

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

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКСИ СЕЛЕНА С ПОЛУСЕРНИСТОЙ МЕДЬЮ

(БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Исследование особенностей взаимодействия газообразной двуокиси селена с сульфидами металлов может оказаться полезным для уточнения условий синтеза селенидов металлов на основе сульфидов и двуокиси селена. В литературе имеются единичные работы [1], посвященные этому вопросу. Данных о взаимодействии двуокиси селена с полусернистой медью в литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы являлось получение экспериментальных данных о характере процессов, протекающих при взаимодействии полусернистой меди с двуокисью селена и определяющих химизм этого взаимодействия.

В качестве объекта исследования использовали реактивную полусернистую медь марки «ч. д. а.». Газом-носителем служил аргон, содержание кислорода в котором не превышало 0,003 *объемн. %*. Расход газа-носителя составлял 12 л/час. Навеска полусернистой меди во всех опытах была постоянной и равной 0,5 г. Опыты проводили в интервале температур 300—700°C. Концентрация двуокиси селена в газовой фазе составляла 200 мг/л. Твердые продукты взаимодействия двуокиси селена с полусернистой медью анализировали с помощью термографического, рентгенографического и фазового химического анализов. Термограммы снимали на пирометре Курнакова в потоке аргона при скорости нагрева 5 град/мин. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре УРС-50 ИМ на отфильтрованном медном излучении при напряжении 35 кВ и токе 10 ма.

Схема фазового химического анализа была разработана с использованием данных [2—4] и проверена на искусственно приготовленных смесях. Анализ проводили следующим образом. Полученный образец тщательно растирали в агатовой ступке и из отдельных навесок определяли селен общий по методике [5] и селен элементарный, который выщелачивали 1,5 М раствором сульфита натрия. Из оставшейся навески последовательно выщелачивали: сульфат меди — водой; селенитный селен — 0,25 М раствором комплексона III; закись меди — 15%-ным раствором хлорида аммония; окись меди — 2%-ным раствором двуххлористого олова в соляной кислоте. Остаток анализировали на сульфидную серу по методике [6].

Из сравнения кривых 1 и 3 (рис. 1) видно, что первый эндотермический эффект на кривой 1 относится к возгонке двуокиси селена. На этот эффект накладывается экзотермический эффект взаимодействия двуокиси селена с полусернистой медью, который имеет максимум при 360°C. Следующий за ним эндотермический эффект с минимумом при 400°C, по-видимому, является результатом нескольких эндотермических процессов. Во-первых, в интервале 360—430°C полусернистая медь претерпевает полиморфное превращение (кривая 2), затем, как показали данные рентгенофазового анализа, образцы в точке максимума экзотермического эффекта (360°C)

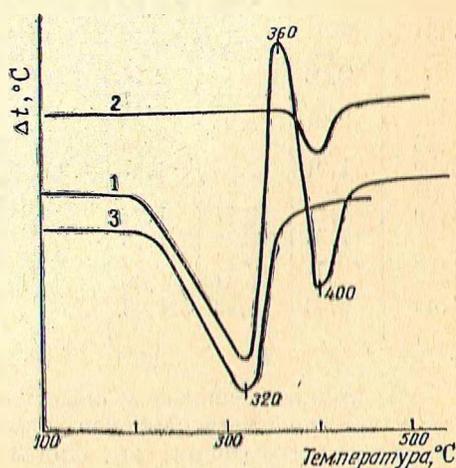


Рис. 1. Кривые ДТА полусернистой меди, двуокиси селена и смеси $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SeO}_2$.
1 — $\text{Cu}_2\text{S} + \text{SeO}_2$; 2 — Cu_2S ; 3 — SeO_2 .

и после второго эндозффекта (450°C) имеют разный состав. При 360°C в твердых продуктах реакции обнаружили CuS, Cu₂S, CuSe и CuSO₄ а при 450°C — Cu₂S, Cu₂Se и CuSO₄.

Полученные результаты, а также литературные данные [7] позволяют заключить, что второй эндозффект на кривой 1 обусловлен эффектом полиморфного превращения полусернистой меди и эффектами диссоциации CuS и CuSe, протекающими по реакциям



Для более тщательного изучения процессов, протекающих при взаимодействии двуокиси селена с полусернистой медью, была изучена зависимость состава твердых продуктов реакции от продолжительности опыта в интервале 300—700°C с привлечением фазового химического и рентгенографического анализов. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в таблице.

