

УДК 546.23+546.221

В. М. ГОРЯЕВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Г. Ф. ПИНАЕВ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНОЙ SeO_2 С CdS

Среди полупроводниковых и люминесцентных материалов селениды металлов занимают весьма важное место. Поэтому представляются актуальными исследования, направленные на создание новых способов получения селенидов металлов. Одним из таких направлений является синтез селенидов из сульфидов металлов и SeO_2 [1, 2]. В [2] изучался химизм процессов, протекающих при прокаливании смеси сухих порошков CdS и SeO_2 в открытых тиглях при $500\text{--}800^\circ\text{C}$ в потоке инертного газа, и показано, что выход CdSe в этих условиях не превышает 73%. Учитывая, что SeO_2 возгоняется при 320°C , в указанном исследовании концентрация SeO_2 по существу была неконтролируемой. Поэтому целесообразно было исследовать химизм и кинетику взаимодействия CdS с SeO_2 в условиях не только контролируемой температуры, но и контролируемой концентрации SeO_2 в газовой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие CdS с SeO_2 осуществляли пропусканием через слой CdS потока инертного газа, к которому добавляли контролируемое количество паров SeO_2 . Объектами исследования служили сульфид кадмия «для люминофоров» и дважды возгонянная двуокись селена марки «ч.д.а.». Газом-носителем при напуске в систему SeO_2 служил аргон, расход которого во всех опытах составлял 12 л/ч. Опыты проводили в интервале температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$. Концентрация SeO_2 в газовой фазе составляла в большинстве опытов 200 мг/л. В некоторых экспериментах для определения зависимости состава продуктов реакции от концентрации SeO_2 взаимодействие осуществляли при концентрации SeO_2 0,2 и 4000 мг/л.

Твердые продукты взаимодействия CdS с SeO_2 исследовали методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и фазового химического анализа. Фазовый химический анализ разработан с использованием данных [3–5] и проверен на искусственно приготовленных смесях.

Схема анализа была следующей. Навеску твердого продукта реакции тщательно растирали в агатовой ступке и из отдельной навески определяли общее количество селена по методике [6] и общее количество кадмия по методике [7]. Из оставшейся навески последовательно извлекали: CdSO_4 — водой, CdSeO_3 — смесью Лоу, элементарный селен — 1,5 M раствором Na_2SO_3 и в остатке определяли сульфидную серу. Содержание CdO в продукте рассчитывали по разнице между общим количеством кадмия и количеством кадмия, связанным с SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , Se^{2-} и S^{2-} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость состава твердых продуктов взаимодействия CdS с SeO_2 от продолжительности опыта при $400\text{--}700^\circ\text{C}$, а в таблице приведены данные рентгенографического анализа образцов, полученных при продолжительности опыта 20 мин.

Анализ полученных данных показывает, что при всех исследуемых температурах основными твердыми продуктами взаимодействия являются CdSe , CdSO_4 и CdSeO_3 ; CdSeO_3 появляется в твердых продуктах реакции лишь тогда, когда содержание CdSe достигает максимального значения,

