

УДК 54.053

*Д.М. Чухлеб, Л.А. Богданкова, В.П. Смагин, В.А. Новоженев***Энергосберегающий синтез и характеристика сульфидов хрома, никеля и кадмия***D.M. Chukhleb, L.A. Bogdankova, V.P. Smagin, V.A. Novozhenov***Energy-saving Synthesis and Characterization of Sulfides of Chromium, Nickel and Cadmium**

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) получены сульфиды хрома, никеля и кадмия. Вещества идентифицированы методами химического и рентгенофазового анализа. Определены условия получения продуктов с высоким содержанием основного вещества.

Ключевые слова: сульфиды металлов, сульфид хрома, сульфид никеля, сульфид кадмия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).

Одним из приоритетных направлений современной химии является разработка новых или усовершенствование уже известных методов синтеза, обеспечивающих направленное формирование неорганических материалов с заданными структурно-чувствительными свойствами.

Среди таких материалов перспективными являются сульфиды переходных металлов, которые образуют значительное число сульфидных фаз, отличающихся большим разнообразием кристаллических структур, что обуславливает их применение в качестве полупроводниковых, люминесцентных, огнеупорных материалов, керамических изделий, минеральных красок, твердых смазок, катализаторов.

Известные методы получения сульфидов металлов разделяют на четыре группы: элементный синтез, синтез с использованием сероводорода, синтез путем термоллиза серосодержащих соединений и восстановление различных соединений металлов [1; 2, с. 186; 3, с. 1597, 1795–1797]. Многие из указанных синтезов реализуют в присутствии токсичного газообразного сероводорода. Для его подачи в зону реакции и нейтрализации избытка требуется достаточно сложное технологическое оборудование.

Наиболее экологичным способом получения чистых однофазных продуктов является метод синтеза из элементов со значительными энергетическими затратами на нагревание смесей до 800–1000 °С и длительной гомогенизацией продукта в течение многих часов, многостадийностью процессов и малой производительностью.

В сравнении с традиционными методами очевидными преимуществами обладает метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), при-

Sulfides of chromium, nickel and cadmium are produced by the method of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Substances have been identified by chemical and X-ray analysis. The conditions for obtaining products with a high content of the base material are determined.

Key words: metal sulfides, chromium sulfide, nickel sulfide, cadmium sulfide, self-propagating high-temperature synthesis (SHS).

менение которого позволяет значительно уменьшить затраты на получение тугоплавких материалов. СВС процесс основан на использовании внутренней химической энергии системы, дает возможность быстро достигнуть высоких температур и снизить энергетические затраты. Простота оборудования, высокие технологическая производительность и скорость синтеза при экологической чистоте процесса указывают на целесообразность реализации метода СВС на практике [4–5].

Цель данной работы — установить условия синтеза сульфидов никеля, хрома и кадмия в режиме СВС с высоким содержанием целевого продукта.

Анализ термодинамических параметров реакции образования сульфидов никеля, хрома и кадмия показал, что процесс высокоэкзотермичен и может быть осуществлен в режиме СВС. Синтез сульфидов включал несколько подготовительных стадий. В качестве исходных веществ использованы порошки металлов и кристаллической серы. Серу брали с 5%-ным избытком вследствие ее возгонки при высокой температуре. Избыток серы предотвращал формирование металлических фаз. В результате СВС процесса образовались твердые продукты, которые при механическом воздействии легко превращались в порошок.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре D8-GADDS фирмы «Bruker» (метод порошка, CoK α -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Идентификацию синтезированных фаз осуществляли с помощью данных о межплоскостных расстояниях картотеки JCPDS-ICDD. Химический анализ продуктов синтеза выполняли по известным методикам. Содержание серы, никеля и кадмия в образцах опре-

деляли гравиметрически [6, с. 190; 7, с. 40; 8, с. 51], хрома — титриметрически [9].

