

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

**RU**

(11)

**2 186 734**

(13)

**C2**

(51) МПК

[C01G 1/12 \(2000.01\)](#)

[C01B 17/20 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2000118338/12](#), 10.07.2000

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.07.2000

(45) Опубликовано: 10.08.2002 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2112743 C1, 10.06.1998. SU  
715472 A, 15.02.1980. SU 655648 A,  
30.07.1991. SU 1666446 A1, 28.08.1993. SU  
977396 A, 30.11.1982. SU 1740314 A1,  
15.06.1992. RU 2030468 C1, 10.03.1995. FR  
8713571 A1, 04.08.1988. GB 1344076 A,  
16.01.1974. GB 1449602 A, 15.09.1976. US  
3615191 A, 26.10.1971. БРАУЭР Г.  
РУКОВОДСТВО ПО  
НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ, Т.5. -  
М.: МИР, 1985, с.1652-1653.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61,  
Алтайский государственный университет,  
отдел информации, Н.А.Богатыровой

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Перов Э.И.,  
Мощенская Н.В.,  
Ирхина Е.П.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в препаративных синтезах и технологии получения люминесцентных, полупроводниковых материалов, сульфидных красок и твердых смазок. Сущность изобретения заключается в осаждении сульфидов в среде

жидких алканов в присутствии серы. В качестве металлосодержащего реагента используют соль металла с температурой разложения ниже 200°C, а смесь соли металла с серой вводят отдельными порциями по 0,1-0,5 ч. в течение 4 ч в предварительно нагретый до температуры кипения жидкий углеводород, содержащий серу, при этом металл и серу берут в мольном соотношении 1:(0,55-4). Изобретение позволяет снизить длительность синтеза до 4 ч, что приводит к снижению энергетических затрат. 1 табл.

Изобретение относится к области неорганической химии, а именно к способам получения неорганических веществ, и может быть использовано в препаративных синтезах и технологии получения люминесцентных, полупроводниковых материалов, сульфидных красок и твердых смазок.

Известны способы получения сульфидов путем их осаждения сероводородом из водных растворов солей [Руководство по неорганическому синтезу./ Ред. Г. Брауэр, Т. 5, М.: Мир, 1985, с.1652-1653]. Известны также синтезы сульфидов металлов путем высокотемпературного взаимодействия металлов с серой и газообразным сероводородом или путем разложения серосодержащих соединений металла [Ларионов С.В. Синтез сульфидов металлов из молекулярных предшественников - комплексных соединений металлов с серосодержащими органическими лигандами в качестве анионов. // Журнал неорганической химии, 1993, Т.38, 10, с.1616-1624]. Недостатком таких способов является использование токсичного газообразного сероводорода.

Наиболее близким к изобретению по своей технической сущности является способ получения сульфида металла, заключающийся в осаждении сульфидов в неводной среде жидких углеводородов предельного ряда  $C_nH_{2n+2}$  путем взаимодействия карбоксилатов металлов с выделяющимся в ходе реакции сероводородом [RU, Патент РФ, 2112743, С1, 6 С 01 G 1/12, Способ получения сульфида металла./ Э.И. Перов, Е.П. Ирхина, Е.Г. Ильина, И.В. Гончарова, И.С. Федоров, А. Н. Головачев]. Достоинство этого способа заключается в совмещении процессов получения сероводорода и синтеза сульфидов металлов в одной реакционной среде и в одном реакторе. Образующийся при этом взаимодействии элементной серы с жидким алканом сероводород связывается в нерастворимый сульфид, что способствует увеличению выхода и обеспечивает экологически безопасное проведение процесса.

Недостатком указанного способа является использование повышенных температур (до 250°C) при длительности синтеза 5-8 ч, что приводит к значительным энергетическим затратам.

В предлагаемом способе указанный недостаток устраняется тем, что в качестве металлосодержащих реагентов используют термически неустойчивые соединения с температурой разложения ниже 200°C, а смесь реагентов вводят отдельными порциями по 0,1-0,5 ч. в течение 4 ч в предварительно нагретый до 174-200°C жидкий углеводород, содержащий серу.

Таким образом, сущность предлагаемого изобретения заключается в том, что при синтезе сульфида металла в качестве реагента используют соли металла с температурой разложения ниже 200°C, которые вводят отдельными порциями по 0,1-0,5 ч. в течение 4 ч в предварительно нагретый до температуры кипения жидкий углеводород, содержащий серу, при этом металл и серу берут в мольном соотношении  $M:S=1:(0,55-4)$ .

Осуществление изобретения достигается при выполнении технологических операций в следующей последовательности. В соответствии со стехиометрией реакции и растворимостью серы при температуре синтеза берут необходимое количество элементной серы с 10%-ным избытком и разделяют на 2 приблизительно

равные части. Одну часть элементарной серы растворяют в определенном количестве жидкого углеводорода и нагревают раствор до кипения. Вторую часть серы смешивают с солью металла, разделяют на 2-10 порций и с интервалом 5-30 мин вносят в реактор. Синтез проводят при температуре кипения раствора в течение 4 ч. Полученный продукт очищают от непрореагировавших исходных веществ и растворителя и высушивают.

