Ср. 6. 7
236

TALLINNA POLÜTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 236

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XIV

ТАЛЛИН 1966

Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А № 236 1966

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

XIV

Таллин 1966

С О Д Е Р Ж А Н И Е

		СТР.
I.	Х.Х. Хедряев. Применение экстракции для концентрирования микроэлементов в анализе природного сульфида свинца.....	3
2.	Л.И. Пец, А.Д. Миллер. К вопросу кинетического определения тантала в природных и промышленных сточных водах (Сообщение I)	I3
3.	Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Изучение поликристаллических соединений $A^{II} B^{VI}$ (Сообщение I).....	I9
4.	Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. Изучение поликристаллических соединений $A^{II} B^{VI}$ (Сообщение II).....	3I
5.	Л.И. Тюрн, Ю.А. Варвас. Изучение поликристаллических соединений $A^{II} B^{VI}$ (Сообщение III).....	39
6.	Л.И. Тюрн. Изучение поликристаллических соединений $A^{II} B^{VI}$ (Сообщение IУ).....	47
7.	М. Миккал, Х. Раудсепп ж. Каталитическое окисление пропана	5I

Ep. 7249
Eesti NSV Teaduslik Raamatukogu Teaduste Akadeemia

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 543.849

Х.Х. Хедреярв

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В АНАЛИЗЕ ПРИРОДНОГО СУЛЬФИДА СВИНЦА

I. Введение

Целью данной работы является изучение возможностей количественного определения таллия, индия, галлия, сурьмы и олова в эстонских галенитах (PbS). Для одновременного определения этих элементов в геологических объектах часто используют спектральный анализ. В данном случае прямое спектральное определение затруднительно из-за малого содержания этих элементов. Поэтому пришлось искать способы для повышения чувствительности анализа.

Для определения металлов в пределах концентрации 10^{-6} – 10^{-3}% возможно сочетать спектральное определение с химическим концентрированием определяемых элементов. Химическим методом концентрирования достигается отделение микроэлементов от главного компонента и получение гомогенного концентрата микроэлементов.

Широко используют для концентрирования микроэлементов экстракцию органическими растворителями.

Экстракционный метод позволяет:

1) одновременно концентрировать большое число элементов,
2) получать концентрат в хелательной форме,
3) применять остаточную водную фазу для дальнейшего анализа.

Экстракционный метод можно применять также для концентрирования микроколичеств таллия, индия, галлия, сурьмы и олова в сульфиде свинца. Названные элементы экстрагируются кислородсодержащими растворителями из растворов галогенидов в виде комплексных металлгалогенидных кислот, в которые металл входит в составе анионной части.

Природный сульфид свинца (галенит) растворяется в хлористоводородной и бромистоводородной кислотах. Особенно эффективным растворителем для галенита является последняя, очевидно, из-за образования устойчивого свинцово-бромистого комплексного соединения [I].

Экстракция металлов из водных растворов бромистоводородной кислоты изучена Боком и др. [2]. Они исследовали экстракцию диэтиловым эфиром из 0,I молярных растворов элементов.

В большинстве случаев результаты, полученные для относительно концентрированных растворов, можно распространить также на ультрамалые концентрации. Этот факт имеет существенное значение для аналитического концентрирования. Однако коэффициент распределения элемента не остается постоянным, если при изменении концентрации состав соединений в органической и водной фазах меняется. Поэтому желательна экспериментальная проверка возможности использования экстракционной системы в случае разбавленных растворов извлекаемых элементов.

В данной работе изучено распределение таллия, индия, галлия, сурьмы и олова при извлечении их из бромистоводородного раствора диэтиловым эфиром, если концентрация названных элементов около 10^{-5}М.

Результаты исследования регистрировались спектрографически. При этом служило аналитическим сигналом почернение спектральной линии исследуемого элемента. Почернение в области нормальной экспозиции фотоэмульсии пропорционально интенсивности спектральных линий и, следовательно, также концентрации элемента.

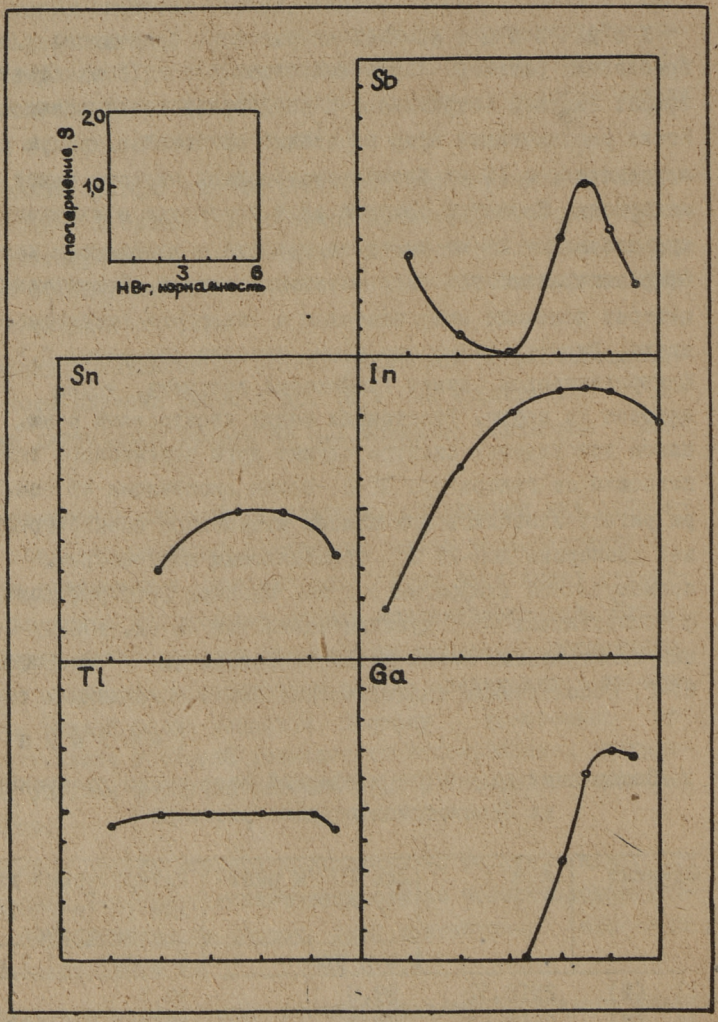
2. Экспериментальная часть

Ход опыта. К 15 мл раствора бромистого водорода прибавляют растворы изучаемых элементов и 15 мл диэтилового эфира. Раствор встряхивают в узкогорлой колбе объемом 50 мл. После расслаивания эфир переводят пипеткой в другую колбу и встряхивают с 10 мл бромистоводородной кислоты такой же нормальности. Промытый эфирный слой переводят в кварцевую чашку, добавляют 25 мг смеси из графита и хлористого калия(9:1). Эфир выпаривают под нагревательной лампой. Полученный концентрат помещают микрошпателем в отверстие графитового электрода. Диаметр электрода 6 мм, диаметр отверстия 2,5 мм. Контрэлектродом служит графитовый стержень, конец которого заточен на конус. Расстояние между электродами 4 мм. Источником возбуждения спектра служит дуга переменного тока (10 а), питаемая от генератора ДГ-2. Время экспозиции 45 сек. Спектры регистрировались при помощи кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-28 с трехлинзовым конденсором. Ширина промежуточной диафрагмы 3,2 мм. Спектры фотографировали на фотопластинках СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТ. Почернения спектральных линий фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Используемые аналитические линии приведены в таблице 1.

Таблица 1

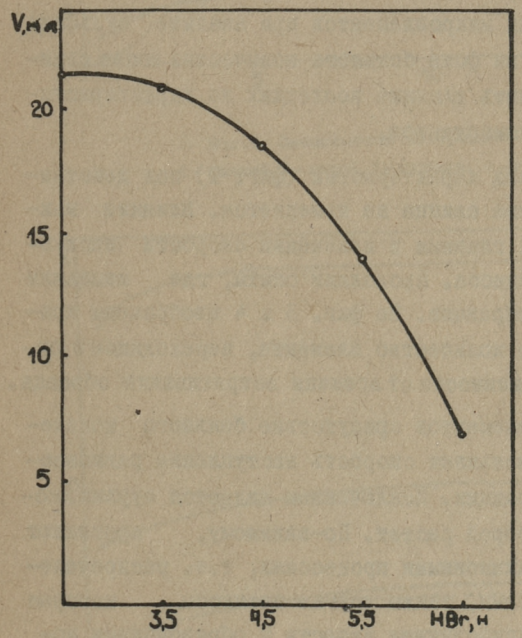
Содержание элементов в эфирной фазе после экстракции из бромистоводородного раствора

Элемент	λ, Å	Для 10^{-5}м растворов элементов	Литературные данные [2] для 10^{-1}м растворов элементов	
		4 н HBr	4 н HBr	5 н HBr
Tl (III)	2918,32	99,0	99,9	
In (III)	2932,62	99,9	99,9	99,4
Ga (III)	2500,19	55,5	54,8	96,7
Sb (III)	2877,92		14,9	9
Sb (V)		50,1		95,4
Sn (II,IV)	2913,54	89,8	84,6	78,0



Фиг.1. Влияние концентрации бромистоводородной кислоты на извлечение элементов диэтиловым эфиром из бромистоводородной кислоты

На фиг. I представлено распределение таллия, индия, галлия, сурьмы и олова между органической и водной фазами при разных концентрациях бромистоводородной кислоты. Концентрация элементов в исходном водном растворе $I.IO^{-5}$ г-ион/л. Названные элементы экстрагируются из бромистоводородной кислоты в достаточно широкой области концентрации кислоты. Понижение экстракции при концентрации выше 4,5 н объясняется ростом растворимости диэтилового эфира в бромистоводородной кислоте. Уменьшение объема эфирной фазы при повышении концентрации бромистоводородной кислоты представлено на фиг. 2 .



Фиг.2. Уменьшение объема эфирной фазы в зависимости от концентрации бромистоводородной кислоты

Наличие двух максимумов на экстракционной кривой для сурьмы (фиг. I), вероятно, вызвано изменением состояния валентности в процессе экстракции.

По данным Бока и др. [2] из кислоты низкой концентрации экстрагируется только сурьма (Ш), а сурьма (У) образует труднорастворимые соединения. Дальнейшее понижение экстрак-

ция сурьмы (III) объясняется образованием плохо экстрагирующих $[SbCl_5]^{2-}$ и $[SbCl_6]^{3-}$ вместо гидролизованных форм [3]. Окисление ионов сурьмы в процессе экстракции вызвано малыми количествами брома в бромистоводородной кислоте.

Количественная сторона экстракции характеризуется процентным распределением элементов между фазами. Для выяснения этого используют эталонные образцы на основе графит + 10% хлористого калия, содержащие известные количества определяемых элементов. Результаты хорошо согласуются с литературными данными для 0,1 молярных растворов элементов.

Результаты приведены в таблице I.

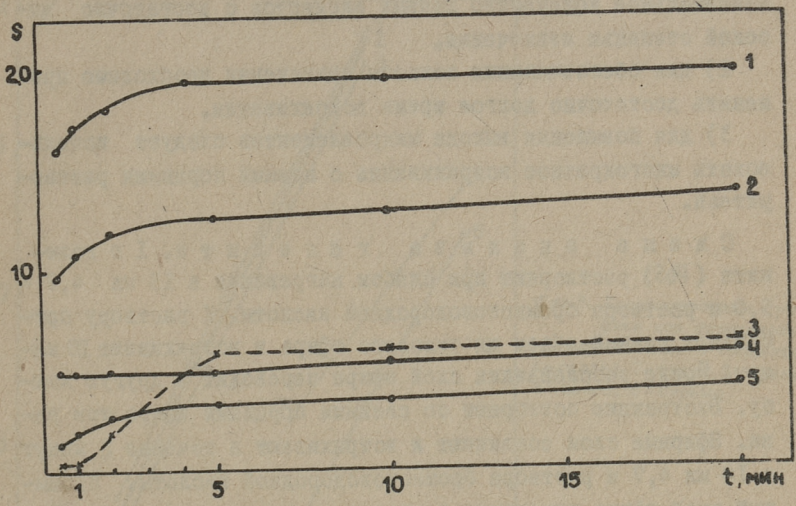
Так как экстракция микроэлементов при анализе сульфида свинца производится на фоне большого количества ионов свинца, необходимо выяснить влияние последних на характеристики экстракции микрокомпонентов.

Выяснилось, что вид характеристик (фиг. I) под действием большого количества свинца не изменяется. Влияние макрокомпонента явилось главным в изменении скорости наступления равновесия процесса. Проводили опыты, где изменили время встряхивания образцов. На фиг. 3 и 4 изображены кривые, характеризующие количество элемента, переходящее в органическую фазу в зависимости от времени встряхивания образца.

