

РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов (технические науки)
DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2020.02.020
УДК 546.562+546.81+546.492

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕКСАНОАТОВ МЕДИ (II), СВИНЦА (II) И РТУТИ (II) ДЛЯ НЕВОДНОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФИДОВ Cu (II), Pb (II) И Hg (II)

Е.Г. Ильина, В.П. Смагин, Л.В. Затонская, Е.П. Харнутова

В представленной работе синтезированы и изучены гексаноаты меди (II), свинца (II), ртути (II). Синтезированные алканоаты исследованы методами рентгенофазового, химического анализа и ИК-спектроскопии. Анализ рентгенограмм подтвердил, что все полученные гексаноаты – это индивидуальные соединения, не содержащие в качестве примесей исходных веществ. Методом ИК-спектроскопии установлено, что все соединения являются безводными (не содержащими дополнительных лигандов) карбоксилатами состава $M(C_5H_{11}COO)_2$. В спектрах гексаноатов свинца (II) и ртути (II) наблюдается расщепление полос, характерных для ν_{as} колебаний COO -группы, что, согласно литературным данным, свидетельствует о присутствии различных типов координации карбоксильного аниона. Химический анализ подтвердил состав синтезированных соединений. Все вышеуказанные гексаноаты хорошо растворимы в жидких предельных углеводородах, что позволило использовать их для синтеза сульфидов соответствующих металлов взаимодействием с элементарной серой в среде нормального додекана. Оптимальное время синтеза составило 2,5 часа. Рентгенофазовый, химический анализ и рентгеноспектральный микроанализ подтвердили получение CuS , PbS и HgS соответственно. Согласно принятой классификации частиц по размерам, полученные сульфиды можно отнести к ультрадисперсным системам. Предлагаемый метод синтеза не требует сложного аппаратного оформления, проходит при относительно невысокой температуре. Применяемые органические растворители и реагенты после несложной очистки могут быть вторично использованы, что сокращает количество отходов.

Ключевые слова: гексаноат меди, гексаноат свинца, гексаноат ртути, сульфид меди, сульфид свинца, сульфид ртути, сера, предельные углеводороды.

ВВЕДЕНИЕ

Алканоаты металлов интересны не только как объекты фундаментальных исследований, но и перспективны для практического применения. В настоящее время они широко применяются как компоненты каталитических систем в органическом синтезе, функциональные добавки при производстве пластических смазок, сиккативы для различных типов лакокрасочной продукции, стабилизаторы поливинилхлорида [1]. Карбоксилаты находят применение в качестве прекурсоров для получения наноразмерных оксидов [2], для получения металлических и оксидных покрытий методом газофазного термоллиза [3, 4], осушающих агентов и т. д.

Широкий диапазон использования алканоатов обусловлен их физико-химическими свойствами. В частности, хорошая растворимость соединений с длинным углеводородным радикалом (более C_5) в углеводородах позволяет легко переводить ионы металлов в

неводные среды и использовать как прекурсоры в различных неводных синтезах, например, для получения широко востребованных кристаллических сульфидов.

Применение сульфида меди в последние годы привлекают значительное внимание в связи с использованием в различных материалах и устройствах оптоэлектроники, и солнечных батареях, сенсорах [5], а также их хорошими электрическими, оптическими, антифрикционными и трибологическими свойствами [6]. Сульфиды меди перспективны и как катодные материалы для натриевых источников тока [7]. Материалы на основе сульфида свинца востребованы во многих областях науки и техники: термоэлектронике, ИК-оптоэлектронике, солнечной энергетике, сенсорике, медицине и других [8, 9].

Таким образом, совокупность полезных физико-химических свойств определяет повышенное внимание специалистов к данным группам соединений и методам их получения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были синтезированы и изучены гексаноаты меди (II), свинца (II), ртути (II). Синтез гексаноатов проводился по методике, предложенной в [10] и оптимизированной для вышеуказанных алканоатов.

