



Научная статья
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)
УДК 546.72/73/74

doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.029



СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В Н-АЛКАНАХ

Елена Павловна Харнутова ¹, Лина Викторовна Затонская ²,
Владимир Петрович Смагин ³

^{1, 2, 3} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

¹ harnutova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8820-4688>

² zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

Аннотация. Сульфиды металлов имеют широкую область применения: от огнеупоров и твердых смазок до полупроводников и детекторов в радиотехнике. В работе представлен критический анализ способов получения сульфидов металлов. При проведении синтеза из простых веществ реакционные смеси нагревают до температур больше 1000 °С. Продукты синтеза гомогенизируют в среде инертного газа. При проведении самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обладающего рядом весомых преимуществ, необходима особая подготовка исходных веществ и многократное измельчение образующегося спека, получаемые продукты во многих случаях многофазны, поверхность частиц образующихся сульфидов металлов покрыта слоем оксисульфидов. Синтез в реакторе с прокачкой газообразного сероводорода является экологически не безопасным. Среди рассмотренных отмечен синтез сульфидов металлов из неводных растворов. Показаны преимущества и обозначены его проблемы. Заключение подтверждено примерами неводного синтеза сульфидов элементов триады железа. В качестве реакционной среды при проведении синтеза использованы предельные углеводороды. Сероводород, образовавшийся при взаимодействии элементной серы с углеводородом, реагировал с гидроксидами или ацетатами железа, кобальта или никеля, находящимися в растворенном виде в реакционной среде. Реакция проходила при температуре кипения углеводорода (н-ундекана, н-додекана) в течение восьми часов. В результате получены кристаллические сульфиды двухвалентных железа, кобальта и никеля. При проведении синтеза не требуется сложное оборудование. Сероводород, необходимый для реакции, образуется непосредственно в реакторе, его концентрация не превышает 0,8 мг/м³. Энергоемкость синтеза не велика, однако надо отметить достаточно высокую температуру, равную температуре кипения углеводорода. Полученные сульфиды идентифицированы методами рентгенофазового и химического анализа.

Ключевые слова: гидроксиды железа, кобальта и никеля, ацетаты железа, кобальта и никеля, сульфид железа, сульфид кобальта, сульфид никеля, сера, н-алканы.

Для цитирования: Харнутова Е. П., Затонская Л. В., Смагин В. П. Синтез сульфидов элементов триады железа в н-алканах // Ползуновский вестник. 2024. № 4. С. 196–201. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.029, EDN: <https://elibrary.ru/PWIETQ>.

Original article

SYNTHESIS OF SULFIDES OF IRON TRIAD ELEMENTS IN N-ALKANES

Elena P. Kharnutova ¹, Lina V. Zatonskaya ², Vladimir P. Smagin ³

^{1, 2, 3} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ harnutova@chem.asu.ru, <https://orcid.org/0009-0004-8820-4688>

² zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

³ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

Abstract. Metal sulfides have a wide range of applications: from refractories and solid lubricants to semiconductors and detectors in radio engineering. The paper presents a critical analysis of methods for producing metal sulfides. During the synthesis of simple substances, the reaction mixtures are heated to temperatures above

