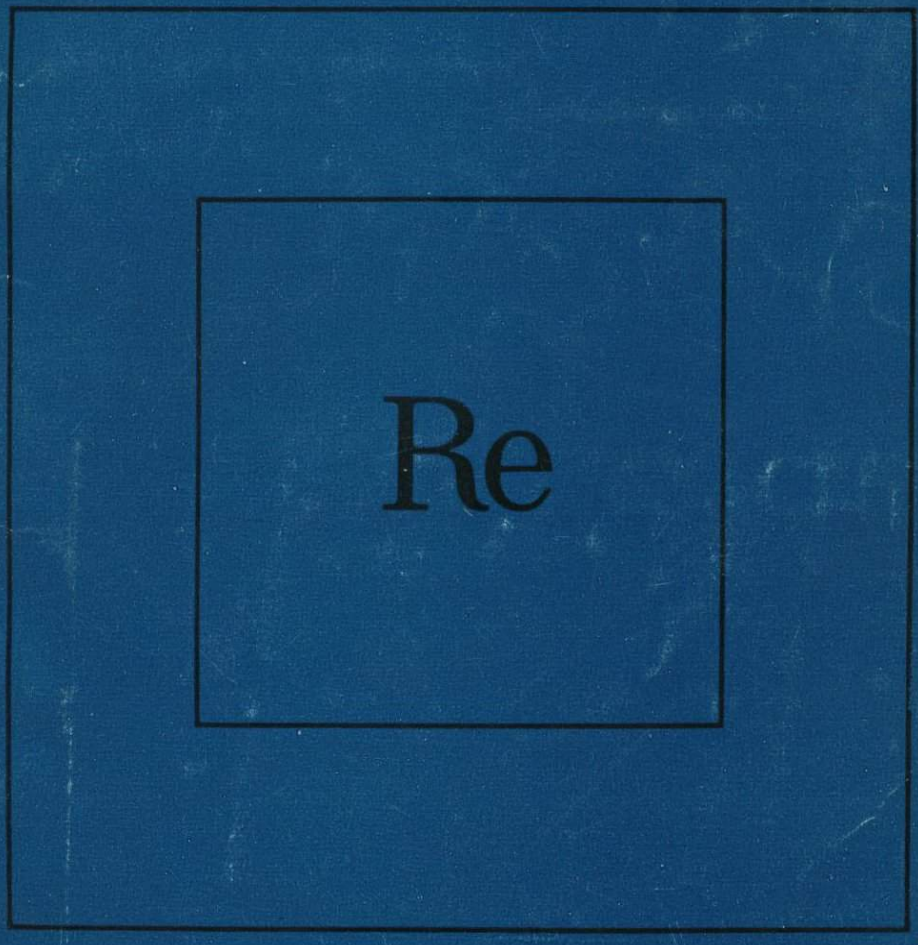
РЕНИЙ
ХИМИЯ
ТЕХНОЛОГИЯ
АНАЛИЗ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

546.719

РЕНИЙ

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, АНАЛИЗ

1653

Труды
IV Всесоюзного совещания
по проблеме рения

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА
1976

ՀԱՍԱ ԳԱ Երկրաբանական Ինստիտուտ Геологических Наук АН Арм.ССР Библиотека Publishing House

УДК 546.719 : 54 + 66.014 + 543

Сборник составлен на основе материалов IV Всесоюзного совещания по проблеме рения. Даны обзоры по развитию производства, применению, состоянию технологии и анализа рения. Широко представлены наиболее эффективные способы извлечения рения — экстракция и ионный обмен, получение металлического рения электролизом, очистка от примесей электродиализом, определение рения химическими, физическими и физико-химическими методами.
Сборник предназначен для широкого круга химиков-аналитиков и технологов.

Редакционная коллегия:

доктор химических наук А. Н. ЕРМАКОВ,
кандидат химических наук Л. В. БОРИСОВА,
кандидат технических наук В. А. БАРДИН

Ответственный редактор

А. Н. ЕРМАКОВ

Р $\frac{20506\text{-}084}{055\,(02)\text{-}76}$ 110-75

© Издательство «Наука», 1976 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1975 г. исполнилось 50 лет со времени открытия рения, одного из самых рассеянных в земной коре элементов.

За сравнительно короткий срок, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, рений нашел широкое применение в различных областях современной техники: электронике, электротехнике, в авиа- и ракетостроении. В последние годы в больших масштабах началось интенсивное использование этого элемента в нефтехимической промышленности в качестве катализатора, что вызвало резкое увеличение спроса на этот металл во всем мире. Рост потребления стимулирует проведение интенсивных исследований по поискам новых источников сырья и эффективных технологических процессов его получения, по очистке, которую невозможно осуществить без современных прецезионных методов анализа.

Вопросам геохимического поведения рения, его сырьевых источников, технологии извлечения, методам получения высокочистых соединений и металлического рения, анализу различных материалов, а также вопросам металловедения (разработке новых сплавов, изделий из них и их применению) посвящены были три Всесоюзных совещания по проблеме рения (1958, 1962 и 1968 гг.), Всесоюзный симпозиум по аналитической химии рения в Ереване (1968 г.) и Международный симпозиум в Чикаго в 1960 г. В июне 1973 г. состоялось IV Всесоюзное совещание по проблеме рения, материалы которого послужили основой для составления настоящего сборника.

Успешно решать вопросы технологии извлечения рения, разрабатывать новые методы анализа и осуществлять поиски новых областей применения рения невозможно без систематических и широких исследований по химии рения. Поэтому в работе IV Всесоюзного совещания, в отличие от предыдущих совещаний, увеличилось количество докладов по химии простых и комплексных соединений рения, изучению поведения рения в растворах, имеющих технологическое значение, с применением различных физико-химических методов, исследованию состояния и форм нахождения рения в растворах с применением новейших физических методов.

Настоящий сборник охватывает работы двух секций совещания: секции химии и технологии и секции анализа рения. Материалы двух других секций — металловедения и применения рения и его сплавов — вошли в сборник «Исследование и применение сплавов рения» (М., «Наука», 1975 г.).

Первые три вступительные статьи настоящего сборника показывают современное состояние металлургии рения, тенденции в развитии его производства и применения, а также современное состояние и перспективы развития аналитической химии рения. Впервые, по сравнению с предыдущими сборниками, публикуются материалы о синтезе и свойствах простых и комплексных соединений рения, в том числе окислов, галогенидов, оксогалогенидов, цианидов, которые играют существенную роль в процессах очистки, выделения рения, в катализе.

Ряд статей посвящен вопросам ионообменного извлечения рения, отгонки и экстракции из азотно- и сернокислых растворов сложного состава, в том числе производственных. Новыми являются сообщения об использовании электродиализа и зонной плавки для очистки рения. Для извлечения и концентрирования рения, а также его очистки от примесей в методе электродиализа успешно используются ионообменные и экстракционные мембраны.