Методика позволяет получать карбоксилаты, не содержащие дополнительных лигандов, состава $M(RCOO)_n$, карбоновая кислота используется одновременно как реагент, и как растворитель. Гексаноаты меди (II) и свинца (II) синтезированы взаимодействием соответствующих оксидов с пятикратным избытком гексановой кислоты при кипячении в течение 1,5 часов. Полученные осадки карбоксилатов промывали горячим гексаном для удаления остатков кислоты. Продукты сушили на воздухе. Гексаноат ртути (II) синтезировали аналогично, но при комнатной температуре. Навеску оксида ртути помещали в химический стакан, добавляли гексановую кислоту (пятикратный избыток) и тщательно перемешивали. Цвет смеси постепенно изменялся от красного, присущего исходному оксиду, до белого, характерного для солей ртути (II), в частности, для образовавшегося гексаноата. Полученный продукт отфильтровывали, перекристаллизовывали из горячего гексана и сушили на воздухе.

Индивидуальность синтезированных алканоатов подтверждена методами рентгено-

фазового, химического анализа и ИК-спектроскопии. Рентгенограммы сняты в камере-монокроматоре Гинье-де Вольфа FR-552 с кремнием в качестве внутреннего стандарта на излучении $Cu-K_{\alpha 1}$. ИК-спектроскопическое исследование выполнено на приборе «FTIR Spectrum One» («Perkin Elmer») в области $400-4000\text{ см}^{-1}$. Химический анализ вышеуказанных гексаноатов на содержание металлов проводили путем комплексонометрического титрования [11, 12] и по методу Фольгарда [12].

Гексаноаты меди (II), свинца (II), ртути (II) были использованы в качестве исходных веществ при синтезе сульфидов в среде жидких предельных углеводородов (н-додекана). Оптимальное время синтеза – 2,5 часа, при соотношении компонентов $M(C_5H_{11}COO)_2 : S = 1 : 1$ (моль) для меди, $1 : 1,5$ (моль) для свинца и ртути.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ рентгенограмм показал, что все полученные алканоаты – это индивидуальные соединения, не содержащие в качестве примесей исходные вещества. На рисунке 1 приведены в качестве примера результаты рентгенофазового анализа соединений меди. Данные по гексаноатам меди (II) свинца (II), ртути (II) в картотеке JCPDS отсутствуют.

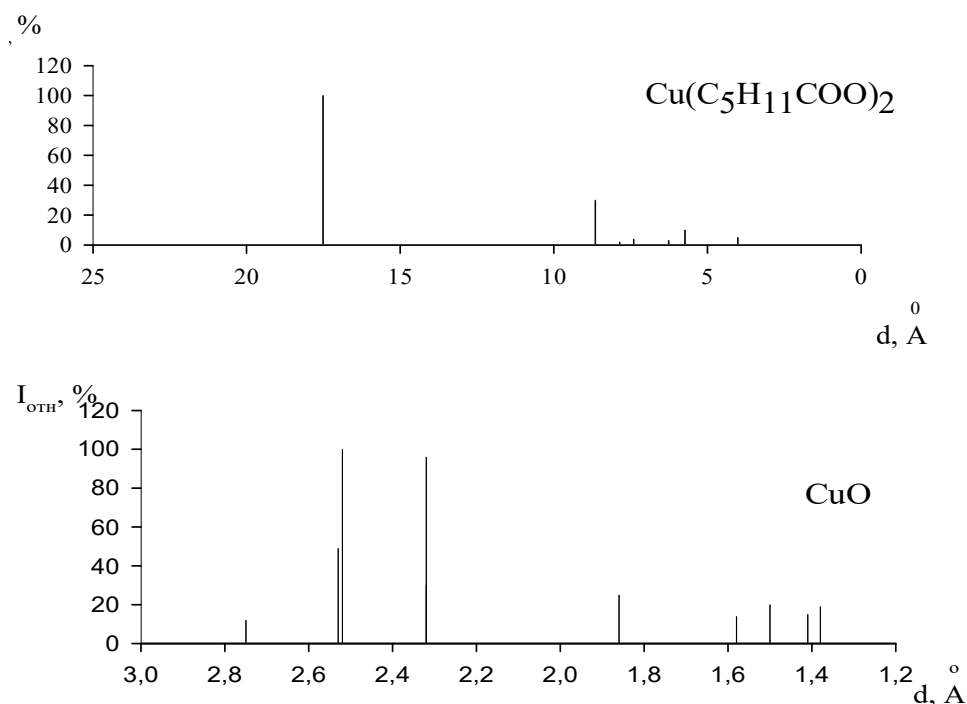


Рисунок 1 – Штрихрентгенограммы соединений меди (II)