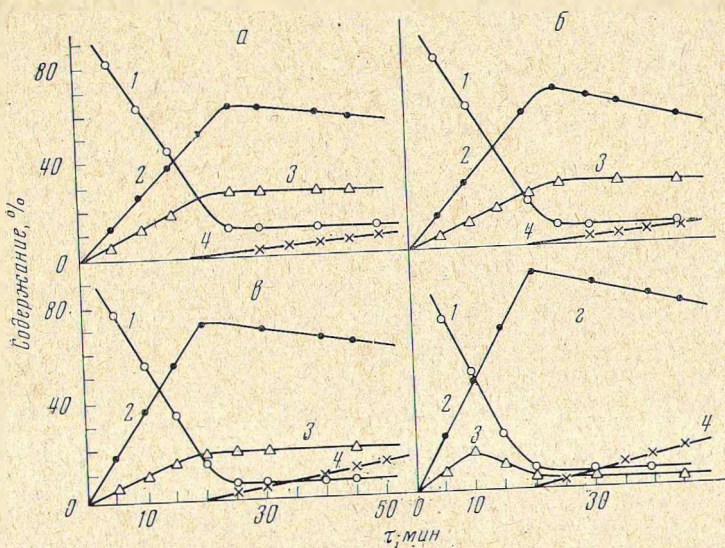


Рис. 1. Зависимость состава твердых продуктов взаимодействия CdS с SeO_2 от продолжительности опыта при 400 (а); 500 (б), 600 (в) и 700° С (г); 1 — CdS , 2 — CdSe , 3 — CdSO_4 , 4 — CdSeO_3 .

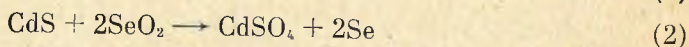
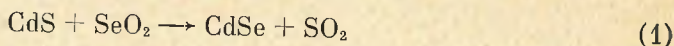
а количество CdS — минимального и в дальнейшем не меняется. При данных условиях эксперимента это соответствует продолжительности опыта 20 мин. Основной селеносодержащей фазой в твердом продукте реакции при этой продолжительности опыта является CdSe , содержание которого

Данные рентгенографического анализа твердых продуктов взаимодействия CdS с SeO_2

d (Å) при t (°C)				CdSe	CdSO ₄	CdS
400	500	600	700			
3,82	3,83	3,82	—	3,72	3,82	3,58
3,70	3,72	3,72	3,72			
3,59	3,58	—	—	3,51	3,32	3,16
3,49	3,49	3,50	3,51			
3,32	3,32	3,32	—	3,29	3,27	3,16
3,27	3,27	3,27	3,28			
3,17	3,16	3,17	—	2,55	2,96	—
3,07	—	—	—			
2,96	2,96	2,96	—	2,55	2,68	—
2,67	2,67	—	—			
2,53	2,54	2,54	2,54	2,15	2,33	—
2,33	2,33	2,32	—			
2,21	2,22	—	—	2,15	2,21	—
2,16	2,15	2,15	2,15			
2,09	2,09	2,08	—	1,98	2,10	2,06
1,97	1,97	1,98	1,98			
1,91	1,90	1,90	—	1,83	1,98	1,89
1,82	1,82	1,82	1,83			
1,77	1,76	—	—	1,45	1,82	1,76
1,61	1,60	—	—			
1,45	1,45	1,45	1,45	1,45	1,77	—
					1,61	
					1,45	

при 700° С достигает 89%. При продолжительности опыта, превышающей 20 мин, количество CdSe начинает уменьшаться, а в твердом продукте реакции обнаруживается CdSeO₃. Содержание CdSO₄ при 400–600° С изменяется незначительно, а при 700° С уменьшается до 4,2%, проходя через максимум, который достигается через 10 мин после начала опыта. Данные рентгенографического анализа (таблица) подтверждают результаты фазового химического анализа.

На основании приведенных данных можно заключить, что при взаимодействии газообразной SeO₂ с CdS в качестве первичных твердых продуктов реакции образуются CdSe и CdSO₄ по реакциям



Сопоставление кривой 4 и нисходящей ветви кривой 2 (рис. 1) показывает, что уменьшение содержания CdSe в твердом продукте реакции и накопление CdSeO₃, по-видимому, взаимосвязаны. В условиях инертной атмосферы исключается окисление CdSe до CdSeO₃ кислородом, которое [8] протекает с заметной скоростью уже при 400° С; образование CdSeO₃, — вероятно, результат взаимодействия CdSe с SeO₂. Однако имеются сведения [9], что указанное взаимодействие не происходит до 950° С. Поэтому

в настоящей работе предпринято экспериментальное изучение взаимодействия CdSe с SeO₂ в условиях, аналогичных тем, при которых изучали взаимодействие SeO₂ с CdS.