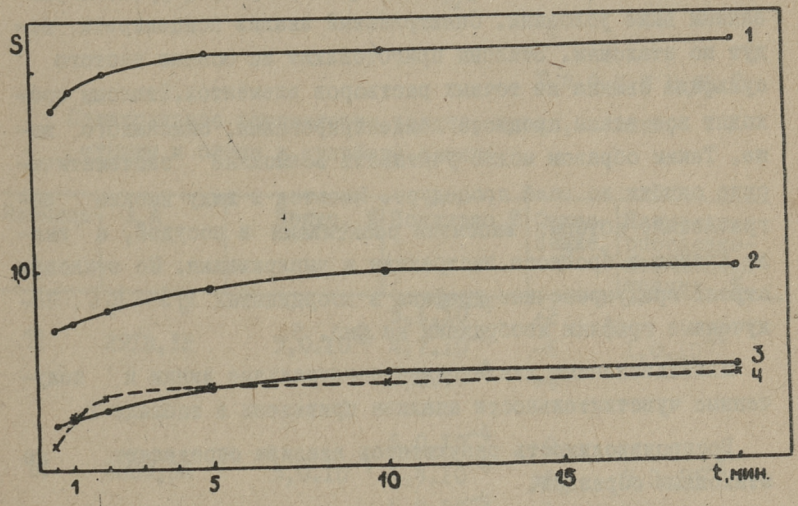
Для большинства элементов присутствие большого количества ионов свинца уменьшает скорость наступления равновесного состояния экстракции. Исключением является сурьма, скорость экстракции которой растет. По-видимому, протекают рядом с чисто экстракционными процессами, т.е. распределением между двумя фазами, также другие процессы, которые связаны взаимным реагированием веществ и образованием новых соединений в той или другой фазах.

Полученные результаты позволяют применить экстракционный метод концентрирования для повышения чувствительности спектрального определения таллия, индия, галлия, сурьмы и олова в галените. При этом следует соблюдать следующие условия:

I) наиболее подходящим для экстракции является 4,7-5,0 н



Фиг.3. Зависимость экстракции от времени:
1 – галлий, 2 – индий, 3 – сурьма, 4 – таллий, 5 – олово



Фиг.4. Зависимость экстракции от времени в присутствии 200 мг свинца:
1 – галлий, 2 – индий, 3 – таллий, 4 – сурьма

раствор бромистоводородной кислоты, из которой извлекается максимальное количество данных элементов с достаточно высокой степенью извлечения,

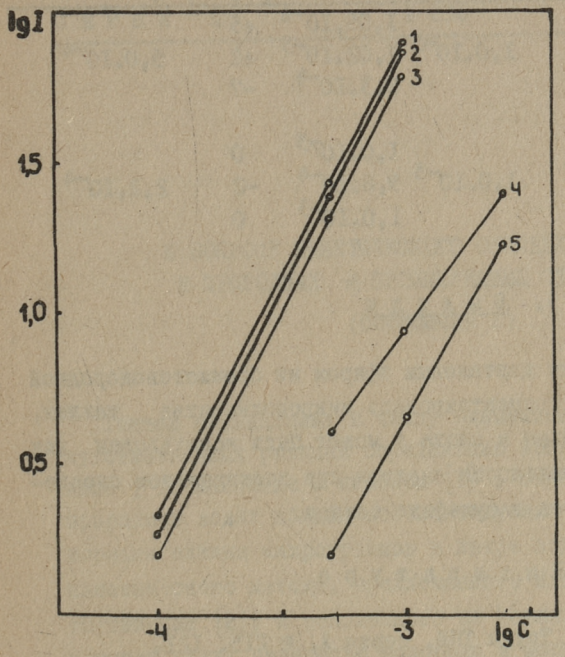
2) для обеспечивания полноты извлечения необходимо применять достаточно долгое время встряхивания,

3) для повышения выхода микроэлементов следует использовать многократное встряхивание с новыми порциями растворителя.

Схема анализа галенита. I г галенита (PbS) растворяют при слабом нагревании в I5 мл 4,7 - 5,0 н раствора бромистоводородной кислоты. К раствору прибавляют равный объем диэтилового эфира и встряхивают I0 минут. После расслаивания слой эфира переводят в другую колбу. Экстракцию повторяют со свежими порциями эфира три раза. Эфирные слои соединяют и встряхивают в течение 2 минут с I0 мл 4,7 н раствора бромистоводородной кислоты. Промытый слой эфира переводят в кварцевую чашку, добавляют 25 мг графита с I0%-ной добавкой хлористого калия. Эфир выпаривают и полученный остаток помещают в отверстие графитового электрода. Полученные концентраты спектрографируют по указанным выше условиям. Спектральный анализ концентрата ведут по эталонам. Эталоны приготовляют на основе чистого сульфида свинца из точных растворов элементов. Эталоны проходят все этапы процесса концентрирования, описанного выше. Таким образом можно учитывать возможные систематические ошибки во всей процедуре. Имеются в виду именно загрязнения, которые вносятся реактивами и посудой, а также потери в процессе экстракции и выпаривания. По эталонам строят градуировочные графики в координатах $\lg J - \lg C$. Полученные графики изображены на фиг. 5.

Использованные для анализа спектральные линии и полученные чувствительности анализа приведены в таблице 2.

Воспроизводимость результатов анализа определяют по эталонным образцам.



Фиг.5. Градуировочные графики для определения микроэлементов в галените: 1 – галлий, 2 – индий, 3 – таллий, 4 – олово, 5 – сурьма

Таблица 2

Спектральное определение таллия, индия, галлия, сурьмы и олова в сульфиде свинца

Элемент	λ, Å	Взято, %	Получено, %	Отклонение, %	Наименьшая определяемая концентрация, %
Tl	2918,32	$5,0.10^{-4}$	$5,1.10^{-4}$ $4,7.10^{-4}$ $5,2.10^{-4}$	+2 −6 +4	$1,0.10^{-4}$
In	3039,36	$5,0.10^{-4}$	$5,0.10^{-4}$ $5,4.10^{-4}$ $4,8.10^{-4}$	0 +4 −4	$9,2.10^{-5}$
Ga	2943,64	$5,0.10^{-4}$	$4,8.10^{-4}$ $5,1.10^{-4}$ $5,1.10^{-4}$	−4 +2 +2	$8,3.10^{-5}$

I	2	3	4	5	6
			$1,05.10^{-8}$	+5	
Sb	2877,92	$1,0.10^{-3}$	$1,02.10^{-3}$	+2	$5,0.10^{-4}$
			$9,3.10^{-4}$	-7	
			$1,0.10^{-3}$	0	
Sn	2839,99	$1,0.10^{-3}$	$9,8.10^{-4}$	-2	$2,2.10^{-4}$
			$1,0.10^{-3}$	0	

3. Выводы

Метод экстракции диэтиловым эфиром из бромистоводородной кислоты разрешает концентрировать микроколичества таллия, индия, галлия, сурьмы и олова и может быть использован для повышения чувствительности анализа при спектральном определении этих элементов в сульфиде свинца.

Литература

I. Х.Х. Хедреярв. Труды ТПИ, серия А, № 215, 121.
2. R.Bock, H.Kusche, E.Bock. Z. Anal. Chem., 138, 1953, 167.
3. Г.м. дакар. Канд. дисс., МГУ, 1963.

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
С Е Р И Я А № 236 1966

УДК 543.849

Л.И.Пец, А.Д.Миллер

К ВОПРОСУ КИНЕТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТАНТАЛА В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ

(Сообщение I)

Тантал принадлежит к числу элементов, для которых число чувствительных реакций определения весьма ограничено. Вероятно, по аналогии с ниобием [I], содержание тантала в природных водах вблизи соответствующих рудных месторождений порядка единиц микрограммов в литре воды. Чувствительность кинетического метода, предложенного К.Б.Яцимирским с сотрудниками [2], и основанного на катализе следами тантала реакции между перекисью водорода и иодидом, порядка I0 мкг в анализируемом объеме. Таким образом, даже для повышенных содержаний тантала необходимо предварительное концентрирование, как впрочем оно необходимо и для любого из описанных в литературе колориметрических определений.

В качестве коллектора был выбран карбонат кальция, с которым аналог тантала ниобий соосаждается (в присутствии небольшого количества дополнительного коллектора и коагулянта - $Fe(OH)_3$) почти на I00%. Для экстракционного отделения тантала от кальция (после растворения осадка $CaCO_3$) и мешающих микрокомпонентов использовали три-n-октиламин*, образующий с танталом соединение, экстрагируемое органическим растворителем [4].

---

* ТОА.

Экспериментальная часть

Соосаждение тантала с карбонатом кальция производили в 250 мл раствора по упомянутой методике, но с уменьшенными в четыре раза количествами компонентов осадителей ($CaCl_2$, Na_2CO_3, $FeCl_3$). Вес образующегося коллектора ($CaCO_3$)- 0,25 г. Предварительными опытами с радиоактивным изотопом тантала -182 Та была установлена его степень соосаждения. В присутствии небольшого количества $FeCl_3$ (гидролизующегося в процессе осаждения) она оказалась равной 85-90% от введенного количества, при исходных содержаниях тантала в анализируемом объеме 2-20 мкг.

Для отделения макроколичеств кальция, а также вероятных микропримесей, мешающих каталитическому определению тантала (железо, цирконий, гафний, торий, вольфрам) его экстрагировали, после растворения коллектора и добавления трилона-Б, раствором ТОА в ксилоле. Трилон-Б подавлял экстракцию первых четырех элементов. Вольфрам не экстрагируется раствором ТОА. Попытка проводить экстракцию после растворения коллектора в HCl не удалась, т.к. значительные количества хлор-иона мешают экстракции. Описанная в литературе экстракция из сернокислого, щавелевокислого или виннокислого раствора в данном случае невозможна из-за образования труднорастворимых солей кальция. Приемлемым оказалось растворение карбоната кальция непосредственно в лимонной кислоте с добавлением избытка последней для доведения pH образующейся буферной смеси до 2,3-2,6. Действительно, при таком pH экстракция проходила (также как в среде оксалата) почти на 100%.

После соосаждения смешанный коллектор отделяли от фильтрата и растворяли в 10 мл 35% лимонной кислоты, переносили в делительную воронку. добавляли 2 мл 0,15 м раствора трилона-Б, 5 мл 0,1 м раствора ТОА в ксилоле и экстрагировали 10 минут.

Экстракт дважды промывали равными объемами воды, затем проводили реэкстракцию. Предварительные опыты показали, что реэкстракция кислотами способствует переходу в водную

фазу заметных количеств ТОА, мешающих дальнейшему определению. Наилучшим реэкстрагентом оказался слабый раствор щелочи, содержащей цитрат-ион (смесь равных объемов 0,005 н КОН и 0,001 н лимонной кислоты). Реэкстракцию проводили дважды, добавляя по 3,5 мл указанного раствора. Реэкстракт трижды промывали ксилолом (по 2,5 мл) для удаления следов ТОА, затем добавляли соляную кислоту до pH I, органическую кислоту (щавелевую, винную* или лимонную*) до концентрации 0,01 м и оставляли раствор на I час. Отфильтровывали через бумажный фильтр, промытый HCl , добавляли раствор иодида калия до концентрации $6 \cdot 10^{-4}$м. В окончательном варианте методики добавляли раствор хлористого алюминия до $1{,}85 \cdot 10^{-2}$м. Термостатировали предварительно 15 мин при 20^{0}, затем добавляли перекись водорода до концентрации $6 \cdot 10^{-4}$м. Общий объем раствора 10 мл. Дальнейший ход реакции осуществляли по методу фиксированного времени, хотя и менее точному, чем метод тангенсов, но позволяющему вести ряд определений одновременно. Удобным оказался 20-минутный период термостатирования (20^{0}).

Для определения глубины протекания реакции между перекисью водорода и иодидом, по истечении установленного времени (20 мин.), выделяющийся элементарный иод экстрагировали (время экстракции 40 сек.) 2 мл четыреххлористого углерода. Определение проводили на электрофотоколориметре ФЭК-М. Однако колориметрирование очень слабых растворов иода в CCl_4 неудобно, т.к. приходится работать в области оптической плотности, в которой измерение на колориметре производится со значительной погрешностью. Поэтому была исследована возможность реэкстракции иода из органического растворителя в водный раствор крахмала и иодида калия с последующим определением оптической плотности водного раствора образующегося иодокрахмального комплекса. Примененный приём обеспечил хорошую воспроизводимость. В таблице приведены

* Ранее было установлено каталитическое действие оксалатного комплекса тантала 2 . Нами найдено, что тартратный и цитратный комплексы действуют аналогично. Большой избыток любой из указанных кислот подавляет катализ.

