

УДК 546.654

ПРЕПАРАТИВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ N-АЛКАНОВ

Харнutowa Е.П., Перов Э.И.

ГОУ ВПО Алтайский государственный университет, Барнаул, e-mail: harnutova@chem.asu.ru

Разработаны препаративные методы синтеза сульфидов металлов в среде жидких n-алканов. Представлены результаты «дробного» и «свернутого» методов синтеза сульфидов металлов. Состав соединений установлен методами химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов.

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

THE PREPARATIVE METHODS OF SYNTHESIS OF METAL SULFIDES IN N-ALKANES

Harnutova E.P., Perov E.I.

Altai State University, Barnayl, e-mail: harnutova@chem.asu.ru

Methods of synthesis of metal sulfides in liquid n-alkanes have been worked out. Results of fractional and curtail methods of the synthesis were presented. The compositions of compounds are determined by the chemical, X-ray and X-ray fluorescent analysis.

Keywords: synthesis, sulfides of metals, liquid n-alkanes

Существующие в настоящее время препаративные методы получения сульфидов металлов можно разделить на несколько групп. Некоторые из них эффективны и производительны, но получение чистых продуктов известными методами является достаточно трудной задачей. Около 50% от всех методов синтеза составляют синтезы с применением газообразного сероводорода, что небезопасно с экологической точки зрения, так как ПДК H_2S в рабочей зоне составляет 10 мг/м³. Высокотемпературные синтезы в режиме спекания требуют значительных энергозатрат на нагревание смесей до 800–1000 °С и длительную гомогенизацию продукта в течение сотен часов [1, 2].

Разработанный авторами метод получения сульфидов металлов в среде жидких n-алканов [3-5] отвечает требованиям экологической безопасности и позволяет получать продукты высокого качества при сравнительно низких энергозатратах. Сущность метода заключается в осаждении сульфидов металлов в неводной среде жидких углеводородов предельного ряда C_nH_{2n+1} , где $n \leq 10$, путем взаимодействия соединений металлов с образующимся в ходе реакции сероводородом.

Особенностью метода является совмещение реакции получения сероводорода при взаимодействии элементарной серы с n-алканами с реакцией осаждения сульфида металла в одной реакционной среде, благодаря чему исключается контакт с токсичным газом. Содержание H_2S в реакторе при проведении синтеза не превышает 0,8 мг/м³. В ходе процесса образующийся сероводород

связывается в нерастворимый сульфид, что способствует увеличению выхода продукта. Метод прост в оформлении – круглодонная колба, обратный холодильник, нагревательный прибор. Так как синтез ведут при температурах кипения неводного растворителя, достигается постоянство температурного режима и хорошее перемешивание раствора.

Синтезированы кристаллические модификации сульфидов меди (II), серебра (I), кадмия (II), ртути (II), алюминия (III), галлия (III), индия (III), германия (IV), олова (II) и свинца (II). Условия синтеза и выход продуктов приведены в табл. 1.

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждена методами химического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов. Рентгенофазовый анализ выполнен на приборе ДРОН-3,0 (CoK_{α} -излучение, скорость вращения образца 1 град/мин). Соотнесение экспериментальных и литературных данных подтверждает то, что продукты синтеза не содержат примесей исходных веществ. Химический анализ на серу, серебро, кадмий, алюминий, галлий, индий, германий, олово и свинец проведен гравиметрическим методом. Для определения содержания меди и ртути использовали йодометрическое титрование. Результаты химического анализа сульфидов, представленные в табл. 2 свидетельствуют о том, что полученные сульфиды имеют практически стехиометрический состав. Рентгенофлуоресцентный анализ, выполненный на энергодисперсионном спектрометре модели ED 2000, подтвердил чистоту полученных сульфидов.

Таблица 1

Условия синтеза сульфидов металлов

Исходный реагент	н-Алкан	Температура синтеза, °С	Сульфид	Выход продукта, %
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	н-додекан	216	CuS	91
AgCH_3COO	н-декан	174	Ag_2S	65
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	н-декан	174	CdS	95
$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	н-декан	174	HgS	80
$\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$	н-ундекан	195	Al_2S_3	92
$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	н-ундекан	195	Ga_2S_3	93
$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	н-ундекан	195	In_2S_3	92
$\text{GeO}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	н-декан	174	GeS_2	95
$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	н-декан	174	SnS	75
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	н-додекан	216	PbS	99