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕКСАНОАТОВ МЕДИ (II), СВИНЦА (II) И РТУТИ (II)
ДЛЯ НЕВОДНОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФИДОВ Cu (II), Pb (II) И Hg (II)**

Состав карбоксилатов изучен методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах синтезированных гексаноатов меди (II), свинца (II), ртути (II) отсутствуют полосы поглощения, характерные для координированных молекул кислоты ($\nu(\text{OH}) = 3100\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{O})=1700\text{--}1720 \text{ см}^{-1}$) или воды ($\nu(\text{OH}) = 3300\text{--}3550 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1600\text{--}1630 \text{ см}^{-1}$), на основании чего можно сделать вывод о составе полученных соединений: $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_n$. Результаты ИК-спектроскопического исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – ИК-спектроскопическое исследование гексаноатов меди (II), свинца (II), ртути (II)

Соединение	$\nu_s(\text{COO}), \text{ см}^{-1}$	$\nu_{as}(\text{COO}), \text{ см}^{-1}$	$\nu(\text{CH}), \text{ см}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	1420	1580	2855, 2920
$\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	1400, 1453	1502, 1520, 1533, 1546	2853, 2919, 2946
$\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$	1410	1545, 1555	2850, 2900

В спектрах гексаноатов свинца (II) и ртути (II) наблюдается расщепление полос, характерных для ν_{as} колебаний COO -группы, что говорит о присутствии различных типов координации карбоксильного аниона.

Сравнение ИК-спектра синтезированного гексаноата меди (II) с данными для ряда ацетат – каприлат (октаноат) меди (II), приведенными в работе [13], позволяет идентифицировать гексаноат меди (II). Авторы исследования [14] полагают, что структура этих алканоев меди полимерна; координация карбоксильных групп является бидентатно-мостиковой.

Химический анализ полученных гексаноатов подтвердил результаты ИК-спектроскопического исследования. Содержание меди в исследованном образце составило $(21,58 \pm 0,06) \%$, что соответствует теоретическому содержанию меди – 21,65 % в соединении состава $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$. Содержание свинца в синтезированном веществе составило $(47,37 \pm 0,02) \%$, что соответствует теоретическому содержанию свинца – 47,35 % в карбоксилате состава $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$. Содержание ртути в полученном гексаноате составило $(46,52 \pm 0,02) \%$, что соответствует теоретическому содержанию ртути 46,54 % в соединении состава $\text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$.

