более $0,1\text{--}0,2\%$.

$\text{NbS}_{1,6}$ представляет собой порошок черного цвета, не разлагающийся при хранении на воздухе. Было исследовано взаимодействие сульфида ниобия с различными реагентами при кипячении в течение часа (табл. 1); из этих данных следует, что сульфид ниобия совершенно устойчив в кипящей воде, полностью разлагается в концентрированной серной кислоте, в концентрированной и разбавленной азотной кислоте и в перекиси водорода.

Изучались условия окисления сульфида ниобия. Устойчивость сульфида к окислению изучалась на порошках с размером частиц в 270 меш, нагреванием в токе кислорода при температурах от 200 до 500° . Степень окисления оценивали по количеству серы, сгоревшей за определенный интервал времени. Определение серы проводили по методу сожжения [4]. Данные по устойчивости к окислению сульфида ниобия представлены в таблице 2, из которой следует, что сульфид ниобия устойчив к воздействию кислорода до температуры 300° , при температурах выше 300° он начинает окисляться и при 400° полностью окисляется до Nb_2O_5 за 10 минут.

Рентгеноструктурным анализом полученного продукта было обнаружено наличие ромбоэдрической решетки в пределах $\text{Nb}_2\text{S}_{3,2} - \text{Nb}_2\text{S}_{3,59}$ с параметрами $a = 3,338, \text{ \AA}$, $c = 17,827, \text{ \AA}$ [5]. Пикнометрическая плотность, определенная в толуоле, равняется $5,9 \text{ г/см}^3$, расчетная — $6,0 \text{ г/см}^3$.

Образцы для измерения физических свойств сульфида ниобия $\text{Nb}_2\text{S}_{3,2}$ готовились спеканием в среде сухого сероводорода предвари-

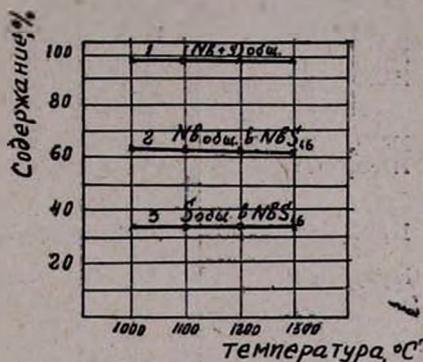


Рис. 4. Зависимость содержания Nb и S от температуры в продуктах сульфидизации окиси ниобия. 1—общая сумма Nb и S; 2—содержание $\text{Nb}_{\text{связ.}}$ в $\text{NbS}_{1,6}$; 3—содержание $\text{S}_{\text{связ.}}$ в $\text{NbS}_{1,6}$.

Таблица 1

Химическая устойчивость $NbS_{1,6}$ в кислотах и щелочах при нагревании

Реагент	Нерастворимый остаток, %	Состав нерастворимого остатка		Содерж. Nb в растворе, %	Примечание
		S _{общ.}	Nb _{общ.}		
H ₂ SO ₄ d=1,84	—	—	—	62,2	Разлагает полностью.
H ₂ SO ₄ 1:1	88,4	35,4	62,2	6,5	
HCl d=1,19	97,8	35,2	62,2	1,9	
HCl 1:1	98,0	35,2	62,3	1,5	
HNO ₃ d=1,4	—	—	—	62,2	Полностью разлагает с образованием ниобиевой кислоты и выделением элементарной серы.
HNO ₃ 1:1	—	—	—	62,2	
H ₃ PO ₄ d=1,21	93,4	35,4	62,3	4,8	Полное разложение с выделением элементарной серы.
H ₂ O ₂ 30%	—	—	—	62,2	
H ₂ C ₂ O ₄ 6%	97,8	35,2	62,1	1,0	Частично разлагает с образованием ниобиевой к-ты и выделением элементарной серы.
Бромная вода	—	—	—	—	
H ₂ O	99,9	35,4	62,1	—	Не разлагает.
NaOH 40%	73,6	35,3	62,2	17,0	
NaOH 10%	90,3	35,2	62,3	7,0	

Таблица 2

Окисление $NbS_{1,6}$ в атмосфере кислорода (содержание серы в исходном продукте 35,4%)

