

УДК 54.053

*Е.П. Харнutowa, Э.И. Перов***Синтез сульфидов р-металлов III и IV групп
Периодической системы в жидких n-алканах***E.P. Harnutova, E.I. Perov***Synthesis of Sulfides of p-Metals III and IV Groups
of the Periodic System in Liquid n-Alkanes**

Синтезированы сульфиды алюминия, галлия, индия, германия, олова и свинца путем взаимодействия соединений металлов с сероводородом в среде жидких n-алканов. Состав соединений установлен методами химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Выход продукта при синтезе в среде жидких n-алканов составляет 58–95%.

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

Технический прогресс невозможен без создания новых материалов. Эти материалы должны удовлетворять разнообразным требованиям современной техники, обладая либо отдельными специфическими свойствами, либо комплексом физико-химических свойств. Среди таких материалов одними из перспективных являются сульфиды металлов. Сульфиды 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.

Большинство традиционных технологий получения сульфидов металлов связаны с использованием токсичных соединений серы, в частности сероводорода [1]. Однако при получении сульфидов путем их осаждения сероводородом из водных растворов наряду с кристаллическими образуются аморфные осадки или смеси аморфной и кристаллической фаз. Гидротермальные методы синтеза [2] требуют специальных мер для предотвращения гидролиза, но в некоторых случаях устранить его не удастся, например при синтезе сульфида алюминия. При использовании методов получения сульфидов в двухфазных смесях водный раствор – органический растворитель [3], как правило, возникают сложности из-за малой растворимости соединений, не удастся также в большинстве случаев избежать применения газообразного сероводорода. Наиболее экологичным и приемлемым для получения чистых однофазных продуктов является метод синтеза из элементов. Однако метод требует

The sulfides of aluminum, gallium, indium, germanium, tin and lead are synthesized through the interaction of metal compounds and H₂S in liquid n-alkanes. The composition of compounds is determined by the X-ray, chemical and X-ray fluorescent analysis. A yield of the product which is formed in liquid n-alkanes is 58–95%.

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

значительных энергозатрат на нагревание смесей до 800–1000 °С и длительную гомогенизацию продукта в течение сотен часов [4].

В данной работе приведены результаты низкотемпературного синтеза кристаллических сульфидов р-элементов III, IV групп Периодической системы в среде жидких предельных углеводородов.

Известен метод получения чистого сероводорода путем взаимодействия парафина с элементарной серой при температурах выше 200 °С. Особенностью разработанных авторами метода является совмещение реакции получения сероводорода с синтезом сульфидов в той же неводной среде, причем вместо твердого парафина используются индивидуальные углеводороды ряда C_nH_{2n+2} [5–7]. Образующийся сероводород сразу же связывается в нерастворимый сульфид, что способствует увеличению выхода продукта. Данный метод отвечает требованиям экологической безопасности (содержание H₂S в реакторе во время проведения процесса составляет менее 0,8 мг/м³) и позволяет получать продукты высокого качества при сравнительно низких энергозатратах.

В качестве исходных веществ в работе использовались ацетаты и оксоацетаты металлов, при этом синтез протекает в гомогенной среде и равновесие полностью смещено в сторону реакции образования нерастворимого сульфида металла. В таблице 1 представлены результаты по синтезу кристаллических сульфидов алюминия (III), галлия (III), индия (III), германия (IV), олова (II) и свинца (II). Сульфиды синтезировали в трехгорлой колбе с обратным холодильником и термометром при температуре кипения n-алкана. Во

всех опытах металл и серу брали в стехиометрическом соотношении. Для практически полного осуществления синтеза достаточно 8 ч. Выделившийся продукт отфильтровывали и высушивали при 150 °С.

Формульный состав синтезированных соединений подтвержден методами химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Химический

анализ на серу и металлы проведен гравиметрическим методом. Результаты представлены в таблице 2. Состав сульфидов, полученный в среде n-алканов, соответствует стехиометрическому. Рентгенофлуоресцентный анализ, выполненный на энергодисперсионном спектрометре модели ED 2000, подтвердил чистоту сульфидов.