сравнительные данные по обоим способам.

Таблица I

Сравнение оптических плотностей

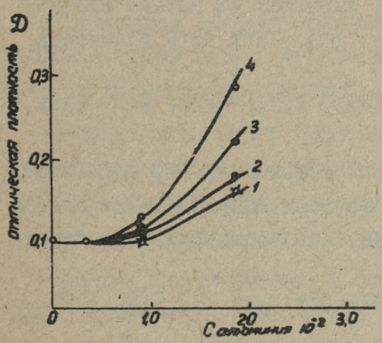
	Раствор CCl_4		Иодокрахмальный реэкстракт		Примечание
Хлористые опыты	0,0I6;	0,0I7;	0,I2;	0,I2;	Иодокрахмальный реэкстракт фотометрировали с зеленым светофильтром (λ эфф = 520 ммк)
Опыты в присутствии катализатора (Та)	0,026;	0,027;	0,24;	0,22;	
	0,026;	0,027;	0,22;	0,23;	

В связи с тем, что реакция очень чувствительна к различным небольшим изменениям условий, для построения градуировочного графика использовали не оптические плотности, а отношение оптических плотностей растворов, содержащих тантал, к оптической плотности холостого опыта. Так как холостой опыт ставился всегда одновременно с серией проб, небольшие отклонения в условиях при повторении опытов элиминировались. Изучение различных факторов, влияющих на кинетическое определение, также производилось главным образом при использовании зависимости $\frac{Д_{пр}}{Д_{хол}}$ – концентрация тантала.

Необходимо отметить, что разработанная в таком виде методика, обладая известными преимуществами, все же не обеспечивает желательной чувствительности, несмотря на предварительное концентрирование тантала. Действительно, определяемый минимум тантала около I0 мкг в анализируемом объеме с учетом концентрирования $\sim$ 40 мкг/л. Этого, вероятно, достаточно для анализа сточных вод фабрик, перерабатывающих руду, но не для природных вод. Однако казалось возможным значительно повысить чувствительность определения путем повышения каталитической активности тантала, присутствующего в растворе. В работе [5] было показано, что тантал является катализатором и в отсутствии комплексообразователя, но только при высоких и низких значениях pH, когда наиболее вероятно коллоидно-дисперсное состояние

частиц. В то же время в растворах с величиной pH порядка 4,6-5,6 (изоэлектрическая область значений pH для гидроокиси тантала) каталитическая активность тантала падает до нуля. Присутствие комплексообразователя препятствует полимеризации, но при этом вероятно, что избыток комплексообразователя должен блокировать активные (неполимеризованные) частицы, снижая степень каталитического действия. Последнее косвенно подтверждается данными [2], по которым каталитическая активность тантала в присутствии щавелевой кислоты находится в прямолинейной зависимости от кислотности раствора (в пределах 10^{-2} - 10^{-1}м HCl), что может быть объяснено в соответствии с законом действующих масс снижением доли ионов $C_2O_4^{2-}$ при повышении концентрации водородных ионов. При изучении каталитического влияния титана на реакцию между тиосульфатом и перекисью водорода было найдено [6], что большой избыток щавелевой кислоты подавляет катализ (как и в нашем случае), а добавление соли металла, связывающего оксалат, повышает ее.

В работе [2] установлено (и подтверждено нашими опытами), что алюминий и кальций при концентрациях 10^{-3}м не влияют на скорость реакции иодид-перекись водорода, катализируемой щавелевокислым раствором тантала.



Фиг.1. Зависимость оптической плотности от концентрации алюминия в растворе:

1) - холостой опыт;
2) - 2 мкг тантала;
3) - 4 мкг тантала
4) - 8 мкг тантала

Мы исследовали влияние больших концентраций алюминия и кальция и получили положительный результат. На фиг.I показана зависимость оптической плотности иодкрахмального комп-

лекса от концентрации алюминия в растворе. Из фигуры видно, что оптические плотности растворов, содержащих тантал (даже в количестве 2 мкг), отличаются от оптической плотности раствора холостого опыта, начиная с концентрации Al около $I \cdot IO^{-2}$м. Этот факт исследован в последующей работе.

Выводы

I. Предложен способ концентрирования тантала в весьма разбавленных растворах, с целью его определения в природных и промышленных водах. Соосаждение с карбонатом кальция и последующее отделение с помощью экстракции три-н-октиламином в присутствии трилона-Б делают метод селективным и дают возможность применить кинетическое окончание определения.

2. При использовании реакции перекись водорода-иодид, катализируемой следами тантала в определяемом минимуме IO мкг в анализируемом объеме, чувствительность определения 40 мкг/л Та. Показано, что чувствительность может быть повышена путем связывания избытка комплексообразователя.

Литература

I. А.Д. Миллер. Определение микроколичеств ниобия, бериллия и кадмия в природных водах и вытяжках из рыхлых отложений при геохимических поисках руд. ОНТИ ВИТР, Ленинград, I965.
2. К.Б. Яцимирский, О.М. Дробышева, В.И. Ригин. Ж. анал. химии I4,60 (I959).
3. А.Д. Миллер, Р.И. Либина. Ж. прикл.химии, 32, 2624(I959).
4. А.Н. Невзоров, Л.А. Бычков. Ж. анал.химии,I9, I336(I964).
5. К.Б.Яцимирский, Р.П. Морозова. Изв.высш.уч.завед, химия и хим.технол. I044 (I963).
6. А.К.Бабко, В.А.Литвиненко. Укр.хим.журн. 29, 6I8, I300 (I963).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 621.315.592.3

Ю.А.Варвас, Л.И.Тюрн

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

(Сообщение I)

I. Легирование селенида кадмия хлором и медью или серебром

Из поликристаллических соединений $A^{II}B^{VI}$ нами рассматриваются CdS, CdSe и их гибриды, представляющие интерес как фоточувствительные материалы для изготовления детекторов излучения, находящие широкое применение в фотоэлектронной аппаратуре.

Выбор объектом измерения поликристаллических материалов объясняется, в первую очередь, интересами массового производства фотопроводников: высокий % выхода и управляемость характеристиками выгодно отличают их от соответствующих монокристаллов.

Тормозящим обстоятельством более широкого применения поликристаллических фотоприемников явились несколько меньшая их фоточувствительность, и более высокая инерционность.

Рядом наших работ будет показано, что эти недостатки – результат исключительно недостаточной разработанности технологии – могут быть устранены технологическими режимами и выбором активаторов.

Методы приготовления и фотоэлектрические свойства поликристаллического спеченного CdSe рассмотрены в сравнительно немногочисленных работах [I-7].

Настоящая работа посвящена изучению введения в CdSe различных активирующих примесей (Cl – донор, Ag и Cu акцеп-

торы) и создания необходимых предпосылок активизации. Эффективность действия активаторов оценивалась измерением некоторых фотоэлектрических характеристик.

Целью при этом являлось определение концентраций Cl и Cu или Cl и Ag, обеспечивающих наибольшую фоточувствительность и кратность (т.е. отношение проводимости при 200 лк к темновой проводимости, измеряемой через 30 секунд после выключения света).

Исходным материалом для изготовления исследуемых образцов служили CdSe "для люминофоров" или "для полупроводников", содержащих, однако, значительное количество примесей, в особенности кислорода в виде $CdSO_4$.

Так как внедрение примесей Ag или Cu и Cl предполагалось вести при высокой температуре (1200°К) в запаянных кварцевых ампулах, то пришлось избавиться от примесного кислорода, так как последний реагирует с CdSe согласно:

$$CdSO_4^{(т)} + \frac{1}{3} CdSe^{(т)} = \frac{4}{3} CdO^{(т)} + SO_2^{(г)} + \frac{1}{3} SeO_2^{(г)}. \qquad (1)$$

При этом образуется большое количество газообразных продуктов, которые повышают давление в ампуле и выводят ее из строя. Кроме того, из примесного $CdSO_4$ при легировании может внедряться в решетку CdSe неконтролируемое количество кислорода.

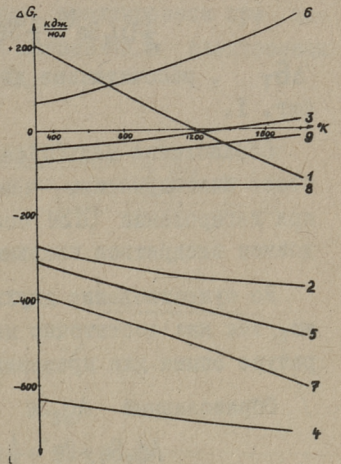
Для устранения кислорода CdSe обрабатывали в токе водорода и паров селена согласно:

$$CdSO_4^{(т)} + \frac{1}{2} Se_2^{(г)} + 5H_2 = CdSe^{(т)} + H_2S^{(г)} + 4H_2O^{(г)}, \qquad (2)$$

$$CdS^{(т)} + \frac{1}{2} Se_2^{(г)} + H_2 = CdSe^{(т)} + H_2S^{(г)}. \qquad (3)$$

Для реакций (I) до (3) рассчитанные потенциалы Гиббса ΔG_T приведены на фиг. I.

Как видно из фиг. I, условия для протекания реакций (2) и (3) термодинамически благоприятны, чем и осуществляется очистка исходного материала от связанного кислорода и превращение сернистых соединений в селенистые.



Фиг.1. Потенциалы Гиббса ΔG_T для реакции (1) до (8)

Как показывается ниже, применяемый метод очистки позволяет одновременно произвести и внедрение Ag (или Cu) в CdSe . Предполагается, что в процессе легирования CdSe с солями Ag или Cu образуются их селениды, которые затем внедряются в кристаллическую решетку CdSe .

Для выяснения наиболее благоприятных условий образования селенидов серебра и меди рассмотрен ряд реакций, из которых термодинамически более выгодные следующие:

Образование селенида серебра:

$$AgNO_3^{(т)} + \frac{1}{4}Se_2^{(г)} + 3H_2 = \frac{1}{2}Ag_2Se^{(т)} + \frac{1}{2}N_2 + 3H_2O^{(г)}. \qquad (4)$$

Образование медь(I)селенида:

$$CuSO_4^{(т)} + \frac{1}{4}Se_2^{(г)} + 5H_2 = \frac{1}{2}Cu_2Se^{(т)} + H_2S^{(г)} + 4H_2O^{(г)}, \qquad (5)$$

$$CuCl_2^{(т)} + CdSe^{(т)} = \frac{1}{2}Cu_2Se^{(т)} + CdCl_2^{(т)} + \frac{1}{4}Se_2^{(г)} \qquad (6)$$

и образование медь(II)селенида:

$$CuSO_4^{(т)} + \frac{1}{2}Se_2^{(г)} + 5H_2 = CuSe^{(т)} + H_2S^{(г)} + 4H_2O^{(г)}, \qquad (7)$$

$$CuCl_2^{(т)} + CdSe^{(т)} = CuSe^{(т)} + CdCl_2^{(т)}, \qquad (8)$$

$$\frac{1}{2}Cu_2Se^{(т)}+\frac{1}{4}Se_2^{(г)}=CuSe^{(т)}\cdot \qquad (9)$$

ΔG_T , рассчитанные для реакций (4) до (9), приведены на фиг. I.

Образование медь(II)селенида является термодинамически более благоприятным, чем медь(I)селенида. Следовательно, при легировании CdSe солями меди в кристаллическую решетку должен внедряться главным образом двухвалентный ион меди.

Но существование двухвалентной меди в CdSe проблематично, так как достаточно малых количеств кислорода при температуре опыта для превращения меди в одновалентную.

Образованный Ag_2Se легирует CdSe:

$$Ag_2Se+2e^-+\frac{1}{2}Se_2^{(г)}=2Ag_{Cd}^-+2CdSe\cdot \qquad (10)$$

При этом серебро внедряется в CdSe и заменяет кадмий в узле кристаллической решетки, образуя акцептор Ag_{Cd}^-.

Медь(I)селенид и медь(II)селенид легируют CdSe

$$Cu_2Se+2e^-+\frac{1}{2}Se_2^{(г)}=2Cu_{Cd}^-+2CdSe \qquad (11)$$

с образованием акцептора и

$$CuSe=Cu_{Cd}^{\circ}+CdSe \qquad (12)$$

с образованием нейтральной примеси.