Известны три модификации моносульфида никеля: α -NiS — аморфная; β -NiS — высокотемпературная гексагональная со структурой B81 и γ -NiS — низкотемпературная с ромбоэдрической структурой R3m [10, с. 186; 11, с. 171]. При нагревании выше 620 К кристаллическая структура γ -NiS претерпевает переход в гексагональную структуру β -NiS [12, с. 88]. Авторами [12] установлено, что для стехиометрического состава NiS превращения $\gamma \rightarrow \beta$ обратимы. Для стабилизации структуры β -NiS требуется большая скорость закалки. Избыток серы стабилизирует структуру высокотемпературной фазы, и кристаллическое упорядочение β -Ni_{1-x}S сохраняется при медленном охлаждении, поскольку в данном случае скорость охлаждения управляется диффузионными процессами формирования фаз, отличными по составу от исходной.

Согласно данным рентгенофазового анализа, продукт СВС синтеза представляет собой фазу высокотемпературного сульфида никеля β -NiS с гексагональной симметрией пространственной группой P63/mmc и параметрами решетки $a = b = 3.446 \text{ \AA}$, $c = 5.405 \text{ \AA}$. Рентгенограмма полученного образца представлена на рисунке 1, кристаллическая структура — на рисунке 2. Результаты идентификации рефлексов приведены в таблице 1. Согласно данным химического анализа, формульный состав образца NiS_{1,03}, что соответствует области гомогенности высокотемпературной фазы β -NiS.

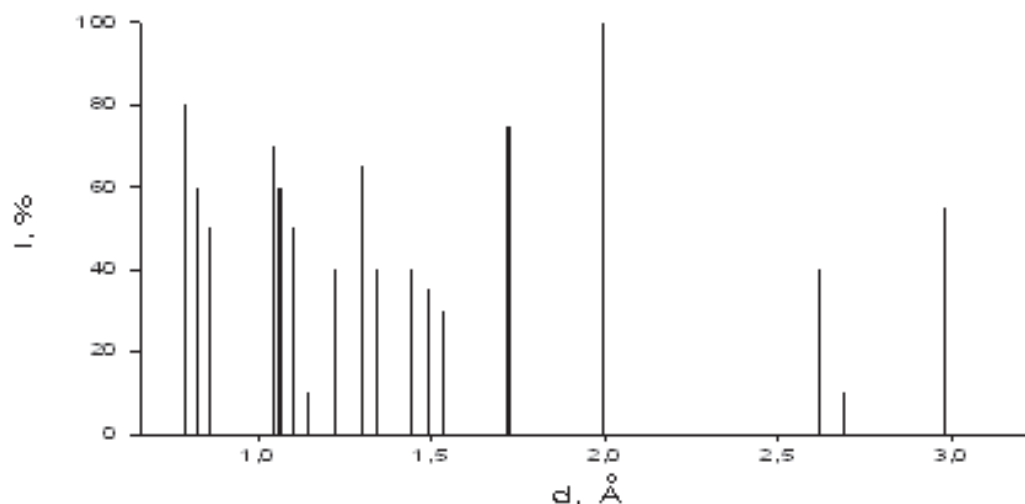


Рис. 1. Рентгенограмма образца NiS

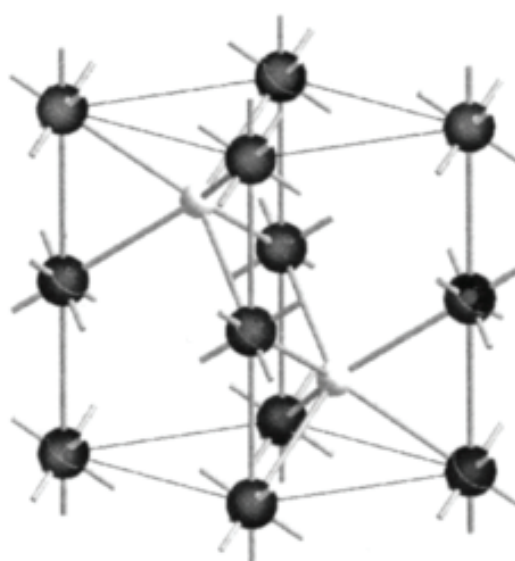


Рис. 2. Кристаллическая структура NiS.

