

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕДИ  
ИЗ СУЛЬФИДА МЕДИ (II) МЕТАЛЛИЧЕСКИМ МАГНИЕМ

Т. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 27 IV 1998

При механической обработке в вибрационной мельнице порошков оксидов и сульфидов металлов более активными металлами (Mg, Al) происходит взрывное восстановление последних [1,2]. В других системах [3] процесс механической обработки не заканчивается взрывом. Отмечается также [2,4], что во "взрывающихся" системах до взрыва продукты восстановительной реакции образуются в аморфном состоянии. Причины, по которым в одних системах наблюдается взрывной механизм восстановления металла, а в других нет, неясны. Выяснение этих причин, а также механизма протекания механохимических реакций восстановления в системах типа  $[Me^I S - Me^{II}]$  ( $Me^I O - Me^{II}$ ) требует привлечения новых методов и охвата более широкого спектра объектов.

В настоящей работе рассматриваются результаты механохимического восстановления сульфида меди (II) металлическим магнием ( $CuS - Mg$ ), протекающего со взрывом, так же, как и в системах  $MoS_2 - Mg$  [2] и  $CuO - Al$  [4]. В качестве реагентов использовались сульфид меди (II), синтезированный методом [5], порошок металлического магния ("ч."), с размером частиц  $1 - 30 \times 10^{-6}$  м. Условия опыта описаны в работе [4]. В этом случае

взрыв происходит через 27 мин после начала механической обработки. Рентгенографические исследования выполнялись на дифрактометре "Дрон-3" с Cu-(K) излучением. Проводились также электронно-микроскопические исследования посредством сканирующего электронного микроскопа ("Тесла", Чехословакия).

На рисунке представлены результаты рентгенофазового анализа реакционной смеси CuS-Mg. После взрыва (рис. с) идентифицируются характерные пики MgS и Cu при отсутствии пиков исходных (CuS, Mg), что свидетельствует о полноте протекания реакции  $\text{CuS} + \text{Mg} = \text{MgS} + \text{Cu}$  (I). В активированной смеси (до взрыва) наблюдается значительное падение интенсивности пиков исходных веществ (рис. б), причем пики, соответствующие продуктам реакции (I), отсутствуют. При обработке активированной смеси водой при комнатной температуре наблюдается слабое взаимодействие с выделением сероводорода, что говорит о наличии в

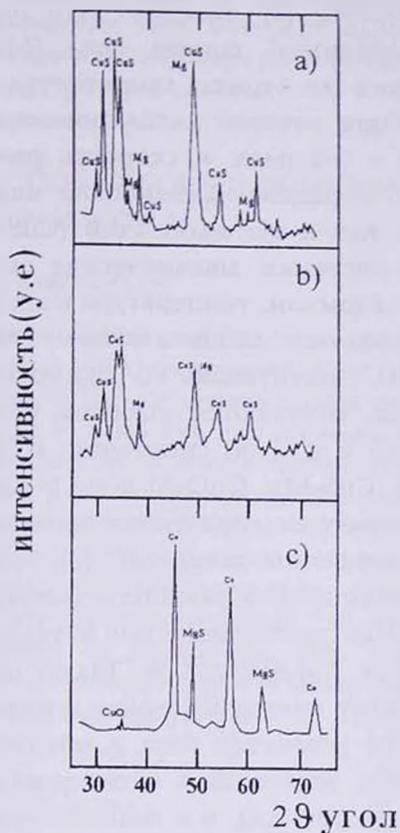


Рис. Рентгенограммы смеси [CuS-Mg]: а) исходная смесь, б) активированная смесь (после 22 мин. обработки), с) после взрыва.

смеси MgS. Такое несоответствие данных рентгенофазового анализа и результатов взаимодействия смеси с водой может быть обусловлено либо мелкодисперсностью образовавшихся продуктов, либо их аморфностью. Электронно-микроскопические исследования как исходной, так и активированной смесей пока-

зывают, что размеры частиц лежат в интервале  $10-40 \times 10^6$  м, так что данные, полученные на рентгенограмме активированной смеси, не могут быть следствием мелкодисперсности компонент смеси. Можно предположить, что уже в активированной смеси частично протекает реакция (I), причем продукты реакции образуются в аморфном состоянии.