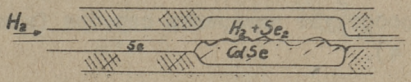
Внедрение хлора из солей в кристаллическую решетку CdSe можно изобразить следующим образом:

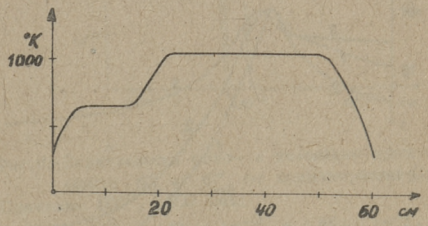
$$CdCl_2=2Cl_{Se}^{+}+2e^-+CdSe+\frac{1}{2}Se_2^{(г)}\cdot \qquad (13)$$

При этом хлор заменяет селен в узле кристаллической решетки CdSe , образуя донор Cl_{Se}^{+}.

Для проведения опытов к исходному CdSe добавляли растворы солей серебра или меди, высушивали, загружали в кварцевую ампулу и нагревали около 1000°К в токе водорода и паров селена (схема установки фиг. 2). В этом процессе удаляли $CdSO_4$ из исходного материала, внедряли Ag (или Cu) в кристаллическую решетку CdSe. Серебром (или медью) активированный

$CdSe$ легировали хлором, к полученному порошку добавляли $CdCl_2$ и загружали в кварцевую ампулу, эвакуировали при нагревании, запаивали под вакуумом и нагревали в электропечи при 1200°К.



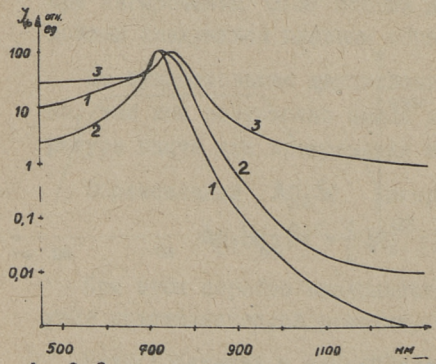


Фиг.2. а)Схема печи для очистки $CdSe$ и введения акцепторов, б) распределение температуры в печи

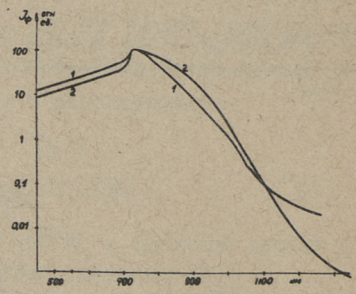
Полученный порошок спрессовали под давлением 0,6 $\frac{Г}{мм^2}$ в таблетки диаметром 6 или 3 мм. Спрессованные таблетки подвергались спеканию в муфельной электропечи в атмосфере воздуха. Изменением температуры и продолжительности спекания добивались тонкой регулировки внедрения кислорода в $CdSe$. На спеченные таблетки наносили вакуумным испарением индиевые электроды. У полученных таблеток измеряли спектральное распределение фототока [8], интегральную чувствительность и темновой ток, инерционность и частотную характеристику [9, 10].

Применяемые концентрации серебра: 1.10^{-4} до 5.10^{-3}, меди 1.10^{-4} до $1,5.10^{-3}$ (все концентрации даны в грамм-атомах на грамм-молекул $CdSe$). Концентрации хлора были взяты 1.10^{-4} до $1,5.10^{-1}$. Здесь и дальше концентрации определялись по количеству добавленных примесей в шихту. Действительно внедренные концентрации примесей могут от них значительно отличаться, так как в процессе спекания хлор большей частью возгоняется в виде $CdCl_2$; медь и серебро возгоняются в меньших масштабах.

Смещение максимума спектральной чувствительности при увеличении вводимой концентрации серебра или меди связано с соответствующим увеличением внедрения серебра или меди в решетку CdSe. Расширение и некоторое смещение максимума, а также увеличение длинноволновой чувствительности при увеличении концентрации Cl связано, по-видимому, тем, что хлор способствует внедрению серебра (или меди) в решетку CdSe (фиг. 3 и 4).



Фиг.3. Зависимость спектральной чувствительности таблеток CdSe: :Ag:Cl.
Спекание 800°K, 800 сек:
1. Ag = $3{,}8.10^{-4}$; Cl = 1.10^{-2};
2. Ag = $3{,}8.10^{-4}$; Cl = $5{,}7.10^{-2}$;
3. Ag = 3.10^{-3}; Cl = 1.10^{-2};



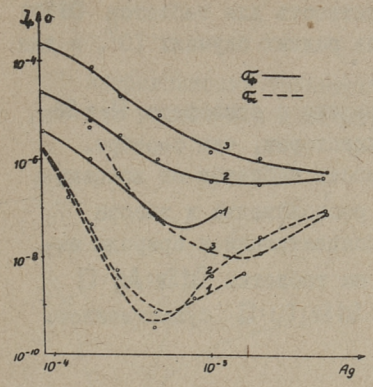
Фиг.4. Зависимость спектральной чувствительности таблеток CdSe:Cu:Cl. Спекание 800°K, 900 сек:
1. Cu = $2{,}4.10^{-4}$; Cl = $2{,}5.10^{-3}$;
2. Cu = $2{,}4.10^{-4}$; Cl = 9.10^{-3}

Зависимость фототока от концентрации акцептора разбивается на три участка: при меньших и больших концентрациях акцептора образуется плато, при промежуточных концентрациях – более или менее резкий скачок, параметрически зависящий от концентрации донора (см. фиг. 5 и 6).

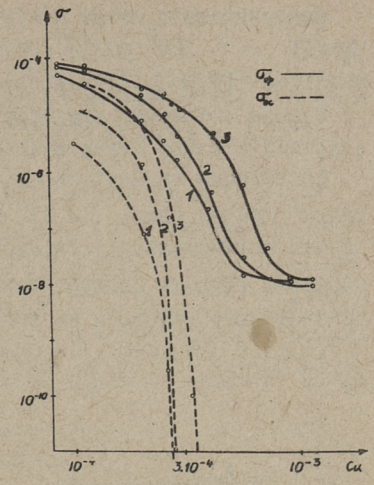
Максимальные концентрации Ag и Cu, превышение которых больше не изменяет фотопроводимости (определенный как $\sigma_\Phi = \frac{J_\Phi}{U} \cdot \frac{d}{l}, \text{в} \frac{1}{\Omega}$), около $1{,}8.10^{-3}$ и 1.10^{-3} соответственно.

У таблеток CdSe:Cu:Cl с концентрацией $Cu > 8.10^{-4}$ невозможно получить σ_Φ больше $10^{-9} - 10^{-8}$, в то время как у таблеток CdSe:Ag:Cl $\sigma_\Phi \gg 10^{-8}$ при концентрации $Ag \gg 5.10^{-3}$.

Темновая проводимость таблеток CdSe:Ag:Cl сравнительно низ-

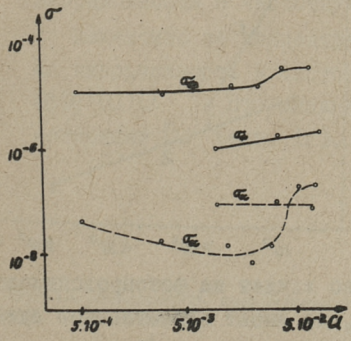


Фиг.5. Зависимость фото- и темновой проводимости $\sigma_ф$ и σ_{oc} от концентрации Ag. Спекание 800°, 900 сек:
1. $Cl = 1.10^{-3}$; 2. $Cl = 1.10^{-2}$; 3. $Cl = 1.10^{-1}$

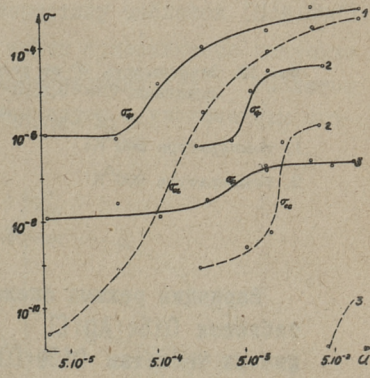


Фиг.6. Зависимость фото- и темновой проводимости $\sigma_ф$ и σ_{oc} от концентрации Cu. Спекание 800°, 900 сек:
1. $Cl = 1.10^{-3}$; 2. $Cl = 1.10^{-2}$; 3. $Cl = 1.10^{-1}$

кая, мало зависящая от концентрации Ag. Таблетки CdSe:Cu:Cl имеют резкую зависимость темновой проводимости от концентрации Cu, начиная с $Cu = 1{,}6.10^{-4}$ проводимость уменьшается быстро и при $Cu \approx 4.10^{-4}$ $\sigma_{oc} < 10^{-12}$.



Фиг.7. Зависимость σ от концентрации Cl, спекание 800°, 900 сек:
1. $Ag = 3{,}8.10^{-4}$; 2. $Ag = 7{,}4.10^{-4}$

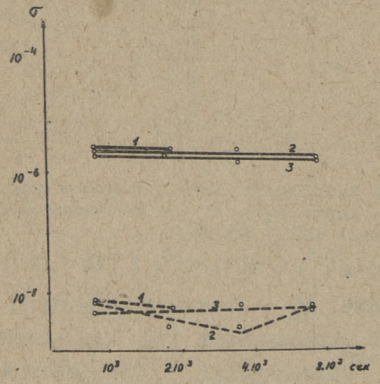


Фиг.8. Зависимость σ от концентрации Cl спекание 800°, 900 сек:
1. $Cu = 1{,}5.10^{-4}$; 2. $Cu = 2{,}4.10^{-4}$;
3. $Cu = 8.10^{-4}$

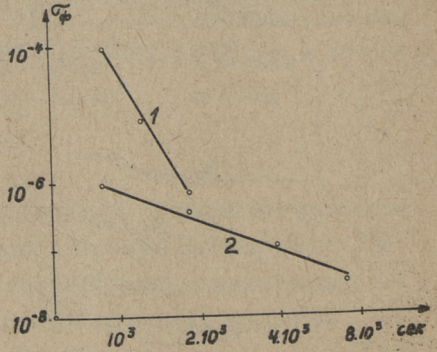
Соответственно можно получить кратность для таблеток CdSe:Ag:Cl 10^3 до 10^4, и в очень редких случаях 10^5, а для таблеток CdSe:Cu:Cl – 10^7 до 10^9.

Отсюда вытекает, что медь, внедренная в атмосфере $H_2 + Se_2$, является гораздо более активным акцептором, чем серебро.

Аналогично зависит фотопроводимость таблеток от концентрации донора (фиг. 7 и 8). Здесь расположение и высота скачка параметрически зависят от концентрации и природы акцептора. Влияние концентрации Cl на таблетки CdSe:Ag:Cl сравнительно малое, а на таблетки CdSe:Cu:Cl существенное.



Фиг.9. Зависимость σ от режима спекания. $Ag = 1{,}1.10^{-3}$, $Cl = 4{,}1.10^{-2}$: 1. – температура 840°K, 2. – температура 800°K, 3. – температура 740°K

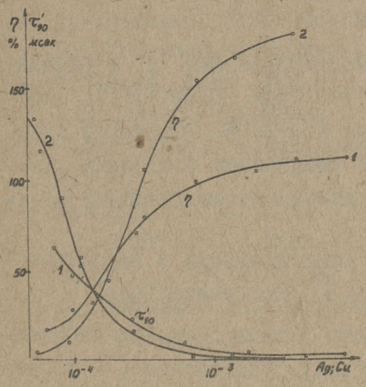


Фиг.10. Зависимость σ от режима спекания. $Cu = 5{,}8.10^{-4}$; $Cl = 5{,}7.10^{-2}$
1. температура 840°K;
2. температура 800°K

Вариация режима спекания мало влияет на фотопроводимость таблеток CdSe:Ag:Cl (фиг.9), но имеет существенное влияние на таблетки CdSe:Cu:Cl (фиг.10).

Сравнительно малое влияние режима спекания на фотоэлектрические параметры таблеток CdSe:Ag:Cl по сравнению с таблетками CdSe:Cu:Cl и данные термодинамических расчетов по образованию селенидов меди позволяют предполагать, что в процессе легирования CdSe медью вначале внедряется двухвалентная медь, которая при последующих операциях, особенно в процессе спекания, переводится в одновалентную.

Инерционность таблеток CdSe:Ag:Cl и CdSe:Cu:Cl убывает при увеличении концентрации акцептора (фиг. II).

