



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 112 743** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>6</sup> **C 01 G 1/12**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **96123373/25**, **10.12.1996**

(46) Опубликовано: **10.06.1998**

(71) Заявитель(и):

**Алтайский государственный университет**

(72) Автор(ы):

**Перов Э.И.,  
Ирхина Е.П.,  
Ильина Е.Г.,  
Гончарова И.В.,  
Федоров И.С.,  
Головачев А.Н.**

(73) Патентообладатель(ли):

**Алтайский государственный университет**

### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФИДА МЕТАЛЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к неорганической химии и может быть использовано в препаративных синтезах сульфидов и полисульфидов металлов главных и побочных подгрупп Периодической системы и технологии полупроводниковых материалов. Сущность изобретения заключается в осаждении сульфидов в неводной среде жидких углеводородов предельного ряда  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n \geq 10$ , путем взаимодействия соединений металлов (гидроксидов, ацетатов, солей жирных кислот) с выделяющимся в ходе реакции сероводородом. Особенностью способа является совмещение процессов получения сероводорода и

его связывания (в момент выделения) в сульфид в одной реакционной среде. Процесс ведут в присутствии элементарной серы в среде кипящих углеводородов при температурах 170 - 250°C. В этом диапазоне находятся температуры кипения н-декана, н-додекана, н-тридекана и н-тетрадекана. При использовании легких углеводородов (н-пентана, н-гексана) синтез сульфидов проводят в автоклаве. При оптимальных температурах синтеза равновесное давление паров легколетучих алканов находится в интервале 1,0 - 6,3 МПа. По предложенному способу синтеза в течение 4-8 ч получают кристаллические модификации цинка, кобальта, меди, бария и других металлов с выходом 77 - 99%. 1 з.п. ф-лы, 1 табл.



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 112 743** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>6</sup> **C 01 G 1/12**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **96123373/25, 10.12.1996**

(46) Date of publication: **10.06.1998**

(71) Applicant(s):

**Altajskij gosudarstvennyj universitet**

(72) Inventor(s):

**Perov Eh.I.,**

**Irkhina E.P.,**

**Il'ina E.G.,**

**Goncharova I.V.,**

**Fedorov I.S.,**

**Golovachev A.N.**

(73) Proprietor(s):

**Altajskij gosudarstvennyj universitet**

(54) **METHOD OF PREPARING METAL SULFIDE**

(57) Abstract:

FIELD: INORGANIC SYNTHESIS. SUBSTANCE: invention can be used in preparative syntheses of sulfides and polysulfides of metals belonging to primary and secondary subgroups of periodical system and also relates to semiconductor material technology. Sulfides are precipitated in anhydrous liquid medium containing alkanes with at least 10 carbon atoms via interaction of metal compounds (hydroxides, acetates, fatty acid salts) with hydrogen sulfide formed in the course of reaction. Method is distinguished by combining formation of hydrogen sulfide and its consumption in situ to form sulfide compound. Process is

carried out in boiling hydrocarbons at 170 to 250 C. This temperature range covers boiling temperatures of decane, dodecane, tridecane, and tetradecane. When using light hydrocarbons (pentane, hexane), synthesis of sulfides is performed in autoclave. At optimum synthesis temperatures, equilibrium pressure of vapors of volatile alkanes lies within the range 1.0 to 6.3 MPa. According to invention, crystalline modifications of zinc, cobalt, copper, barium and other metals are prepared for 4-8 h with yields from 77 to 99%. EFFECT: enhanced process efficiency. 2 cl, 1 tbl

RU 2 1 1 2 7 4 3 C 1

RU 2 1 1 2 7 4 3 C 1

Изобретение относится к неорганической химии, а именно к способам получения сульфидов металлов главных и побочных подгрупп Периодической системы, и может быть использовано в препаративных неорганических синтезах и в технологии полупроводниковых, люминесцентных и других материалов.

5 Известны способы получения сульфидов металлов путем их осаждения сероводородом из водных растворов солей [1].

Недостатком этих способов является образование аморфных или частично кристаллических осадков.