Много работ посвящено вопросам электрохимии рения. Эти работы имеют большое теоретическое и практическое значение. Изучено поведение рения при анодном растворении в щелочном электролите. Оригинальны работы по получению слитков рения.

Особо следует отметить, что благодаря усилиям советских ученых в последние годы получила дальнейшее развитие аналитическая химия рения. Здесь достигнуты определенные успехи в использовании ранее мало изученных соединений шести- и пятивалентного рения в аналитической химии, применении новых органических реагентов для разработки избирательных и чувствительных методов определения рения, в том числе серусодержащих реагентов, производных пиразолона.

Увеличилось число работ по определению рения в растворах и твердых материалах с использованием физических методов: спектрального, рентгеноспектрального, активационного, электронного парамагнитного резонанса. В качестве объектов анализа использованы сплавы, технологические растворы, пиролюзит, продукты обогатительных фабрик, руды медных месторождений.

В связи с тем, что области применения рения в настоящее время развиваются быстрее, чем его добыча из минерального сырья, вопросы его рационального использования и регенерации промышленных отходов приобретают все большее значение. В дальнейшем следует обратить внимание на получение рения из вторичного сырья и рассматривать связанный с этим вопросом комплекс проблем в области химии и анализа рения.

Редакционная коллегия выражает благодарность Ю. Б. Герлиту, Е. И. Пластининой, О. Д. Прасоловой и В. И. Бибиковой за активное участие и помощь в подготовке данного сборника.

ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ РЕНИЯ

В. А. БАРДИН, В. Л. ПОКРОВСКАЯ, О. В. ПОПОВ, В. С. МАТВЕЕВ

Время с 1968 по 1974 г. является периодом интенсивного развития производства рения. К 1974 г. выпуск рения в капиталистических странах возрос примерно в 2—3 раза по сравнению с уровнем 1968 г., увеличилось его потребление, значительно расширился круг производителей и потребителей металлического рения и его производных. Число научно-исследовательских работ по рению продолжало неуклонно расти.

Извлечение рения из минерального сырья в настоящее время осуществляется в десяти странах вместо семи в 1968 г. Это — СССР, ГДР, США, ФРГ, Англия, Франция, Бельгия, Швеция, Чили и Япония. Самыми молодыми производителями рения являются Швеция, наладившая в 1969 г. выпуск рения на заводе фирмы Ferrolegeringan, и Чили (с 1970 г., фирма Carbomet).

Самым крупным производителем и потребителем рения за рубежом попрежнему остаются Соединенные Штаты Америки. С 1968 по 1971 г. выпуск металла в США увеличился в 2,5 раза и достиг 2,7 *т/год*, потребление возросло более чем в 6,5 раз и в 1971 г. исчислялось 1,8 *т/год* (в 1972 г.— 2,36 *т*) [1—12].

До 1968 г. мировое производство рения находилось в относительно стабильном состоянии. Производство рения не выходило за пределы 1—2 *т/год*, цены держались на одном уровне, спрос на рений был ниже предложения. Рений применяли в основном (75—80%) для производства различных сплавов, преимущественно с вольфрамом и молибденом, из которых изготовляли в большинстве случаев миниатюрные детали, широко используемые в электротехнике, электронной, авиационной, ракетной и космической технике. Применение их дает колоссальный технический эффект. Однако расход рения на эти миниатюрные изделия весьма незначителен, и даже максимальное развитие их выпуска не может вызвать значительного роста производства рения. Чтобы в этой области произошли существенные сдвиги, необходимы были новые, более крупные потребители. Таким потребителем стала нефтеперерабатывающая промышленность.

Приоритет в разработке рениевых катализаторов принадлежит советским ученым Ряшенцевой, Миначеву [13].

Из всех возможных направлений использования рения в катализе в настоящее время в промышленных масштабах реализовано лишь одно. В ведущем процессе нефтепереработки — риформинге — применяют платино-рениевые катализаторы, например марки R-16 и R-20 (фирма Universal Oil Products, США) [14, 15]. Мощности установок по каталитическому риформингу постоянно растут, и в 1971 г. в США они составляли 22% суммарной произ-

водительности нефтеперерабатывающих заводов. Имеются большие перспективы дальнейшего расширения подобных установок [16]. Применение новых платино-рениевых катализаторов, в которых рений является промотирующей добавкой и может заменить примерно до 50% платины, показало их большие преимущества перед чисто платиновыми [17—20].

Применение платино-рениевых катализаторов для риформинга непрерывно расширяется. В США эксплуатацией и строительством новых установок риформинга занимается фирма Standart of California. Если в начале 1970 г. действовала одна промышленная установка мощностью 4,3 тыс. *м*^{3}*/сутки*, то в 1972 г.— несколько установок в США, Японии, ФРГ, Канаде общей мощностью 24,6 тыс. *м*^{3}*/сутки* [21].

Широкое внедрение платино-рениевых катализаторов за рубежом обусловлено следующими факторами: 1) дефицитом платины; 2) ростом числа установок по каталитическому риформингу; 3) превышением уровня производства рения в 1968—1969 гг. над уровнем потребления и отсутствием перспективных крупномасштабных областей применения рения; 4) значительными технико-экономическими преимуществами платино-рениевых катализаторов перед платинированными катализаторами.

Ввиду появления возможности выгодного применения рения в катализаторах в 1969 г. на внешнем рынке капиталистических стран, так называемом «свободном рынке», образовался дефицит рения, цены на него возросли почти до 4000 *долл/кг* (в 1968 г. цена на рений была в пределах 1270—1430 *долл/кг*). Даже при таком повышении цен практическое использование рения в катализаторах является выгодным: цена на платину на свободном рынке в 1969 г. достигала 170 долларов за тройскую унцию и была выше цены на рений (123 доллара за тройскую унцию). На внутреннем рынке отдельных стран цены также заметно повысились. Так, в США к 1971 г. цена на металлический порошок рения, по сравнению с уровнем 1968 г., возросла в 1,5—2 раза (3080 *долл/кг*) [22]. Однако в 1973 г. цена на порошок рения снизилась до 2100—2300 *долл/кг* [9].

Доля рения, используемого для изготовления катализаторов, в общем потреблении этого металла за рубежом с 1969 г. сильно возросла. Так, если в США в 1968 г. на их долю приходилось 15% производства, то в 1972 г.— уже 80—84% [11]. Ожидается, что потребность промышленности в рении для производства катализаторов в течение ближайших 5—6 лет может возрасти в США до 6—7 *т/год*, в целом по капиталистическим странам — до 9—10 *т/год*, что в 2—3 раза превосходит современный уровень его потребления и производства. Возможно, что эти прогнозы несколько завышены (может быть найден и заменитель рения в подобных катализаторах), но ясно одно — нефтехимия стала крупным потребителем рения, и в ближайшем будущем в большой степени ее спрос будет определять уровень потребности в нем и темпы расширения рениевого производства.