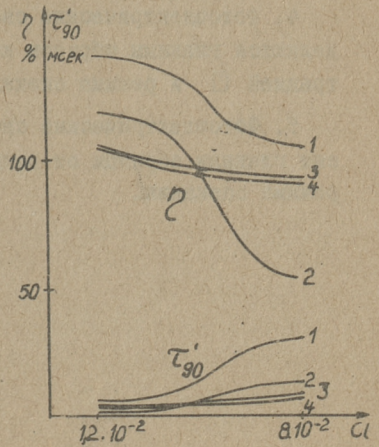


Фиг.11. Зависимость инерционности от концентрации акцептора. Спекание 800°К, 900 сек. $C\ell = 3{,}1 \cdot 10^{-2}$.
1. CdSe:Ag:Cl 2. CdSe:Cu:Cl

Частотные характеристики имеют обратную зависимость – с повышением концентрации Ag и Cu они увеличиваются. Начиная с концентрации Ag и Cu около $2 \cdot 10^{3}$ и более, как инерционность, так и частотная характеристика больше не изменяются.

Изменение концентрации Cl сравнительно мало изменяет инерционность и частотную характеристику таблеток CdSe:Ag:Cl.

Изменение же концентрации Cl имеет существенное значение на инерционность и частотную характеристику для таблеток CdSe:Cu:Cl. Это влияние увеличивается с увеличением концентрации Cu (фиг. I2).



Фиг.12. Зависимость инерционности от концентрации хлора:
1. Cu = $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ Спекание 840°К, 900 сек,
2. Cu = $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ " 800°К, 900 сек,
3. Ag = $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ " 840°К, 900 сек,
4. Ag = $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ " 800° К, 900 сек

Таблетки CdSe:Ag:Cl и таблетки CdSe:Cu:Cl с одинаковыми интегральными чувствительностями имеют одинаковые инерционности (или же инерционность у таблеток CdSe:Cu:Cl несколько меньше), несмотря на то, что их темновая проводимость сильно различается.

Максимальные частотные характеристики у таблеток CdSe:Ag:Cl близки к 100%, а у таблеток CdSe:Cu:Cl часто превышают 100%, доходя даже до 160–180%. Последнее означает, что амплитуда фототока при импульсном освещении превышает стационарный фототок при равных интенсивностях освещения.

Изменение режима спекания на инерционность и частотную характеристику таблеток CdSe:Ag:Cl незначительное.

У таблеток CdSe:Cu:Cl влияние режима спекания на инерционность и частотную характеристику существенное, и это влияние увеличивается с увеличением концентрации Cu.

Выводы

1. Разработан метод уменьшения концентрации связанного кислорода в CdSe, путем обработки его в токе H_2 с парами Se_2.

2. Разработанный метод позволяет легировать CdSe отдельно акцептором и донором.

3. В селениде кадмия медь является более активным акцептором, чем серебро.

4. Фотоэлектрические свойства таблеток CdSe:Ag:Cl определяются главным образом концентрацией Ag, влияние концентрацией Cl и режима спекания гораздо меньше.

5. Фотоэлектрические свойства таблеток CdSe:Cu:Cl зависят главным образом от концентрации Cu и Cl, а также от режима спекания.

Литература

I. P.Görlich, I.Heyne. Optik, 4, 2/3, 206, (1948).
2. E.Schvarz. Nature, 162, 614 (1948).
3. S.M.Thomsen, R.H.Bube. Rev. Sci. Instr. 26, 664 (1955).
4. Б.Т.Коломиец, А.О.Олеск. Электричество,I0,7I (I962).
5. R.H.Bube. Proc. IRE, 43, 1836 (1955).
6. В.В.Сердюк, Т.Я.Сёра. ОТТ, 3, 7, I96I.
7. А.Ширвайтис. Уч.зап.Вильнюск.ун-т.матем.физ.,33,3,I87 (I960).
8. Ю.А.Варвас, П.Л.Кукк. Труды ТПИ,серия А,№230,I0I,I965.
9. Ю.А.Варвас, П.Л.Кукк, А.М.Сталь, М.Г.Ляэтс. Труды ТПИ, серия А, I95,I43 (I962).
I0. Ю.А.Варвас,В.Р.Хейнрихсен, П.Л.Кукк. Труды ТПИ,серия А, I95,I55 (I962).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 621.315.592.3

Ю.А.Варвас, Л.И.Тюрн

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

(Сообщение II)

Легирование селенида кадмия в парах кадмия

Известно влияние высокотемпературной обработки CdS и CdSe [1...4] в парах кадмия на электропроводность этих веществ, однако данные о влиянии на фотопроводимость легированного материала почти отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел исследованием влияния кадмия в процессе легирования на фотоэлектрические свойства поликристаллического CdSe.

Влияние добавок Cd изучалось на системе CdSe:Ag:Cl и CdSe:Cu:Cl с добавлением в процессе легирования металлического кадмия от 5.10^{-5} до 8.10^{-2} $\frac{\text{г.ат. Cd}}{\text{г.мол. CdSe}}$.

Из полученного материала изготовлялись таблетки и проводились измерения фотоэлектрических параметров согласно [5].

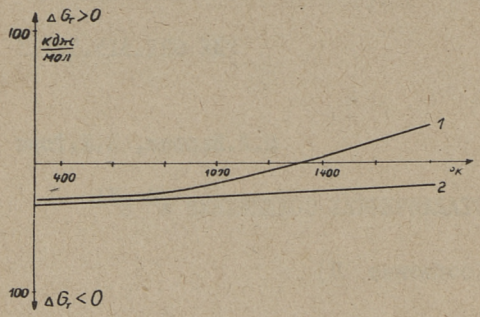
Согласно [5] в процессе легирования медь внедряется в кристаллическую решетку CdSe в виде двухвалентного иона, но может сразу переходить в одновалентный, реагируя с кислородом

$$CuSe + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}Cu_2Se + \frac{1}{2}SeO_2^{(2)} . \qquad (1)$$

Пары металлического кадмия тоже способствуют переходу $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$:

$$CuSe + \frac{1}{2}Cd^{(2)} = \frac{1}{2}Cu_2Se + \frac{1}{2}CdSe . \qquad (2)$$

Для реакции (I) и (2) рассчитанные потенциалы Гиббса ΔG_T приведены на фиг. I, откуда видно, что реакция (2) может протекать в сторону одновалентной меди.



Фиг.1. Потенциалы Гиббса ΔG_T для реакций (1) и (2)

Внедрение хлора из хлоридов в кристаллическую решетку $CdSe$ можно изобразить следующим образом:

$$CdCl_2 = 2Cl_{Se}^{+} + 2e^{-} + CdSe + \frac{1}{2}Se_2^{(g)} \qquad (3)$$

и, так как внедрение хлора предполагалось вести в запаянных ампулах, можно ожидать, что образующиеся здесь пары селена препятствуют по принципу Ле Шателье прохождению реакции.

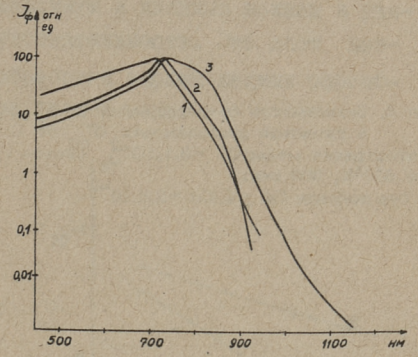
В присутствии паров Cd дополнительно протекает реакция

$$CdCl_2 + Cd^{(g)} = 2Cl_{Se}^{+} + 2e^{-} + 2CdSe\,, \qquad (4)$$

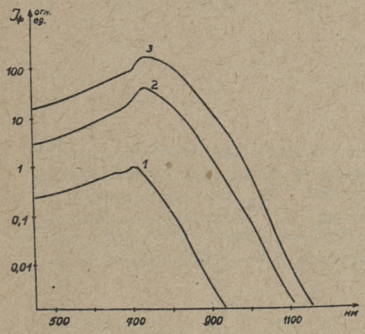
которая способствует внедрению хлора в кристаллическую решетку $CdSe$, повышая концентрацию донора. Следовательно, обработка активированного $CdSe$ в парах Cd позволяет применять более высокие концентрации акцептора.

Известно, что добавление меди к $CdSe$ смещает максимум спектральной чувствительности в длинноволновую часть [6, 7]. Как видно из фиг. 2, уже малые концентрации Cd, начиная с 5.10^{-5}, смещают максимум спектральной чувствительности к более длинным волнам. Это дает основание предполагать, что обработка малыми концентрациями Cd несколько увеличивает активность меди, т.е. способствует ее переходу

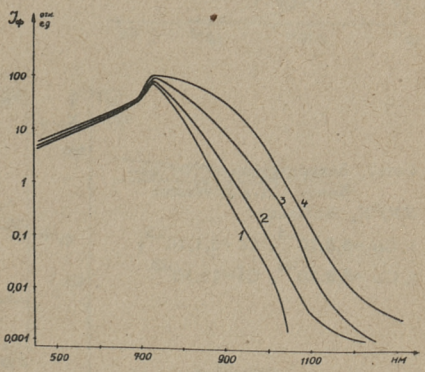
в одновалентную. В то же время наблюдаемое повышение интегральной чувствительности позволяет предполагать, что обработка материала парами Cd способствует внедрению хлора в решетку CdSe.



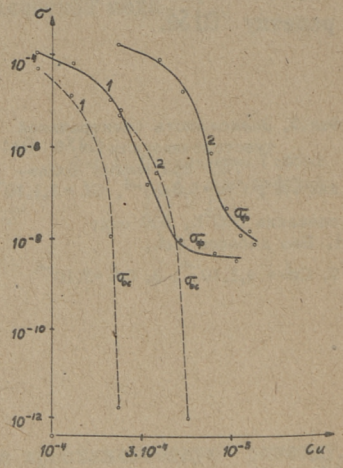
Фиг.2. Зависимость спектральной чувствительности $CdSe:Cu:Cl$ при малых добавках Cd; $Cu = 5{,}3.10^{-4}$, $Cl = 3{,}1.10^{-2}$, спекание 800°K, 900 сек:
1. Без добавок Cd,
2. $Cd = 4{,}1.10^{-4}$, 3. $Cd = 7.10^{-4}$



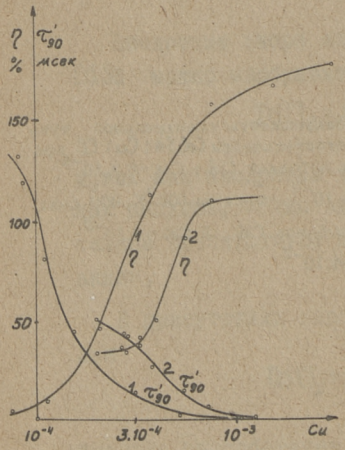
Фиг.3. Зависимость спектральной чувствительности $CdSe:Cu:Cl$ при больших добавках Cd; $Cu = 5{,}3.10^{-4}$, $Cl = 3{,}1.10^{-2}$; спекание 800°K, 900 сек:
1. без добавок Cd; 2. $Cd = 6.10^{-3}$;
3. $Cd = 4.10^{-2}$



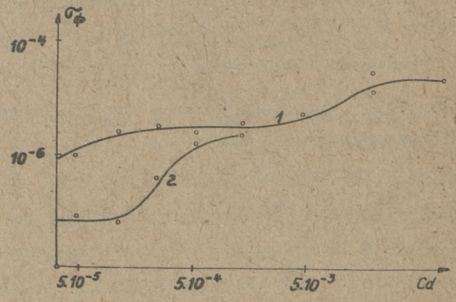
Фиг.4. Зависимость спектральной чувствительности $CdSe:Cu:Cl$ от режима опекания; $Cu = 5{,}3.10^{-4}$, $Cl = 3{,}1.10^{-2}$, $Cd = 2{,}5.10^{-2}$, спекание 900 сек:
1. температура 740°K,
2. " 770°K,
3. " 800°K,
4. " 820°K



Фиг.5. Зависимость фотопроводимости $\sigma_ф$ и темновой проводимости σ_{oc} от концентрации меди; $C\ell = 3{,}1.10^{-2}$, спекание 800°K, 900 сек:
1. без добавок Cd ; 2. $Cd = 2{,}5.10^{-2}$

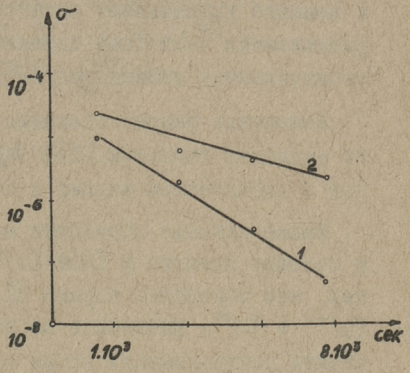


Фиг.6. Зависимость частотной характеристики η и времени нарастания фототока до 90% τ'_{90} (от стационарного его значения) от концентрации Cu ; $C\ell = 3{,}1.10^{-2}$, спекание 800°K, 900 сек:
1. без добавок Cd ; 2. $Cd = 2{,}5.10^{-2}$

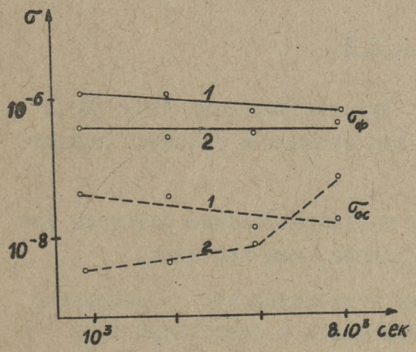


Фиг.7. Зависимость $\sigma_ф$ от добавок Cd ; спекание 800°K, 900 сек:
1. $Cu = 5{,}3.10^{-4}$, $C\ell = 3{,}1.10^{-2}$;
2. $Cu = 5{,}3.10^{-4}$, $C\ell = 11.10^{-2}$

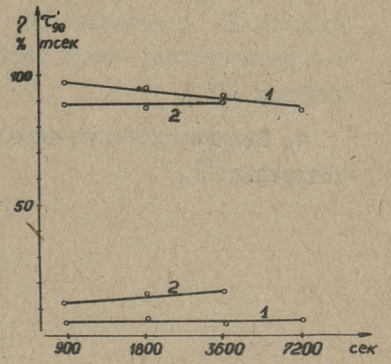
Концентрации $Cd > 2,5.10^{-3}$ вплоть до $1,1.10^{-1}$ увеличивают интегральную чувствительность на 1-3 порядка (фиг.3 и 5). Одновременно смещается максимум к длинным волнам и увеличивается длинноволновая чувствительность. Это дает возможность предполагать, что обработка парами кадмия способствовала внедрению как хлора, так и меди.



