

УДК 541.49+546.92

ХИМИЯ

К. Н. СЕМЕНЕНКО, М. Г. ФЕЛИН, С. В. МОЗГИН

ПОЛУЧЕНИЕ БИНАРНОГО ГИДРИДА РЕНИЯ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 19 IX 1975)

Взросший за последние годы интерес к получению и изучению свойств гидридов переходных металлов обусловлен не только теоретическими, но и практическими соображениями. Гидриды титана и циркония уже находят широкое применение в ряде областей техники и химической технологии (¹, ²). Специфическими свойствами, позволяющими предположить его каталитическую активность в реакциях с молекулярным водородом (²), обладает бинарный гидрид палладия. Можно ожидать, что каталитически активными веществами окажутся — в том случае, если удастся осуществить их синтез, — и бинарные гидриды других металлов восьмой и седьмой групп, в первую очередь — железа, кобальта, никеля.

По своему отношению к водороду рений занимает среди переходных металлов особое место. С одной стороны, до последнего времени существовало предположение об отсутствии взаимодействия в системе рений — водород (³). С другой — широко известны соединения, содержащие комплексный анион ReH_9^{2-} (⁴), а также ряд более сложных комплексов, в которых связь $\text{Re}-\text{H}$ «стабилизирована» за счет образования связей рений — лиганд (⁵).

Целью настоящей работы было изучение взаимодействия соединений рения с атомарным водородом в плазме тлеющего разряда. Этот метод синтеза, до сих пор не применявшийся в препаративной химии гидридов металлов, кажется нам интересным вследствие существенной неравновесности плазмы тлеющего разряда и возможности достижения высоких концентраций активных частиц.

В качестве исходных соединений рения были выбраны относительно летучие пентахлорид, окситетрахлорид, трибромид, тетраодид и гептоксид рения.

Восстановление этих соединений проводили в токе атомарного водорода на установке, схема которой приведена на рис. 1. В ходе опытов варьиро-

Таблица 1

Результаты плазмохимического восстановления соединений рения
атомарным водородом

№№ п.п.	Исходное соедине- ние	Условия проведения опытов						Результаты химиче- ского анализа			Состав гидрида ($\pm 0,05$)
		m, г	a, ма	p, мм рт. ст.	Q, л/час	t, час	L, см	га- ленд. %,	Re, %,	H, %,	
1	ReCl_5	0,0581	150	49	2	2,0	1	0,6	98,0	0,39	$\text{ReH}_{0,75}$
2	ReBr_3	0,0356	190	49	5	1,0	1	0,5	98,0	0,24	$\text{ReH}_{0,45}$
3	ReJ_4	0,0455	190	49	8	1,0	1	0,5	99,1	0,24	$\text{ReH}_{0,45}$
4	ReOCl_4	0,0525	190	49	5	2,0	0	0,7	97,5	0,42	$\text{ReH}_{0,75}$
5	Re_2O_7	0,0541	190	49	2	2,0	1		99,8	0,59	$\text{ReH}_{1,1}$
6	Re	0,0638	190	49	5	2,0	0		99,2	0,03	

вались следующие параметры процесса: сила тока в разряде (a), навеска вещества (m), давление в зоне реакции (p), расход плазмообразующего газа (Q), время проведения эксперимента (t), расстояние от зоны разряда до вещества (L). В полученных после проведения опытов образцах содержание рения определялось гравиметрически, содержание водорода — методом полного пиролиза образца в вакууме при 1000°C , содержание остаточного галогена — потенциометрически. Результаты опытов, позволивших по-