Т а б л и ц а

Данные рентгенографического анализа твердых продуктов взаимодействия полусернистой меди с двуокисью селена

<i>d</i> , Å				CuS	CuSe	CuSO ₄	Cu ₂ S	Cu ₂ Se	Cu ₂ O
300°	400°	500°	700°						
4,19	4,20	—	—			4,20			
3,53	3,56	—	—			3,55		3,52	
3,33	3,30	330	3,31		3,35		3,31	3,33	
3,20	3,18	—	—	3,22	3,18				
3,06	3,06	—	—	3,05			3,05		
—	—	3,00	3,00						3,00
2,96	—	—	—		2,94		2,96		
2,88	2,86	2,88	2,88		2,88		2,88	2,88	
2,81	—	—	—	2,81			2,82		
2,72	—	2,72	2,73	2,72			2,72		
2,60	2,61	—	—			2,62			
—	—	2,45	2,46						2,45
2,41	2,41	—	—			2,41	2,40		
—	—	2,30	—						
—	2,26	—	2,25						
—	—	2,12	2,12						
—	2,01	2,02	2,03		2,00			2,02	
1,96	—	—	—		1,96	1,96			
1,90	1,91	1,86	1,87	1,90	1,91				
1,81	—	—	—		1,81				
1,79	1,77	1,77	1,77			1,77			
—	1,73	1,73	1,73					1,73	
1,60	—	—	—		1,62	1,58			
—	—	1,51	1,50						1,51
1,43	1,43	1,43	1,43			1,43		1,43	

Анализ полученных данных показывает, что состав твердых продуктов взаимодействия двуокиси селена с полусернистой медью существенно зависит от температуры. При 300°C основными твердыми продуктами взаимодействия являются соединения двухвалентной меди CuS, CuSe, CuSO₄ (рис. 2а, таблица). Кроме того, в продуктах присутствует небольшое количество элементарного селена и Cu₂S. При повышении температуры на 100°C исчезают CuS, CuSe и обнаруживаются соединения одно-

валентной меди — Cu_2S и Cu_2Se (рис. 2б, таблица). Количество сульфата меди остается примерно таким же, как и в продуктах, полученных при 300°C . Различный состав твердых продуктов взаимодействия Cu_2S с SeO_2 при 300 и 400°C объясняется, вероятно, диссоциацией CuS и CuSe при 400°C по реакциям (1) и (2).

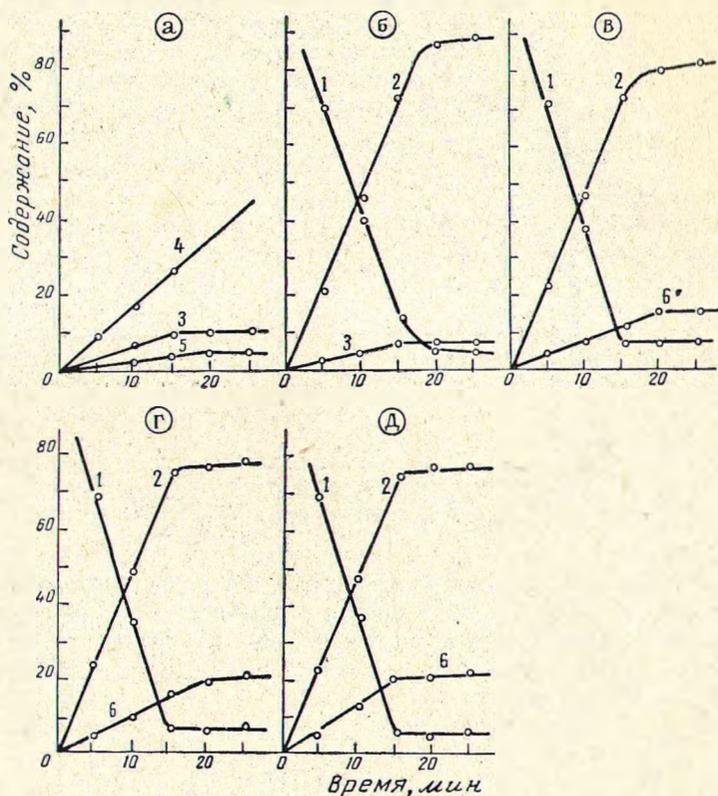
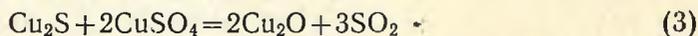


Рис. 2. Зависимость состава твердых продуктов взаимодействия Cu_2S с SeO_2 от продолжительности опыта при различных температурах, $^\circ\text{C}$: а—300; б—400; в—500; г—600; д—700. 1— Cu_2S ; 2— Cu_2Se ; 3— CuSO_4 ; 4— CuSe ; 5— Se ; 6— Cu_2O .