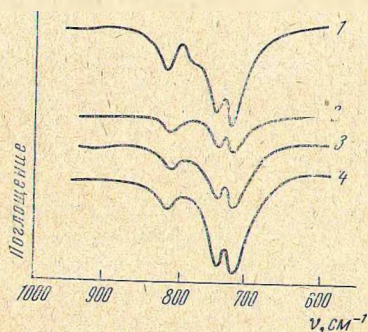
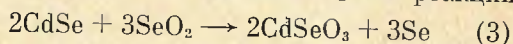


Рис. 2. ИК-Спектры твердых продуктов взаимодействия CdSe с SeO₂

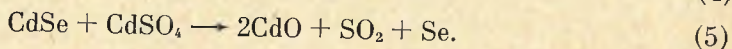
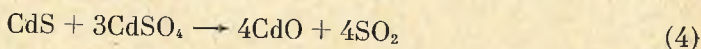
1 — 300, 2 — 400, 3 — 500, 4 — 600° С

В опытах использовали селенид кадмия марки «для полупроводников». В качестве метода исследования применяли ИК-спектроскопию. Перспективность применения этого метода показана ранее [8]. Анализ полученных данных (рис. 2) показал, что CdSe окисляется двуокисью селена до CdSeO₃ уже при 400° С, и с повышением температуры интенсивность процесса увеличивается. Эти результаты подтверждают высказанное предположение о взаимодействии CdSe с SeO₂ по реакции



протеканием которой и объясняется уменьшение содержания CdSe и увеличение количества CdSeO₃ в твердых продуктах взаимодействия CdS с SeO₂.

Снижение содержания CdSO₄ при 700° С до 4,2% нельзя объяснить разложением CdSO₄, поскольку индивидуальный CdSO₄ начинает разлагаться при более высоких температурах [10]. Учитывая, что твердые продукты реакции представляют смесь CdSO₄, CdSe и CdS, можно предположить, что CdSO₄ расходуется по реакциям

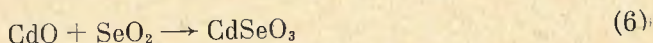


Однако специально проведенное исследование взаимодействия CdSe с CdSO₄ показало, что при 400–700° С такого взаимодействия не происходит.

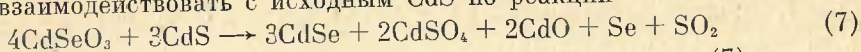
Реакция (4) — одна из основных, протекающих при окислении сульфидов металлов кислородом, и поэтому неоднократно служила предметом исследования. Согласно [10], взаимодействие сульфата и сульфида кад-

мья протекает с незначительной скоростью при 600° С, но при 700° С скорость процесса резко возрастает. Таким образом, почти полное исчезновение CdSO₄ при 700° С можно, по-видимому, объяснить протеканием реакции (4).

Многофазность твердых продуктов реакции и наличие в реакционной зоне газообразной SeO₂ делает возможным протекание целого ряда процессов, соотношение между скоростями которых и определяет состав твердого продукта реакции в каждый момент опыта. В частности, образующаяся по (4) окись кадмия, по-видимому, сразу же взаимодействует с SeO₂ по реакции



поскольку скорость этой реакции в условиях опытов достаточно высока. Например, при 700° С и концентрации SeO₂ в газовой фазе, равной 200 мг/л, содержание селена в твердом продукте взаимодействия CdO с SeO₂ достигает максимального значения (22,1% Se) уже за 5 мин, и в дальнейшем не меняется. В свою очередь, образующийся по (6) CdSeO₃ может взаимодействовать с исходным CdS по реакции

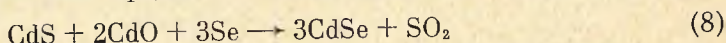


приводим экспериментальные результаты изучения реакции (7)