© Харнутова Е. П., Затонская Л. В., Смагин В. П., 2024

1000 °C. The synthesis products are homogenized in an inert gas environment. When conducting out self-propagating high-temperature synthesis (SHS), which has a number of significant advantages, special preparation of the starting materials and repeated grinding of the resulting sinter; the resulting products are in many cases multi-phase, the surface of the particles of the metal sulfides formed is covered with a layer of oxysulfides. Synthesis in solution with pumping hydrogen sulfide gas is environmentally unsafe. Among those considered, the synthesis of metal sulfides from non-aqueous solutions was noted. The advantages are shown and its problems are outlined. The conclusions are confirmed by examples of non-aqueous synthesis of sulfides of iron triad elements. Only hydrocarbons were used as an alternative medium for co-synthesis. Hydrogen sulfide, formed by the interaction of elemental sulfur with hydrocarbons, reacted with hydroxides or acetates of iron, cobalt or nickel, which were dissolved in the reaction medium. The synthesis was carried out at the boiling point of liquid saturated hydrocarbon (*n*-undecane, *n*-dodecane) for eight hours. As a result, crystalline sulfides of ferrous iron, cobalt and nickel were obtained. When carrying out the synthesis, complex equipment is not required. The hydrogen sulfide required for the reaction is formed directly in the reactor, its concentration does not exceed 0.8 mg/m³. The energy intensity of the synthesis is not great, however, it should be noted that the temperature is high enough, equal to the boiling point of the hydrocarbon. The resulting sulfides were identified methods of X-ray phase and chemical analysis.

Keywords: hydroxides of iron, cobalt and nickel, acetates of iron, cobalt and nickel, iron sulfide, cobalt sulfide, nickel sulfide, sulfur, *n*-alkanes.

For citation: Kharnutova, E.P., Zatonskaya, L.V. & Smagin, V.P. (2024). Synthesis of sulfides of iron triad elements in *n*-alkanes. *Polzunovskiy vestnik*. (4), 196-201. (In Russ). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2024.04.029, EDN: <https://elibrary.ru/PWIETQ>.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды металлов имеют широкую область применения: от огнеупоров и твердых смазок до полупроводников и детекторов в радиотехнике. Сульфид железа находит применение в металлургии, медицине и химической промышленности. Обладая восстановительными свойствами, сульфид железа необходим для обработки органики в качестве катализатора, для получения сероводорода. В качестве восстановителя он используется и в металлургической промышленности при изготовлении безуглеродистых, легированных и нержавеющей сталей. В медицине сульфид железа является компонентом лечебных грязей. Сульфид кобальта применяется в органическом синтезе в качестве катализатора для гидрирования под давлением органических соединений. Сульфид никеля – в качестве катализатора при гидрогенизации и дегидрогенизации.

Сульфиды триады железа относятся к группе сульфидов переходных металлов с достраивающейся *d*-оболочкой. Переходные металлы с достраивающейся *d*-оболочкой образуют сульфиды составов M₂S, MS, M₃S₄, M₂S₃, MS₂, MS₃ (где M – металл), многие из которых обладают областями гомогенности, т.е. являются соединениями переменного состава [1]. По мере увеличения содержания серы усложняется кристаллическая структура сульфидов. При небольших отношениях S/M связь между атомами серы и металла имеет смешанный ионно-металлический характер и осуществляется в основном коллективизированными электронами. С увеличением отношения S/M появляется и возрастает ковалентная связь между атомами серы. Причем, чем больше локализация валентных электронов атома переходного металла и меньше доля валентных электронов, переходящих в нелокализованное состояние, чем меньше донорная способность металла, тем в

большей степени возрастает ковалентная связь. Связь между атомами металла и серы ослабевает, обособливаются структурные элементы из атомов металлов от структурных элементов из атомов серы. Вследствие этого происходит переход от металлической проводимости при малых отношениях S/M к полупроводниковой при больших отношениях S/M. При этом понижается температура плавления сульфидов и их твердость по мере роста обособления электронных конфигураций атомов металла и серы и уменьшения донорной способности переходного металла [2]. Так, температуры плавления у сульфидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II) равны соответственно 1193 °C, 1100 °C и 797 °C [3].

Сульфиды элементов триады железа можно получить различными способами, которые имеют как преимущества, так и недостатки. При проведении синтеза из простых веществ реакционную смесь необходимо нагревать до высоких температур (>700 °C), а также длительное время гомогенизировать полученные продукты в среде инертного газа [4].