Известно, что многие соли, кристаллогидраты и другие соединения разлагаются при достаточно низких температурах - 50-300°C, в частности температура разложения карбоната серебра равна 120°C, молибдата аммония >100°C. Образующиеся при этом продукты находятся, как правило, в активном (деструктурированном или аморфном) состоянии. Однако за время синтеза (8 ч), первичные продукты разложения пассивируются, переходят в кристаллическое состояние, и скорость взаимодействия металлосодержащего реагента с сероводородом замедляется.

Введение смеси реагентов отдельными порциями по 0,1-0,5 ч. в течение 4 ч сокращает время пассивации кристаллических или аморфных интермедиатов - продуктов разложения металлосодержащего реагента. Использование при синтезе более 10 порций вводимых реагентов нецелесообразно по технологическим причинам, а 2 порции по 0,5 ч. является естественным нижним пределом. Одновременное введение серы с небольшим избытком поддерживает ее повышенную концентрацию в растворе.

Предлагаемый способ испытан в лабораторных условиях, и его применимость иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Растворяют 0,99 г элементарной серы в 100 мл декана при нагревании, доводят температуру до температуры кипения декана (174°C). Смесь из 0,99 г серы и 15,48 г карбоната серебра вносят в реактор. Мольное соотношение металл: сера - 1:0,55. Синтез проводят в течение 4 ч. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ и взвешивают. Выход продукта 72%.

Пример 2. Растворяют 1,04 г элементарной серы в 100 мл декана при нагревании, доводят до температуры кипения декана (174°C). Смесь из 2,08 г серы и 16,07 г карбоната серебра разделяют на 6 порций, и с интервалом 30 мин вносят в реактор. Мольное соотношение металл:сера - 1:0,55. Синтез проводят в течение 4 ч. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ и взвешивают. Выход продукта 99%.

Пример 3. В трехгорлую колбу с обратным холодильником помещают 100 мл ундекана и 0,78 г элементарной серы. Растворяют серу при нагревании и доводят раствор до кипения (195°C). Добавляют 1,20 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение металл: сера - 1:4. Синтез проводят 4 ч. Выделившийся продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим ацетоном, аммиачной водой для удаления непрореагировавшего молибдата, затем спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход продукта 21%.

Пример 4. Растворяют 0,46 г элементарной серы в 100 мл ундекана при нагревании, доводят температуру до температуры кипения растворителя (195°C). Смесь из 1,80 г серы и 3,02 г мономолибдата аммония разделяют на 6 порций и с интервалом в 30 мин вносят в реактор. Мольное соотношение металл:сера - 1:4. Синтез проводят в течение 4 ч. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ, высушивают и взвешивают. Выход  $\text{MoS}_{2,80}$  85%.

Пример 5. В 100 мл нонана растворяют 0,38 г элементарной серы при нагревании, доводят температуру до 150°C и добавляют 6-ю порциями с интервалом в 40 мин смесь из 3,00 г серы и 4,60 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение металл:сера=1:4. Синтез проводят 4 ч. Выход  $\text{MoS}_{2,80}$  43%.

Пример 6. Растворяют 0,45 г элементарной серы в 100 мл ундекана при нагревании, доводят температуру до температуры кипения растворителя (195°C). Смесь из 1,50 г

серы и 2,29 г мономолибдата аммония разделяют на 6 порций и с интервалом в 20 мин вносят в реактор. Мольное соотношение металл:сера - 1: 5,2. Синтез проводят в течение 2 ч. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ, высушивают и взвешивают. Выход  $\text{MoS}_{2,80}$  55%.

Пример 7. Смесь из 1,50 г элементной серы и 2,29 г мономолибдата аммония делят на 6 порций и вносят с интервалом в 30 мин в 100 мл нагретого до 195°C ундекана, содержащего 0,45 г растворенной серы. Мольное соотношение металл: сера=1:5,2. Синтез проводят 3 ч. Выход  $\text{MoS}_{2,80}$  62%.

#### Формула изобретения

Способ получения сульфида металла, включающий взаимодействие солей металлов с серой в среде жидких алканов при температуре 174-200°C, отличающийся тем, что используют соль металла с температурой разложения ниже 200°C, а смесь соли металла с серой вводят отдельными порциями по 0,1-0,5 ч. в течение 4 ч в предварительно нагретый до температуры кипения жидкий углеводород, содержащий серу, при этом металл и серу берут в мольном соотношении 1:(0,55-4).

#### Примеры синтеза сульфидов по прототипу и заявляемым способом

№ опыта	Реагент	Мольное отношение М : S	Температура синтеза, °С	Время синтеза, час	Число порций	Выход сульфида, %
1	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	1 : 0,55	174	4	—	72
2	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	1 : 0,55	174	4	6	99
3	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 4	195	4	—	21
4	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 4	195	4	6	85
5	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 4	150	4	6	43
6	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 5,2	195	2	6	55
7	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 5,2	195	3	6	62

#### ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2000118338](#)

Дата прекращения действия патента: 11.07.2003

Извещение опубликовано: 27.09.2004БИ: 27/2004