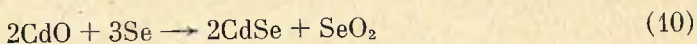
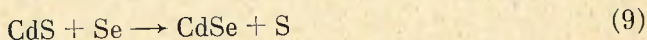
<i>t</i> , °С	<i>τ</i> , мин	CdSe, %	CdSO ₄ , %	CdS, %	CdO, %	CdSeO ₃ , %
600	15	41,0	17,3	19,9	5,3	8,1
700	5	62,6	12,4	13,4	12,1	0,0

Из приведенных результатов видно, что скорость ее значительна в исследуемом интервале температур, и указанное взаимодействие, вероятно, определяет тот факт, что в твердых продуктах взаимодействия CdS с SeO₂ не обнаруживается CdSeO₃ до тех пор, пока содержание CdS не достигает некоторого минимального значения (рис. 1).

Основной концепцией авторов [2, 9], изучавших химизм взаимодействия CdS с SeO₂, является представление об образовании CdSe по реакции



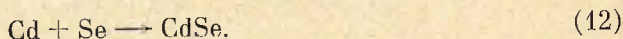
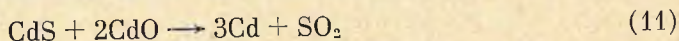
Основанием для указанных представлений [2] служат данные опытов по прокаливанию смеси CdS + 2CdO + 3Se при 600–800° С, в результате чего образуется CdSe. Этот факт не является достаточным аргументом для объяснения образования CdSe по (8), так как при взаимодействии смеси CdS + 2CdO с парами селена CdSe может образовываться не только по схеме (8), но и в результате протекания реакций



Вопрос о преимущественном протекании одной из указанных реакций, по-видимому, можно решить на основании изучения кинетики процессов, протекающих по схемам (8)–(10).

На рис. 3 представлена зависимость количества селена в твердом продукте реакции от продолжительности опыта при 500° С для (8)–(10). Анализ полученных данных позволяет заключить, что скорость реакции (8) в условиях проводимых опытов значительно выше скорости реакций (9) и (10). Это, с одной стороны, подтверждает данные [2] об образовании CdSe в основном по схеме (8), а с другой — является одной из причин отсутствия в твердых продуктах реакции CdO.

Реакция (8), по-видимому, протекает в две стадии:



Учитывая, что элементарный кадмий имеет относительно низкую темпе-

ратуру кипения (767°C), взаимодействие по (12) протекает, вероятно, в газовой фазе с высокой скоростью. Поэтому скорость суммарного процесса (8) лимитируется скоростью реакции (11).

Реакция (11) занимает важное место при исследовании химизма окисления сульфидов кислородом, но имеющиеся по этому вопросу литературные данные немногочисленны и иногда противоречивы. По данным, приведенным в [10], уже при 800°C реакция между CdS и CdO протекает со значительной полнотой. Поэтому целесообразно исследовать реакцию (11) в условиях проводимых опытов. Полученные данные (рис. 4) показали,

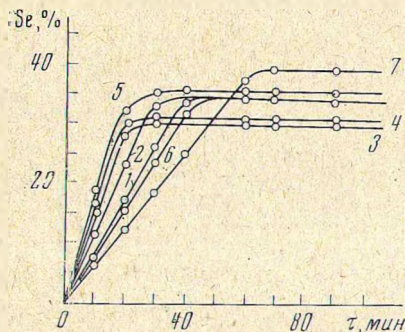


Рис. 3

рис. 3. Зависимость количества Se в твердом продукте взаимодействия CdS , CdO и смеси $\text{CdS} + \text{CdO}$ с парами селена от продолжительности опыта. Концентрация селена в газе 60 мг/л ; газ-носитель — аргон, $t = 500^{\circ}\text{C}$

1 — $\text{CdS} + \text{Se}$; 2 — $\text{CdS} + \text{CdO}$ (30%) + Se; 3 — $\text{CdS} + \text{CdO}$ (64%) + Se; 4 — $\text{CdS} + \text{CdO}$ (64%) + Se ($t = 650^{\circ}\text{C}$); 5 — $\text{CdS} + \text{CdO}$ (50%) + Se; 6 — $\text{CdS} + \text{CdO}$ (2—10%) + Se; 7 — $\text{CdO} + \text{Se}$