Темные кружки — атомы металла, светлые — атомы серы

Таблица 1

Данные РФА образца состава Ni+S

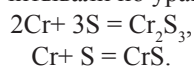
Экспериментальные данные		Данные картотеки JCPDS	
NiS _{1,03}		NiS	
d, Å	I, %	d, Å	I, %
2,95	60	2,98	60
2,70	8	2,69	10
2,60	45	2,62	50
1,99	100	1,99	100
1,70	65	1,72	80
1,53	30	1,53	40
1,47	35	1,49	40
1,44	40	1,44	40
1,30	70	1,30	70
1,20	35	1,22	40
1,15	10	1,14	20
1,10	65	1,10	60
1,05	60	1,06	70
0,99	50	0,99	50
0,85	50	0,86	60
0,83	15	0,826	20

В системе Cr-S известны следующие соединения: CrS, Cr₇S₈, Cr₅S₆, CrS_{1,17}, Cr₃S₄, Cr₂S₃, Cr₅S₈, Cr₂S₅. Между составами CrS и Cr₂S₃ имеются три индивидуальные твердые фазы:

CrS	моноклинный	CrS _{0,97}
Cr ₇ S ₈	тригональный	Cr _{0,88} S—Cr _{0,87} S
Cr ₅ S ₆	тригональный	Cr _{0,85} S
Cr ₃ S ₄	моноклинный	Cr _{0,79} S—Cr _{0,76} S
Cr ₂ S ₃	тригональный	Cr _{0,69} S
Cr ₂ S ₃	ромбоэдрический	Cr _{0,67} S

Структуры сульфидов, кроме Cr₂S₅, — производные гексагональной структуры типа NiAs с различным упорядочением вакансий в металлических слоях. В Cr₂S₃ (гексагональной и ромбоэдрической сингонии), Cr₃S₄ и Cr₅S₆ вакансии упорядочены. В соединении Cr₇S₈ упорядочение дефектов имеет сложный характер в зависимости от условий синтеза. Во всех тригональных сульфидах хрома атом металла имеет в качестве ближайших соседей 6 атомов серы на расстояниях 2,42–2,46 Å. Дополнительно в кристаллах образуются также Cr—Cr связи длиной 2,80 Å. То есть эти вещества характеризуются наличием и ионных (Cr—S), и металлических связей [10, с. 136–147; 13, с. 620–623].

Количество исходных веществ для синтеза сульфидов хрома рассчитывали по уравнениям реакций:



Согласно данным рентгенофазового анализа, в первом случае продукт синтеза представлял со-

бой фазу сульфида хрома (III) Cr₂S₃ с тригональной ячейкой с параметрами решетки $a = b = c = 6,524 \text{ \AA}$, угол $\alpha = \beta = \gamma = 54,15^\circ$, принадлежащего к собственному структурному типу Cr₂S₃. Рентгенограмма образца приведена на рисунке 3а, результаты идентификации продуктов — в таблице 2. Согласно данным химического анализа, формульный состав образца Cr_{0,69}S.

Второй образец представлял собой фазу сульфида хрома (II) CrS с гексагональной ячейкой с параметрами решетки: $a = 3,44 \text{ \AA}$, $c = 5,75 \text{ \AA}$. Рентгенограмма данного образца приведена на рисунке 3б, результаты идентификации рефлексов — в таблице 3. Согласно данным химического анализа, состав образца соответствовал формуле CrS_{1,01}.

Структура CrS уникальна и является промежуточной между NiAs и PtS. В ближайшее окружение атома хрома входят 4 атома серы на расстоянии 2,45 Å и два более удаленных (2,88 Å), подобно CrF₂ с деформированной рутильной структурой и такой же координацией (4 + 2). Формально CrS изотипен PtS, их элементарные ячейки имеют различную форму, поэтому CrS следует рассматривать как новый структурный тип [13, с. 623].

CdS существует в виде двух модификаций: α (гексагональная высокотемпературная модификация, структурный тип вюрцита) и β (кубическая низкотемпературная модификация, структурный тип сфалерита). Температура фазового перехода CdS структуры

типа сфалерита (β — CdS) в структуру типа вюрцита (α — CdS) находится в интервале 700–800 °С [10, с. 52–54].

