

В. М. ВДОВЕНКО

**СИНТЕЗ ГИДРИДА ОЛОВА ПРИ ДЕЙСТВИИ АТОМНОГО ВОДОРОДА
НА ХЛОРИСТОЕ ОЛОВО***(Представлено академиком В. Е. Тищенко 5 IV 1939)*

В настоящей работе была сделана попытка получения гидрида олова при действии атомного водорода на хлористое олово. Качественно эту реакцию исследовали Кгоерелін и Vogel (1), обнаружившие, что при действии атомарным водородом на $\text{SnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется на стеклянной трубке оловянное зеркало. Возникновение металлического зеркала авторы объясняют распадом SnH_4 . Однако непосредственно гидрид олова ими не был констатирован. Нам казалось весьма существенным убедиться в получении гидрида олова при данной реакции и определить количественно его возможный выход.

Активный водород получался в U-образной стеклянной трубке диаметром 35 мм, длиной около $1\frac{1}{2}$ м, снабженной алюминиевыми электродами. Источником высокого напряжения служил трансформатор мощностью 2 kW. На электроды разрядной трубки поступало переменное напряжение 6 000 V. Молекулярный водород, получаемый электролизом щелочи между никелевыми электродами, пропускаться через трубку, наполненную платинированным асбестом и вставленную в электрическую печь, где он нагревался до $350\text{--}400^\circ$. Затем водород поступал через промывалку с серной кислотой в запасные баллоны, снабженные манометрами, откуда через склянку, наполненную фосфорной кислотой, служившей счетчиком пузырьков газа, он поступал в разрядную трубку. Внутренняя поверхность разрядной трубки перед опытами обильно смачивалась фосфорной кислотой, что, как известно, значительно уменьшает рекомбинацию атомов водорода на стенках. Из разрядной трубки смесь активного и молекулярного водорода поступала в реакционный сосуд диаметром 50 мм, охлаждаемый жидким воздухом. Хлористое олово, предварительно обезвоженное в вакууме, спрессовывалось в таблетки (диаметр 10 мм, толщина 4—7 мм) и вводилось на платиновой сетке, помещенной в стеклянную трубку, в пространство между зоной разряда и реакционным сосудом. Во время опытов давление в трубке поддерживалось 0.3—0.4 мм Hg. Количество водорода, проходящего через трубку, было 0.25—0.30 л в час (измерено при 760 мм и 20°). Во всех опытах соблюдались по возможности одинаковые условия.

Уже первые опыты, проведенные с обезвоженным в вакууме порошкообразным хлористым оловом, показали, что активный водород восстанавливает хлористое олово до чистого металла. Кристаллы хлористого олова

покрываются темным черно-коричневым слоем, в котором ясно можно видеть корольки олова. Одновременно с этим на стенках стеклянной трубки образуется металлический налет олова, плотность которого убывает по длине трубки.

Приведем данные одного из многих проведенных нами опытов. В течение 60 минут навеска обезвоженного порошкообразного хлористого олова, равная 0.69 г, уменьшилась на 0.20 г. Вес металлического налета составлял 0.03 г. По мере увеличения времени опыта тонкий слой металлического олова покрывает кристаллы хлористого олова, в результате чего реакция между атомным водородом и солью замедляется. Наблюдается также большая количественная разница между уменьшением веса навески и весом металлического налета. Повидимому значительная часть хлористого олова, реагируя с атомным водородом, превращается в хлористый водород и металлическое олово, остающееся в лодочке. Кроме того возможно улетучивание хлористого олова вследствие разогревания при рекомбинации водородных атомов.

Важно было установить экспериментально, весь ли образовавшийся гидрид олова в результате реакции подвергается распаду, образуя оловянное зеркало, или частично можно получить его непосредственно, сконденсировав в реакционном сосуде, охлаждаемом жидким воздухом. Как известно, гидрид олова есть бесцветный газ, превращающийся при температуре -52° в бесцветную жидкость, а при -150° в бесцветное кристаллическое тело.