В СССР также проводятся исследования в области применения рения в каталитическом риформинге. Получен катализатор, промотированный рением, по активности и селективности превосходящей платиновый промышленный катализатор АП-64. На новом катализаторе получают бензин с октановым числом 100 при выходе 76—77 вес.%.

С повестки дня не снимается вопрос широкого промышленного внедрения ренийсодержащих сплавов. Разработка и освоение многокомпонентных сплавов с небольшими добавками рения, расширение производства миниатюрных деталей из них и улучшение ассортимента рениевой продукции, расширение областей применения покрытий из рения и его сплавов и т. д.— вот те направления внедрения рения, которые находят практическое претворение в авиакосмической технике, электронике и электротехнике, приборостроении и т. д., используются для создания ламп и приборов высокой надежности и точности в работе.

Хотя в структуре потребления рения в США удельный вес сплавов сократился с 75—80% (1963—1968 гг.) до 11% в 1972 г., абсолютное количест-

во металла, использованного с этой целью, остается примерно одинаковым, т. е. на уровне 250 *кг/год*. Если даже и были случаи отказа отдельных организаций (Comission of Atomers Energy в США и др.) от каких-то сплавов, то другие сплавы находили практическое применение. Рост цен сказался на выборе тех или иных сплавов для промышленного использования.

За рубежом разработана большая номенклатура сплавов самого различного назначения: на основе молибдена с добавками 1—10% Ta и 1—10% Re, на основе вольфрама с 1,6% ThO_2 и 18,4% Re, с 0,35% Hf, 0,24% C и 4% Re, на основе тантала с 8% W и 2,5% Re, на основе кобальта с небольшими добавками C, Cr, Ni, W и 2% Re, титановые и другие сплавы для изготовления турбинных лопаток турбореактивных двигателей, теплозащитных экранов, деталей ядерных силовых установок космических аппаратов и деталей электронных ламп и электрооборудования, нагревательных элементов высокотемпературных печей, топливных элементов атомных реакторов, трубопроводов и т. д. [23].

Число зарубежных фирм, производящих сплавы рения и изделия из них, постоянно растет. Наиболее известными в США являются Sylvania Electric Products Inc., Materials Research, Engelhard Industries and Instrument and Systems, General Electric Co. и т. д. Следует отметить тенденцию создания объединений, включающих фирмы, производящие рений из минерального сырья, и фирм, выпускающих металлический рений, рениевые сплавы и изделия из них. Так, фирма Kennecot Co. и ее филиал Chase Brass, основные производители рения в США, организовали совместную компанию по тугоплавким металлам Cleveland Refrectories Metals (CRM).

Начиная со второй половины 60-х годов в Советском Союзе также наметилась тенденция к применению сплавов с низким содержанием рения ($\leqslant 10\%$). Для ряда деталей электровакуумных приборов оказывается вполне пригодной проволока из сплава ВАР-5 вместо ВР-20. При этом сохраняется преимущество рениевых сплавов по сравнению с вольфрамом, в первую очередь устойчивость к многократным включениям и выключениям, пластичность. За счет снижения содержания рения в сплавах и уменьшения стоимости используемых материалов ожидается улучшение технико-экономических показателей использования рения в электронике. Наряду с применением сплавов с пониженным содержанием рения продолжаются работы по совершенствованию традиционных W—Re- и Mo—Re-сплавов путем введения в виде добавок других элементов, например иттрия, ванадия и т. д. Для упругих элементов приборов рекомендован сплав следующего состава (вес.%): Re 40—50, V 0,5—5; Mo — остальное. Изделия из этого сплава имеют высокие показатели по прочности (у проволоки σ_b до 500 *кг/мм*^{2}). Приоритет в разработке новых сплавов с рением принадлежит советским ученым — Е. М. Савицкому и М. А. Тылкиной.

Одним из важных развивающихся направлений использования рения является разработка тонкопленочных резисторов [24]. Последние на основе рения имеют бóльший диапазон удельного поверхностного сопротивления ($\rho_S = 200 \div 800$ *ом/квадрат*) по сравнению с резисторами на основе хрома, тантала и ниобия ($\rho_S = 50 \div 300$ *ом/квадрат*), работают при повышенных температурах (125° C) и удельной мощности рассеяния до 10 *вт/см*^{2}. Большой интерес представляет использование рения в качестве конструкционного материала в связи с его высокой коррозионной стойкостью к расплавленным солям и некоторым металлам.

Таким образом, в ближайшие годы расширение потребления рения следует ожидать в трех областях: для катализаторов, для сплавов разного назначения и в открывающихся новых областях применения рения, например для терморезисторов. Дальнейшее расширение рениевого производства при сложившейся конъюнктуре и определившихся перспективах увеличения потребности в рении будет зависеть в основном от возможностей его сырьевой базы. Уже сейчас, при более или менее благоприятном состоянии сырьевого баланса, зарубежные фирмы сообщают о своих возможностях

расширения мощностей рениевых установок при условии обеспеченности сырьем.

В капиталистических странах основным и пока что единственным экономически выгодным источником рения являются молибденовые концентраты, получаемые из руд медно-порфировых месторождений. Из всех известных сырьевых источников рения этот вид сырья является самым богатым (от сотен граммов до 1 *кг/т* и более). Небольшие масштабы их переработки (1,5—2 тыс. *т* концентратов в год) на одном предприятии позволяют организовать экономически выгодное производство рения (до нескольких сот килограммов в год). Молибденовые концентраты выгодно перевозить на большие расстояния, что позволяет фирмам собирать богатые рением концентраты на отдельных заводах и тем самым увеличивать мощности отдельных установок.

В настоящее время мощность установок по производству рения из полупродуктов металлургической переработки этого вида сырья больше 2 *т/год* — не редкость. Например, они имеются на заводах фирм Hermann C. Stark в ФРГ и Kennecott Copper Co. в США. Последняя фирма на своем заводе (в г. Гарфилде), введенном в действие в 1966 г., вдвое увеличила мощность цеха по производству рения с 1,8 до 3,6 *т/год* металла (в солях). Благоприятная конъюнктура способствует тому, что новые фирмы налаживают извлечение рения из данного вида сырья: фирма Refrectories Metals Inc. на заводе в г. Уинслоу в штате Нью-Джерси, фирма Continental Rhenium Co. на опытном заводе в г. Голден в штате Колорадо и др. Все фирмы, осуществляющие на своих заводах обжиг молибденовых концентратов, выделенных из медно-порфировых руд, имеют также возможность организовать извлечение рения из них.