Согласно данным РФА, продукт горения представлял собой фазу сульфида кадмия (II) CdS с гексагональной ячейкой с параметрами решетки: $a = 4,14 \text{ \AA}$ и $c = 6,72 \text{ \AA}$ структурного типа вюрцита. Рентгенограмма образца приведена на рисунке 3в, ре-

зультаты идентификации рефлексов — в таблице 4. Согласно данным химического анализа, формульный состав образца $\text{CdS}_{0,99}$.

Таким образом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с минимальными энергетическими и временными затратами получены высокотемпературные модификации сульфидов никеля, хрома и кадмия.

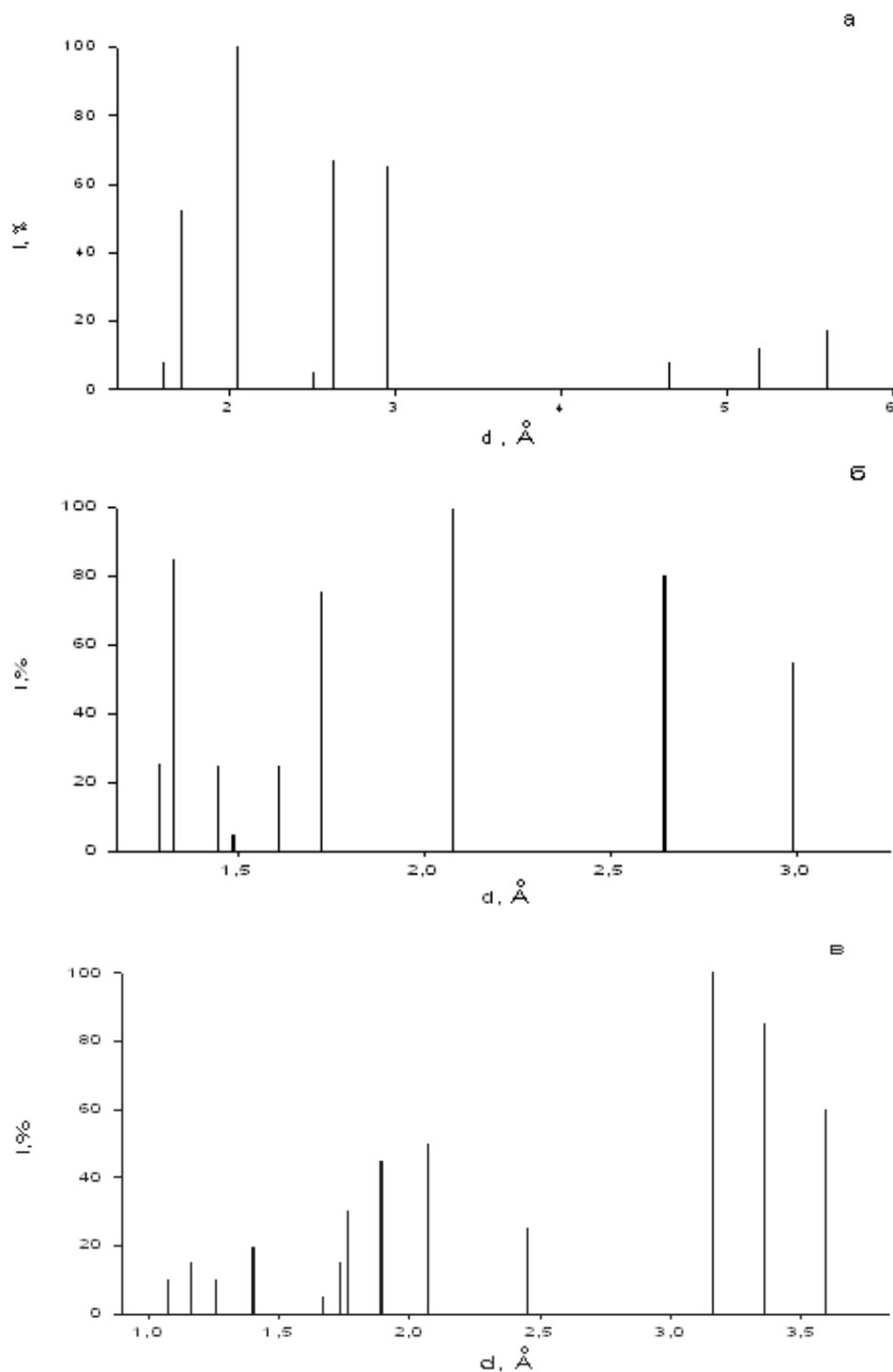


Рис. 3. Рентгенограммы образцов Cr_2S_3 (а); CrS (б); CdS (в)

Таблица 2

Данные РФА образца состава $2\text{Cr}+3\text{S}$

Экспериментальные данные		Данные картотеки JCPDS	
$\text{Cr}_{0,69}\text{S}$		Cr_2S_3	
d, Å	I, %	d, Å	I, %
5,6	17	5,6	15
5,2	12	5,2	3
4,65	8	4,67	15
2,96	65	2,97	15
2,63	67	2,62	85
2,51	5	2,50	5
2,05	100	2,04	100
1,719	52	1,714	50
1,605	8	1,598	3

Таблица 3

Данные РФА образца состава CrS

Экспериментальные данные		Данные картотеки JCPDS	
$\text{CrS}_{1,01}$		CrS	
d, Å	I, %	d, Å	I, %
2,988	55	2,98	60
2,645	80	2,64	90
2,075	100	2,07	100
1,724	75	1,72	90
1,612	25	1,61	40
1,488	5	1,49	10
1,448	25	1,45	40
1,33	85	1,33	90
1,29	25	1,30	40

Таблица 4

Данные РФА образца состава CdS

Экспериментальные данные		Данные картотеки JCPDS	
$\text{CdS}_{0,99}$		CdS	
d, Å	I, %	d, Å	I, %
3,590	60	3,586	62
3,360	85	3,359	91
3,160	100	3,163	100
2,450	25	2,452	29
2,070	50	2,070	48
1,890	45	1,899	50