Сульфид железа получают в кварцевой трубке, разогретой до (800–1000) °C из сульфата железа (II) при токе инертного газа с парами серы [5]. В работе [6] взаимодействие железа с серой для получения моносulfида проводят в высокочастотном поле при температуре образования жидкой сульфидной фазы (1200 °C).

Преимуществами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза являются отсутствие необходимости внешнего постоянного нагрева реагентов, высокая скорость реакции, кристалличность образующихся сульфидов, а также экологичность синтеза, объясняющаяся неприменением токсичных веществ. Помимо сульфидов, используя данный метод, можно получать оксисульфиды заданного состава [7].

Одним из недостатков высокотемпературно-

го способа является еще и необходимость измельчения спека на куски. Существует способ получения сульфида кобальта термическим путем из порошкообразных кобальта и серы при (250–350) °С в течение нескольких часов и последующем обжиге при 400 °С [8].

Известен способ осаждения кобальта и никеля из сульфатных растворов в виде сульфидов [9]. Способ включает введение серосодержащего реагента в раствор и нагрев при температуре (130–170) °С. При другом способе осаждение сульфида кобальта из продуктивных растворов сернокислотного выщелачивания при атмосферном давлении включает варьирование рН и добавление сульфидсодержащего компонента [10]. При синтезе в водной среде могут образовываться нестехиометрические сульфиды, содержащие избыточную серу, удаление которой не дает удовлетворительных результатов. Кроме этого, в большинстве случаев осаждаемые из водных растворов образцы сульфидов очень плохо фильтруются, часто проходят сквозь фильтры, образуют коллоидные растворы, не избежать и большой энергозатратности, необходимости использования специального дорогостоящего оборудования.

Методы синтеза с использованием газообразного сероводорода требуют сложного аппаратного оформления для улавливания и обезвреживания токсичных отходов. Так, в работе [11] сульфид никеля получали осаждением сероводородом в сложной установке с продувкой азотом. Известен способ осаждения сульфидов никеля и кобальта с предварительным окислением железа до трехвалентной формы и его осаждением. При этом осаждение проводится сульфидом натрия или сероводородом при повышенном давлении и температуре [12]. Применение в качестве основных реагентов в описанных способах получения сульфидов металлов газообразного сероводорода, ПДК H₂S в рабочей зоне составляет 10 мг/м³, или сульфида натрия указывает на их неэкологичность.

Существуют способы получения с использованием органических растворителей. Так, в работе [13] получают сульфид кобальта в обратных эмульсиях, содержащих додецилсуль-

фат натрия, бутанол, воду и гептан в определенном диапазоне рН.

Таким образом, критический анализ методов получения сульфидов элементов триады железа подчеркивает актуальность данного направления исследований, связанного с разработкой новых экологически безопасных способов синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе представлены результаты синтеза сульфидов железа, кобальта и никеля в среде предельных углеводородов. Методика их получения приведена в работе [14]. Метод основан на совмещении в одном реакторе процессов получения сероводорода с синтезом сульфидов металлов. Необходимое количество сероводорода методом возникающих реагентов образуется при реакции элементной серы с n-алканами, являющимися одновременно реакционной средой.

Концентрация сероводорода в реакторе определена фотометрическим методом (МУК 4.1.2470-09) [15]. Она меньше 0,8 мг/м³ [16]. Металлы в реакционную смесь вводили в составе гидроксида или солей карбоновых кислот.

В работе [17] описан синтез сульфидов d-металлов VIII группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева из гидроксидов и ацетатов металлов. В качестве среды использованы n-ундекан и n-додекан. Реакционная среда представляла собой гомогенную систему, так как сера и металлсодержащие реагенты достаточно хорошо растворяются в предельных углеводородах. Например, растворимость серы в гептане составляет 2,34 г/100 г, в декане она равна 2,84 г/100 г, в нонане 3,65 г/100 г растворителя при температурах кипения n-алканов [17]. Синтез проводили в течение 8 часов при температуре кипения соответствующего углеводорода. Исходные соединения металлов получали непосредственно перед синтезом по известным методикам [18]. Условия синтеза приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Условия синтеза и выход продукта при получении сульфидов железа, кобальта и никеля из гидроксидов металлов