Постоянно расширяется добыча медно-порфировых руд, соответственно возрастает роль этих руд как источника молибдена и рения. За рубежом основное количество медно-порфировых месторождений расположено на Американском континенте, и такие страны, как Канада, США, Чили, являются основными экспортерами богатых рением молибденовых концентратов, выделяемых из руд месторождений данного типа [25]. Потребителями сырья подобного вида являются Япония и страны Европы, в первую очередь ФРГ. Хотя статистические данные по производству и импорту рения в Японии в литературе не встречаются, но исходя из данных экспорта ренийсодержащего сырья, широкого фронта проводимых здесь исследовательских работ по рению, крупных масштабов разработок новых ламп, приборов и устройств в области электроники и других областях техники, Японию следует отнести к странам-производителям рения.

Растет выработка рения из молибденовых концентратов. Расширяется добыча руд на эксплуатируемых медно-порфировых месторождениях (например, Сан-Мануэль и Багдад в США, Бренда и Айленд-Коппер в Канаде), вводятся в эксплуатацию вновь открытые месторождения данного типа (Сьерритта и Туин-Бьюттс в США, Лорнекс в Канаде). Следует отметить возрастающую роль Канады в качестве поставщика богатых рением концентратов. Ожидалось, что к 1974 г. поступление рения с этим видом сырья возрастет вдвое по сравнению с 1970 г.

Перспективы расширения сырьевой базы рения за рубежом на ближайшее время благоприятные. На Американском континенте в последние годы открыто много новых медно-порфировых месторождений, таких, как Валли-Коппер в Канаде, Пеламбрес в Чили, Петакилья-Ботиха и Сьерро-Колорадо в Панаме, месторождение в Мексике и др., что значительно пополняет сырьевую базу капиталистических стран. На базе молибденовых концентратов, выделяемых в настоящее время из медно-порфировых руд, производство рения в капиталистических странах, включая США, в целом может возрасти примерно в 3 раза. Поэтому если спрос на рений для нефтехимии будет расти такими же темпами, то через 5—7 лет промышленность капиталистических стран не сможет удовлетворять его из-за недостатка сырья.

В США (по оценке) потребность в рении для изготовления Pt—Re-катализаторов для нефтеперерабатывающей промышленности может возрасти до 6—7 *т/год*, а потенциальные возможности увеличения его выпуска из добываемых руд оцениваются лишь в 5—6 *т/год*. В последние годы открыт новый крупный источник рения, а именно Предсудетское месторождение медистых сланцев в Польше, которое очень богато рением (~ 3—5 *г/т*). Благодаря высокому содержанию рения и крупным масштабам добычи поступление рения с сырьем на металлургические заводы значительно. Предпосылки для налаживания производства рения на базе Предсудетского месторождения уже имеются [23].

Нельзя не учитывать крупные месторождения медистых песчаников Замбии, которая по запасам меди и добыче ее занимает 3-е место среди капиталистических стран.

Тенденция дальнейшего развития рениевого производства в будущем сохранится. На ближайшие годы к этому есть все основания: имеется достаточное количество сырья, есть резервы мощностей производства рения, обозначены большие перспективы роста спроса на этот редкий металл. Темпы увеличения рениевого производства в дальнейшем (после 1980 г.) будут всецело определяться открытием и освоением промышленностью месторождений рассмотренных типов и месторождений новых для рения видов сырья (нефти, битумы и т. д.). Изыскание возможностей расширения сырьевой базы рения следует рассматривать уже как задачу сегодняшнего дня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mining Ann. Rev., **1971**, 97.
2. БИКИ, № 150, 7 (1971).
3. Mining Ann. Rev., **1968**, 93.
4. Minerals Yearbook, **1969**, 1.
5. Metal Bull., N 5670, 21 (1972).
6. Metals Week, **41**, 50 (1970).
7. БИКИ, № 11, 7 (1972).
8. БИКИ, № 38, 7 (1973).
9. БИКИ, № 67, 7 (1973).
10. Metals Week, **42**, 6 (1971).
11. Commoditi data summaris. Bureau of Mines USA, 1973, p. 124.
12. Europa Chemie, N 18, 356 (1972).
13. *М. А. Ряшенцева*, Х. *М. Миначев*. Успехи химии, **38**, 2050 (1969).
14. Нефтеперерабатывающая промышленность за рубежом, № 3, 42 (1969).
15. Там же, № 5, 3 (1971).
16. *H. L. Hoffmann*. Hydrocarbon Process, **50**, 85 (1971).
17. Vaumas Pierre de Eschard Francois, Petrole Inf., N 1185, 93 (1971).
18. *A. C. Edeleann, B. E. Morse, C. S. McCoy*. Erdöl und Kohle — Erdgas —Petrochem. Vercin Brennst — Chem. (früher: Erdöl und Kohle—Erdgas—Petrochem.), **23**, N 1, 17 (1970).
19. Нефтеперерабатывающая промышленность за рубежом, № 1, 27 (1970).
20. Там же, № 3, 56 (1971).
21. Chem. Engng Progr., **67**, 78 (1971).
22. Metal Bull., N 5619, 17 (1971).
23. *Б. И. Коган*. Сб. «Редкие элементы. Сырье и экономика», вып. 7. М., изд. ИМГРЭ АН СССР, 1972, стр. 4.
24. *А. Т. Беловцева* и др. Сб. «Электронная техника», вып. 1. М., «Электроника», 1972, стр. 27—31.
25. Минеральные ресурсы промышленно-развитых капиталистических и развивающихся стран. М., изд. Мин-ва геологии СССР, 1972, стр. 150, 173, 333.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИИ РЕНИЯ

В. И. БИБИКОВА, К. В. МАРУНОВА, В. А. БАРДИН

Роль рения в современной технике непрерывно возрастает. Наряду с эффективным применением его в сплавах наметился ряд новых направлений использования рения, и в первую очередь в каталитическом риформинге. По оценке зарубежных специалистов, только для использования в риформинге во всех капиталистических странах может потребоваться рения 9—10 *т/год*. Ввиду высоких технико-экономических показателей риформинга

на платино-рениевых катализаторах (термоустойчивость, селективность, увеличение октанового числа бензина и срока службы катализатора) нефтехимическая промышленность становится, как и электроника, крупным потребителем рения. Для создания платино-рениевых катализаторов в настоящее время используется семиокись рения. Не исключено, что для иных разрабатываемых каталитических процессов могут потребоваться другие соединения рения, например гептасульфид рения.