1,762	30	1,762	31
1,730	15	1,732	15
1,670	5	1,679	5
1,400	20	1,399	15
1,260	10	1,258	9
1,160	15	1,159	14
1,075	10	1,075	8

Библиографический список

1. Пат. 2049729 Российская Федерация, МКИ С 01 G 1/12. Способ получения сульфида металла / А. В. Балуев, В. С. Митяхина. Оpubл. 10.12.95.
2. Харнутова Е. П., Перов Э. И. Синтез сульфидов р-металлов III и IV групп Периодической системы в жидких n-алканах // Известия Алтайского государственного университета. — 2010. — № 3/2(67).
3. Руководство по неорганическому синтезу / под ред. Г. Брауэра. — М., 1985.
4. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. — Черноголовка, 1998.
5. Merzhanov A. G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. — 2004. — V. 14.
6. Бусев А. И., Симонова Л. М. Аналитическая химия серы. — М., 1975.
7. Белявская Т. А. Практическое руководство по гравиметрии и титриметрии. — М., 1996.
8. Щербов Д. П., Матвиец М. А. Аналитическая химия кадмия. — М., 1973.
9. ГОСТ 11930.4–79. Материалы наплавочные. Метод определения хрома. Взамен ГОСТ 11930–66 в части разд. 2 ; введ. 1980–07–01. — М., 1986.
10. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды / под ред. Г. В. Самсонова. — М., 1972.
11. Wang H. The kinetic of the α - β transition in synthetic nickel monosulfide // American Mineralogist. — 2006. — V. 91.
12. Немойтин М. А. Рентгенографическое исследование полиморфизма моносulfида никеля. Порошковые γ - и β -модификаций // Вестник ЛГУ. — 1969. — № 10/2.
13. Jellinek F. The structures of the chromium sulphides // Acta Crystallogr. — 1957. — V. 10.