

Untersuchungen über die Kinetik der Wechselwirkung zwischen Cu_2S und TeO_2

Von

Wesselka Chr. Angelowa und Wera H. Pangarowa

Abteilung für NE-Metallurgie,
Hochschule für chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1976)

Investigation of the Kinetics of the Interaction of Cu_2S and TeO_2

The kinetics of the interaction of Cu_2S and TeO_2 for mixtures, of molar ratio $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2$: 1/1, 1/1.5, and 1/2, was investigated in the temperature range between 500 and 900 °C. The interaction takes place with high rate. The over-all interaction products up to temperatures 500–600 °C, contain predominantly copper tellurites and elementary tellurium. At higher temperatures Cu_{2-x}Te , $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$, CuTe or their mixtures are obtained, in dependance of the quantity of TeO_2 in the starting batches.

Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen den Metallsulfiden und -oxiden ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern hat als eine vielen pyrometallurgischen Prozessen zugrundeliegende Reaktion auch praktische Bedeutung. Eine Methode zur Herstellung einiger Selenide und Telluride ist vorgeschlagen worden, die auf folgender Reaktionsgleichung beruht¹:



Die Wechselwirkung zwischen Cu_2S und TeO_2 ist noch nicht erforscht. Einige Literaturangaben weisen nur auf die Produkte, die beim Erhitzen von CuO/TeO_2 -Mischungen^{2, 3} entstehen, sowie auf die Verbindungen im System $\text{Cu}-\text{Te}^{4-8}$ hin. In letzter Zeit sind $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Te}$ -Mischkristalle wegen der steigenden Bedeutung für Hochtemperatur-thermoelektrische Energieumformer^{9, 10} Gegenstand systematischer Untersuchungen.

In einer früheren Arbeit haben wir über die Wechselwirkung eines äquimolekularen Gemisches aus Cu_2S und TeO_2 berichtet¹¹. In der vor-

liegenden Abhandlung wird näher auf den Einfluß der Temperatur und des molaren Verhältnisses der Ausgangskomponenten auf die Kinetik der Umsetzung und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte eingegangen.

Experimenteller Teil

Für die Versuche wurden homogenisierte Gemische aus TeO_2 (p.a.) und Cu_2S in Stickstoffatmosphäre benutzt. Cu_2S wurde nach der in ¹² empfohlenen Methode erhalten und hatte folgende Zusammensetzung: Cu 78,35%, S 21,32%. Die Teilchengröße der Ausgangsprodukte lag im Bereich $< 0,063$ mm. Die Kinetik der Umsetzung wurde aus der freigesetzten SO_2 -Menge nach der von uns beschriebenen Methodik bestimmt¹³.

Die Umsetzungsprodukte wurden röntgenographisch mit einem Gerät TUR M 61 ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) identifiziert.

V Versuchsergebnisse

Die Kinetik der Wechselwirkung wurde an drei Gemischen mit den $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2$ -Molverhältnissen 1/1, 1/1,5 und 1/2 bei Temperaturen zwischen 500 und 900 °C untersucht. Die Versuche wurden sowohl mit Pulverproben, als auch mit Probekörpern ($d = 10$ mm, Durchmesser $h = 5-6$ mm), die durch Pressen des Ausgangsgemisches unter 2500 kp/cm² erhalten wurden, durchgeführt. Der Umsetzungsgrad zeigte sich in beiden Fällen gleich groß, die Umsatzgeschwindigkeit lag aber bei den Probekörpern höher.

Aus Abb. 1 ist zu ersehen, daß die freigesetzte SO_2 -Menge mit Temperaturhöhung und abnehmendem TeO_2 -Anteil zunimmt. An den Kurven, in denen die Geschwindigkeit der SO_2 -Abgabe gegen die Erhitzungsdauer aufgetragen ist, wird ein Maximum beobachtet (Abb. 2). Ein solcher Verlauf wird allgemein auf den autokatalytischen Prozeßablauf, der an der Grenze zwischen Ausgangsstoffen und Umsetzungsprodukten lokalisiert ist, zurückgeführt¹⁴.