В результате расширения областей применения рения встают новые задачи перед технологами, занимающимися вопросами получения рения. Прежде всего необходимо увеличение этого производства. С этой целью важным вопросом является выявление основных потерь рения в процессе извлечения и приложение основных сил исследователей для их устранения. Становится актуальным выделение рения из вторичного сырья и, в первую очередь, из отходов производства сплавов в электронной промышленности. Важным вопросом является разработка наиболее эффективных методов получения семиокиси рения и рениевой кислоты для использования ее в каталитическом риформинге. По-прежнему остаются актуальными вопросы получения рения высокой чистоты и полуфабрикатов из чистого рения (ленты, фольги, проволоки) для нужд электроники и приборостроения.

Основными сырьевыми источниками получения рения являются медные и медно-молибденовые концентраты, из которых рений извлекается попутно. Был проведен ряд исследований по выявлению возможности непосредственного извлечения рения из медных концентратов, содержащих повышенные количества рения, путем выщелачивания их растворами соды, извести и водой в автоклавах, с последующим выделением рения из растворов на ионообменных смолах. Несмотря на то что некоторые из этих способов, например водное выщелачивание в автоклавах при проверке его в укрупненных масштабах, показали неплохое извлечение рения ($\sim 50\%$), себестоимость рения в этом случае получалась выше, чем при его попутном извлечении.

Основное количество рения получают в процессе пирометаллургического производства меди. При отражательной плавке медных концентратов рений на 50—60% переходит в газовую фазу [1]. В связи с большим объемом получаемых газов рений из них не извлекается, что ведет к большим его потерям на первой же стадии металлургического передела. При конвертировании медного штейна рений возгоняется и улавливается в промывной кислоте сернокислотного производства. Улавливание семиокиси рения осуществляется практически полностью, и степень извлечения рения в этом процессе зависит от того, какая часть всех газов используется. В настоящее время степень использования газов в производстве серной кислоты составляет 66%. Кроме медного штейна в конверторы поступает некоторая часть гранулированного концентрата ($\sim 20\%$) с высоким содержанием рения.

Извлечение рения в промывную кислоту при металлургической переработке медных концентратов отражательной плавкой и конвертированием с частичной плавкой гранулированных концентратов составляет $\sim 15\%$. Это извлечение не выше, чем было ранее, т. е. до поступления гранулированного концентрата в конверторы, и может быть отнесено к созданию менее благоприятных для возгонки рения в конверторах условий: индивидуальный подсос воздуха, снижение температуры в газоходах. Этому вопросу, т. е. повышению возгонки рения при конвертировании, следует уделить особое внимание. Электроплавка предусматривает совместную очистку газов, поступающих с плавки и с конвертирования, что должно способствовать более полному извлечению рения.

Обжиг молибденовых концентратов осуществляется на многоподовых печах и в печах кипящего слоя КС. В США обжиг производится на многоподовых печах (12—14 подов). Этим достигается высокий ($>90\%$) перевод рения в газовую фазу [2]. Степень возгонки рения зависит от полноты обжига концентрата. При наличии 8-подовых печей отгонка рения осуществляется всего на 50% [3]. Оставшийся в обожженном концентрате рений в ходе метал-

лотермической плавки переходит в ферромолибден. Образование семиокиси рения происходит в заметных количествах начиная с 6-го пода. Наиболее интенсивная возгонка рения протекает на последующих 7-м и 8-м подах. Однако на 8-м поду начинается процесс спекания концентрата, который препятствует полной отгонке рения и образованию трехокиси молибдена.

Увеличить степень возгонки рения можно путем изменения температурного режима процесса, подачи воздуха, увеличения времени обжига концентрата, но все это в какой-то степени отразилось бы на качестве получаемого огарка, нарушило бы установившийся ход процесса и производительность печей. Целесообразно производить отбор газа с 7-го и 8-го подов, что позволит увеличить концентрацию рения и сократить количество перерабатываемого газа [3].

При обжиге молибденовых концентратов в печах КС возгонка рения осуществляется на 92—95%. В этом случае в обожженном концентрате остается повышенное количество сульфатной серы, которая не оказывает вредного влияния при производстве молибдатов кальция или аммония, но препятствует получению качественного ферромолибдена. Для удаления сульфатной серы из обожженного концентрата рекомендуется обработка его растворами слабой соляной кислоты.

Улавливание рения осуществляется в системе мокрой очистки. В США для этой цели используются скруббера с многократным оборотом раствора [2]. Наилучшей системой улавливания рения являются сухой электрофильтр или пылевая камера для очистки от грубой пыли, скруббер и электрофильтр мокрого улавливания. Однако степень улавливания рения при производстве молибдена невелика и составляет 50—60%. Низкое извлечение рения в раствор из газовой фазы при мокрой очистке газов представляет собой крайне тревожное явление.

В работе [4] была доказана практическая возможность получения высокой степени улавливания при использовании указанной выше системы очистки: сухой электрофильтр, скруббер, мокрый электрофильтр. Высокая степень улавливания рения из газовой фазы в промывную кислоту ($>$ 90%) в медном производстве также убедительно доказывает возможность значительного повышения степени извлечения рения в раствор при мокром улавливании. Видимо, необходимы правильное проектирование газоочистительной системы по типу существующих систем на сернокислотных заводах и хорошая организация их работы на предприятиях.

Извлечение рения из сернокислых растворов, получаемых при мокром улавливании рения в медном и молибденовом производствах, осуществляется методами ионного обмена и экстракции. По нашему мнению, для извлечения рения из растворов, содержащих до 200—250 *г/л* H_2SO_4, лучшим является метод ионного обмена. В этом случае в раствор не вносится каких-либо посторонних (органических) загрязнений, требующих дополнительной очистки. В том случае, когда емкость смолы по рению достаточно велика, применением эффективного элюанта удается во много раз повысить концентрацию рения по сравнению с исходным содержанием его в растворе. Кроме того, некоторые смолы обладают избирательной сорбцией рения по сравнению с молибденом. В ряде случаев возможна также селективная элюация молибдена.

Наиболее высокую емкость по рению имеют некоторые высокоосновные смолы — АВ-27Х16ДВБ, АМ, АВ-17. Преимуществом смолы АМ является ее избирательность относительно рения. На стадии сорбции происходит очистка рения от большинства примесей и значительного количества молибдена (90%). Десорбция оставшегося молибдена производится вымыванием его 5—10%-ным раствором едкого натра. Десорбция рения осуществляется раствором азотной кислоты [5]. После упаривания азотнокислых растворов выделяют перренат аммония путем добавления азотнокислого аммония [6]. Из азотнокислых элюатов после удаления азотной кислоты также могут быть получены возгоны семиокиси рения.

В работе [7] рекомендуется проводить элюирование рения со смолы АВ-17 растворами роданистого аммония совместно с растворами аммиака.