Дальнейшие эксперименты проводились следующим образом. Во время опыта реакционный сосуд охлаждался жидким воздухом. После окончания опыта весь прибор наполнялся водородом и с помощью стеклянного отвода соединялся каучуковой трубкой с двумя последовательно соединенными широкими пробирками, наполненными водным раствором Ag_2SO_4 . Затем через всю систему пропускали некоторое время (20—30 минут) водород, после чего очень медленно снимали сосуд Дюара с жидким воздухом. При этом гидрид олова постепенно испарялся и вместе с водородом поступал в пробирки, наполненные серноокислым серебром. По мере поступления смеси водорода с гидридом олова бесцветный раствор соли серебра сначала темнел, а затем появлялся типичный черно-коричневый осадок [по Гакену (2)] примерно состава $\text{SnAg}_4 \cdot x\text{AgNO}_3$, в котором после фильтрации определялось содержание олова.

Приведем результаты, полученные при действии активного водорода на хлористое олово (табл. 1).

Таблица 1

Вес таблетки из хлористого олова в г	Время опыта в мин.	Вес металлического налета в г	Количество олова, найденного в осадке в мг
1.714	60	0.026	Следы (5)
1.490	60	—	75
1.183	60	0.0089	34
1.576	60	—	89
1.115	80	0.021	75
1.411	60	0.015	55
Среднее			55

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что образование гидрида олова действительно имеет место. Выход при данных условиях опытов колеблется в пределах 30—90 микрограммов и в среднем составляет 55 микрограммов. Следует отметить, что получение гидрида олова производилось в неблагоприятных условиях, так как зеркало металла, стеклянные стенки прибора оказывают ускоряющее действие на разложение гидрида.

Принимая во внимание, что Панет⁽³⁾, добавляя некоторые органические соединения к водороду, наблюдал в электроразряде повышение выхода SnH_4 , мы решили исследовать количественно влияние метана на выход SnH_4 .

В табл. 2 приведены результаты действия смеси активного водорода с метаном на хлористое олово.

Таблица 2

Вес таблетки из хлористого олова в г	Время опыта в мин.	Газ	Вес металлич. налета в г	Количество олова, найденного в осадке, в мг
1.916	60	$\text{H}_2 + 0.1\% \text{CH}_4$	0.013	240
2.014	60	$\text{H}_2 + 1\% \text{CH}_4$	0.010	144
2.136	60	$\text{H}_2 + 1\% \text{CH}_4$	0.008	226
2.008	60	$\text{H}_2 + 2\% \text{CH}_4$	0.013	75
2.010	60	$\text{H}_2 + 2\% \text{CH}_4$	0.015	116
2.136	60	$\text{H}_2 + 3\% \text{CH}_4$	0.011	281
2.101	60	$\text{H}_2 + 4\% \text{CH}_4$	0.013	137
2.104	60	$\text{H}_2 + 5\% \text{CH}_4$	0.013	89
2.156	60	$\text{H}_2 + 7\% \text{CH}_4$	0.010	130
1.613	60	$\text{H}_2 + 10\% \text{CH}_4$	0.011	68
Среднее				150

Как видно из табл. 2, небольшие добавки метана значительно повышают выход гидрида, в некоторых случаях до 250—280 микрограммов в час, а в среднем выход увеличивается с 55 микрограммов до 150 микрограммов в час. Добавление больших количеств метана к молекулярному водороду (до 10%) не дало увеличения выхода гидрида олова.

Автор приносит благодарность проф. С. А. Щукареву за ценные указания в работе.

Лаборатория неорганической химии
Научно-исследовательского химического института
Ленинградского государственного университета.

Поступило
15 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. Kroeppelin u. E. Fogel, ZS. anorg. allg. Chem., **226**, 65 (1936). ² Haken, Ueber Zinnwasserstoff. ³ Paneth, Matthies u. Schmidt-Hebbel, Ueber d. Darstellung gasförmiger Metallhydride durch Glimmentladung, **55**, 775 (1922).