Известны также гидротермальные методы получения кристаллических сульфидов.

10 Например, в способе получения сульфида одновалентной меди взаимодействию в автоклаве подвергают раствор сульфата меди и сульфид щелочного металла при 160 - 180 °С и исходной кислотности раствора 10 - 15 г/л. Свободная кислота в растворе препятствует гидролизу сульфата меди, окислению полученного сульфида. Повышенная температура (160 - 180°С) обеспечивает не только быстрое и полное протекание процесса, но и формирование осадка кристаллической структуры [2].

15 Недостатком гидротермального метода синтеза сульфидов является использование водных растворов солей, что приводит к гидролизу конечного продукта и в некоторых случаях делает синтез невозможным (например, синтез сульфида алюминия). Для предотвращения гидролиза необходимо вводить добавки посторонних веществ. Кроме того, в гидротермальных методах часто применяют высокие температуры (до 1000°С) и высокие давления (тысячи атмосфер).

Наиболее близким к изобретению по своей технической сущности является способ получения сульфида металла (например, ZnS), заключающийся во взаимодействии соли металла с сероводородом в специальном аппарате с использованием высококипящего несмешивающегося с водой растворителя (например, ксилола) при температуре выше температуры кипения воды [3].

20 Недостатком указанного способа является использование дорогого и токсичного ксилола, а также газообразного сероводорода, что ухудшает экологические условия производства.

30 В предлагаемом способе кристаллические однофазные сульфиды получают в неводной среде жидких предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n \geq 10$ , путем взаимодействия гидроксидов, ацетатов переходных металлов, а также растворимых карбоксилатов с образующимся в ходе реакции сероводородом.

35 Особенностью способа является совмещение реакции получения сероводорода при взаимодействии элементарной серы с алканом с образованием сульфида в той же реакционной среде. При этом образующийся сероводород сразу же связывается в нерастворимый сульфид, что сдвигает равновесие и способствует увеличению выхода продукта. Отсутствие газообразного сероводорода в реакторе (и в помещении), использование малотоксичных и экологически менее вредных неводных растворителей обеспечивают более безопасные условия проведения технологического процесса. Так как синтез ведут при температурах кипения неводного растворителя, достигается постоянство температурного режима и хорошее перемешивание.

40 Элементарная сера взаимодействует с парафиновыми углеводородами при температурах выше 170°С, поэтому целесообразно в качестве растворителей и реагентов использовать н-декан  $C_{10}H_{22}$  ( $T_{кип} = 174,1^\circ C$ ), н-додекан  $C_{12}H_{26}$  ( $T_{кип} = 216^\circ C$ ), н-тридекан  $C_{13}H_{28}$  ( $T_{кип} = 235,4^\circ C$ ) и н-тетрадекан  $C_{14}H_{30}$  ( $T_{кип} = 253,5^\circ C$ ) или их изомеры. Гомологи углеводородов ряда  $C_nH_{2n+2}$  с  $n > 14$  затвердевают при комнатной температуре, что усложняет операции по очистке продуктов. При использовании легких углеводородов (например, н-пентана или н-гексана) давление паров соответствующих алканов при 50 температурах синтеза (170 - 250°С) будет составлять 1,1-6,3 МПа, поэтому процесс необходимо проводить в автоклаве.

Для проведения синтеза в гомогенной среде рекомендуется использовать растворимые в углеводородах ацетаты металлов или соли жирных кислот ряда  $C_nH_{2n+1}COOH$  с  $n > 1$

(например, гексановая, октановая).

Способ испытан в лабораторных условиях и подтверждается следующими примерами.

Пример 1. В трехгорлую колбу с обратным холодильником и термометром помещают 100 мл декана и 3 г элементарной серы. Растворяют серу при нагревании и вносят  
5 стехиометрическое количество гидроксида цинка. Колбу закрывают, доводят температуру до кипения декана (174°C) и проводят синтез в течение 6 ч. Выделившийся кристаллический продукт отфильтровывают в горячем состоянии, промывают горячим деканом и высушивают при температуре 150°C. Выход продукта 85%. Химический состав сульфида, %: Zn 63,8 ± 0,3; S 31,2 ± 0,1; Zn : S = 1,01.