Преимуществом низкоосновных смол является возможность последующего вымывания рения растворами аммиака, недостатком — значительно более низкая емкость по рению [5, 6]. Из низкоосновных смол наиболее перспективной является смола АН-21Х16ДВБ, обладающая достаточно высокой емкостью по рению [8]. На примере смолы АН-21 особенно явно заметно влияние процентного содержания ДВБ, так как при более низком его содержании значительно ухудшаются параметры процесса. В работе [9] предложено применение смолы АН-21 для извлечения рения из промывной кислоты.

В настоящее время известна только одна смола, АСБФ-1 [8], на которой достигнуто высокое извлечение рения из сернокислых растворов с содержанием до 400 *г/л* серной кислоты. Однако эта смола не выпускается нашей промышленностью. Поэтому в том случае, когда кислотность раствора превышает 250—300 *г/л* H_2SO_4, рекомендуется извлекать рений методом экстракции.

В качестве экстрагентов для извлечения рения наилучшие результаты показали трибутилфосфат и триалкиламины. По физико-химическим свойствам особенно следует выделить трибутилфосфат, который обладает низкой растворимостью в воде, высокими температурой кипения (289° С) и температурой вспышки (146° С). Исследования зависимости коэффициента распределения рения при экстракции его трибутилфосфатом из различных сред показали, что рений довольно полно экстрагируется из серно- и солянокислых растворов с максимумом при концентрации кислот 3*М* [6], плохо экстрагируется из азотнокислых растворов. Установлено, что наибольшей растворимостью в трибутилфосфате обладает азотная кислота. В области малых концентраций кислот (< 40 *г/л*) наименьшей растворимостью обладает соляная кислота, в области высоких концентраций — серная.

Для извлечения рения из сернокислых растворов с высоким содержанием H_2SO_4 (промывная кислота) рекомендуется экстракция его триалкиламином, содержащим 64% основного вещества. В качестве растворителя рекомендуется керосин, для улучшения разделения фаз — спирты [10]. Промывка органической фазы проводится слабым раствором серной кислоты, реэкстракция — раствором аммиака.

Метод экстракции обладает высокой производительностью, позволяет осуществлять непрерывность процесса, его автоматизацию. Недостатком процесса является растворимость экстрагентов в водных фазах и необходимость очищать растворы перед их сбрасыванием.

Как ионообменные, так и экстракционные методы обеспечивают высокий процент извлечения рения, свыше 90%.

Помимо обычного метода переработки молибденовых концентратов обжигом, существует метод азотнокислотного вскрытия. В этом случае рений переходит в раствор и возникает проблема раздельного извлечения молибдена и рения из растворов, содержащих одновременно азотную и серную кислоты и значительное количество железа. Проблема достаточно трудна из-за высоких концентраций кислот и молибдена.

В настоящее время наметилось два основных направления извлечения рения из подобных растворов. Первое — избирательная экстракция молибдена ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и рения — триоктиламином в керосине с добавкой трибутилфосфата и др. [11]. Для осуществления этого способа необходима предварительная нейтрализация раствора, что связано с выпадением осадка гидроокиси железа, захватывающего рений, и образованием растворов азотнокислого аммония в случае нейтрализации аммиаком. Кроме того, встречаются трудности в подыскании избирательного экстрагента, так как большинство из них в какой-то степени извлекает одновременно и молибден, и рений.

Второе направление — дистилляционно-ректификационные способы. Проведенные исследования показали возможность практически полной отгонки

азотной кислоты с оставлением рениевой кислоты в растворе. Разделение серной и рениевой кислот может быть успешно проведено методом ректификации [12].

Данные по фазовому равновесию жидкость—пар тройной системы вода—рениевая кислота—серная кислота при давлениях 760 и 15 *мм* рт. ст. показывают, что паровая фаза существенно обогащается рениевой кислотой лишь при концентрациях серной кислоты в жидкой фазе не ниже 80—85%. Следовательно, при простой дистилляции ренийсодержащих сернокислых растворов переход рения в дистиллят будет сопровождаться переходом значительных количеств (до 60%) серной кислоты.

Таким образом, дистилляционный способ извлечения рения оказывается практически нецелесообразным. Проведенные исследования показали, что при ректификации растворов с целью максимального перевода рения в дистиллят в кубовом остатке накапливается серная кислота азеотропного состава, а в дистилляте — раствор рениевой кислоты с минимальным содержанием серной (3—5%). При этом ректификации могут подвергаться как разбавленные (содержащие 10—30% H_2SO_4), так и концентрированные растворы. Применение вакуума при ректификации позволяет существенно снизить температуру кипения кубового продукта (от 360 до 200° С).

До настоящего времени проблема извлечения рения из растворов, полученных при азотнокислом вскрытии молибденовых концентратов, не решена.

Разработаны различные способы регенерации рения из отходов вольфрам- и молибден-рениевых сплавов в зависимости от вида отхода и требуемой чистоты продукции: вакуумная плавка с электронно-лучевым нагревом, окислительный обжиг, анодное растворение. Вакуумная плавка рекомендуется в основном для молибден-рениевых сплавов с постоянным содержанием обоих компонентов. В этом случае добавлением небольшого избытка молибдена, как более летучего компонента, удается получить молибден-рениевые сплавы с тем же содержанием обоих металлов. Применение этого метода к вольфрам-рениевым отходам менее целесообразно, поскольку в этом случае более летучим компонентом является рений.

Методом окислительного обжига в токе кислорода получаются возгоны семиокиси рения, которые после ректификационной очистки представляют собой высокочистый материал. Семиокись рения используется при создании платино-рениевых катализаторов для использования их в риформинг-процессе, а также является исходным продуктом для получения высокочистых перрената аммония или металлического рения.

Анодное растворение сплавов позволяет перерабатывать отходы с любым соотношением исходных материалов, включая смеси вольфрам- и молибден-рениевых сплавов. Однако выделенный при этом металл уступает по чистоте металлу, получаемому из семиокиси рения.

Для производства высокочистых солей рения могут быть широко использованы методы электродиализа и ионного обмена. Метод электродиализа позволяет получать высокочистые соли рения и рениевую кислоту из технических $KReO_4$ и NH_4ReO_4 практически без затрат каких-либо реагентов [13].

Представляет интерес способ получения чистой семиокиси рения возгонкой ее из азотнокислых элюатов, образовавшихся при элюации рения с высокоосновных смол. После отгонки азотной кислоты происходит возгонка семиокиси рения, улавливаемой в конденсаторе. В настоящее время разработано несколько методов получения семиокиси рения.

1. Возгонка рения из элюатов после удаления азотной кислоты.
2. Возгонка и ректификация семиокиси рения из отходов сплавов.
3. Термическое разложение перрената аммония.
4. Получение концентрированных растворов рениевой кислоты из перренатов калия, аммония и др.