Таблица 1

Условия синтеза сульфидов p-металлов

Сульфид	Исходный реагент	n-алкан	Температура синтеза, °С	Выход сульфида, %
Al ₂ S ₃	Al(OH)(CH ₃ COO) ₂	n-ундекан	195	92
Ga ₂ S ₃	Ga(CH ₃ COO) ₃	n-ундекан	195	93
In ₂ S ₃	In(CH ₃ COO) ₃	n-ундекан	195	92
GeS ₂	GeO(CH ₃ COO) ₂	n-декан	174	95
GeS ₂	GeO(CH ₃ COO) ₂	n-ундекан	195	95
SnS	Sn(CH ₃ COO) ₂	n-декан	174	75
SnS	Sn(CH ₃ COO) ₂	n-ундекан	195	80
PbS	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	n-декан	174	82
PbS	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	n-ундекан	195	85

Таблица 2

Содержание металла и серы в продуктах синтеза*

Продукт	Содержание, % масс. (найдено/вычислено)		Мольное отношение, М : S
	металл	сера	
Сульфид алюминия (III)	35,94/35,94	62,81/64,06	2,00 : 2,98
Сульфид галлия (III)	58,70/59,18	38,91/40,82	2,00 : 2,96
Сульфид индия (III)	70,05/70,48	28,19/29,52	2,00 : 2,96
Сульфид германия (IV)	53,07/53,10	46,42/46,90	1,00 : 1,98
Сульфид олова (II)	78,45/78,73	21,13/21,27	1,00 : 1,00
Сульфид свинца (II)	86,14/86,60	13,30/13,40	1,00 : 0,99

Примечание: * – условия синтеза: среда – n-ундекан, время – 8 ч.

Таблица 3

Влияние УФ-излучения на выход сульфидов металлов

Исходный реагент	Температура синтеза, °С	Время синтеза, ч	Выход сульфида, % УФ/норм.*	Продукт
Al(OH)(CH ₃ COO) ₂	195	5	98 / 58	Al ₂ S ₃
Ga(CH ₃ COO) ₃	195	5	91 / 58	Ga ₂ S ₃
In(CH ₃ COO) ₃	195	5	84 / 56	In ₂ S ₃
GeO(CH ₃ COO) ₂	174	8	98 / 95	GeS ₂
Sn(CH ₃ COO) ₂	174	8	99 / 75	SnS
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	174	8	99 / 82	PbS

Примечание: * – выход сульфида металла при синтезе без УФ-излучения.

Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3,0 (СоК_α-излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Рентгенограммы образцов свидетельствуют об образовании кристаллических модификаций сульфидов металлов.

В работе экспериментально установлено, что коротковолновое ультрафиолетовое излучение ускоряет

реакцию образования сульфидов металлов в среде жидких n-алканов. Коэффициент интенсификации процесса синтеза сульфидов изменяется от 1,03 до 1,69. УФ-излучение способствует образованию радикалов, приводящих к генерированию серосодержащих соединений, взаимодействующих с солями металлов с образованием сульфидов. Синтез с применением

УФ-излучения обладает более высокой селективностью, позволяет лучше контролировать образование продукта, отличается меньшими энерго- и ресурсозатратами, а также временными интервалами.

С применением УФ-излучения, источником которого служила ртутная кварцевая лампа низкого

давления, получены кристаллические сульфиды алюминия, галлия, индия, германия, олова и свинца (табл. 3). Использование УФ-излучения (фотохимический синтез) позволило упростить базовый метод, значительно сократить время синтеза с сохранением высокого выхода продукта.

Библиографический список

1. Коваль И.В. Сульфиды: синтез и свойства // Успехи химии. – 1994. – Т. 63, №4.
2. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. – М., 1984.
3. Технология получения сульфидов металлов / Тоёдзи Хаяси. – №63-3682 ; заявл. 13.01.88 ; опубл. 21.07.89., Кокай токе кохо. Сер. 3(1). – 1989.
4. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М., 1972.
5. Пат. 2112743 (Российская Федерация), МКИ С01 G 1/12. Способ получения сульфида металла / Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.В., Федоров И.С., Головачев А.Н. ; опубл. 10.06.98.
6. Ирхина (Харнутова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2000.
7. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П. Синтез кристаллических сульфидов меди, цинка и свинца в декане // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, №7.