В работе [3] показано, что при механической обработке "взрывающихся" систем типа  $[Me^I S-Me^{II}]$  в активированном состоянии (до взрыва) температура инициации реакции (температура при которой активированная смесь взрывается) уменьшается в 2-3 раза, а скорость реакции увеличивается на несколько порядков. Дальнейшая механическая обработка таких систем, как и исследованной (CuS-Mg), приводит к взрыву. В других системах, механическая обработка которых не протекает со взрывом, температура инициации (как и скорость реакции) меняется незначительно. Отмечено [3], что сульфиды (оксиды), участвующие во взаимодействии в "невзрывающихся" системах, отличаются высокой симметрией кристаллов ( $TiO_2$ , FeO, ZnS и т.д.) по сравнению с "взрывающимися" ( $MoS_2$ -Mg,  $WO_3$ -Al, CuS-Mg, CuO-Al и т.д.). Кроме того, во "взрывающихся" системах не образуются интерметаллические соединения и соединения типа шпинелей [3], одной из причин чего может быть значительная разница в размерах ионных радиусов участвующих во взаимодействии металлов [6] (в данном случае  $Cu-96 \times 10^{-12}$  м,  $Mg-65 \times 10^{-12}$  м). Таким образом, механическая обработка таких систем приводит к нарушениям в кристаллической структуре реагентов (чем и объясняется значительное уширение пиков реагентов в активированной смеси по сравнению с исходным, рис. а,б), и к возникновению локальных напряжений. Вследствие практического отсутствия промежуточных реакций в этих системах механическая обработка приводит к накоплению энергии до некоторого предела, что приводит к взрыву [4].

## ՊՂՆՁԻ ՄԵԽԱՆՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՊՂՆՁԻ ՍՈՒԼՖԻԴԻՅ (II) ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄՈՎ

S. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

*Յույց է տրված, որ մեխանիկական մշակման հետևանքով CuS-Mg համակարգում տեղի է ունենում մետաղական պղնձի պայթյունային վերականգնում, ընդ որում մինչև պայթյունը (ակտիվացած խառնուրդում) ռեակցիայի արգասիքները ա-*

ուղանում են ամորֆ վիճակում: Ցույց է տրված նաև, որ  $\text{Me}^I\text{O}-\text{Me}^{II}$  ( $\text{Me}^I\text{S}-\text{Me}^{II}$ ) համակարգերում, որոնց մեխանիկական մշակումն անցնում է պայթյունով, օքսիդները (սուլֆիդները) ունեն բյուրեղի ավելի ցածր սիմետրիա, քան այն օքսիդները (սուլֆիդները), որոնց մեխանիկական մշակումն անցնում է առանց պայթյունի: Բացի դրանից նշվում է, որ «պայթող» համակարգերում չեն առաջանում ինտերմետալական ֆազեր և չպիննիների տիպի միացություններ, որի պատճառներից մեկը կարող է հանդիսանալ փոխազդող մետաղների իոնական շառավիղների զգալի տարբերությունը: Այսպիսով, այդպիսի համակարգերի մեխանիկական մշակումը բերում է կյանյութերում կառուցվածքային փոփոխությունների և տեղային լարվածությունների առաջացմանը, և միջանկյալ ուսակցիանների բացակայության պատճառով տեղի է ունենում էներգիայի կուտակում, որը բերում է պայթյունի:

## MECHANOCHEMICAL REDUCTION OF COPPER FROM SULFIDE (II) WITH MAGNESIUM

T. A. KOSTANYAN

The results of solid-phase chemical reduction of CuS by metallic Mg under influence of impulse mechanical alloying (IMA) are presented. It has been shown that as a result of mechanical alloying in CuS-Mg system explosive reduction of metallic copper takes place. It should be noted that in pre-explosive stage (the active mixture) the intermediary products are in amorphous state. It has been shown that in  $\text{Me}^I\text{O}-\text{Me}^{II}$  ( $\text{Me}^I\text{S}-\text{Me}^{II}$ ) systems mechanochemical treatment of which proceed with explosion the oxides (sulfides) have lower crystallographic symmetry than those oxides (sulfides), mechanochemical treatment of which proceed without explosion. It has been noticed that in case of so called explosive systems the intermetallic and spinel type phases are not formed. The reason of that may be the considerable differences in ionic radius sizes. Hence, the mechanochemical treatment of such system results in the structural changes and leads to local strains, and, because the intermediary reactions are not taken place, the energy accumulation causes the explosion.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rusanov V., Chakurov C. // J. of Solid State Chemistry, 1989, v.79, №2, p.181.*
- [2] *Danelyan N.G., Janasyan S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopyan N.S. // Modern Physics Lettrs B, 1991, v.5, №19, p.1301.*
- [3] *Danelyan N.G., Janasyan S.K., Melnichenko V.V. // Modern Physics Lettrs B, 1991, v.5, №20, p.1355.*
- [4] *Костанян Т.А., Торосян А.Р., Мартиросян В.Г. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №3-4, с.129.*
- [5] *Брауер Г. Руководство по неорганическому синтезу, М., Мир, 1985, т.4, с.1073.*
- [6] *Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, М., Мир, ч.1, с.436.*