

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

**RU**

(11)

**2 186 722**

(13)

**C2**

(51) МПК

C01B 19/04 (2000.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2000109113/12](#), 11.04.2000

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.04.2000

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2002 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.08.2002 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: ШЛЫК Ю.П. Исследование в области элементоорганических соединений V, VI групп Периодической системы со связями Э-Э. Автореферат диссертации. - Л., 1969, с. 3-6. КУДРЯВЦЕВ А.А. Химия и технология селена и теллура. - М.: Металлургия, 1968, с. 78-79. ОБЛОНЧИК В.А. Селениды. - М.: Металлургия, 1972, с. 56-82. КИТАЕВ Г.А., ХВОРЕНКОВА А.Ж. Анализ условий получения селенидов металлов в водных растворах селеносульфата натрия. Журнал Прикладной химии, 1998, т.1, вып.8, с. 1261-1264. GB 1603437 A, 25.11.1981. US 4676969 A, 30.06.1987.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр.Ленина, 61,  
Алтайский государственный университет,  
отд. информации, Н.А.Богатыревой

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Перов Э.И.,  
Мощенская Н.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

#### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СЕЛЕНИДА МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение предназначено для химической промышленности и может быть использовано при получении антифрикционных сплавов, катализаторов, люминофоров, полупроводников. Металлический селен переводят в аморфный растворением в концентрированной  $H_2SO_4$ . Осаждают, высушивают, помещают в трехгорлую колбу. В колбу предварительно помещают неводный растворитель - углеводород предельного ряда  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n \geq 9$ , например, нонан или декан. Смесь доводят до температуры  $150-200^\circ C$ , добавляют соединение металла, например, гексаноат меди (II). Реакцию проводят 4-8 ч. Мольное соотношение металла и селена - 1: (1-4). Продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим ацетоном и нонаном, высушивают. Процесс экологически безопасен. Выход селенида металла 75-94%. 1 табл.

Изобретение относится к области неорганической химии, конкретно к способам получения неорганических соединений, и может быть использовано в препаративных синтезах селенидов металлов, а также в технологии получения специальных антифрикционных сплавов, катализаторов, люминофоров и полупроводниковых материалов на их основе. Известны способы получения селенидов металлов с использованием селеносодержащих соединений [Китаев Г.А., Хворенкова А.Ж. // Журн. Прикладной химии, 1998, т.1, вып. 8, с.1261-1264] или путем пропускания селеноводорода через подкисленные растворы соответствующих солей. Возможен синтез селенидов металлов путем непосредственного взаимодействия элементов в твердом или газообразном состоянии при высоких температурах [Облончик В. А. Селениды. - М.: Металлургия, 1972, с.56-82]. Перечисленные методы требуют достаточно сложного аппаратного оборудования для обеспечения требований техники безопасности при работе с токсичными соединениями селена.

Наиболее близким по своей технической сущности к предлагаемому изобретению является способ получения органических и неорганических селенидов и диселенидов [Шлык Ю.П. Исследование в области элементарноорганических соединений V-VI групп Периодической системы: Автореферат диссертации, Л., 1969]. Метод основан на алкилировании продуктов взаимодействия металлического селена с металлическим натрием в жидком аммиаке с образованием диселенида натрия ( $Na_2Se_2$ ) в качестве промежуточного продукта.

Недостатком указанного способа является невозможность получения селенидов металлов, не растворяющихся в жидком аммиаке. В предлагаемом способе указанный недостаток устраняется тем, что в качестве растворителя и действующего реагента используют жидкие углеводороды предельного ряда  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n \geq 9$ .

Сущность метода заключается в том, что селениды образуются при взаимодействии солей металлов с селеном, при этом металлический селен предварительно переводят в аморфный переосаждением из сернокислых растворов, а синтез ведут при температуре  $150-200^\circ C$  в течение 4-8 часов, металл и селен берут в стехиометрии. Метод позволяет совместить процесс получения селеноводорода, образующегося в результате взаимодействия селена с алканами и синтез селенида металла в одной реакционной среде и в одном реакторе. Техническим результатом, который может быть получен при осуществлении изобретения, являются экологически безопасные условия проведения процесса.

Необходимость перевода металлического селена (наиболее устойчивой модификации и товарной формы селена) в аморфный объясняется малой растворимостью металлической модификации в алканах.

По нашим данным, растворимость металлического селена в углеводородах при комнатной температуре не превышает 0,001 г в 100 г растворителя, в то время как растворимость аморфного селена в углеводородах при температуре кипения составляет 10 г на 1 кг растворителя.