Таблица 2

Содержание металла и серы в продуктах синтеза

Продукт	Содержание элемента, %масс. (найденно/вычислено)		Мольное отношение M : S
	металл	сера	
Сульфид меди (II)	66,63 / 66,46	33,31 / 33,54	1:0,99
Сульфид серебра (I)	87,09 / 87,09	12,85 / 12,91	2:1,00
Сульфид кадмия (II)	76,69 / 77,81	21,22 / 22,19	1:0,98
Сульфид ртути (II)	85,91 / 86,22	13,46 / 13,78	1:0,98
Сульфид алюминия (III)	35,93 / 35,94	64,01 / 64,06	2:3,00
Сульфид галлия (III)	59,31 / 59,18	40,62 / 40,82	2:2,99
Сульфид индия (III)	70,45 / 70,48	29,46 / 29,52	2:2,99
Сульфид германия (IV)	53,06 / 53,10	46,26 / 46,90	1:1,98
Сульфид олова (II)	78,65 / 78,73	21,20 / 21,27	1:1,00
Сульфид свинца (II)	86,22 / 86,60	13,13 / 13,40	1:0,99

С целью упрощения технологической схемы базового синтеза, экономии времени и энергетических затрат были разработаны «свернутый» и «дробный» методы синтеза.

Технологическая схема базового метода синтеза сульфидов состоит из двух стадий. Первая стадия – подготовка исходных реагентов, вторая (основная) синтез сульфида металла. Особенность свернутого метода синтеза заключается в соединении синте-

за исходных реагентов с основным синтезом сульфидов в одном и том же реакторе. В результате этого общая продолжительность синтеза сульфида металла сокращается в 1,5–2,5 раза. Свернутым методом синтеза получены сульфиды меди (II), ртути (II), германия (IV) и олова (II) в среде н-декана при температуре 174 °С. Технологические характеристики синтеза, исходные вещества и выход сульфида металла представлены в табл. 3.

Таблица 3

Свернутый синтез сульфидов металлов

Реагенты	Продолжительность синтеза, ч, $t_{\text{св}}^* / \tau_{\text{баз}}^{**}$	Сульфид	Выход продукта, %
CuO , CH_3COOH , сера	8 / 12	CuS	96
HgO , CH_3COOH , сера	12 / 20	HgS	87
$\text{Ge}(\text{OH})_4$, CH_3COOH , сера	12 / 20	GeS_2	98
SnO , CH_3COOH , сера	12 / 15	SnS	99

Примечание: $t_{\text{св}}^*$ – время свернутого синтеза; $\tau_{\text{баз}}^{**}$ – время базового синтеза.

Известно, что многие ацетаты, основные соли и другие соединения разлагаются при температурах 100–300 °С. Образующи-

ся при разложении продукты, находятся, как правило, в активированном деструктурированном состоянии. При синтезе

сульфидов, где суммарный процесс лимитируется наиболее медленной стадией образования сероводорода, эти интермедиаты быстро пассивируются. Введение смеси реагентов отдельными порциями позволяет сократить время пассивации и значительно увеличить выход продукта. Для дробного синтеза сульфида серебра (I) в качестве исходного реагента использовался карбонат серебра (I), разлагающийся при температуре 100 °С. За четыре часа дробного синтеза получен удовлетворительный выход (99%) целевого продукта.

Условия получения сульфидов металлов по разработанным методам существенно отличаются от условий синтеза сульфидов в водной среде. Из основных отличий можно выделить следующие: взаимодействие реагентов с образованием сульфида металла протекает в среде неполярных растворителей; механизм взаимодействия – молекулярный и радикально-цепной, а не ионный;

возможно образование «высокотемпературных» модификаций сульфидов металлов. Сравнительное исследование физико-химических свойств методами рентгенографического, рентгенофлюоресцентного и термogravиметрического анализов сульфидов металлов, полученных известными методами и в среде n-алканов, показало их идентичность.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 304 с.
2. Коваль И.В. Сульфиды: синтез и свойства // Успехи химии. – 1994. – Т.63, № 4. – С. 338.
3. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П., Ильина Е.Г., Гончарова И.В., Федоров И.С., Головачев А.Н. Способ получения сульфида металла: патент РФ №2112743. 1998. Бюл. №16.
4. Перов Э.И., Ирхина (Харнутова) Е.П. Синтез кристаллических сульфидов меди, цинка и свинца в декане // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33, № 7. – С. 784-785.
5. Ирхина (Харнутова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Барнаул, 2000. – 18 с.