

2 das System Silber-Rhenium

Trotz seiner Seltenheit in der Natur (<0.001%) und der sehr späten Entdeckung erst im Jahre 1925 ⁵ gewinnt Rhenium zunehmend an Bedeutung. Es findet aufgrund seines hohen Schmelzpunkts von 3180°C und seiner chemischen Beständigkeit Verwendung als Material für Glühkathoden, Thermoelemente und Rheniumspiegel, die sich vor allem durch hohes Reflexionsvermögen auszeichnen. Legierungen von Rhenium zeigen besondere katalytische Eigenschaften, so ist zum Beispiel PtRe im Reforming-Prozeß ⁶ nicht mehr wegzudenken. Besonders die Unempfindlichkeit gegenüber Vergiftungen durch Schwefel, Stickstoff und Phosphor zeichnen Rhenium als guten Katalysator aus.

Daher ist es von besonderem Interesse, Rhenium als Trägermaterial für Metallfilme, Legierungen und Katalysatoren zu verwenden.

Silber als Adsorbat bietet sich an, da die chemische Wechselwirkung zwischen den beiden Metallen gering ist und keine Legierungsbildung stattfindet. In Filmen zeigt es häufig andere Eigenschaften als im Kristall, was bei sehr widerstandsfähigen, regenerierbaren Trägermaterialien wie Rhenium zu einer breiten Anwendung im Bereich der Katalyse führen könnte.

2.1 Rhenium

Rhenium ist ein silbrig-weiß glänzendes Metall, das in der VII. Nebengruppe des Periodensystems steht. Es besitzt mit 3180°C den zweithöchsten Schmelzpunkt nach Wolfram und siedet bei 5870°C. Die Molmasse beträgt 186.207 g mol⁻¹, die Dichte 21.03 g/cm³ ¹.

Die Elektronenkonfiguration des Rheniums lautet [Xe] 4f¹⁴ 5d⁵ 6s², d.h. es verfügt ausschließlich über gefüllte und halb gefüllte Schalen, was seine chemische Stabilität erklärt. In chemischen Verbindungen tritt es hauptsächlich in den Oxidationsstufen drei, vier, fünf, sechs und sieben auf.

Rhenium kristallisiert in hexagonal dichtester Kugelpackung (hcp) mit den Gitterkonstanten $a = 2.76 \text{ \AA}$ und $c = 4.45 \text{ \AA}$.