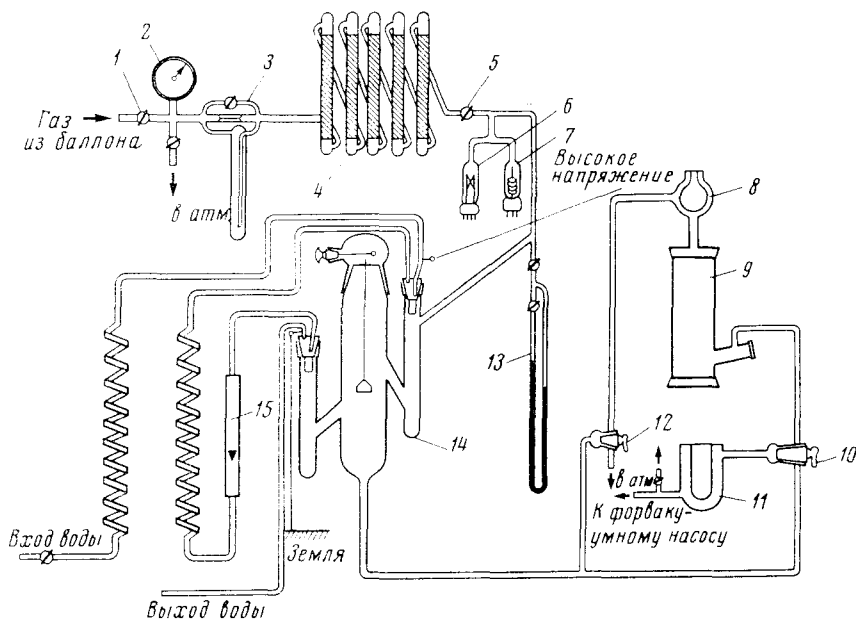


Рис. 1. Общая схема установки. 1, 5 — краны тонкой регулировки, 2 — манометр, 3 — реометр, 4 — блок очистки и осушки газа, 6, 7 — лампы ПМТ-2 и ПМИ-2, 8 — ловушка диффузионного насоса, 9 — диффузионный насос, 10, 12 — краны системы откачки, 11 — ловушка форвакуумного насоса, 13 — дифференциальный манометр, 14 — реактор, 15 — ротаметр водный

лучить препараты с наиболее высоким содержанием водорода, приведены в табл. 1. Как следует из этой таблицы, во всех случаях была получена фаза бинарного гидрида рения с предельным составом, близким к ReH .

Изучение процесса плазмохимического восстановления различных соединений рения, в частности зависимости степени восстановления от летучести исходных веществ при переходе от хлорида к бромиду и йодиду рения, позволяет сделать вывод, что взаимодействие атомарного водорода с соединениями рения происходит в газовой фазе, образующейся в результате сублимации исходных веществ. Низким давлением сублимации в условиях проведения эксперимента объясняется, например, установленное нами практически полное отсутствие восстановления гексахлорорената (IV) аммония в шпуре низкотемпературной плазмы.

Максимальное, по сравнению с другими образцами, содержание водорода в бинарном гидриде, полученном при восстановлении кислородсодержащих производных, объясняется, по-видимому, помимо их большей летучести, образованием воды и гидроксильных радикалов в процессе плазмохимического восстановления, которые, по имеющимся данным⁽⁶⁾, активируют атомарный водород и способствуют более полному насыщению им образующейся фазы металла.

Изучение кинетики восстановления соединений рения позволило заключить, что процесс восстановления протекает во времени, ступенчато, с образованием вначале промежуточных низших соединений рения и, наконец, «активной» фазы металла. Важная роль образующейся в результате пред-

варительного восстановления соединений рения водородом особой «активной» фазы металла подтверждается, в частности, невозможностью гидрирования металлического рения даже в случае его предварительной активации путем нагрева до 1000° в вакууме или воздействия водородом при давлении свыше 1000 атм и температуре свыше 500° .

Термическая стабильность бинарного гидрида рения весьма высока — выделение водорода начинается при температуре $400\text{--}500^{\circ}$ для различных образцов.

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления и гидрирования соединений рения проводился на камерах типа РКД. Все отражения на рентгенограммах соответствуют отражениям металлического рения, однако носят весьма диффузный размытый характер, причем степень диффузности возрастает с увеличением содержания водорода в образце.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Мюллер, Д. Блекладж, Д. Либовиц, Гидриды металлов, М., «Атомиздат», 1973, стр. 196. ² Гидриды переходных металлов, М., «Мир», 1975. ³ F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 1969. ⁴ K. Knox, A. P. Ginsberg, Inorg. Chem., v. 3, 558 (1964). ⁵ D. Gnisto, Inorg. Chim. Acta Rev., v. 6, December, 91 (1972). ⁶ T. M. Shaw, J. Chem. Phys., v. 31, 1142 (1959).