Die Röntgenanalyse zeigte, daß die Zusammensetzung der bei isothermen Bedingungen erhaltenen Endprodukte in erster Linie von dem Molverhältnis $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2$ und in zweiter Linie von der Temperatur abhängt. Die beim Molverhältnis 1/1 auf 500 bis 900 °C erhitzten Proben bekamen eine dunkelgraue bis blauschwarze Färbung. Die Probekörper wurden porös und hatten eine Volumenvergrößerung erlitten. Es schied sich bei 800 °C auf dem kälteren Rohrteil eine geringe Menge dunkelgraues elementares Tellur ab. Der Tellurgehalt der 50 Min. erhitzten Proben ändert sich von 46,05 auf 42,97%.

Beim Verhältnis 1/1 und einer Temperatur von 450 °C überwiegt die kristalline Phase, deren d_{hkl} -Werte jenen für CuTeO_3 (3,44, 3,18, 3,05, 2,93, 2,79, 2,27 Å) und teilweise für CuTe_2O_5 (3,34, 2,72, 2,02 Å)^{2, 3}

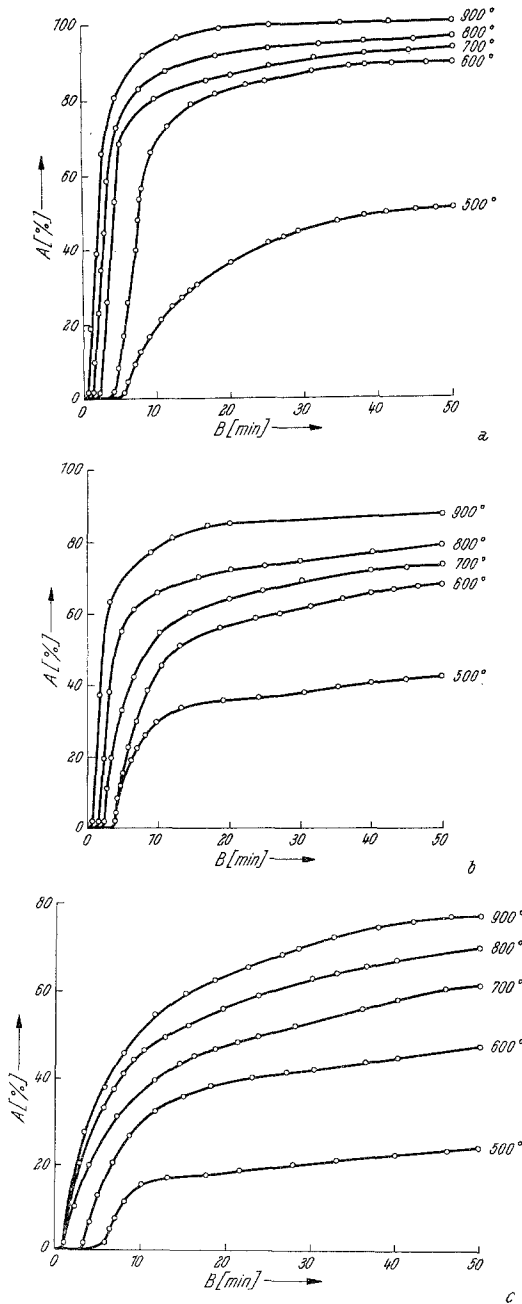


Abb. 1. Kinetik der Cu_2S -Umsetzung bei Molverhältnis von $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2 =$ a 1/1; b 1/1,5 und c 1/2. A Abnahme an Schwefel in %; B Zeit in Minuten

nahekommen. Es handelt sich vermutlich um Zwischenverbindungen. Man beobachtet außerdem noch das Vorhandensein von Cu_2S . In dem Temperaturbereich 500 bis 900 °C überwiegt dagegen Cu_{2-x}Te .