Время в минутах	Количество окислившейся серы (вес. %) при температуре, °C				
	200	300	350	400	500
10	0	0,7	2,3	35,4	35,4
20	0	1,3	11,2	35,4	35,4
30	0	2,1	14,5	35,4	35,4
40	0	2,2	15,9	35,4	35,4
50	0	2,9	18,4	35,4	35,4
60	0	3,2	21,2	35,4	35,4
70	0	3,7	24,1	35,4	35,4
80	0	4,0	24,6	35,4	35,4
90	0	4,5	25,9	35,4	35,4
100	0	4,8	27,7	35,4	35,4
110	0	5,2	27,9	35,4	35,4
120	0	5,4	29,0	35,4	35,4
Содержание серы в окисленном сульфиде (через 2 часа) вес. %	35,4	30,0	6,4	0	0

тельно спрессованных брикетов. Температура спекания 1700° , выдержка 1 час. Нагрев и охлаждение проводились медленно, со скоростью порядка 10° в минуту. После спекания пористость образцов составляла 28—30%. Образцы имели цилиндрическую форму диаметром 8 мм, высотой 10 мм. Измерены удельное сопротивление, коэффициенты Холла, термо—э. д. с., теплопроводность и микротвердость при комнатной температуре, а также температурная зависимость удельного электросопротивления в интервале температур 20—1000°. Измерение удельного электросопротивления производилось компенсационным методом [6], температурная зависимость электросопротивления измерялась на установке, описанной в работе [7], коэффициент теплопроводности определялся относительно меди и пересчитывался на абсолютное значение.

Удельное электросопротивление при комнатной температуре оказалось равным $5 \cdot 10^{-3}$ ом·см, термо—э. д. с. — $(+5,1)$ мкв/град., коэффициент теплопроводности — 0,01890 кал/см·сек·град., коэффициент Холла $(+18,2 \cdot 10^{-4})$ см³/кул., микротвердость 40 кг/мм².

На рисунке 5 показана температурная зависимость удельного электросопротивления в полулогарифмических координатах $\lg \rho = f(10^3/T^\circ K)$.

Из физических свойств $Nb_2S_{3,2}$ при комнатной температуре, а также из рисунка 5 следует, что этот сульфид является примесным полупроводником, причем, примесная проводимость является дырочной. По наклону кривой $\lg \rho = f(10^3/T^\circ K)$ найдена ширина запрещенной зоны, равная приблизительно 0,05 эв. для области примесной проводимости и приблизительно 0,1 эв—области собственной проводимости. Число электронов на одну молекулу в области примесной проводимости составляет 0,15, а их подвижность 0,2 см²/сек. Полуторный сульфид ниобия, имеющий высокую температуру плавления, представляет интерес как тугоплавкий полупроводниковый материал.

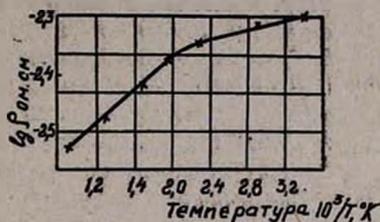


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления $NbS_{1,6}$ в полулогарифмических координатах.

ՆԻՈՒՌՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ԵՎ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Վ. Խ. Հովեանցիսյան, Վ. Ֆ. Բուխանևիչ և Ս. Վ. Ռաձիկովսկայա

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Ուսումնասիրված է մետաղական նիոբիումի և նիոբիումի օքսիդի փոխազդեցությունը ծծմբաջրածնի հետ: Մշակված է նիոբիումի սուլֆիդի $NbS_{1.6}$ ստացման օպտիմալ ռեժիմը, չափված է ցանցի պարբերությունը, որոշված են $NbS_{1.6}$ մի քանի ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները և եզրակացություն է արված այդ միացության կիսահաղորդչային բնույթի մասին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Biltz, A. Köcher, Z. anorg. Chem. 237, 369 (1938).
2. F. Jellinek, G. Brauer, H. Müller, Nature 185, 376 (1960).
3. Л. А. Григорян, А. В. Новоселова, ДАН СССР, 144, 785 (1962).
4. Г. Н. Дубровская, И. Н. Годованная, ЖАХ, 19, 993 (1964).
5. F. Jellinek, Arkiv för Kemi. 20, 447 (1963).
6. С. Н. Львов, В. Ф. Немченко, Ежегодник научных работ по естествознанию Херсонского педагогического института, 1960, стр. 7.
7. В. С. Сикельникова, В. А. Вировцев, Зап. лаб. № 8, 1049 (1961).
8. В. С. Нешпор, И. Г. Баранцева, Инженерно-физический журнал № 1, 23 (1963).