

*Е.П. Ирхина, Э.И. Перов*

## **Синтез сульфидов меди, свинца, бария и кобальта в среде жидких алканов**

### **Введение**

При получении сульфидов металлов путем их осаждения сероводородом из водных растворов наряду с кристаллическими образуются аморфные осадки или смеси аморфной и кристаллической фаз. Гидротермальные методы синтеза [1, 2] требуют специальных мер для предотвращения гидролиза, однако в некоторых случаях устранить гидролиз не удастся, например, при синтезе сульфида алюминия. Обзор научной и патентной литературы свидетельствует о том, что в настоящее время продолжают разрабатываться методы получения сульфидов, в частности, в двухфазных смесях водный раствор — органический растворитель [3]. Как правило, при использовании органических растворителей возникают сложности из-за малой растворимости солей (соединений), не удастся также в большинстве случаев избежать применения газообразного сероводорода.

Предлагаемый в работе способ позволяет обеспечить более безопасные и экологически менее вредные условия проведения процесса, так как образующийся в ходе реакции сероводород связывается в нерастворимый сульфид.

### **Экспериментальная часть**

Для проведения синтеза пригоден большой спектр соединений, в том числе солей слабых кислот. В работе рассмотрены схемы получения сульфидов из ацетатов меди, свинца, кобальта и бария.

В качестве неводных растворителей и одновременно реагентов предлагается использовать жидкие углеводороды предельного ряда  $C_nH_{2n+2}$ . Синтез ведут при температурах кипения растворителя, что позволяет поддерживать постоянный температурный режим и обеспечивает хорошее перемешивание.

Механизм взаимодействия серы с предельными углеводородами с образованием сероводорода в литературе не описан. Этот вопрос требует специального исследования. Хроматографическое исследование жидкой фазы после отделения сульфидов показало, что, вероятнее всего, при взаимодействии серы с углеводородами протекают процессы,

приводящие к удлинению углеводородной цепи.

Термодинамические расчеты подтверждают принципиальную возможность образования сульфидов при взаимодействии соединений (солей) металлов и серы в среде жидких углеводородов.

Для синтеза сульфидов использовали кристаллогидраты ацетатов металлов. В предварительных опытах было установлено, что обезвоживание кристаллогидратов можно проводить в той же углеводородной среде. В этом случае органический растворитель служит защитной средой от кислорода воздуха, предотвращает перегрев, а следовательно, разложение и гидролиз кристаллогидрата.

Изучение процесса обезвоживания кристаллогидратов проводили на модельных образцах хлорида магния (бишофит) и сульфата железа ( $FeSO_4 \times 4.7H_2O$ ) в додекане. Для сравнения аналогичные опыты проводили на воздухе. Установлено, что бишофит быстрее обезвоживается под слоем углеводорода, чем на воздухе, и при более низкой температуре. Обезвоживание кристаллогидрата сульфата железа (II) на воздухе идет интенсивнее, но при этом наряду с основной фазой  $FeSO_4 \times H_2O$  образуется в качестве примеси смешанный оксид  $Fe_3O_4$ , чего не наблюдается при обезвоживании в додекане. Таким образом, обезвоживание под слоем алканов является эффективным способом защиты кристаллогидратов при обезвоживании от процессов окисления и разложения.

Синтез сульфидов в неводной среде проводили в установке, состоящей из трехгорлой колбы, термометра и обратного холодильника. Для практически полного протекания синтеза достаточно 8 часов. Выделившийся продукт отделяли от жидкой фазы в горячем состоянии, промывали от непрореагировавших продуктов горячим растворителем и высушивали при температуре 150°C.

При использовании жидких углеводородов синтез проводили в автоклаве, при этом давление паров соответствующих алканов составляло 1.1-6.3 МПа. В этих опытах для синтеза использовали специальный реактор из жаропрочной и коррозионностойкой стали.

В системах ацетат—сера—алкан изучено влияние времени синтеза, температуры, со-

отношения компонентов на выход и чистоту сульфидов. На рисунке 1 представлен выход сульфида меди в координатах  $\alpha$  (степень превращения) — температура. Заметное образование продукта ( $\alpha > 0.6$ ) наблюдается при температурах выше  $150^\circ\text{C}$ . По температурной зависимости в координатах  $\ln k - 1/T$  можно оценить кажущуюся энергию активации процесса, который протекает, по-видимому, в две стадии. При  $t > 150^\circ\text{C}$  и  $\alpha > 0.6$  энергия активации составляет  $\sim 10$  кДж/моль, что объясняется диффузионным торможением при доставке сероводорода в реакционную зону через слой образующегося продукта. На первой, кинетической стадии (при  $t < 150^\circ\text{C}$ ) энергия активации превышает 100 кДж/моль.

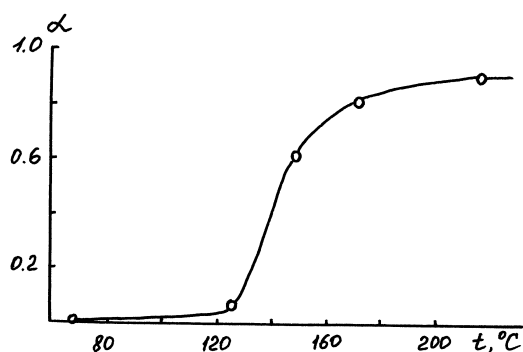


Рис. 1. Зависимость выхода CuS от температуры

Максимальный выход продукта (сульфида) наблюдается при использовании в качестве реагента и растворителя додекана, что связано с высокой температурой процесса ( $216^\circ\text{C}$ ). Выход продукта, полученного в автоклаве, в среднем на 4% ниже, чем в открытом реакторе.