Изобретение может быть реализовано следующим образом. В соответствии со стехиометрией реакции и растворимостью селена при температуре синтеза берут необходимое количество металлического селена, переводят его в аморфный селен путем растворения в концентрированной серной кислоте, помещают в реактор, содержащий 100 мл нонана, декана или ундекана, доводят раствор до кипения растворителя и добавляют металлосодержащий реагент. Синтез селенида металла проводят при температуре кипения жидкой фазы (150-200°C) в течение 4-8 часов. Полученный продукт очищают от исходных веществ и высушивают.

Предлагаемый способ испытан в лабораторных условиях, его применимость иллюстрируется примерами. Аналогичным способом могут быть получены селениды других металлов. Сводная таблица служит обоснованием выбора оптимальных условий синтеза.

Пример 1. В трехгорлую колбу, содержащую 100 мл декана, помещают 0,52 г металлического селена и при нагревании добавляют 1,93 г гексаноата меди (II). Доводят раствор до кипения (174°C) и проводят синтез в течение 8 часов. Выделившийся продукт промывают и высушивают в эксикаторе. Выход <5%.

Пример 2. Металлический селен в количестве 0,4 г предварительно переводят в аморфный селен путем растворения в концентрированной серной кислоте, осаждают, высушивают и помещают в трехгорлую колбу с обратным холодильником, содержащую 100 мл нонана. Доводят раствор до кипения (150°C) и добавляют 1,5 г гексаноата меди (II). Синтез проводят 8 часов. Выделившийся продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим ацетоном, горячим нонаном для удаления не прореагировавших исходных веществ и высушивают в эксикаторе. Выход продукта - 70%.

Пример 3. Предварительно полученный аморфный селен (0,6 г) вносят в реактор со 100 мл декана, доводят температуру до 174°C и добавляют 2,2 г гексаноата меди (II). Синтез проводят 8 часов. Выход селенида - 82%.

Пример 4. В 100 мл ундекана растворяют 0,54 г предварительно полученного аморфного селена, доводят раствор до температуры кипения растворителя (195°C). Вносят в реактор 2,02 г гексаноата меди (II). Синтез проводят 8 часов. Выход продукта - 89%.

Пример 5. Гексаноат меди (II) в количестве 2,16 г вносят в 100 мл ундекана, содержащего 0,58 г аморфного селена. Синтез проводят при температуре кипения растворителя (195°C) в течение 4-х часов. Выход  $\text{CuSe}_{1,07}$  - 75%.

Пример 6. В 100 мл ундекана вносят 2,25 г предварительно полученного аморфного селена, доводят температуру до температуры кипения растворителя (195°C) и добавляют 1,4 г мономолибдата аммония. Синтез проводят 8 часов. Полученный продукт отмывают от непрореагировавших исходных веществ, высушивают и взвешивают. Выход продукта - 86%.

Пример 7. Растворяют 1,66 г предварительно полученного селена в 100 мл ундекана, доводят температуру до 195°C. Вносят в реактор 1,5 г моновольфрамата аммония. Синтез проводят 8 часов. Выход продукта - 94%.

#### Формула изобретения

Способ получения селенида металла путем взаимодействия соединения металла с селеном в неводных растворителях, отличающийся тем, что в качестве растворителей используют углеводороды предельного ряда  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n \geq 9$ , при этом селен предварительно переводят из металлического в аморфный переосаждением из сернокислых растворов, а процесс взаимодействия соединения металла с селеном

проводят при температуре 150-200°С в течение 4-8 ч при мольном соотношении металла и селена, равном 1 : (1-4).

**Влияние температуры и времени на выход селенида**

№ опыта	Исходные компоненты, состав и структура		Мольное отношение M : Se	Температура синтеза, °C	Время синтеза, ч	Выход селенида, %
	Соединение металла	Селен				
1	$(C_6H_{12}O_2)_2Cu$	Se (металлический)	1 : 1	174	8	< 5
2	$(C_6H_{12}O_2)_2Cu$	Se (аморфный)	1 : 1	150	8	71
3	$(C_6H_{12}O_2)_2Cu$	Se (аморфный)	1 : 1	174	8	82
4	$(C_6H_{12}O_2)_2Cu$	Se (аморфный)	1 : 1	195	8	89
5	$(C_6H_{12}O_2)_2Cu$	Se (аморфный)	1 : 1	195	4	75
6	$(NH_4)_2MoO_4$	Se (аморфный)	1 : 4	195	8	86
7	$(NH_4)_2WO_4$	Se (аморфный)	1 : 4	195	8	94

## 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: **11.04.2002**

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