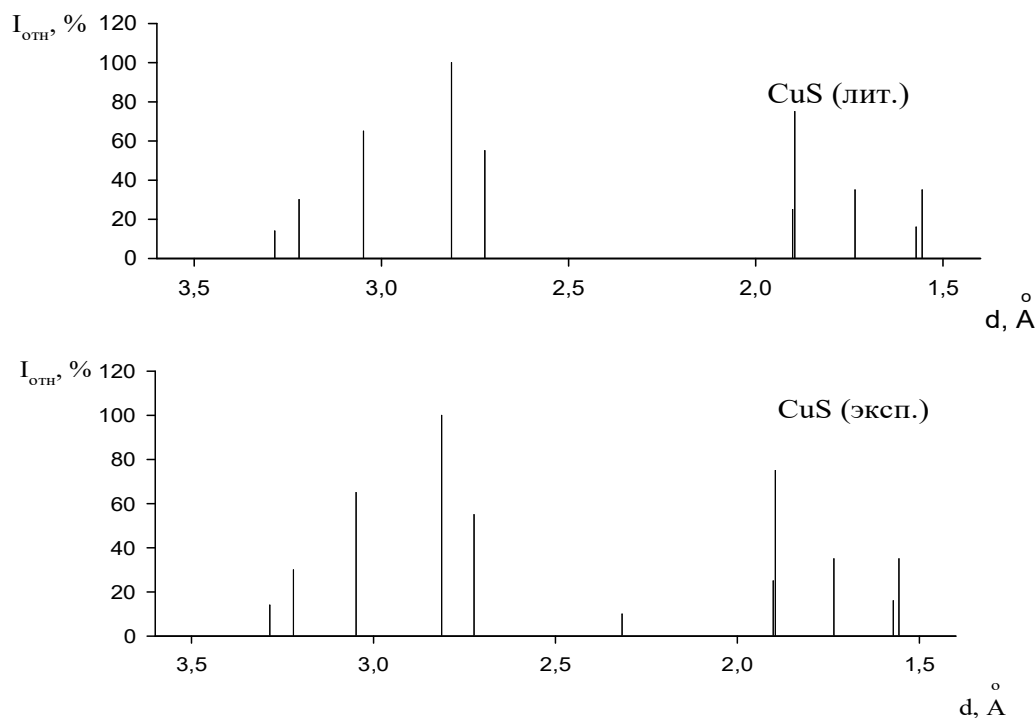


Рисунок 2 – Штрихрентгенограммы сульфида меди

Все вышеуказанные гексаноаты хорошо растворимы в жидких предельных углеводородах, что позволило использовать их для

синтеза сульфидов соответствующих металлов взаимодействием с элементарной серой в среде нормального додекана по методу,

предложенному в [15]. Использование растворимых исходных веществ позволяет избежать загрязнения продукта. Образующиеся сульфиды не растворяются в алканах, тем самым легко отделяются от реакционной смеси. Кроме того, синтез в гомогенной среде, как правило, проходит значительно быстрее, чем в гетерогенной.

Синтезированные сульфиды меди (II) свинца (II), ртути (II) исследованы методом рентгенофазового анализа. Анализ рентгенограмм и сравнение с данными картотеки JCPDS показали, что получены чистые фазы CuS, PbS и β -HgS. На рисунке 2 приведены в качестве примера штрихрентгенограммы сульфида меди.

По результатам химического анализа содержание металла в сульфидах составило: CuS ($66,4 \pm 0,1$ %), PbS ($86,6 \pm 0,2$ %), HgS ($86,2 \pm 0,2$ %), что соответствует теоре-

тическим значениям содержания металлов в сульфидах состава CuS, PbS и HgS: 66,46 %, 86,60 % и 86,22 % соответственно.

Изучение микроструктуры синтезированных сульфидов меди (II) свинца (II), ртути (II) проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEOLJSM8 4 0A фирмы JEOL (Япония) с кремниевым EDX анализатором KevexPGT, приставкой для работы в сканирующем режиме и возможностью проведения элементного анализа образцов (напряжение на ускоряющем электроде – 200 кВ, точечное разрешение 1,8 А). Элементный анализ состава образцов проводили методом ZAF-коррекции (метод обработки спектра, включающий поправки на атомный номер, абсорбцию и флуоресценцию). Микрофотографии синтезированных сульфидов меди (II) свинца (II), ртути (II) приведены на рисунках 3–5.

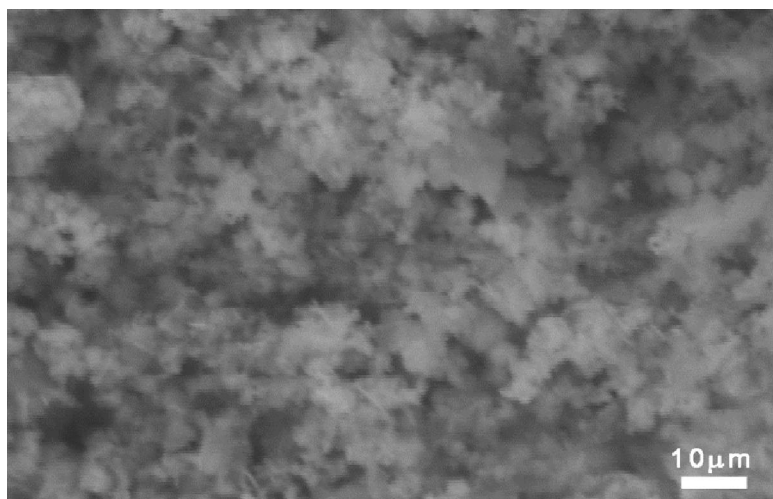


Рисунок 3 – Микрофотография синтезированного сульфида меди (II)