10 Примеры 1-12 синтеза с использованием различных солей и растворителей, а также выбор оптимальных условий синтеза при давлении 0,101 МПа (1 атм) представлены в таблице.

Синтез сульфидов в среде легколетучих алканов при повышенных температурах и давлениях проводят в специальном реакторе, который представляет собой стальной  
15 шестигранник с высверленным цилиндрическим углублением высотой 110 мм и диаметром 30 мм. Объем реакционной камеры 22 мл. Для уплотнения корпуса и крышки используют фторопластовые шайбы. Для изготовления реактора применены жаропрочная коррозионно-стойкая сталь марки 12Х18Н9Т (ГОСТ 5632-81) и фторопласт марки 4 (ГОСТ 10007-87). Реакционную смесь помещают в реактор в специальных фторопластовых  
20 вкладышах.

Ниже приведены примеры синтезов в автоклаве с использованием различных солей и легколетучих растворителей (алканов).

Пример 13. Ацетат меди в количестве 1,75 г и 0,30 г элементарной серы помещают в реактор и приливают 14 мл гексана. Реакционную смесь нагревают в автоклаве до 180°C и  
25 выдерживают в течение 8 ч при давлении 13 атм. По охлаждению реакционной смеси до температуры 10 - 20°C реактор вскрывают, сливают органическую фазу и извлекают образовавшийся сульфид. Полученный продукт отмывают от непрореагировавшей серы деканом, затем гексаном, ацетоном и взвешивают. Выход продукта 86%. Химический состав сульфида, %: Cu 65,18; S 32,39; Cu:S=1,03.

30 Пример 14. Ацетат свинца в количестве 1,06 г 0,11 г серы и 14 мл гексана помещают в реактор (автоклав), нагревают до 180°C и выдерживают при давлении 13 атм в течение 4 ч. Выход продуктов 76%. Химический состав сульфида, %: Pb 86,05; S 12,11; Pb:S=0,92.

Пример 15. При обработке смеси, содержащей 2,54 г ацетата бария, 0,28 г серы и 14  
35 мл пентана, в автоклаве при температуре 190°C и давлении 30 атм в течение 8 ч получают сульфид состава, %: Ba 80,89; S 18,00; Ba:S=1,05. Выход смеси BaS и BaS<sub>2</sub> 85%. Фаза BaS<sub>2</sub> идентифицирована методом рентгенофазового анализа.

#### Формула изобретения

40 Способ получения сульфида металла путем взаимодействия соединения металла с серосодержащим соединением в среде органического растворителя, отличающийся тем, что в качестве органического растворителя берут жидкие предельные углеводороды ряда C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, а сульфид осаждают в присутствии элементарной серы в течение 4 - 8 ч при 170 - 250°C, при этом органический растворитель и серу берут в соотношении, равном  
45 1 : (0,01 - 0,05), металл и серу - в стехиометрии.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что при использовании легких углеводородов, например н-пентана, н-гексана, процесс ведут в автоклаве.

Примеры синтеза сульфидов в неводных средах и выбор оптимальных условий процесса (давление 0.1 МПа)

Номер опыта	Реагент		Время синтеза, час	Температура синтеза, °С	Отношение (мас.) алкан:сера	Выход сульфида, %
	соединение	алкан				
Время синтеза						
1	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	декан	4	174	1:0.03	77.3
2	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	декан	8	174	1:0.03	97.4
Температура синтеза						
3	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	гексан	8	68.7	1:0.03	0
4	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	октан	8	125.7	1:0.03	3.7
5	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	декан	8	174	1:0.03	97
6	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	додекан	8	216	1:0.03	99
Отношение алкан/сера						
7	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	декан	8	174	1:0.01	97
8	$\text{Cu}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_2$	декан	8	174	1:0.05	99
Другие примеры						
9	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	декан	6	174	1:0.02	85
10	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	декан	8	174	1:0.02	77
11	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	додекан	8	216	1:0.04	91
12	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	декан	8	174	1:0.04	88