В зависимости от области применения порошкового металлического рения применяются два метода его получения: электролиз и водородное восстановление.

Для получения литого рения высокой чистоты рекомендуется вакуумная плавка в печи с электронно-лучевым нагревом и охлаждаемым кристаллизатором [14]. Исследования показали, что во избежание пылеуноса и разбрызгивания перед загрузкой рениевого порошка в электронно-лучевую печь необходимы предварительное прессование его и затем спекание в вакуумной печи или сплавление в электродуговой луночной печи. Содержание примесей — ниже предела чувствительности анализа, за исключением железа, молибдена и вольфрама, загрязнение которыми происходит, возможно, во время дуговой плавки и отбора проб.

Для получения монокристаллического рения применяется бестигельная зонная плавка с электронно-лучевым нагревом [15]. Исследования позволили установить оптимальные режимы плавки, обеспечивающие при минимальных потерях рения выращивание монокристаллов, содержание примесей в которых ниже чувствительности методов анализа. Размеры монокристаллов диаметром $8 \div 15 \times 250$ *мм*. В результате изучения преимущественного направления роста и условий выращивания на затравку найдены режимы, при которых получаются наиболее совершенные кристаллы.

Изучение влияния кристаллографической ориентации монокристаллов на процесс получения проволоки показало, что наиболее благоприятным для деформирования являются монокристаллы, растущие в направлениях, близких [10$\bar{1}$1].

Из литого рения, полученного вакуумной плавкой с электронно-лучевым нагревом в плоской лодочке, изготовляются опытные образцы ленты и фольги толщиной до 20 *мк*.

Таким образом, анализ современного состояния металлургии рения выдвигает на первый план следующие основные вопросы, на которых необходимо сконцентрировать усилия исследователей.

1. Повышение извлечения рения при пирометаллургической переработке медных и молибденовых концентратов.

2. Расширение видов выпускаемой продукции, включая кроме перрената аммония семиокись рения и рениевую кислоту, используемые в каталитическом риформинге.

3. Ускорение решения вопроса извлечения рения из растворов, получаемых при азотнокислом вскрытии молибденовых концентратов.

4. Организация извлечения рения из вторичного сырья, в первую очередь из отходов производства сплавов в электронной промышленности.

5. Изготовление полуфабрикатов и изделий из чистого рения для применения его в приборах, использующих уникальные свойства рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Виноградова, Б. С. Задова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 33.
2. *E. E. Malouf, Y. D. Prater, Y. R. Zimmerly.* Rhenium. Amsterdam—New York, Elsevier Publishing Co., 1962, p. 6.
3. *М. А. Рысс, В. А. Лейдин, В. П. Зайко, С. Д. Греков, К. О. Ластовицкая, З. М. Федоренко, Н. Е. Бородин.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 46.
4. *А. И. Никулин, В. В. Родина, Э. М. Коваль, Н. А. Мещеряков, Е. Н. Гривезирская.* Цветные металлы, № 1, 46 (1973).
5. *В. И. Бибикова, В. В. Ильченко, З. А. Семенова.* Сб. «Теория и практика сорбционных процессов». Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1968, стр. 136.
6. *В. И. Бибикова, С. М. Барышникова, К. В. Марунова, З. А. Семенова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 49.
7. *С. Д. Караваева, Н. М. Рубинштейн, Е. А. Букетов.* Там же, стр. 72.
8. *В. И. Бибикова, В. В. Ильченко, З. А. Семенова.* Научные труды Гиредмет, 19, 11 (1966).
9. *А. А. Егизаров, Л. И. Меклер.* Сб. «Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения». М., изд. «Цветметинформация», 1971, стр. 17.
10. *М. А. Виноградова, Е. Г. Фоминых, И. М. Гаврилова, М. И. Городецкий, А. А. Егизаров, Л. И. Меклер, А. Е. Белоусов, Б. С. Задова, Л. К. Левина.* Там же, стр. 71.

11. *А. Н. Зеликман, Н. Н. Сергеев, А. А. Кальков, В. М. Нерезов, Д. И. Закарчевный, Г. М. Вольдман, Н. Н. Ракова, С. М. Михайлов.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 63.
12. *Большаков К. А., Гельперин Н. И., Гришко В. З., Плотинский Г. Л., Бардин В. А., Дорохов В. Г.* Там же, стр. 88.
13. *К. В. Марунова, В. И. Бибикова, М. А. Степанова.* Авт. свид. СССР № 346230; Бюлл. изобр., № 23 (1972).
14. *С. В. Постникова, А. В. Елютин, В. А. Каплевский.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 112.
15. *М. В. Пикунов, Н. П. Королева, К. В. Марунова, Е. И. Павлова.* Сб. «Рост и несовершенство металлических кристаллов». Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 157.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РЕНИЯ

Л. В. БОРИСОВА, А. Н. ЕРМАКОВ

Задачи аналитической химии отдельных элементов имеют свою специфику, но развитие ее идет по следующим общим главным направлениям [1].

1. Разработка стандартных экспрессных и автоматических методов контроля состава различных гомогенных и гетерогенных объектов на содержание в них элементов.

2. Усовершенствование и создание новой аналитической аппаратуры и техники эксперимента.

3. Теоретическое исследование механизма и кинетики химико-аналитических реакций, протекающих в растворе, расплаве, плазме.

Состояние аналитической химии рения обсуждалось периодически на Всесоюзных совещаниях в Москве (1958, 1962, 1968 и 1973 гг.) и в Ереване (1968 г.).

Вопросы, связанные с изучением химико-аналитических свойств рения и его количественного определения, освещены в ряде обзоров, сборников и монографий [2—10]. В 1974 г. вышла в свет монография по аналитической химии рения [11], в которой приведена обширная литература (вплоть до 1972 г.) по состоянию рения в растворах, методам определения и выделения его, а также анализу ренийсодержащих материалов. Поэтому задачей данного сообщения является, с одной стороны, информация о работах, не вошедших в монографию [11], а с другой — краткая характеристика состояния, достижений и основных черт в развитии современной аналитической химии рения.

Теоретические вопросы в аналитической химии связаны с изучением состояния разновалентного рения в растворах, комплексообразования его с неорганическими и органическими лигандами, с исследованием возможностей использования соединений рения, находящегося в разных степенях окисления, в том числе малоизученных, в аналитической практике, с изучением механизма аналитических реакций, составов, строения и устойчивости соединений, являющихся аналитической формой.

Сложность химии рения в растворах связана со способностью его реализовать в своих соединениях все восемь валентных состояний (от 7+ до 1—); соединения рения склонны к гидролизу, окислению и диспропорционированию. Наиболее устойчивыми в водных растворах являются соединения рения(VII) и рения(IV). Поэтому многие методы определения и выделения рения, которые в большинстве своем связаны с проведением реакций в водных растворах, основаны на использовании свойств именно этих соединений.