Table 1 – Synthesis conditions and product yield for the preparation of iron, cobalt and nickel sulfides from metal hydroxides

Сульфид	Исходный реагент	n-алкан	Температура синтеза, °С	Выход сульфида, %
FeS	Fe(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	72
		C ₁₂ H ₂₆	216	85
CoS	Co(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	76
		C ₁₂ H ₂₆	216	86
NiS	Ni(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	73
		C ₁₂ H ₂₆	216	81

СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В Н-АЛКАНАХ

Таблица 2 – Условия синтеза и выход продукта при получении сульфидов железа, кобальта и никеля из ацетатов металлов

Table 2 – Synthesis conditions and product yield for the preparation of iron, cobalt and nickel sulfides from metal acetates

Сульфид	Исходный реагент	н-алкан	Температура синтеза, °С	Выход сульфида, %
FeS	Fe(CH ₃ COO) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	74
		C ₁₂ H ₂₆	216	86
CoS	Co(CH ₃ COO) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	77
		C ₁₂ H ₂₆	216	84
NiS	Ni(CH ₃ COO) ₂	C ₁₁ H ₂₄	195	75
		C ₁₂ H ₂₆	216	86

Использование растворимых исходных соединений позволяет избежать загрязнения конечного продукта. Сульфиды легко отделяются от реакционной смеси, т.к. не растворяются в углеводородах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Индивидуальность полученных сульфидов подтверждена методами рентгенофазового (РФА) и химического анализа. Рентгенофазовый анализ проведен на установке ДРОН-3 на излучении CuK_{α1}. Сравнение рентгенограмм с данными картотеки JCPDS показало, что получены кристаллические модификации FeS, CoS и NiS. Продукты синтеза не содержат примесей исходных веществ. На рисунке 1 в качестве примера приведены штрих-рентгенограммы сульфида никеля. Сульфиды железа (II), кобальта (II) и никеля (II) представляют собой черные порошки гексагональной сингонии, структурный тип арсенида никеля, пространственная группа R3m. Сера, железо,

кобальт и никель определяли гравиметрическим методом в соответствии с методикой [19]. Результаты указывают на стехиометрический состав продуктов (табл. 3 и 4).

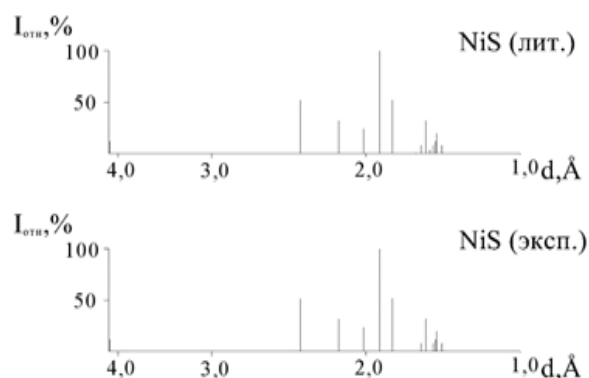


Рисунок 1 – Штрих-рентгенограммы сульфида никеля

Figure 1 – Line X-ray diffraction patterns of nickel sulfide

Таблица 3 – Содержание металла и серы в продуктах синтеза (исходные вещества – гидроксиды металлов)

Table 3 – Metal and sulfur content in synthesis products (starting materials – metal hydroxides)