Фиг. 8. Зависимость σ_ϕ от режима спекания:
$Cu = 5,3.10^{-4}$, $Cl = 3,1.10^{-2}$
1. без добавок Cd
2. $Cd = 2,5.10^{-2}$



Фиг.9. Влияние добавок Cd на σ_ϕ материала $CdSe:Ag:Cl$
$Ag = 1,1.10^{-3}$, $Cl = 1,1.10^{-2}$:
1. без добавок Cd,
2. $Cd = 1,1.10^{-2}$



Фиг.10. Влияние добавок Cd на η и τ'_{90} таблеток $CdSe:Ag:Cl$;
$Ag = 1,1.10^{-3}$, $Cl = 1,1.10^{-2}$
1. без добавок Cd, 2. $Cd = 1,1.10^{-2}$

Малое влияние режима спекания (фиг. 8) можно объяснить по-видимому тем, что внедрялась одновалентная медь и при больших концентрациях хлора возгоняемый $CdCl_2$ образует вокруг таблетки нечто вроде защитной атмосферы от воздействия кислорода воздуха.

У таблеток из CdSe:Ag:Cl добавление кадмия в процессе легирования порошка уменьшает интегральную чувствительность и немного увеличивает остаточные токи (фиг. 9). При этом уменьшаются частотные характеристики примерно на 10–20% и увеличиваются инерционности до 3–х раз (фиг. 10).

Изменение режима спекания имеет одинаковое малое влияние на свойства таблеток CdSe:Ag:Cl, изготовляемых из материалов с добавлением кадмия и без него.

Малое влияние обработки материалов в парах Cd у CdSe:Ag:Cl и большое влияние у CdSe:Cu:Cl можно, по-видимому, объяснить тем, что обработка парами Cd может изменить валентность Cu^{2+} в Cu^{1+}, увеличить ее растворимость в CdSe и также увеличить растворимость хлора в CdSe.

Выводы

1. Добавление Cd уменьшает чувствительность CdSe:Cu:Cl к изменениям режима спекания при средних и больших концентрациях Cl и Cu.

2. Добавление Cd позволяет получить большие фототоки при гораздо меньших концентрациях хлора, чем без него.

3. При одинаковых фототоках у таблеток из материала CdSe:Cu:Cl с добавкой Cd инертность и остаточные токи в 2–4 раза меньше, чем у таблеток из материала CdSe:Cu:Cl без добавок Cd.

4. Влияние добавленного Cd уменьшается при увеличении концентрации Cl.

Литература

I. K,Hauffe, H.G,Flint. Ann. Phys. 15, 141, (1954).

2. F.A.Kröger, H.J.Vink, I. van der Boomgaard, Z.Physik, 203, 1, (1954).

3. H.Tubota, H.Suzuki, K.Hirakava. J.Phys. Soc. Japan, 15, 1701, (1960).

4. Ю.К.Вищакас. В сб. "Фотоэл. и оптич.явления в полупроводниках". Киев, АН УССР, 74 (1959).

5. Ю.А.Варвас, Л.И.Тюрн. См.наст.сборник стр. 19.

6. В.В.Сердюк, Т.Я.Сёра. ФТТ, 3, 7,2166 (1961).

7. R.H.Bube. Proc. IRE, 43, 1836, (1955).

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 621.315.592.3

Л.И.Тюрн, Ю.А.Варвас

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

(Сообщение 3)

Сульфоселениды кадмия с примесью меди и хлора

Чтобы объединить положительные стороны как CdS, так и CdSe, можно использовать смешанные системы CdS_xSe_{1-x}. Рывкин с сотрудниками [1,2], Федорус [3] и другие [4,5] показали, что CdS и CdSe дают непрерывный ряд твердых растворов CdS_xSe_{1-x}, где X = I...0. При этом ширина запрещенной зоны E_G зависит от состава линейно

$$E_G = x E_{G_{CdS}} + (1-x) E_{G_{CdSe}} \qquad (1)$$

Целью настоящей работы было изучение описанного метода [6] для получения чувствительных материалов из CdS и CdSe для изготовления поликристаллических спеченных сульфоселенидов. Рассматривались две разновидности процесса в запаянных ампулах:

а) обработка CdS в парах селена,

б) получение твердых растворов CdS_xSe_{1-x} в атмосфере их собственного пара.

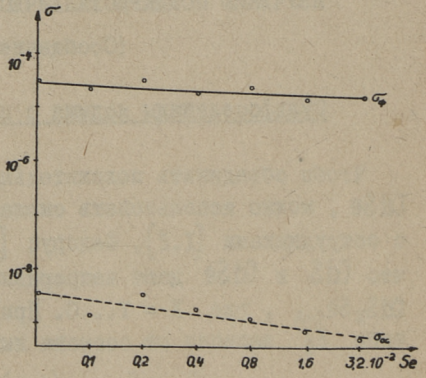
Для обработки CdS в парах селена в процессе внедрения Cl добавляли металлический селен в количествах, дающих давление селена до I,8 $\frac{Мн}{м^2}$ при температуре I230°К.

Для получения твердых растворов смешивали активированные медью порошки CdS и CdSe, которые затем легировали хлором [6].

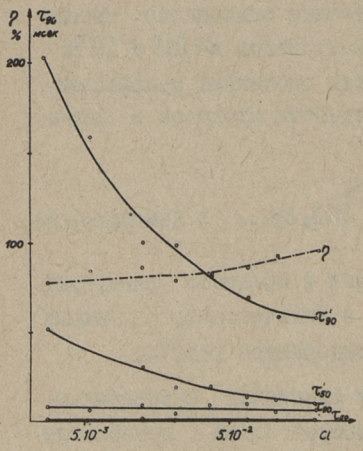
Полученные результаты обсуждаются на основе изучения некоторых фотоэлектрических параметров таблеток по [6].

I. Обработка CdS парами селена

Увеличение давления селена незначительно изменяет интегральную чувствительность и остаточные точки в сторону их уменьшения (фиг. I); τ_{50}, τ'_{50} и τ'_{90} практически не изменяются, но τ_{90} уменьшается более чем в пять раз. Одновременно увеличивается частотная характеристика η (фиг. 2).



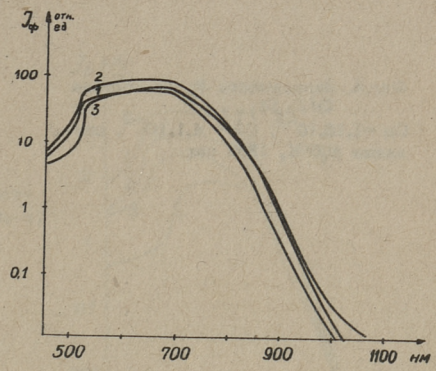
Фиг.1. Зависимость фото- и темновой проводимости ($\sigma_ф$ и $\sigma_{ос}$) от парционального давления селена: C_M =1,15.10^{-3}, $C_л$ =4,1.10^{-2}, спекание 800°К, 1800 сек



Фиг.2. Зависимость инерционности от парционального давленмя селена: C_M =1,15.10^{-3}, $C_л$ =4,1.10^{-2}, спекание 800°К, 1800 сек

При увеличении p_{Se} максимум спектральной чувствительности несколько сужается и смещается вправо. Максимум имеет

типичный вид плато, свойственный сильнолегированному поликристаллическому сульфиду кадмия.



Фиг.3. Зависимость спектральной чувствительности от парционального давления селена:
$C_u = 1{,}15 \cdot 10^{-3}$, $C_\ell = 4{,}1 \cdot 10^{-2}$, спекание 800°К, 1880 сек,
1. без добавок Se, 2. $P_{Se} = 0{,}23 \frac{Мн}{м^2}$
3. $P_{Se} = 1{,}8 \frac{Мн}{м^2}$

При нами использованном максимальном $p_{Se} = 1{,}8 \frac{Мн}{м^2}$, что соответствует добавлению селена примерно 3,2 атомного %, получается ширина запрещенной зоны по (I):

$$E_G = 0{,}968 \cdot 2{,}40 + 0{,}032 \cdot 1{,}74 = 2{,}376 \text{ э.в.},$$

чему соответствует граница собственного поглощения 524 нм, вместо 517 у чистого CdS, что и наблюдается на графиках, где резкое увеличение фоточувствительности выявляется при длинах волн ~ 520 и ~ 510 нм соответственно.

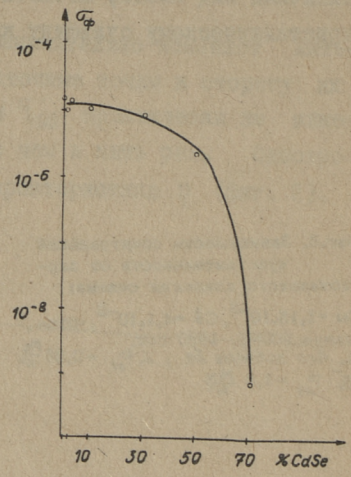
Это объясняется тем, что происходит реакция

$$CdS + \frac{1}{2} Se_2^{(2)} = CdSe + \frac{1}{2} S_2^{(2)} \qquad (2)$$

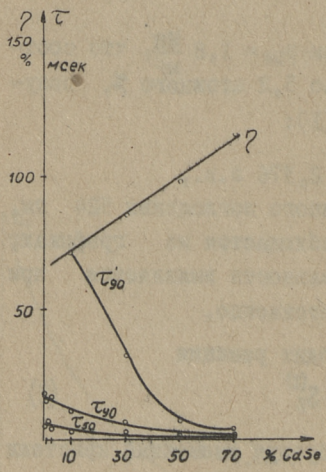
и в решетку CdS внедряется Se, образуя смешанный кристалл CdS_xSe_{1-x} с $x = 0{,}968$.

2. Получение CdS_xSe_{1-x}

При увеличении содержания Se в CdS_xSe_{1-x}, начиная с концентрации 10%, т.е. $X = 0{,}9$, начинает падать интегральная чувствительность (при условии постоянства прочих факторов) (фиг. 4), одновременно падает и инерционность (фиг. 5). Это можно, по-видимому, объяснить тем, что $CdSe$ более чувствителен к большой концентрации меди, чем CdS.