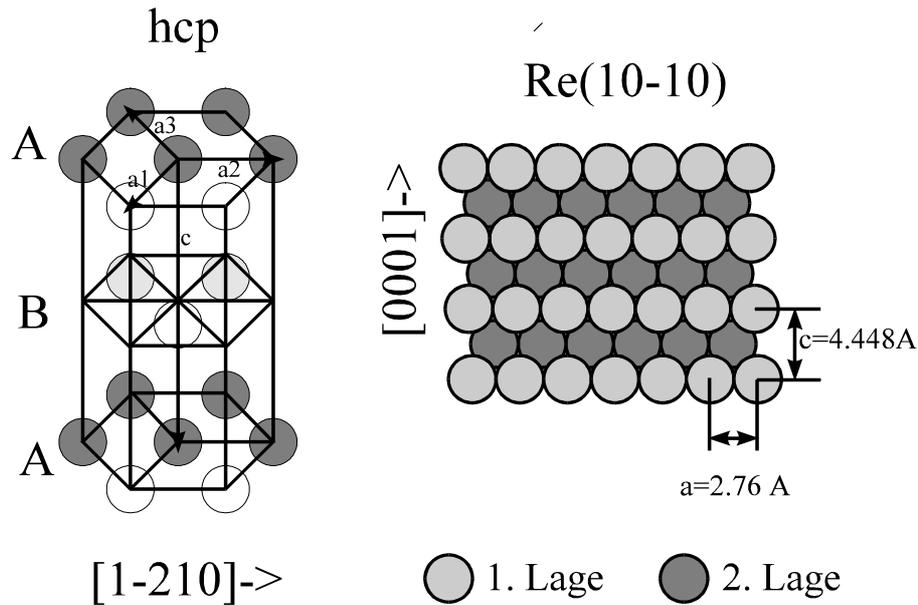


Abb.1: Rheniumstruktur und (10-10)-Oberfläche

Bei der Re(10-10) Fläche handelt es sich um die Seitenfläche eines hexagonalen Prismas (siehe Abbildung 1), für die theoretisch zwei Modifikationen denkbar sind, die sich in der Anordnung der zweiten Lage unterscheiden. So liegen bei einer der möglichen Strukturen (a) die Atome der zweiten Lage unter dem Mittelpunkt des von vier Oberflächenatomen aufgespannten Rechtecks, bei der anderen Struktur (b) sind sie um einen halben Gittervektor verschoben. Durch 60° Drehung des Prismas um die c-Achse bzw. Durch das Entfernen der obersten Lage lassen sich diese Modifikationen ineinander überführen. Bereits 1972 haben Zehner und Farnsworth durch den Vergleich von Modellrechnungen mit LEED-I(V)-Daten gezeigt, daß die oben mit a bezeichnete Struktur vorliegt⁷. Diese Aussage wurde 1980 von Davis und Zehner mittels voll-dynamischer Rechnungen und LEED-I(V)-Analysen bestätigt⁸. Abbildung 2 zeigt die Korrugation der Rheniumoberfläche.

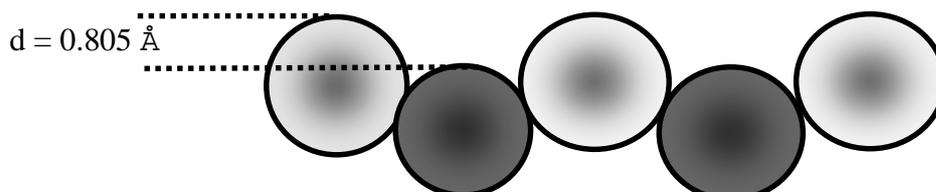


Abb. 2: Korrugation der Re(10-10) Oberfläche

2.2 Silber

Silber ist ein weißglänzendes, edles Metall, daß in der ersten Nebengruppe des Periodensystems steht und zu den Münzmetallen gehört. Es zeichnet sich besonders dadurch aus, daß es unter allen Metallen Wärme und elektrischen Strom am besten leitet (spez. elektr. Leitfähigkeit bei 18°C $\Gamma_{(18^\circ\text{C})} = 6.14 \cdot 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Wegen seiner Weichheit und Dehnbarkeit läßt es sich zu dünnsten Folien (2 μm) und feinsten Drähten (1g/2km Filigrandraht) verarbeiten.

Silber findet Anwendung in der Schmuckindustrie, der Photographie (AgBr), bei der Herstellung von Spiegeln und in der Elektronik.

Silber kristallisiert in kubisch dichtester Kugelpackung (fcc) mit einer Gitterkonstante von 4.08 Å. In aufgedampften Filmen findet man jedoch auch hcp Strukturelemente mit $a = 2.90 \text{ \AA}$ und $c = 4.74 \text{ \AA}$ als Gitterparameter⁹.

2.3 Eigenschaften von Re und Ag und Legierungsbildung

Für die Untersuchung von Metallfilmen auf Trägermetallen ist es entscheidend zu wissen ob und in welchen Verhältnissen Legierungsbildung zwischen den Komponenten auftreten kann.

Rhenium und Silber sind sowohl in festem als auch in flüssigem Zustand nicht mischbar¹⁰.

Nachfolgend sollen die wichtigsten Eigenschaften von Silber und Rhenium gegenübergestellt werden. Die entsprechenden Daten für die Münzmetalle Kupfer und Gold sowie für das dem Rhenium strukturell verwandte Ruthenium sind zu Vergleichszwecken mit aufgeführt.

Eigenschaft ^a	Re	Ru	Cu	Ag	Au
Ordnungszahl	75	44	29	47	79
Molmasse [g mol ⁻¹]	186.207	101.07	63.55	107.87	196.97
Dichte [g cm ⁻³]	21.02	12.45	8.92	10.49	19.32
Gittertyp	hcp	hcp	fcc	fcc	fcc
Abstand nächster Nachbarn [Å]	2.76	2.71	2.56	2.89	2.88
Flächendichte [10 ¹⁹ Atome/m ²]	1.5147		1.3837		
Sublimationsenthalpie [kJ mol ⁻¹]	740.9	643.1	338.5	265.6	366
1. Ionisierungsenergie [eV]	7.87	7.36	7.724	7.574	9.223
Schmelzpunkt [°C]	3180	2450	1083	960.8	1063
Siedepunkt [°C]	5870	4150	2595	2212	2660
Elektronegativität ^c	1.46	1.42	1.75	1.42	1.42
Gitterenergie [J m ⁻²] ^b	3.65			1.25	1.6

Tab.1: vergleichende Übersicht über die Eigenschaften von Rhenium, Ruthenium, Kupfer, Silber und Gold.

Literatur zur Tabelle: a ¹¹, b ¹², c ⁵