

*Е.П. Харнutowa, Э.И. Перов***Синтез сульфидов d-металлов I, II и VIII групп периодической системы в жидких n-алканах***E.P. Kharnutova, E.I. Perov***Synthesis of Sulfides of d-Metals I, II and VIII Groups of Periodic System in Liquid n-Alkanes**

Синтезированы сульфиды меди, серебра, цинка, кадмия, ртути, железа, кобальта и никеля путем взаимодействия соединений металлов с сероводородом в среде жидких n-алканов. Состав соединений установлен методами химического и рентгенофазового анализов. Выход продукта при синтезе в среде жидких n-алканов составляет 71–99%.

Ключевые слова: синтез, сульфиды металлов, жидкие n-алканы, выход.

Сульфиды металлов отличаются большим разнообразием кристаллических структур, характером и типом связи, склонностью к образованию цепочечных структур, нестехиометричностью составов твердых фаз с областями гомогенности, изменяющимися в сравнительно широких пределах. Благодаря разнообразию свойств кристаллические сульфиды находят широкое применение в качестве полупроводников, люминесцентных материалов и люминофоров, твердых смазок и огнеупоров, в электронике и фармакологии, перспективны они также и как ВТСП-материалы [1, с. 436].

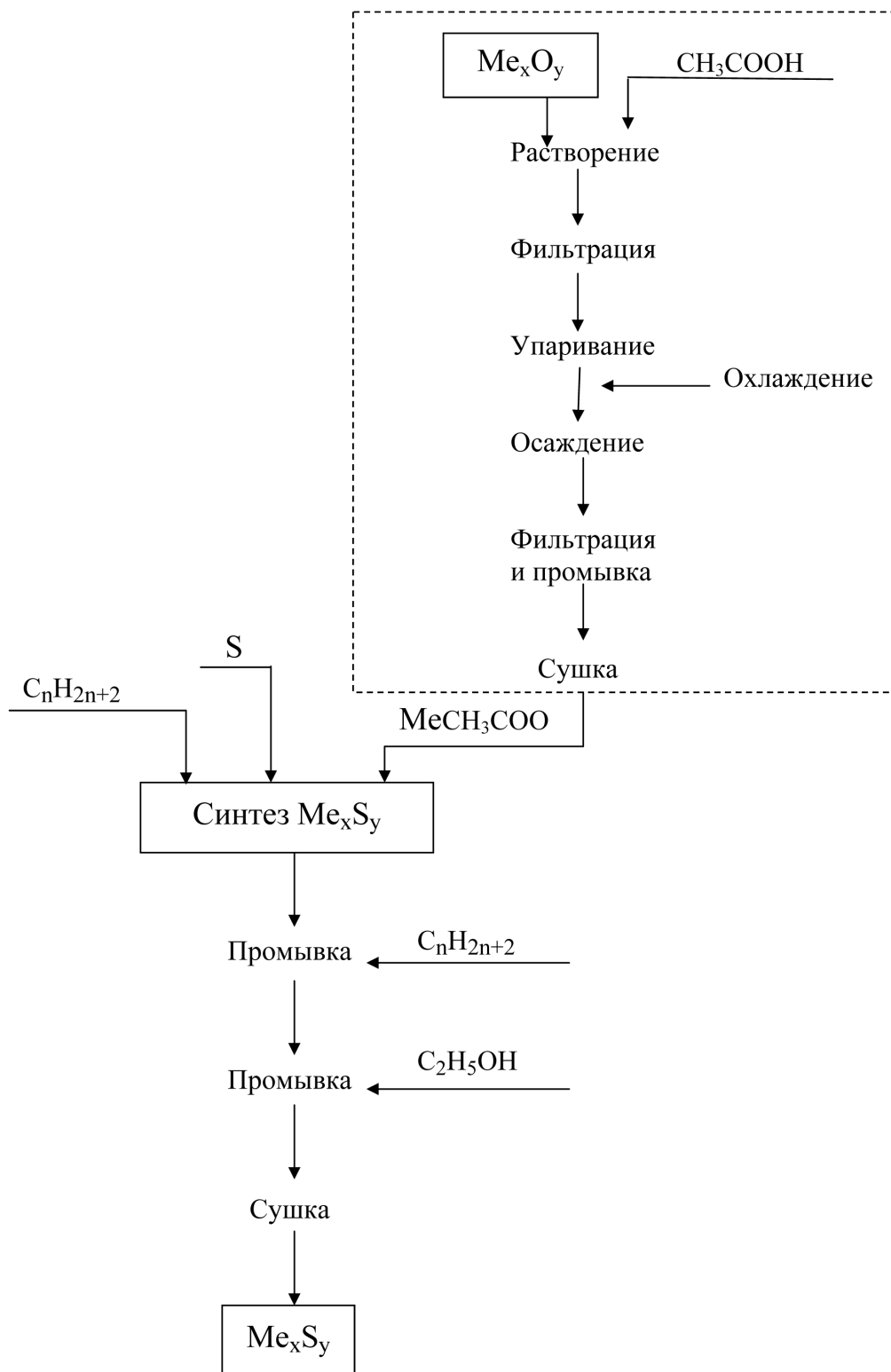
Известные методы получения сульфидов металлов можно разделить на четыре основные группы: элементный синтез, синтез с использованием сероводорода, синтез путем термолиза серосодержащих соединений и восстановление различных соединений металлов [2, с. 1360; 3, с. 338]. Многие из этих синтезов проводят в присутствии токсичного газообразного сероводорода, для подачи которого в зону реакции и нейтрализации избытка требуется достаточно сложное технологическое оборудование. Гидротермальные методы синтеза [4] 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 продолжают разрабатываться методы получения сульфидов, в частности, в двухфазных смесях водный раствор–органический растворитель [5]. Как правило, при использовании органических растворителей возникают сложности из-за малой растворимости соединений, не удастся также в большинстве случаев избежать применения газообразного сероводорода.