Исходное вещество	Содержание элементов/ массовая доля, %		Молярное отношение металл : сера	Условия синтеза
	Металл	Сера		
Сульфид железа (II)				
Гидроксид железа (II)	63,66 ± 0,05	36,87 ± 0,07	1,00 : 1,01	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Гидроксид железа (II)	63,59 ± 0,06	37,24 ± 0,08	1,00 : 1,02	н-ундекан, 195 °С, 8 ч
Сульфид кобальта (II)				
Гидроксид кобальта (II)	64,84 ± 0,05	35,28 ± 0,06	1,00 : 1,00	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Гидроксид кобальта (II)	65,02 ± 0,06	34,98 ± 0,08	1,00 : 0,99	н-ундекан, 195 °С, 8 ч
Сульфид никеля (II)				
Гидроксид никеля (II)	64,74 ± 0,07	34,98 ± 0,07	1,00 : 0,99	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Гидроксид никеля (II)	64,69 ± 0,08	35,34 ± 0,07	1,00 : 1,00	н-ундекан, 195 °С, 8 ч

СИНТЕЗ СУЛЬФИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА В Н-АЛКАНАХ

Таблица 4 – Содержание металла и серы в продуктах синтеза (исходные вещества – ацетаты металлов)

Table 4 – Metal and sulfur content in synthesis products (starting materials – metal acetates)

Исходное вещество	Содержание элементов/ массовая доля, %		Молярное от- ношение ме- талл : сера	Условия синтеза
	Металл	Сера		
Сульфид железа (II)				
Ацетат железа (II)	64,03 ± 0,06	35,99 ± 0,07	1,00 : 0,98	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Ацетат железа (II)	63,98 ± 0,07	36,04 ± 0,08	1,00 : 0,98	н-ундекан, 195 °С, 8 ч
Сульфид кобальта (II)				
Ацетат кобальта (II)	65,13 ± 0,05	34,89 ± 0,06	1,00 : 0,98	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Ацетат кобальта (II)	65,08 ± 0,08	34,92 ± 0,08	1,00 : 0,99	н-ундекан, 195 °С, 8 ч
Сульфид никеля (II)				
Ацетат никеля (II)	64,97 ± 0,08	35,05 ± 0,05	1,00 : 0,99	н-додекан, 216 °С, 8 ч
Ацетат никеля (II)	64,99 ± 0,08	35,03 ± 0,07	1,00 : 0,98	н-ундекан, 195 °С, 8 ч

ВЫВОДЫ

Данное исследование показало возможность получения порошков сульфидов железа, кобальта и никеля методом возникающих реагентов в среде н-алканов с применением в качестве исходных металлсодержащих соединений гидроксидов и ацетатов металлов. При применении ацетатов металлов выход соответствующих сульфидов больше. Его увеличение объясняется большей растворимостью в углеводородах солей по сравнению с растворимостью гидроксидов. Образующийся в реакторе сероводород не выделяется в окружающую среду, а связывается с ионами металлов, образуя малорастворимые сульфиды. Это подчеркивает экологичность метода.

Сера и используемые соединения металлов растворяются в н-ундекане и н-додекане, получаемые сульфиды – нет, следовательно, упрощается отделение сульфидов металлов в виде индивидуальных веществ. При проведении синтеза не требуется сложное оборудование. Реакции протекают при меньших температурах при непродолжительном времени. Это позволяет получать продукты высокого качества при сравнительно низких энергозатратах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
2. Фистуль В.И. Физика и химия твердого тела. М.: Металлургия, 1995. 480 с.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
4. Способ получения сульфида железа (II): авт. свид. 1204571 СССР № 3605675; заявл. 10.06.1983; опубл. 15.01.1986, Бюл. № 2. 6 с.
5. Способ получения сульфида железа: авт. свид. 1439083 СССР № 4040744; заявл. 28.01.1986; опубл. 23.11.1988, Бюл. № 43. 4 с.
6. Способ получения сульфидов металлов: авт. свид. 1089050 СССР № 3474238; заявл. 19.07.1982; опубл. 30.04.1984, Бюл. № 16. 4 с.
7. Энергосберегающий синтез и характеристика сульфидов хрома, никеля и кадмия / Д.М. Чухлеб [и др.] //

Известия Алтайского государственного университета. 2013. № 3(79), Т.1. С. 183–188.

