

ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ

Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ РАН, 184209, Апатиты, Академгородок 26а, e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Обычно реакции восстановления происходят при непосредственном контакте между реагентами. Однако в ряде работ показана возможность их протекания без непосредственного физического контакта реагирующих веществ посредством переноса электронов^{1, 2}. Такие реакции называют электронно-опосредованными реакциями (ЭОР). Суть экспериментов, подтверждающих их протекание, заключается в следующем: восстанавливаемое вещество и восстановитель в отдельных контейнерах помещают в расплав солей. Контейнеры имеют отверстия, позволяющие реагентам сообщаться с расплавом, а также соединены внешней цепью. При восстановлении в случае замыкания внешней электрической цепи по ней протекает ток электронов, образовавшихся при ионизации металла-восстановителя, а в качестве электролита служит расплавленная соль.

В настоящей работе приведена попытка объяснения аномального явления по разделению продуктов реакций при восстановлении ряда оксидных соединений, содержащих один или два металла VI группы (MoO_3 , MgMoO_4 , CaMoO_4 , WO_3 , MgWO_4 , Cr_2WO_6 , $\text{MgW}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{CaW}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$) парами щелочноземельных металлов (Mg, Ca) протеканием электронно-опосредованной реакции в условиях отсутствия солевого расплава.

Аппаратура, методика проведения экспериментов и исследования характеристик полученных порошков аналогичны использованным ранее³. После восстановления при остаточном давлении аргона в реакторе, на поверхности реакционной массы наблюдались отложения MgO , CaO или их смеси. Реакционная масса под оксидным слоем представляла собой порошок черного цвета, состоящий из смеси восстанавливаемого металла и оксида щелочноземельного металла, входившего в состав прекурсора. При восстановлении в вакууме разделения продуктов реакций не наблюдалось.

Литература

1. Park I., Abiko T., Okabe T. H. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005, 66, 410.
2. Yoon J.S., Kim B.I. Metals and Materials International, 2007, 13, 177.
3. Орлов В.М., Колосов В.Н. Доклады Академии наук, 2016, 468, 288.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00248.