Die Proben mit dem größeren TeO_2 -Anteil zeigen gegen das äquimolekulare Gemisch ein stark unterschiedliches Verhalten. Beim Erhitzen scheidet sich eine bedeutende Menge von elementarem Te ab. Bei 500 °C haben die Probekörper mit dem Molverhältnis $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2 = 1/$

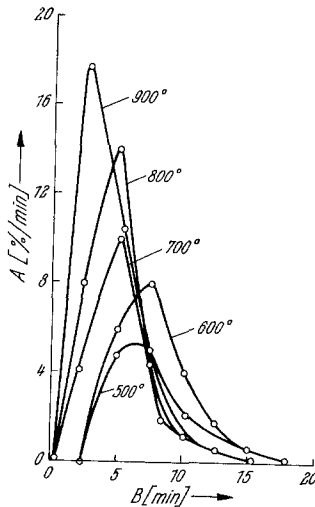


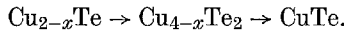
Abb. 2. Abhängigkeit der SO_2 -Freisetzung von der Erhitzungsdauer bei $\text{Cu}_2\text{S}/\text{TeO}_2 = 1/1,5$. A Geschwindigkeit der SO_2 -Freisetzung, %/min; B Zeit in Minuten

1,5 eine dunkelgraue Farbe mit Metallglanz und zeigen eine schwache Sinterung, während Probekörper mit dem Molverhältnis 1/2 leicht gesintert, stark verformt und sehr hart sind. Oberhalb dieser Temperatur sind alle Proben grau, wobei die pulverförmigen gesintert und die Körper verformt sind. Bei einem Molverhältnis 1/2 ist das Schmelzen stärker ausgeprägt. Beim Molverhältnis 1/1,5 und einer Temperatur von 500 °C werden mehrere Phasen beobachtet, wobei das metallische Te überwiegt. Die Diffraktionsmaxima 3,58, 3,09, 2,95, 2,78, 2,07 Å gehören wahrscheinlich dem CuTe_2O_5 an. Es sind auch einige Interferenzen zu verzeichnen, die für Cu_2S und CuSO_4 charakteristisch sind. Die Intensität der Diffraktionsmaxima für die genannten Komponenten nimmt bei 600 °C ab und es treten die d_{hkl} -Werte für $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ auf, das bei 700 bis 900 °C schon dominiert.

Der mittlere Te-Gehalt der Endprodukte beim Verhältnis $\text{Cu}_2\text{S}/$

unabhängig von der äußeren Verschiedenheit, im Grunde genommen die gleichen Phasen besitzen, nur ist in dem Tellur-reicheren Teil der Gehalt an Tellur-reicheren Verbindungen mehr ausgeprägt. So enthält z. B. die Tellur-ärmere Probe beim Molverhältnis 1/1,5 und einer Temperatur von 900 °C Cu_{4-x}Te und Cu_{2-x}Te in vergleichbaren Mengen, während in der Tellur-reicheren außer den genannten Telluriden noch kleine Mengen an CuTe vermutet werden.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse beobachtet man die Tendenz, daß sich mit steigendem TeO_2 -Anteil der Ausgangsgemische die Menge der Tellur-reicheren Verbindungen in folgender Reihenfolge erhöht:



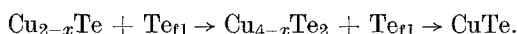
Diese Tendenz wird durch Diffraktogramme (Abb. 3) illustriert. Die nicht eindeutig identifizierbaren Interferenzen von 3,72, 3,27, 2,72 bis 2,84 Å kommen wahrscheinlich durch die Anwesenheit fester Lösungen zustande. Zwischen den Kupferchalkogeniden ist bekanntlich die Bildung eines großen Bereichs von Lösungen in flüssiger und fester Phase möglich^{9, 10, 16}.

