

**RU**

(11)

**2 184 082**

(13)

**C2**

(51) МПК

[C01G 39/06 \(2000.01\)](#)[C01G 41/00 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: [2000115766/12](#), 16.06.2000(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.06.2000

(45) Опубликовано: 27.06.2002 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: БОЛЬШАКОВ К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. - М: Высшая школа, 1976, т.3, с.180, с.237. SU 458513 А, 13.03.1975. SU 1559636 А1, 30.04.1995. FR 2034431 В, 11.12.1970.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, ул. Димитрова, 66,  
Алтайский госуниверситет, комн. 307а,  
отдел информации

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Перов Э.И.,  
Мощенская Н.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

(57) Реферат:

Изобретение относится к области неорганической химии и может быть использовано в технологии получения твердых смазок, катализаторов в органическом синтезе, преобразователей тепловой энергии. Сульфиды осаждают в среде жидких алканов в присутствии серы. В качестве металлосодержащего реагента используют соли молибдена или вольфрама типа  $M_2EO_4$ , где М -  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ; а Э - Мо, W. Исходные реагенты берут в соотношении М:S 1:(4,0-5,2). Синтез ведут при 150-200°C в течение

4-8 ч. Указанное соотношение компонентов позволяет добиться увеличения выхода сульфидов молибдена или вольфрама до 90%. 1 табл.

Изобретение относится к области технологии неорганических веществ, более конкретно малотоннажному производству неорганических сульфидов, предназначенных для использования в качестве твердых смазок, катализаторов в органическом синтезе, преобразователей тепловой энергии.

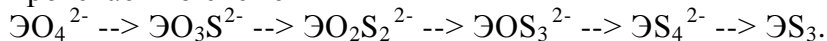
Известны способы получения сульфидов молибдена и вольфрама путем их осаждения сероводородом из водных растворов солей [Руководство по неорганическому синтезу. / Ред. Г. Брауэр, т.5, М.: Мир, 1985, с.1652-1653], а также путем термического разложения серосодержащих соединений металла [Самсонов Г. В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972, с.150].

Недостатками известных способов являются: использование токсичного газообразного сероводорода и содержание избыточной (против стехиометрии) серы в продукте синтеза.

Наиболее близким к изобретению по своей технической сущности является способ получения сульфида молибдена или вольфрама, заключающийся в нагревании смеси  $\text{MoO}_3$  или  $\text{WO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и S [Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. шк., 1976, т.3, с.180, с.237].

Недостаток указанного в качестве прототипа способа заключается в необходимости длительного нагревания (спекания) реакционной смеси при повышенных температурах с последующими операциями измельчения и выщелачивания пека, требующими значительных трудозатрат и расхода электроэнергии.

В предлагаемом способе указанные недостатки устраняются тем, что в качестве исходных реагентов используют наиболее распространенную форму солей молибдена и вольфрама типа  $\text{M}_2\text{ЭO}_4$ , где М -  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , а Э - Мо, W, и элементную серу, взаимодействие которых в среде жидких углеводородов предельного  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n \geq 9$ , протекает по схеме



Сущность предлагаемого способа заключается в том, что при синтезе сульфидов молибдена и вольфрама в качестве металлосодержащего реагента используют соли молибденовой или вольфрамовой кислоты, процесс взаимодействия которых с серой ведут в среде жидких алканов при 150-200°C в течение 4-8 ч, а металл и серу берут в мольном соотношении 1:(4,0-5,2). Мольное соотношение реагентов М: S 1:(4,0-5,2) позволяет увеличить выход сульфидов молибдена и вольфрама до 67-90% при проведении синтеза в среде ундекана в течение 8 ч.

Изобретение может быть реализовано следующим образом. В реактор, содержащий 100 мл нонана, декана или ундекана, загружают серу и молибдат (вольфрамат) аммония, взятых в соотношении М: S 1:(4,0-5,2), нагревают смесь и проводят синтез при температуре кипения жидкой фазы в течение 4-8 ч. Полученный продукт очищают от непрореагировавших исходных веществ и растворителя и высушивают.

Предлагаемый способ испытан в лабораторных условиях, и его применимость иллюстрируется следующими примерами. Сводная таблица служит обоснованием выбора оптимальных условий синтеза.

Пример 1. В трехгорлую колбу с обратным холодильником помещают 100 мл ундекана и 1,5 г элементной серы. Растворяют серу при нагревании и доводят раствор до кипения (195°C). Добавляют 3,06 г мономолибдата аммония, мольное соотношение Мо: S 1:3. Синтез проводят 8 ч. Выделившийся продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим ацетоном, аммиачной водой для удаления

непрореагировавшего молибдата, затем спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход 11%.

Пример 2. Растворяют 0,78 г элементарной серы в 100 мл ундекана при нагревании, доводят температуру до кипения растворителя (195°C). Вносят в реактор 1,2 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение Mo:S 1:4. Синтез проводят 4 ч. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ, высушивают и взвешивают. Выход MoS<sub>2,80</sub> 21%.

Пример 3. 2,04 г мономолибдата аммония вносят в 100 мл нагретого до 195°C ундекана, содержащего 1,5 г растворенной серы. Мольное соотношение Mo: S 1:4,5. Синтез проводят 8 ч. Выход MoS<sub>2,80</sub> 87%.

Пример 4. В 100 мл ундекана растворяют 1,8 г элементарной серы при нагревании, доводят температуру до 195°C и добавляют 2,12 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение Mo:S 1:5,2. Синтез проводят 8 часов. Выход MoS<sub>2,80</sub> 90%.

Пример 5. Растворяют 1,95 г элементарной серы в 100 мл декана при нагревании, доводят температуру до температуры кипения растворителя (174°C). Вносят в реактор 2,29 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение Mo:S 1:5,2. Синтез проводят 8 ч. Выход продукта 77%.

Пример 6. В 100 мл нонана помещают 1,87 г серы. Растворяют ее при нагревании и доводят раствор до температуры кипения растворителя (150°C). Добавляют 2,2 г мономолибдата аммония. Мольное соотношение Mo:S 1:5,2. Синтез проводят 8 ч. Выход продукта 68%.

Пример 7. Растворяют 1,67 г серы в 100 мл ундекана. Вносят в реактор при температуре кипения растворителя 3,7 г моновольфрамата аммония. Мольное соотношение W: S 1:4. Синтез проводят 8 ч. Выделившийся продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим ацетоном, аммиачной водой для удаления непрореагировавшего вольфрамата, затем спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход WS<sub>2,80</sub> 90%.

#### Формула изобретения

Способ получения сульфидов молибдена или вольфрама, включающий взаимодействие металлосодержащих реагентов с серой, отличающийся тем, что в качестве металлосодержащего реагента используют соли молибденовой или вольфрамовой кислоты, процесс взаимодействия ведут в среде жидких алканов при 150-200°C в течение 4-8 ч, а металл и серу берут в мольном соотношении 1: (4,0-5,2).

**Влияние температуры, времени и соотношения  
реагентов на выход сульфида**

№ опыта	Реагент	Мольное соотнош. M : S	Температура синтеза, °C	Время синтеза, час	Выход сульфида, %
1	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 3,0	195	8	11
2	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 4,0	195	4	22
3	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 4,5	195	8	87
4	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 5,2	195	8	90
5	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 5,2	174	8	77
6	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	1 : 5,2	150	8	68
7	$(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$	1 : 4,0	195	8	90

**ИЗВЕЩЕНИЯ**

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

Дата прекращения действия патента: **16.06.2002**

Извещение опубликовано: **20.11.2003**БИ: 32/2003