### Результаты и их обсуждение

Идентификацию полученных соединений проводили методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ выполняли на приборе ДРОН — 2.0 (CuK $\alpha$  — излучение) со скоростью вращения образца 1 град/мин. Рентгенограммы образцов свидетельствуют об образовании кристаллических модификаций сульфидов меди, свинца и бария при их получении из неводных сред предельных углеводородов. Сульфид меди — мелкокристаллический порошок, состоящий из гексагональных кристаллов, пространственная группа  $R\bar{6}_3$  — mnc, структурный тип ковеллина. Сульфид свинца — черные кристаллы кубической сингонии, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , структурный тип галенита. Сульфид бария представляет собой смесь сульфидов  $BaS_2$  и  $BaS$  кубиче-

ской сингонии, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , структурный тип галита — галенита (NaCl—PbS). Продукты синтеза CuS и PbS (после отмывки) не содержат примесей исходных веществ. На рентгенограмме сульфида бария присутствуют рефлексы орторомбической серы (пр. гр. — Fddd). Схемы рентгенограмм сульфидов представлены на рисунке 2.

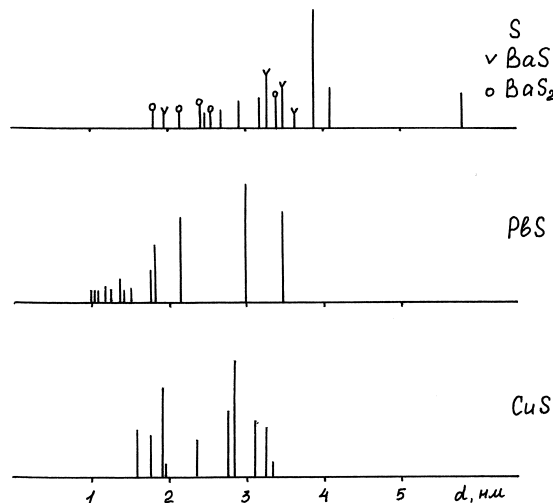


Рис. 2. Схемы рентгенограмм полученных сульфидов

Химический анализ сульфидов проводили по известным методикам. Большая часть методов определения серы основана на окислении серы и переводе ее в растворимые сульфаты с последующим осаждением сульфат-иона хлоридом бария и взвешиванием сульфата бария [4]. При определении содержания серы для разложения навески и окисления сульфидной серы применяют щелочное сплавление, спекание или кислотное разложение. При кислотном разложении используют азотную кислоту или смесь азотной и хлороводородной кислот с добавлением хлората калия, йода, брома. В настоящей работе применяли метод кислотного разложения сульфидов азотной кислотой. Содержание серы находили гравиметрическим методом.

Определение металлов в сульфидах после их разложения (вскрытия) характеризуется большим разнообразием методов. Традиционным методом определения серы, используемым в работе, является йодометрический метод, основанный на восстановлении меди йодом и последующем титровании выделившегося йода раствором тиосульфата натрия.

Свинец можно определять общим, весовым, колориметрическим или полярографическим методами. Нами выбран гравиметрический метод, основанный на осажде-

нии свинца в виде сульфата с последующим прокаливанием осадка при невысокой температуре.

Количественно кобальт может быть определен колориметрическим, потенциометрическим и объемным методами. Определение кобальта проводили комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА.

Содержание бария в сульфиде устанавливали гравиметрическим методом. Результаты химического анализа сульфидов представлены в таблице.

Химический анализ полученных сульфидов показал, что их состав близок к стехиометрическому. Чистота синтезированных по предлагаемому методу сульфидов составляет

97-99%. Содержание примесей колеблется в пределах от 0.71 до 2.93%.

Несмотря на сравнительно небольшие доверительные интервалы при определении содержания металла и серы, молярные соотношения М:С, хотя и близки к 1:1, однако колеблются в интервалах от 1:0.82 до 1:1.00 (во всех случаях исходная смесь содержала стехиометрическое количество металла и серы).

Наибольшие отклонения наблюдаются при синтезе сульфида свинца. Выход PbS в автоклаве составляет 76%, на 1 моль металла приходится 0.83, 0.82 и 0.92 моль серы (опыты 3, 4, 7).

**Содержание металла и серы в продуктах синтеза**

| № опыта | Сульфид | Содержание (найденно/вычислено), % |               | Молярное отношение, М:С |
|---------|---------|------------------------------------|---------------|-------------------------|
|         |         | М                                  | С             |                         |
| 1       | CuS     | 66.60 / 66.46                      | 32.69 / 33.54 | 1 : 0.97                |
| 2       | CuS     | 65.27 / 66.46                      | 32.83 / 33.54 | 1 : 0.99                |
| 3       | PbS     | 85.93 / 86.60                      | 12.26 / 13.40 | 1 : 0.92                |
| 4       | PbS     | 86.19 / 86.60                      | 10.88 / 13.40 | 1 : 0.82                |
| 5       | CoS     | 63.45 / 64.76                      | 34.56 / 35.23 | 1 : 1.00                |
| 6       | CuS     | 65.19 / 66.46                      | 32.39 / 33.54 | 1 : 0.98                |
| 7       | PbS     | 86.05 / 86.60                      | 11.11 / 13.40 | 1 : 0.83                |
| 8       | BaS     | 80.89 / 81.05                      | 18.00 / 18.92 | 1 : 0.95                |

### Литература

1. Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов. М., 1982.
2. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М., 1984.
3. Тоцдзи Хаяси. Технология получения сульфидов металлов. Мицуи Тоацу Кагаку к.к. — п 63-3682. Заявл. 13.01.88.; Оpubл. 21.07.89//Кокай токки кохо. Сер. 3(1). 1989. 47.
4. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М., 1975.