Schlußfolgerungen

Die Wechselwirkung von Cu_2S mit TeO_2 bei beschränktem Luftzutritt vollzieht sich mit großer Geschwindigkeit und hohem Umsetzungsgrad. Die Endprodukte der Umsetzung bestehen bis Temperaturen von 500 bis 600 °C hauptsächlich aus Kupfertelluriten (CuTeO_3 , CuTe_2O_5) und elementarem Tellur. Oberhalb dieser Temperaturen entstehen in Abhängigkeit von dem TeO_2 -Anteil der Ausgangsproben Cu_{2-x}Te , $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$, CuTe , oder ein Gemisch aus Cu_{2-x}Te , $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$, CuTe , Cu_2S und Te in verschiedenen Verhältnissen.

Die Analyse der Versuchsergebnisse bestätigt den Chemismus der Wechselwirkung für die Fälle mit höherem TeO_2 -Gehalt der Ausgangsgemische, der eine grundsätzliche Analogie zu dem früher für das äquimolekulare Gemisch festgestellten Chemismus zeigt¹¹. Neben Bildung von Tellurit und dessen Reduktion durch das nicht umgesetzte Cu_2S , und den Verbindungen von CuO und Te zu Telluriden spielen sich hier parallel oder aufeinanderfolgend in untergeordnetem Grad auch andere Reaktionen ab, was zur Entstehung mehrerer Phasen führt. Die niedrigere Abgabe von SO_2 bei höherem TeO_2 -Anteil wird bei Temperaturen von 500—600 °C durch die Bildung kleiner Mengen CuSO_4 begründet. Außerdem behindern die leichtschmelzenden Komponenten CuTeO_3 , CuTe_2O_5 , Te , $\text{Cu}_{4-x}\text{Te}_2$ u. a. wahrscheinlich die vollständige Freisetzung von SO_2 . Das Vorhandensein bedeutender Mengen von geschmolzenem

Tellur schafft die Voraussetzungen für den Ablauf folgender peritektischen Reaktionen:



Literatur

- ¹ *L. Ia. Markowskij, R. J. Smirnowa und G. F. Pronj*, Khalkogenidy, Kiew (1967).
- ² *J. Moret*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci (Paris) **C 269**, 830 (1969)
- ³ *J. Moret, E. Philippot und M. Maurin*, l. c. **C 269**, 123 (1969).
- ⁴ *I. Patzak*, Metallkunde **47**, 418 (1956).
- ⁵ *H. Kravermann und H. Wallbaum*, Metallkunde **47**, 433 (1956).
- ⁶ *K. Anderko und K. Schubert*, Metallkunde **45**, 371 (1954).
- ⁷ *D. I. Tschishikow und W. L. Stschastliwyj*, Tellur i Telluridi. Moskau: 1966 [russ.].
- ⁸ *B. P. Burilew, N. N. Fedorowa und L. Sch. Semechman*, J. neorg. Khimii [russ.] **XIX**, 2273 (1974).
- ⁹ *S. S. Gorelik, A. N. Dubrowina, R. H. Leksina, T. Turdaliew und I. M. Ukrainski*, Izw. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater **11**, 28 (1975).
- ¹⁰ *Ja. I. Dutschak, N. M. Korentshuk und S. W. Korentschuk*, Izw. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater **11**, 201 (1975).
- ¹¹ *W. Chr. Angelowa*, Chemie-Ing. Techn. **47**, 947 (1975).
- ¹² *A. M. Egorow und E. K. Odinetz*, Samml. wissenschaftl. Werke. Ginzwetmeta **19**, (1962) [russ.].
- ¹³ *V. H. Angelova und A. N. Selikman*, Metallurgija [bulg.] **7**, 16 (1970).
- ¹⁴ *P. P. Budnikow und A. M. Ginstling*, Reaktionen fester Körper [russ.] Moskau: 1965.
- ¹⁵ ASTM X-Ray Data Card. File, N. Y. (1945).
- ¹⁶ *S. S. Bazanow und E. N. Zaliwina*, Izw. Akad. Nauk SSSR, Chimija, **8**, 1887 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Dr. W. Chr. Angelowa
Abteilung für NE-Metallurgie
Hochschule für chemische Technologie
Iwan-Assen-Straße 20
Sofia
Bulgarien