Фиг.4. Зависимость $\sigma_ф$ от состава CdS_xSe_{1-x}; Cu =1,15.10^{-3}, Cl = 4,1.10^{-2}, спекание 800°K, 1800 сек

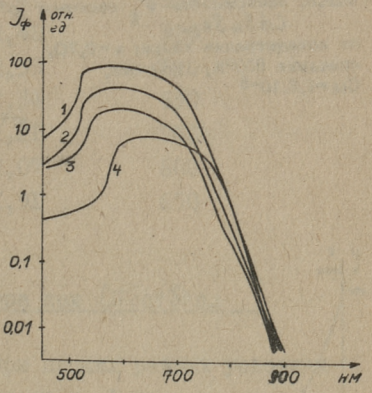


Фиг.5. Зависимость инерционности от состава CdS_xSe_{1-x} при Cu =1,15.10^{-3}, Cl = 4,1.10^{-2}, спекание 800°K, 1800 сек

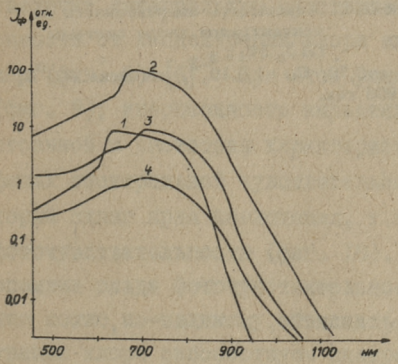
В случае CdS:Cu:Cl оптимальной является концентрация меди I,I5.I0^{-4}, при которой же таблетки CdSe:Cu:Cl имеют очень малую фоточувствительность ($\sigma_ф \approx$ I0^{-9}), независимо от концентрации хлора [6].

С увеличением концентрации CdSe начало максимума спектральной чувствительности смещается к более длинноволновой области (фиг. 6 и 7), ширина максимума сужается

и вид максимума становится типичным для $CdSe$, т.е. почти исчезает горизонтальное плато максимума и небольшой отдельный максимум, соответствующий примесному уровню Cu в CdS при ~ 650 нм.



Фиг.6. Зависимость спектральной чувствительности от состава CdS_xSe_{1-x}; $Cu = 1{,}15.10^{-3}$, $Cl = 4{,}1.10^{-2}$, спекание 800°К, 1800 сек, 1. x = 0,99, 2. x = 0,97, 3. x = 0,90, 4. x = 0,70

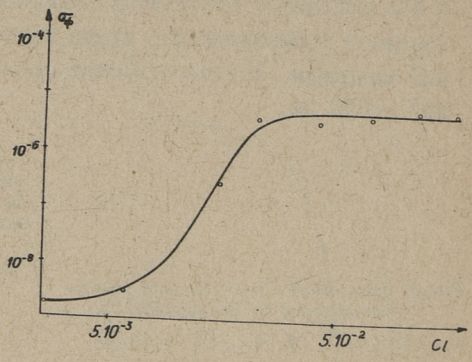


Фиг.7. Зависимость спектральной чувствительности от состава CdS_xSe_{1-x}; $Cu = 1{,}15.10^{-3}$, $Cl = 4{,}1.10^{-2}$; спекание 800°К, 1800 сек, 1. x = 0,50, 2. x = 0,30, 3. x = 0,10, 4. x = 0,00

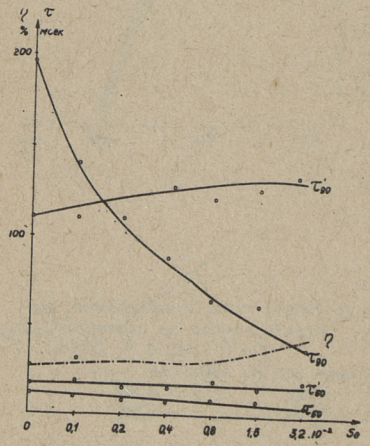
Длинноволновая чувствительность увеличивается с увеличением концентрации $CdSe$, "красная граница" фоточувствительности смещается с 900 нм при X = 1,0 до 1200...1300 нм при X = 0,00.

Длинные образования твердых растворов CdS_xSe_{1-x} даны в таблице I.

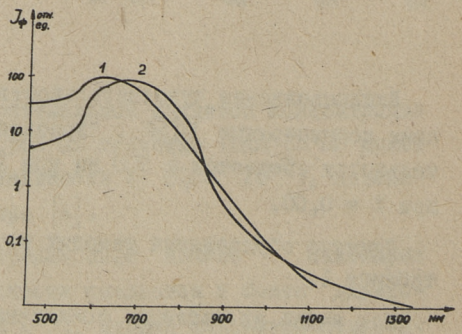
Как видно из таблицы, совпадение хорошее.



Фиг.8. Зависимость σ_ϕ системы CdS_xSe_{1-x} от концентрации хлора: x=0,70, спекание 800°K, 1800 сек, Cu =1,5.10^{-3}



Фиг.9. Зависимость инерционности от концентрации хлора системы CdS_xSe_{1-x} x=0,70, Cu =1,5.10^{-3}, спекание 800°K, 900 сек.



Фиг.10. Зависимость спектральной чувствительности системы CdS_xSe_{1-x} от концентрации хлора: Cu =1,5.10^{-3}, спекание 800°K, 900 сек, 1. Cl =4,1.10^{-2}, 2. Cl =3.10^{-3}

Таблица I

X	Вычисленный		Найден по данным фиг.6 и 7	
	E_g э.в.	λ нм	E_g э.в.	λ нм
I.00	2.40	5I5	2,4I	5I5
0,99	2,39	5I9	2,40	5I6
0,97	2,37	524	2,39	520
0,90	2,33	533	2,34	530
0,70	2,20	564	2,2I	560
0,50	2,07	599	2,07	600
0,30	I,93	644	I,9I	650

3. Влияние концентрации хлора при $CdS_{0,7}Se_{0,3}$

Увеличение концентрации хлора при прочих равных условиях увеличит интегральную чувствительность на 3 порядка и зависимость от концентрации хлора имеет типичную форму со скачком (фиг. 8) [6]. При этом уменьшается инерционность спада (фиг. 9); инерционность нарастания остается практически постоянной и частотная характеристика увеличивается. На графиках спектральной чувствительности тоже наблюдается некоторый сдвиг края поглощения, т.е. начало резкого повышения фоточувствительности (фиг. I0). Эти явления - уменьшение времени спада фоточувствительности и смещения края поглощения можно, по-видимому, объяснить тем, что увеличение концентрации хлора способствует внедрению Se и образованию твердого раствора CdS_xSe_{1-x}.

Выводы

I. Обработка CdS парами селена дает возможность получения CdS_xSe_{1-x} со значениями x, близкими к I.

2. При обработке CdS парами селена можно сильно уменьшить инерционность спада фототока, не изменяя время нарастания.

3. Увеличение концентрации Cl способствует образованию CdS_xSe_{1-x} и внедрению Cu в кристаллическую решетку.

4. Показано, что описанный в [6] способ для изготовления CdSe годен и для получения сульфоселенидов.

5. Чувствительность системы CdS_xSe_{1-x} к примесям возрастает с ростом концентрации Se .

6. Оптимальные концентрации примесей (Cu, Ag, Cl и т.д.) и режимы спекания системы CdS_xSe_{1-x} зависят от x .

Литература

I. Р.Ю. Хансеваров, С.М. Рывкин, И,Н,Агеева. ЖТФ,28, 480, (I958).

2. Р.Ю. Хансеваров, С.М.Рывкин, И.Н.Агеева. Сб. Фото-эл.и оптич. явления в полупроводниках. Киев, АН УССР, 95, (I959).

3. Н.И. Пивтрадин, Г.А.Федорус. Там же, стр. 85.

4. R.H.Bube. J.Appl. Phys., 35, 3, Part. 1,586 (1964).

5. С.Ибуки, М.Йосидзава, Т.Ясукова. "Мицубиси дэнки", 36,7, 888, (I962).

6. Ю.А. Варвас, Л.И.Тюрн. См. наст.сборник, стр. I9

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
СЕРИЯ А № 236 1966

УДК 621.315.592.3

Л.И. Тюрн

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II}B^{VI}$

(Сообщение IУ)

Легирование CdSe:Cl одновременно двумя акцепторами Cu и Ag

Для легирования селенида кадмия часто применяется медь, реже серебро. Исходя из практических соображений целесообразно применять одновременно оба акцептора, так как этим путем можно сочетать их свойства.

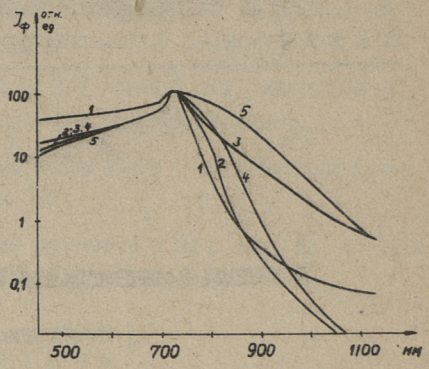
Спрессованные и спеченные таблетки из поликристаллического CdSe:Cu:Cl обладают большой фоточувствительностью и низкой темновой проводимостью, но их параметры чувствительны к режиму изготовления и они не всегда обладают хорошей стабильностью.

Таблетки же из CdSe:Ag:Cl обладают темновой проводимостью больше чем первые и менее чувствительны к технологическим режимам.

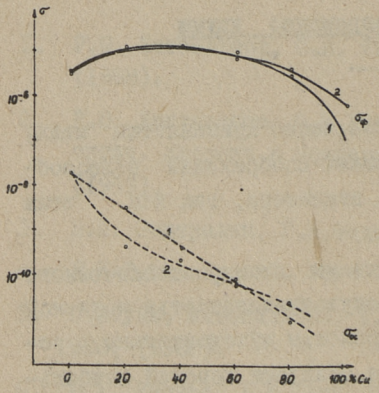
Для сочетания свойств этих материалов исследовалась система CdS:(Ag+Cu):Cl.

Общая концентрация введенных акцепторных примесей принималась равной $5,3.10^{-4}$ $\frac{\text{ат. Ag+Cu}}{\text{мол. CdSe}}$, концентрация хлора $1,1.10^{-1}$. Соотношение Ag:Cu варьировалось согласно таблице I.

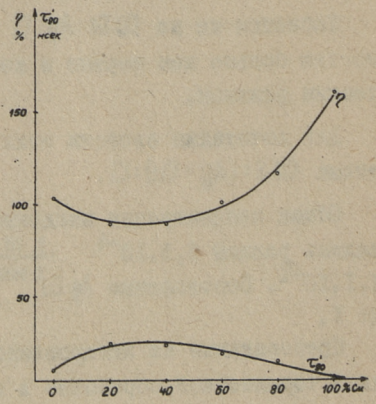
Прессованные из легированного порошка таблетки подвергались термической обработке в атмосфере воздуха с различными временами выдержки. На спеченные таблетки наносились индиевые электроды и проводились измерения фотоэлектрических параметров по методике, описанной в [I].



Фиг.1. Зависимость спектральной чувствительности от состава акцептора: 1. $Ag_{100}Cu_0$, 2. $Ag_{80}Cu_{20}$, 3. $Ag_{40}Cu_{60}$, 4. $Ag_{20}Cu_{80}$, 5. Ag_0Cu_{100}



Фиг.2. Зависимость фото- и темновой проводимости σ_ϕ и $\sigma_{ос}$ от состава акцептора



Фиг.3. Зависимость инерционности от состава акцептора

Таблица I

% от общего содержания акцептора

Ag	100	80	60	40	20	0
Cu	0	20	40	60	80	100
символ	$Ag_{100}Cu_0$	$Ag_{80}Cu_{20}$	$Ag_{60}Cu_{40}$	$Ag_{40}Cu_{60}$	$Ag_{20}Cu_{80}$	Ag_0Cu_{100}

Таблетки $CdSe:(Ag_{100}Cu_0):Cl$ и $CdSe:(Ag_0Cu_{100}):Cl$

обладают типичными для этих активаторов спектральной чувствительностью: у первых наблюдается острый пик в максимуме фоточувствительности и быстрое уменьшение длинноволновой чувствительности; у вторых плоский пик фоточувствительности и медленное уменьшение длинноволновой чувствительности. Материалы со смешанным акцептором обладают всеми промежуточными формами спектральной характеристики (фиг. I).

Такой же переход свойств наблюдается относительно инерционностей, интегральной чувствительности и остаточных токов (фиг. 2 и 3). Таблетки, обладающие большой кратностью фототока к темновому (в данном случае система $CdSe:(Ag_0Cu_{100}):Cl$) являются и более чувствительными к режимам термической обработки. Интегральная чувствительность с возрастающими концентрациями серебра мало зависит от режима спекания.

Итак, настоящей работой показана возможность использования для CdSe одновременно двух акцепторов Ag и Cu, причем получается непрерывный переход фотоэлектрических свойств от серебра к меди.

Литература

I. Ю.А. Варвас, Л.И. Тюрн. См.настоящий сборник, стр. I9

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
С Е Р И Я А № 236 1966

УДК 542.943

М.Миккал, Х.Раудсепп*

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

Метод синтеза уксусной кислоты при каталитическом окислении газообразного бутана на катализаторе двуокиси ванадия разработан в наших предыдущих работах [1-3]. Еще большее значение имеет изыскание возможностей производства уксусной кислоты при окислении пропана.