8. Способ получения сульфида кобальта Co_3S_4 : авт. свид. 1819860 СССР № 4901058; заявл. 09.01.1991; опубл. 07.06.1993, Бюл. № 21. 4 с.

9. Способ осаждения никеля, кобальта и меди селективно от цинка из сульфатных растворов в виде сульфидов: пат. 2328573 Рос. Федерация № 2006115017/02; заявл. 02.05.2006; опубл. 10.07.2008, Бюл. № 19. 8 с.

10. Способ осаждения сульфидного концентрата никеля и кобальта из сернокислотных растворов: пат. 2281978 Рос. Федерация № 2005108398/02; заявл. 24.03.2005; опубл. 20.08.2006, Бюл. № 23. 5 с.

11. Mechanism and kinetics of the oxidation of synthetic $\alpha\text{-NiS}$ / N. Štrbac [et al.] // J. Serb. Chem. Soc. 2008. V. 73(2). P. 211–219. doi: 10.2298/JSC0802211S.

12. Separating nickel, cobalt and chromium from iron in metallurgical products: Patent 4042474 United States Appl. № 590478; filed 26.06.1975; published 16.08.1977. 12 p.

13. Теслюк Д.А., Васёха М.В., Селькина Ю.А. Физико-химические основы синтеза сульфида кобальта (II) в обратной микроэмульсии // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18, № 1. С. 156–163.

14. Способ получения сульфида металла: пат. 2112743 Рос. Федерация № 96123373/25; заявл. 10.12.1996; опубл. 10.06.1998, Бюл. № 16. 8 с.

15. МУК 4.1.2470-09. Измерение массовых концентраций дигидросульфида (сероводорода) в воздухе рабочей зоны по реакции с молибдатом аммония методом фотометрии: Методические указания. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 16 с.

16. Ирхина (Харнурова) Е.П. Экологически безопасные методы получения сульфидов металлов в среде жидких алканов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Барнаул, 2000. 23 с.

17. Перов Э.И., Ирхина (Харнурова) Е.П. Растворимость и состояние элементарной серы в предельных углеводородах ряда $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ // Журнал прикладной химии. 1999. Вып. 1. С. 48–51.

18. Руководство по неорганическому синтезу. Том 2 / под ред. Г.М. Брауэр. М.: Мир, 1985. 338 с.

19. Шарло К. Методы аналитической химии, количественный анализ. Анализ неорганических соединений. Т.1. М.: Химия, 1974. 480 с.

Информация об авторах

Е. П. Харнурова – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и хи-

мико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

Л. В. Затонская – кандидат химических наук, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

В. П. Смагин – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, институт химии и химико-фармацевтических технологий, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет».