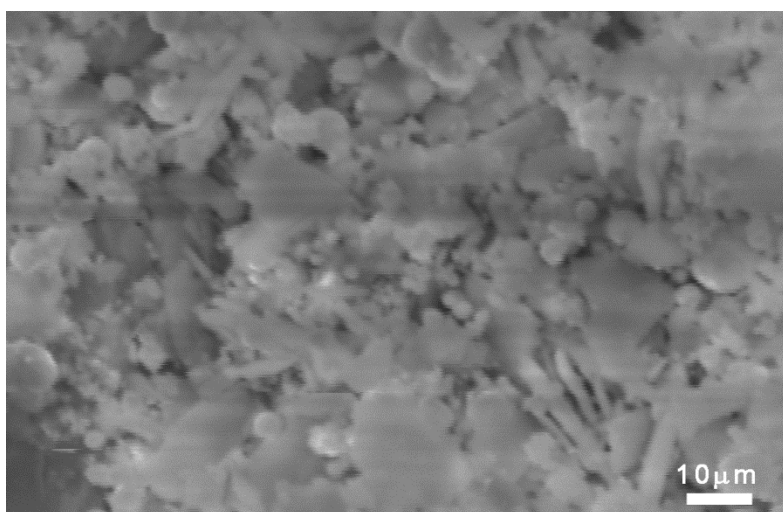


Рисунок 4 – Микрофотография синтезированного сульфида свинца (II)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕКСАНОАТОВ МЕДИ (II), СВИНЦА (II) И РТУТИ (II)
ДЛЯ НЕВОДНОГО СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФИДОВ Cu (II), Pb (II) И Hg (II)

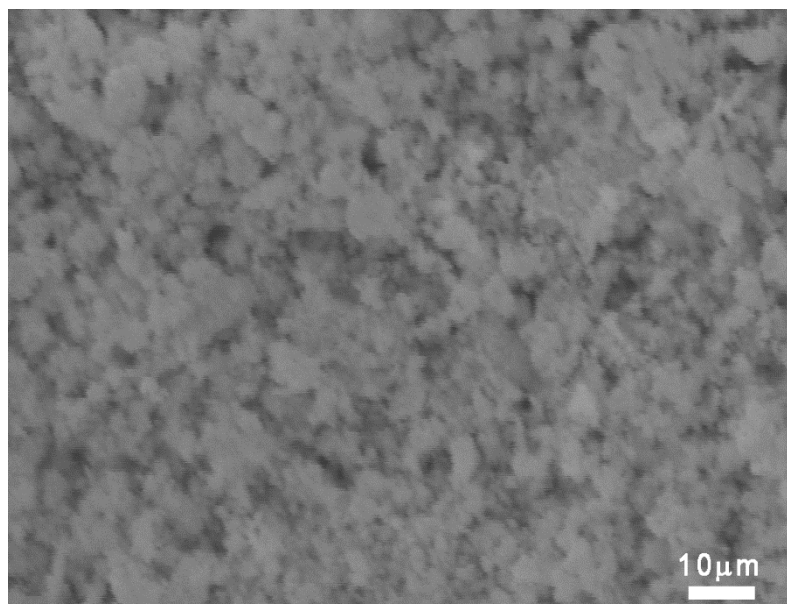


Рисунок 5 – Микрофотография синтезированного сульфида ртути (II)

По данным электронной микроскопии, полученные частицы сульфидов имеют звездчатую (CuS) и округлую (PbS, HgS) форму со средним размером частиц 100–150 нм. Результаты рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) подтвердили, что эти частицы состоят из CuS, PbS и HgS соответственно.

Распределение по размерам достаточно однородное. Согласно принятой классификации частиц по размерам, полученные сульфиды можно отнести к ультрадисперсным системам [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проделанная работа показала возможность получения ультрадисперсных порошков сульфидов Cu (II), Pb (II), Hg (II) с использованием в качестве исходных веществ соответствующих гексаноатов. К достоинствам метода можно отнести то, что образующийся в ходе взаимодействия серы с углеводородом сероводород не выделяется в окружающую среду, т. к., по-видимому, реагирует с алканоатом металла в момент образования. Поскольку исходные вещества растворимы в н-додекане, а продукт – нет, значительно упрощается выделение сульфидов в виде индивидуальных чистых веществ и сокращается время синтеза. Предлагаемый метод синтеза не требует сложного аппаратного оформления, проходит при относительно невысокой температуре (216 °С – температура кипения