The sulfides of copper, silver, zinc, cadmium, mercury, iron, cobalt and nickel are synthesized using the interaction of metal compounds and H₂S in liquid n-alkanes. The composition of compounds is determined by the X-ray and chemical analysis. An output of the product which is formed in liquid n-alkanes is 71–99%.

Key words: synthesis, sulfides of metals, liquid n-alkanes, output.

Разработанный авторами метод получения сульфидов металлов в среде предельных углеводородов [6; 7; 8, с. 784] отвечает требованиям экологической безопасности и позволяет получать продукты высокого качества при сравнительно низких энергозатратах. Метод основан на совмещении реакции получения сероводорода при взаимодействии серы с n-алканом с реакцией осаждения сульфида в одном и том же реакционном аппарате. В качестве металлосодержащего реагента используются соединения соответствующих металлов. Отсутствие газообразного сероводорода в реакторе и, соответственно, в помещении (содержание сероводорода в реакторе при синтезе сульфидов не превышает 0,8 мг/м³), использование малотоксичных и экологически менее вредных неводных растворителей обеспечивают более безопасные условия проведения процесса.

Технологическая схема (рис.) получения сульфида металла состоит из двух стадий. Первая стадия – это синтез исходного реагента (соединения металла), включающая операции растворения исходного оксида металла, фильтрации, упаривания, осаждения и выделения исходного реагента с последующей сушкой. Вторая стадия (основная) – синтез сульфида металла, состоящая из собственно синтеза, промывки и сушки продукта. Синтез сульфидов проводят в установке, состоящей из трехгорлой колбы, термометра и обратного холодильника. Металл и серу берут в стехиометрическом соотношении. Синтез ведут в течение 8 часов, в среде кипящих углеводородов при температурах 170–220 °С. В этом диапазоне находятся температуры кипения n-декана, n-ундекана и n-додекана. При использовании в качестве исходного реагента растворимых в жидких предельных углеводородах солей карбоновых кислот синтез протекает в гомогенной



Технологическая схема получения сульфида металла

среде. Так как синтез ведут при температуре кипения n-алкана, достигаются постоянство температурного режима и хорошее перемешивание раствора. В таблице 1 приведены результаты по синтезу сульфидов:

меди (II), серебра (I), цинка (II), кадмия (II), ртути (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II).

Исследовано влияние на выход сульфидов природы n-алкана. Процесс образования сульфида протекает,

Условия синтеза сульфидов металлов

Сульфид	Исходный реагент	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход сульфида, %
CuS	Cu(OH) ₂	174	4	71
CuS	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	174	8	91
CuS	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	195	8	96
CuS	Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	216	8	99
CuS	Cu(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	174	8	95
CuS	Cu(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	195	8	87
Ag ₂ S	AgCH ₃ COO	174	8	65
Ag ₂ S	Ag ₂ CO ₃	174	4	72
Ag ₂ S	Ag ₂ CO ₃	174	8	96
ZnS	Zn(OH) ₂	174	4	75
ZnS	Zn(CH ₃ COO) ₂	174	8	90
CdS	Cd(OH) ₂	174	4	77
CdS	Cd(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	174	8	95
HgS	Hg(CH ₃ COO) ₂	174	8	80
FeS	Fe(OH) ₃	216	8	95
CoS	Co(OH) ₂	216	8	97
NiS	Ni(OH) ₂	216	8	91