REFERENCES

1. Samsonov, G.V. & Drozdova, S.V. (1972). Sulfides. Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
2. Fistul, V.I. Physics and chemistry of solids. (1995). Moscow: Metallurgy. (In Russ.).
3. Rabinovich, V.A. & Khavin, Z.Ya. (1991). Brief chemical reference book. L.: Chemistry. (In Russ.).
4. Zheplinskij, B.M., Vovk, M.I., Mikhajlenko, N.M., Brolinskiy, G.I., Datsko, R.P., Terentev, N.K., Ardova, T.M. & Sidorenko, V.A. (1986). Method of producing (II) ferrous sulfide. *Author's certificate 1204571. Soviet Union, published on 15.01.1086.* Bull. № 2. (In Russ.).
5. Zapolskij, A.K., Kij, N.N. & Deshko, I.I. (1988). Method of producing iron sulfide(II). *Author's certificate 1439083. Soviet Union, published on 23.11.1988.* Bull. № 43. (In Russ.).
6. Tsybin, O.I., Shekhter, L.N., Kuvinov, V.E., Bryukvin, V.A., Roslova, A.A., Blokhina, L.I. & Bolshikh, M.A. (1984). Method for preparing metal sulfides. *Author's certificate 1089050. Soviet Union, published on 30.04.1984.* Bull. № 16. (In Russ.).
7. Chukhleba, D.M., Bogdankova, L.A., Smagin, V.P. & Novozhenov, V.A. (2013). Energy-saving synthesis and characterization of sulfides of chromium, nickel and cadmium. *Izvestiya of Altai State University*, 79(1), 183-188. (In Russ.).
8. Chunaeva, V.D., Muldagalieva, R.A. & Tsaruk, A.S. (1993). Method for production of cobalt sulfide Co_3S_4 . *Author's certificate 1819860. Soviet Union, published on 07.06.1993.* Bull. № 21. (In Russ.).
9. Kalashnikova, M.I., Volkov, L.V., Shneerson, J.M. & Chetvertakov, V.V. (2008). Method of sedimentation of nickel, cobalt, and copper selectively from zinc out of sulfate solutions in form of sulfides. *Pat. 2328573. Russian Federation, published on 10.07.2008.* Bull. № 19. (In Russ.).
10. Orlov, S.L. & Baskov, D.B. (2006). Method of sedimentation of nickel and cobalt sulfide concentrate from sulfuric acid solutions. *Pat. 2281978. Russian Federation, published on 20.08.2006.* Bull. № 23. (In Russ.).
11. Štrbac, N., Živković, D., Mihajlović, I., Boyanov, B. & Živković, Ž. (2008). Mechanism and kinetics of the oxidation of synthetic $\alpha\text{-NiS}$ // *J. Serb. Chem. Soc.*, 73(2), 211-219. doi: 10.2298/JSC0802211S.
12. Heimo Unto August Saarinen. (1977). Separating nickel, cobalt and chromium from iron in metallurgical products. *Pat. 4042474 United States, published on 16.08.1977.*
13. Teslyuk, D.A., Vasyokha, M.V. & Sel'kina, Yu.A. (2015). Physical and chemical bases of synthesis of cobalt(II) sulfide in the reverse microemulsion. *Vestnik of MSTU*, 18(1), 156-163. (In Russ.).
14. Perov, E.I., Irkhina (Kharhutova), E.P., Il'ina, E.G., Goncharova, I.V., Fedorov, I.S. & Golovachev, A.N. (1998). Method of preparing metal sulfide. *Pat. 2112743. Russian Federation, published on 10.06.1998.* Bull. № 16. (In Russ.).
15. Measurement of mass concentrations of dihydrosulfide (hydrogen sulfide) in the air of the working area by reaction with ammonium molybdate by photometry. (2009). MUK 4.1.2470 from 29 April 2009. Moscow: Federal Hygienic and Epidemiological Center of Rospotrebnadzor. (In Russ.).
16. Irkhina (Kharhutova), E.P. (2000). Environmentally friendly methods for producing metal sulfides in liquid alkanes. Extended abstract of candidate's thesis. Barnaul. (In Russ.).
17. Perov, E.I. & Irkhina (Kharhutova), E.P. (1999). Solubility and state of elemental sulfur in saturated $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ hydrocarbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, (1), 48-51. (In Russ.).
18. Brower, G.M. (1985). Guide to Inorganic Synthesis. Volume 2. Moscow: Mir. (In Russ.).
19. Charlot, K. (1974). Methods of analytical chemistry, quantitative analysis. Analysis of inorganic compounds. V.1. Moscow: Chemistry. (In Russ.).

Information about the authors

E.P. Kharhutova - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

L.V. Zatonskaya - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

V.P. Smagin - Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical-Pharmaceutical Technologies, Altai State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 16 января 2024; одобрена после рецензирования 20 ноября 2024; принята к публикации 04 декабря 2024.

The article was received by the editorial board on 16 Jan 2024; approved after editing on 20 Nov 2024; accepted for publication on 04 Dec 2024.