н-додекана). Применяемые органические растворители и реагенты (н-додекан, гексан, гексановая кислота) после несложной очистки могут быть вторично использованы, что уменьшает количество отходов синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карбоксилаты непереходных и переходных металлов – получение, свойства и применение / И.В. Седов [и др.]. – Черноголовка : Изд-во Института проблем химической физики, 2006. – 56 с.
2. Кискин, М.А. Химическое конструирование полиядерных высокоспиновых карбоксилатов марганца (II) и железа (II) / М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 7 – С. 627–644.
3. Overview of coating growth mechanisms in MOCVD processes as observed in Pt group metals / I.K. Igumenov [et al.] // Chemical Vapor Deposition. – 2007. – Vol. 13. – P. 633–637.
4. Вертопрахов, В.Н. Получение тонких пленок меди из паровой фазы летучих производных меди (I) и меди (II) CVD-методом / В.Н. Вертопрахов, С.А. Круподер // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 12. – С. 1160–1162.
5. Характеристики наночастиц сульфидов меди, полученных в системе сульфат меди – тиосульфат натрия / К.С. Мурашева [и др.] // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – № 7. – С. 1421–1428.
6. Ан, В.В. Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики : дисс. ... доктора хим. наук / В.В. Ан. – Томск : НИТПУ, 2019. – 303 с.
7. Натриевые химические источники тока с катодами на основе сульфидов меди /

Д.С. Линник [и др.] // Вестник ЮУрГУ : Серия «Химия». – 2019. – Т. 11. – № 4. – С. 85–92.

8. Мараева, Е.В. Получение и исследование наноструктурированных поликристаллических слоев и систем с квантовыми точками на основе халькогенидов свинца : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Е.В. Мараева. – СПб. : ЛЭТИ, 2014. – 165 с.

9. Садовников, С.И. Нанокристаллический сульфид свинца: синтез, структура и свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук / С.И. Садовников. – Новосибирск : ИХТТ СО РАН, 2011. – 165 с.

10. Ильина, Е.Г. Термическое разложение алкилацетатов меди (II) / Е.Г. Ильина, Н.А. Санталова, К.М. Дунаева // Журнал неорганической химии. – 1991. – Т. 36. – № 9. – С. 2301–2302.

11. Юхин, Ю.М. Комплексонометрическое определение свинца и висмута в сплаве / Ю.М. Юхин, А.С. Белогурова, М.В. Мешкова // Западская лаборатория. – 1980. – Т. 46. – № 10. – С. 887–888.

12. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло ; пер. Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1966. – 976 с.

13. Kuroda, Y. Infrared absorption spectra of copper (II) salts of some fatty acids / Y. Kuroda // J. Chem. Soc. Japan. Pure.Chem. Sect. – 1961. – Vol. 81. – № 12. – P. 1624–1629.

14. Симонов, Ю.А. Строение и магнитные свойства карбоксилатов двухвалентной меди : сб. «кристаллические структуры неорганических соединений» / Ю.А. Симонов, Ю.В. Яблоков, Л.Н. Милкова ; под ред. Т.И. Малиновского. – Кисинев : «ШТИИЦА», 1974. – С. 61–67.

15. Патент RU 2112743. Способ получения сульфида металла. МПК 6 С 01 G 1/12 / Э.И. Пе-

ров, Е.П. Ирхина (Харнутова), Е.Г. Ильина, И.В. Гончарова, И.С. Федоров, А.Н. Головачев ; заявитель и патентообладатель Алтайский гос. ун-т. – № 96123373/25 ; заявл. 10.12.96 ; опубл. 10.06.98 ; Бюл. № 16. – 8 с.

16. Сумм, Б.Д. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии / Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова // Успехи химии. – 2000. – Т. 5, № 11. – С. 995–1008.

Ильина Елена Георгиевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и неорганической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: ilina@chem.asu.ru.

Смагин Владимир Петрович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: smagin@yandex.ru.

Затонская Лина Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: zatonskayalv@list.ru.

Харнутова Елена Павловна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры физической и неорганической химии ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», e-mail: harnutova@chem.asu.ru.