Таблица 2

Содержание металла и серы в продуктах синтеза

Продукт	Содержание, % масс. (найдено/вычислено)		Мольное отношение, М : S
	металл	сера	
Сульфид меди	65,27 / 66,46	32,69 / 33,54	1 : 0,99
Сульфид серебра	87,09 / 87,09	12,85 / 12,91	2 : 0,92
Сульфид цинка	66,74 / 67,09	31,05 / 32,91	1 : 0,95
Сульфид кадмия	76,69 / 77,81	21,22 / 22,19	1 : 0,97
Сульфид ртути	85,91 / 86,22	13,58 / 13,78	1 : 0,98
Сульфид железа	56,63 / 63,53	33,81 / 36,47	1 : 1,04
Сульфид кобальта	64,83 / 64,77	35,62 / 35,23	1 : 0,01
Сульфид никеля	64,73 / 64,68	35,71 / 35,32	1 : 1,01

по-видимому, в две стадии. На первой, кинетической, стадии при температурах меньше 150 °С кажущаяся энергия активации процесса превышает 100 кДж/моль. Заметное образование продукта начинается при температурах выше 150 °С. При этих температурах энергия активации составляет ~10 кДж/моль, что объясняется диффузионным торможением при доставке сероводорода в реакционную зону через слой образовавшегося сульфида. Максимальный выход сульфида наблюдается при использовании в качестве реагента и растворителя n-додекана, что связано с высокой температурой процесса (216 °С).

Формульный состав синтезированных соединений подтвержден методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3,0 (CoK_α – излучение,

скорость вращения образца 1 град/мин). Рентгенограммы образцов свидетельствуют об образовании кристаллических модификаций сульфидов. Сульфид меди (II) – мелкокристаллической порошок, состоящий из гексагональных кристаллов, пространственная группа P6₃mmc, структурный тип ковеллина. Сульфид серебра(I) – черный порошок моноклинных кристаллов, пространственная группа P2₁n. Сульфид цинка (II) – белые кристаллы гексагональной сингонии, пространственная группа P6₃mc, структурный тип вюрцита. Сульфид ртути (II) – кристаллы кубической сингонии, пространственная группа F43m, структурный тип сфалерита. Сульфид железа (II), сульфид кобальта (II) и сульфид никеля (II) – черные порошки гексагональной сингонии, структурный тип арсенида никеля, пространствен-

ная группа R3m. Сульфид кадмия (II) – рентгено-аморфное вещество.

Химический анализ на серу, серебро, кадмий, железо, кобальт, никель проводили гравиметрическим методом. Для определения содержания меди и ртути использовали йодометрическое титрование. Резуль-

таты химического анализа сульфидов представлены в таблице 2. Состав синтезированных сульфидов близок к стехиометрическому. Содержание примесей колеблется от 0,2 до 1,1 %. Мольные соотношения M:S, хотя и близки к 1:1, однако колеблются в интервалах от 1:0,95 до 1:1,04.

Библиографический список

1. Третьяков Ю.Д. Химия и технология ВТСП – основные направления развития // ЖВХО им. Б.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4.
2. Синельников П.М., Фарахманд Д.Т. Новый способ получения электролюминесцентных пленок на основе сульфида цинка // Неорганические материалы. – 1993. – Т. 29, №10.
3. Коваль И.В. Сульфиды: синтез и свойства // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, №4.
4. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. – М., 1984.
5. Технология получения сульфидов металлов / Тоёдзи Хаяси. – №63-3682; заявл. 13.01.88.; опубл. 21.07.89. Кокай токе кохо. – Сер. 3(1). – 1989.
6. Пат. 2112743 Российская Федерация, МКИ С 01 G 1/12. Способ получения сульфида металла / Э.И. Перов, Е.П. Ирхина (Харнутова), Е.Г. Ильина, И.В. Гончарова, И.С. Федоров, А.Н. Головачев. Опубл. 10.06.98.
7. Ирхина (Харнутова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис... канд. хим. наук. – Барнаул, 2000.
8. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П. Синтез кристаллических сульфидов меди, цинка и свинца в декане // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, №7.