Пропан как сырье в химической промышленности до настоящего времени не нашел широкого применения. Некоторое количество пропана используется для производства пропана, большая же часть его используется в качестве топлива. Известный метод жидкофазного окисления газов в растворе уксусной кислоты под давлением, успешно применяемый в случае бутана [4-8], для производства уксусной кислоты из пропана малопригоден. Критическая температура пропана низкая, его концентрация в жидкой фазе и соответственно этому также скорость реакции окисления слишком малы.

В настоящей работе изучались возможности окисления пропана на двуокиси ванадия, исходя из результатов, полученных нами при окислении бутана.

Аппаратура и методика опытов

При исследовании процесса окисления пропана в газовой фазе применялся технический пропан состава: 93,8% пропана, 1,3% этана, 2,3% бутана и 2,6% изобутана. Исходная смесь газов для окисления имела состав - 20% пропана и 80% воздуха.

* При выполнении экспериментальной части работы участвовали студенты М.Арм, Т.Лест, А.Летма, Л.Раудсепп, Е.Урмет.

Фиг.1. Схема установки:
1 - реометры, 2 - смеситель, 3 - нагреватель, 4 - реактор, 5 - гильзы для термопар, 6 - спираль для охлаждения, 7 - ротационный насос, 8 - холодильники, 9 - приемник конденсата, 10 - промывалка с водой, 11 - промывалка с раствором аОН, 12 - кран для отбора проб, 13 - газовые часы

Катализатор был изготовлен восстановлением пятиокиси ванадия в токе пропана при температуре 380-410°С. Полученный катализатор имел состав 80-90% V_2O_3 + 20-10% VO_2. В течение опытов (продолжительность 125 часов) катализатор не регенерировался.

Опыты проводились в стальном реакторе емкостью I литр катализатора. Схема аппаратуры приведена на фиг. I.

Для придерживания температуры катализатора в нужном интервале для предотвращения перегрева внутренних слоев катализатора в реактор была установлена спираль для охлаждения, в которой циркулировала охлаждающая жидкость (силиконовое масло) с температурой I60-200°С. Высота слоя катализатора 240 мм.

Температура измерялась четырьмя хромель-алюмелевыми термопарами, которые были установлены в различных местах слоя катализатора. Показания термопар регистрировались при помощи многопозиционного самопишущего потенциометра ЭПП-09. Скорость пропана и воздуха измерялась соответствующими реометрами. Выходящая из реактора парогазовая смесь охлаждалась в водяном холодильнике. При этом сконденсировалось 85 -90% кислоты, содержащейся в выходящих газах, а также образовавшаяся при окислении вода. Для полного выделения кислот выходящие газы пропускались через абсорберы, наполненные водой и оттитрованным раствором NaOH.

Анализ продуктов окисления

Пробы выходящих газов отбирались I-3 раза в час. Выходящие из реактора газы не содержали непредельных углеводородов и водорода. CO_2, CO и непрореагировавший O_2 определялись в газах газоанализатором типа ВТИ.

Для определения изменения состава катализатора во время опытов отбирались периодически пробы из разных слоев катализатора. Состав катализатора определяли титрованием 0,I норм. раствором $KMnO_4$.

Пробы конденсата отбирались через каждый час. Количество суммарных кислот как в конденсате, так и в абсорберах определялось титрованием 0,2 норм.раствором NaOH. Муравьиная кислота определялась окислением раствором $KMnO_4$ в щелочной среде. Муравьиная кислота образуется при окислении пропана в количестве 3-5% в пересчете на кислоты или 0,I%

от пропущенного пропана. При этом количество получаемой муравьиной кислоты больше при более низких температурах. Отсутствие пропионовой кислоты установили методом газо-жидкостной хроматографии. Полученная при конденсации кислота является 25-30% раствором уксусной кислотой.

Образование карбонильных соединений - альдегиды и ацетона - наблюдается только в следах (формальдегид в среднем 0,0I% от количества пропана . Сложных эфиров в продукте окисления не наблюдалось.

Зависимость степени и селективности окисления пропана от состава катализатора

Опыты окисления пропана проводились при различных температурах в интервале I80-260°С. Для достижения возможно полного (85-95%-ного) использования кислорода варьировали время контакта.

В табл. I представлено изменение состава среднего слоя катализатора (80% от количества катализатора) при окислении пропана.

Таблица I

Изменение состава катализатора при окислении пропана

Состав катализаторов \ Время в часах	0	I2	28	57	82	II7	I25
V_2O_3 %	87	58	22	I3	-	2	-
VO_2 %	I3	42	78	87	I00	98	98
V_2O_5%	-	-	-	-	-	-	2

Результаты опытов показывают, что свежеприготовленный катализатор, состоящий в основном из трехокиси ванадия (80-90%), является весьма активным катализатором при окислении, и весь кислород исходного газа израсходуется на окисление пропана. Однако при этом происходит в основном

полное окисление пропана в CO_2 и CO и избирательность образования кислот низкая (3-4%). В течение первых часов работы катализатор окисляется быстро и через I2 часов количество V_2O_3 уменьшается до 50-60%. Дальнейшее окисление катализатора замедляется и через 70 часов он достигает постоянного состава: 98-99% VO_2 + I-2% V_2O_5 или V_2O_3. Катализатор такого состава в условиях окисления пропана практически далее не окисляется.

Соответственно изменениям в составе катализатора изменяется также его активность и избирательность при окислении пропана.

Анализируя результаты окисления пропана при температуре 215-235°С, представленные в табл. 2, выясняется,что в начале работы катализатора, когда в его составе содержится 30-60% V_2O_3, уже при продолжительности контакта I5 секунд на окисление пропана уходит около 85% кислорода, степень окисления пропана составляет I6-I8%, но селективность образования кислот низка - 20-30%.

Дальнейшее окисление катализатора сопровождается снижением его активности, степень окисления пропана уменьшается, однако селективность процесса возрастает примерно в два раза.

При стационарном составе катализатора (начиная с 70 часов работы) степень окисления пропана и селективность остаются постоянными. При этом степень окисления и снижается до 7%, но селективность образования кислот при этом возрастает до 55-60%.

Для достижения полного реагирования кислорода при стационарном составе катализатора следует либо продлить время контакта, либо повысить температуру окисления. Так, при температуре 215-235°С и продолжительности контакта 30 секунд достигается практически полное использование кислорода. В этих условиях достигается 43%-ая селективность при степени окисления в 20-21%.

Результаты опытов, полученные окислением пропана при температурах I80-250°С, показали,что в случае постоянного

Таблица 2

Окисление пропана на катализаторе двуокиси ванадия при температуре 215 - 235°С

Время от начала опыта, в час	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления *			Степень окисления, %	Селективность, %	Содержание кислорода в выходящих газах, %
		кислоты		$CO + CO_2$			
		%	г на 1 литр катализатора в час	%			
14	15	3,6	4,5	12,1	15,7	23	2,7
16,5	15	5,0	6,5	12,9	17,9	28	1,9
23,5	15	5,9	7,7	12,6	18,5	32	2,6
55	15	4,6	5,9	4,2	8,8	52	8,6
56	20	4,3	3,9	11,6	15,9	27	1,0
63	15	4,7	6,0	3,2	7,9	59	11,0
67	25	9,0	6,9	9,2	18,2	49	2,0
70	30	9,4	6,0	12,2	21,6	43	1,2
88	15	4,5	5,8	2,9	7,4	61	11,2
125	15	3,9	5,0	3,0	6,9	56	12,6

* Выходы продуктов окисления даны в % на исходный пропан.

состава катализатора окисление пропана протекает в течение длительного времени без изменения селективности и степени окисления.

Влияние температуры и времени контакта на окисление пропана на двуокиси ванадия

Для выяснения влияния температуры на степень окисления пропущенного газа и на селективность образования уксусной кислоты сравнивались результаты опытов, полученные с катализатором постоянного состава при степени использования кислорода 90–95%. Результаты окисления пропана при различных температурах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Окисление пропана на двуокиси ванадия при различных температурах

Температура, °С	Время от начала опыта, в час	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность %	Степень окисления по кислороду, %
			%	г на 1 литр катализатора, в час	$CO+CO_2$ %			
185–205	41	40	5,4	2,6	3,3	8,7	60	40
205–225	51	30	6,6	4,3	6,0	12,6	53	50
215–235	70	30	9,4	6,0	12,2	21,6	43	98
230–245	61	30	10,6	6,8	10,1	20,7-	50	90
235–250	80	10	3,5	6,8	19,1	22,6	15	95
240–260	100	10	3,4	6,5	15,7	19,1	18	94

Результаты опытов показывают, что при температурах ниже 215°С окисление пропана протекает медленно, несмотря на высокую селективность образования кислот (60–70%); проведение процесса окисления пропана при температурах ниже 215°С является нецелесообразным.

Начиная с температур 245–250°С преобладают процессы полного окисления и селективность окисления падает до 15–20%. Оптимальной температурой окисления пропана на двуокиси ва-

надия следует считать 220–245°. В этом интервале достигается 90–95%-ое реагирование кислородом при времени контакта 30 секунд. Степень окисления пропана в этом случае составляет 20,5 – 21,5% и селективность 43–50%. В этих условиях выход кислот составляет 6–7 г уксусной кислоты на I л катализатора в час.

Влияние времени контакта на селективность окисления пропана значительно меньше, чем влияние температуры.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие влияние продолжительности контакта на степень окисления пропана и селективность при температуре 215–235°С.

Таблица 4

Окисление пропана на двуокиси ванадия при различной продолжительности контакта при температуре 215 – 135°С

Время от начала опыта, в час	Время контакта, в сек	Выход продуктов окисления			Степень окисления, %	Селективность, %	Содержание кислорода в выходящих газах, %
		кислоты		$CO+CO_2$			
		%	г на I л катализатора в час	%			
63	I5	4,7	6,0	3,2	7,9	59	II,0
64	I8	5,9	6,2	6,4	I2,3	48	8,2
65	22	7,9	6,8	8,4	I6,3	48	6,0
67	25	9,0	6,9	9,2	I8,2	49	3,0
70	30	9,4	6,0	I2,2	2I,6	43	I,2

Увеличение времени контакта оказывает большое влияние в первую очередь на степень окисления пропана; понижение селективности при этом сравнительно небольшое. Увеличение времени контакта с I5 сек до 30 сек повышает степень окисления в 2,5 раза. Селективность образования карбоновых кислот падает только на I5%. Значительный рост степени окисления при малом снижении селективности позволяет путем увеличения времени контакта повысить выход кислот в пересчете на исходный газ примерно в 2 раза.

Выводы

I. Двуокись ванадия является селективным катализатором при окислении пропана в уксусную кислоту.

2. Выход карбоновых кислот является максимальным в температурном интервале 220–245°С, при этом за один проход окисляется 20–21% пропущенного пропана и образуется до 45% карбоновых кислот.

3. При окислении пропана на двуокиси ванадия из продуктов частичного окисления образуются только кислоты, в состав которых входят 95–97% уксусной кислоты и 3–5% муравьиной кислоты.

Литература

I. Х.Т.Раудсепп, М.Д.Миккал. Авт.свид. №166670 (1964).
2. М.Д.Миккал. Труды ТПИ, серия А, № 228 (1965).
3. Х.Т.Раудсепп, М.Д.Миккал. Труды ТПИ, серии А, № 228 (1965).
4. М.С.Фурман, А.Д. Шестакова, И.Л.Арест-Якубович, И.А.Любицина. Хим. пром. №I, 6 (1961).
5. Э.А.Блюмберг, Г.Е.Заиков, Н.М.Эмануэль. ДАН СССР, 139, 99–101 (1961).
6. Э.А.Блюмберг, А.Д.Малиевский, Н.М.Эмануэль. ДАН СССР, 136, 1130 (1961).
7. F.Broich. Chemie-Ingenieur-Technik 34, 45 (1962).
8. F.Broich. Chemie-Ingenieur-Technik 36, 417 (1964).

Eesti NSV Teaduslik Raamatukogu Teaduste Akadeemia

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XIУ

ТАЛЛИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Редактор А. Аарна

Технический редактор Л. Лоопер

Сдано в набор 2/1У 1966 г. Подписано к печати 12/1У 1966 г.
Бумага 60x90, 1/16. Печ. л. 3,75. Учетно-изд. л. 2,62.
Тираж 500. МВ-04225. Зак. №164 Ротапринт ТПИ, Таллин

Цена 18 коп.

Цена 18 коп.