В интервале $500\text{--}700^\circ\text{C}$ состав твердых продуктов взаимодействия остается постоянным (рис. 2 в, г, д, таблица), но по сравнению с составом при 300 и 400°C он снова изменяется — исчезает сульфат меди и появляется фаза окиси меди. Поскольку сульфат меди заметно начинает разлагаться лишь при 700°C и выше [8], то отсутствие его в продуктах взаимодействия при $500\text{--}700^\circ\text{C}$, по-видимому, можно объяснить протеканием реакции



Эта реакция неоднократно служила предметом исследования [9, 10], но полученные различными авторами данные довольно противоречивы. Учитывая это обстоятельство, а также тот факт, что реакции в смесях твердых веществ чувствительны к условиям приготовления смеси, предшестирии компонентов и т. д., мы изучили реакцию (3) в конкретных условиях проводимых опытов. Из рис. 3 следует, что скорость реакции (3) при 300, 400 и 450°C невелика, и, следовательно, в интервале $300\text{--}450^\circ\text{C}$

реакция (3), вероятнее всего, практически не влияет на состав продуктов взаимодействия Cu_2S с SeO_2 . При 500°C скорость реакции (3) резко увеличивается. Такое резкое изменение скорости реакции в смеси твердых веществ при относительно небольшом повышении температуры (50°C)

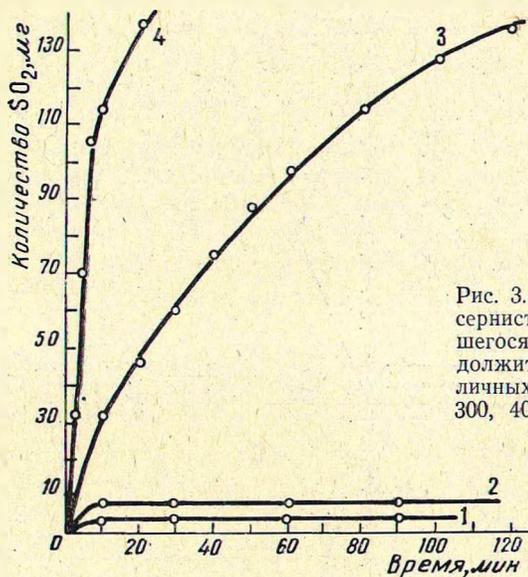


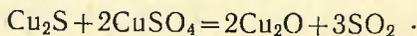
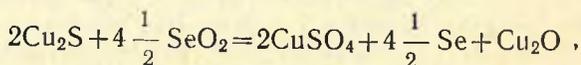
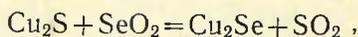
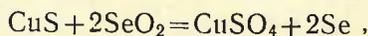
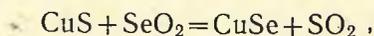
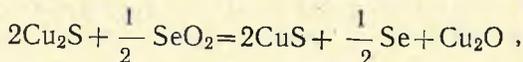
Рис. 3. Зависимость количества сернистого ангидрида, выделившегося по реакции (3), от продолжительности опыта при различных температурах, $^\circ\text{C}$: 1—300; 2—400; 3—450; 4—600.

свидетельствует о том, что процесс протекает с участием жидкой или газовой фазы. Это хорошо согласуется с данными Рейндерса и Гудриана [7], согласно которым смесь $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuSO}_4$ плавится при 484°C . Таким образом, образование Cu_2O при 500°C и выше хорошо объясняется протеканием реакции (3).

ВЫВОДЫ

Полученные данные показывают, что оптимальной температурой для синтеза низшего селенида меди на основе Cu_2S и SeO_2 является 400°C , при которой достигается высокий выход Cu_2Se (90%), а количество примесной фазы (CuSO_4) невелико. Сульфат меди отмывается от Cu_2Se водой.

Химизм взаимодействия полусернистой меди с газообразной двуокисью селена в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$ может быть представлен следующими основными реакциями:



ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Я. Марковский, Р. И. Смирнова. Ж. неорганической химии, 5, 2042 (1960); 7, 1366 (1962); 9, 1129 (1964).
2. Н. А. Филиппова. Заводская лаборатория, № 4, 401 (1960).
3. С. Ю. Файнберг. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1953.
4. Н. А. Филиппова. Фазовый анализ руд. Metallurgizdat, 1963.
5. Р. Н. Кельман, Е. Б. Брудкус, Р. Х. Ошерович. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. Изд. «Химия», 1965.
6. Г. Шарло. Методы аналитической химии. Изд. «Химия», 1965.
7. В. И. Смирнов, А. И. Тихонов. Обжиг медных руд и концентратов. Изд. «Металлургия», 1966.
8. Д. М. Чижиков, Г. С. Френц, Б. Я. Трацевичка. Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 4, 523 (1953).
9. Г. Шенк. Физико-химия металлургических процессов. ОНТИ, 1935.
10. Е. В. Маргулис, В. Д. Пономарева. Изв. АН КазССР. Серия металлургии, обогащения и огнеупоров, № 3, 426 (1958).

Кафедра технологии
неорганических веществ

Поступила в редакцию
23 марта 1971 года