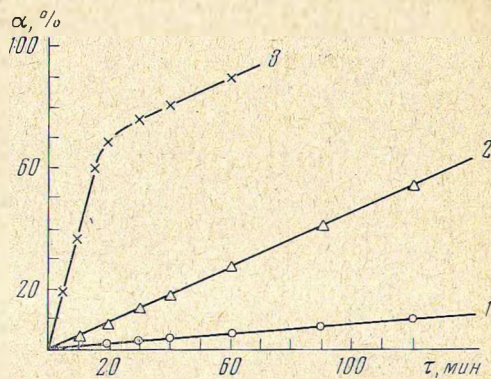


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени превращения от продолжительности опыта

1 — 600°C , 2 — 700°C , 3 — 800°C

что реакция (11) протекает с незначительной скоростью при 600°C , с существенной скоростью при 700°C , а при 800°C заканчивается за 30 мин, что хорошо согласуется с данными [10]. Таким образом, необходимым условием для реализации реакции (8), по-видимому, является возможность взаимодействия в системе $\text{MS} - \text{MO}$.

Исследование зависимости состава твердых продуктов реакции от концентрации SeO_2 в газовой фазе показало, что с увеличением концентрации SeO_2 растет содержание в продуктах реакции CdSO_4 и соответственно понижается содержание CdSe . Если при концентрации SeO_2 200 мг/л и температуре процесса 500°C содержание CdSO_4 в продуктах реакции составляет 28%, а CdSe — 65%, то при увеличении концентрации SeO_2 до 4000 мг/л количество CdSO_4 возросло до 61,5%, а CdSe уменьшилось до 33,4%. В то же время при концентрации SeO_2 в газовой фазе $0,2 \text{ мг/л}$, температуре 500°C и продолжительности опыта 12 ч содержание CdSe составляет 13,2%, а CdSO_4 в этих условиях не обнаружен. Отсюда следует, что для получения продукта с высоким содержанием CdSe взаимодействие CdS с SeO_2 необходимо осуществлять при концентрациях SeO_2 в газе, не превышающих некоторого определенного значения.

Прокаливание смеси сухих порошков CdS и SeO_2 в открытых тиглях [2] затрудняет контролирование концентрации SeO_2 , что может служить одной из причин относительно невысокого выхода CdSe . Пропускание через слой CdS потока инертного газа, к которому добавляют контролируемое количество паров SeO_2 , позволяет получить продукт содержащий 90—92% CdSe , что позволяет рекомендовать этот метод для получения CdSe .

ВЫВОДЫ

Изучено взаимодействие газообразной SeO_2 с CdS в интервале температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$ методами фазового химического и рентгенографического анализов; предложена схема химизма протекающих процессов. Определены оптимальные условия синтеза CdSe из CdS и SeO_2 , позволяющие получать продукт, содержащий $90\text{--}92\%$ CdSe .

Литература

1. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорг. химии, 7, 1366 (1962).
2. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорг. химии, 9, 1129 (1964).
3. Н. А. Филиппова. Заводск. лаборатория, 4, 401 (1960).
4. С. Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, 1953.
5. Н. А. Филиппова. Фазовый анализ руд. М., 1963.
6. Ф. Н. Кельман, Е. Б. Брудкус, Р. Х. Ошеревич. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. «Химия», М., 1965.
7. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. «Химия», М., 1966.
8. Ю. Ф. Орлов, И. В. Семеновская, Н. Г. Белоцерковская. Ж. неорг. химии, 15, 2315 (1970).
9. Р. И. Смирнова. Дис., Л., 1962.
10. Г. С. Френц. Окисление сульфидов металлов. М., 1965.

Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова

Поступила
9 ноября 1971 г.