Рений со степенью окисления ниже семи в зависимости от условий получения может находиться в виде оксо-, гидроксо- и аква-ионов. Наличие в растворах одновременно ионных форм рения с различными зарядами, вследствие

ступенчатости комплексообразования, медленное достижение равновесий в некоторых системах — все это затрудняет получение надежных результатов о состоянии ионов рения в растворах.

В настоящее время изучено состояние рения(VII) в растворах различных минеральных кислот и щелочей. Установлено, что в очень широком диапазоне их концентраций рений(VII) находится в виде перренат-иона. Из-за большого сродства рения(VII) к кислороду вряд ли возможны реакции замещения его другими лигандами. Поэтому аналитические методы определения рения с использованием рения(VII) основываются преимущественно на применении окрашенных ионных ассоциатов перренат-иона с протонированными органическими красителями. На использовании свойств ReO_4^--иона основано большинство методов выделения (осаждение, экстракция, хроматография, электродиализ).

Изучено восстановление рения(VII) в различных кислых средах (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) с применением в качестве восстановителей различных химических агентов (Fe^{2+}, J^-, Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{2+}), амальгам (Zn—Hg, Cd—Hg, Bi—Hg), металлов (Al, Mg, сплавы Деварда), органических реагентов (NH_2OH, N_2H_4 и др.). Следует отметить две новые работы о восстановлении перренат-иона ферроценом в смеси HCl и CH_3COOH до Re(V) [12] и тетрагидридоборатом натрия в нейтральных, слабокислых и слабощелочных средах до $ReO_2 \cdot 1{,}5H_2O$ [13].

Кроме того, восстановление перренат-ионов изучено на Pt-, Hg- и W-катодах. Показано, что степень восстановления рения зависит от окислительно-восстановительного потенциала применяемого восстановителя, концентрации его и ионов водорода, природы аниона кислоты, времени и температуры. В средах комплексообразующих кислот образуются растворимые комплексы восстановленного рения, в средах некомплексообразующих кислот — нерастворимые низшие окислы. Восстановление в растворах концентрированных кислот приводит к образованию соединений рения(V) и рения(VI); в разбавленных растворах кислот перренаты восстанавливаются в основном до Re(IV).

Соединения рения в более низких валентных состояниях образуются при восстановлении перрената без доступа воздуха, в атмосфере инертных газов, и в связи с этим имеют очень ограниченное применение в аналитической практике. Поэтому в настоящем сообщении мы на них не будем останавливаться.

Полярографическое восстановление перренат-иона изучено в растворах кислот (HCl, $HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, CH_3COOH), в нейтральных растворах хлоридов калия и натрия, а также в щелочных растворах. Электродные реакции приводят к образованию как в растворах, так и в твердом виде на электродах соединений рения с различными степенями окисления.

Следует отметить, что окислительно-восстановительные реакции протекают на многих стадиях анализа различных ренийсодержащих материалов, а также являются основой многих количественных методов определения рения — потенциометрических, амперометрических, кулонометрических, полярографических, спектрофотометрического и визуального титрования.

Несмотря на большое значение окислительно-восстановительных процессов в аналитической химии рения, они до сих пор недостаточно изучены. Это объясняется многочисленностью образующихся в растворах степеней окисления рения, несовершенством идентификации их, различием в кинетике восстановления, склонностью образующихся продуктов восстановления к гидролизу, полимеризации и диспропорционированию. Одной из последних работ, где детально исследован механизм окислительно-восстановительной реакции и рассчитаны скорости процесса восстановления, является работа по изучению взаимодействия $NaReO_4$ с $NaBH_4$ [13]. Авторами показано, что восстановление рения(VII) до рения(IV) проходит через стадии Re(VI) и Re(V).

Изучено поведение восстановителя $NaBH_4$ в растворах и установлено, что Re(VII) восстанавливается продуктом гидролиза $NaBH_4$, а именно $BH(OH)_3$-ионом. Для изучения механизма этой сложной реакции привлечены физико-химические методы: газоволюметрический, фотометрический и потенциометрический. Изучена реакция, осложняющая процесс восстановления, — диспропорционирование соединений рения(V). Рассчитаны скорости реакций и зависимость их значений от концентрации, pH, ионной силы, температуры и других факторов. Изучение механизмов и скоростей отдельных стадий сложных реакций дало информацию об этапах, лимитирующих весь процесс в целом, что очень важно для аналитической практики.

Анализ работ по изучению состояния соединений восстановленного рения в неорганических кислотах показал, что в настоящее время наиболее изученными являются хлоридные комплексы рения в различных степенях окисления, образующиеся при восстановлении перренат-иона в растворах HCl. В монографии [11] приведен подробный перечень этих работ. Показано, что в растворах существуют оксо-и оксогидроксохлоридные комплексы рения. Рений(IV) существует в виде следующих ионов: $[ReCl_6]^{2-}$, $[Re_2OCl_{10}]^{4-}$, $(ReOHCl_5]^{2-}$, $[ReOCl_4]^{2-}$ и других $[Re(OH)_nCl_{6-n}]^{2-}$, рений (V)—в виде $[ReOCl_5]^{2-}$ и $[Re(OH)_2Cl_5]^{2-}$, а также ряда соединений с общей формулой $[ReOCl_{5-n}(H_2O)_n]^{n-2}$. Проведена их надежная идентификация в растворах. Это позволило разработать на их основе ряд методов определения (титриметрические, спектрофотометрические, весовые) и выделения рения (осаждения, хроматографические, экстракционные). Кроме того, изучение свойств хлоридных комплексов рения(V) и рения(IV) позволяет изучать механизмы реакций с другими лигандами в системах типа Re(VII)—HCl—восстановитель—лиганд, имеющих большое аналитическое значение.

1653

Следует отдельно остановиться на работах по получению в растворах хлоридных комплексов рения(VI), восполнивших существующий до сих пор пробел в изучении хлоридных комплексов разновалентного рения [14—16]. Было показано, что в системах $[ReOCl_5]^{2-}$—HCl—H_2SO_4 ($H_4P_2O_7$) и ReO_4^-—H_2SO_4—HCl (Fe^{2+}) образуются соединения рения(VI) составов $ReOCl_4$ и $[ReOCl_5]^-$. Изучение систем спектрофотометрическим методом и методом ЭПР позволило провести надежную идентификацию $[ReOCl_5]^-$-ионов. Оптический спектр характеризуется наличием полос поглощения с параметрами $\lambda_{max}(\varepsilon)$: 275 *нм* ($\sim$ 6000) — сложная полоса, 420 *нм* ($\sim$ 6000) — дублет, 520 (400) и 850 *нм* (15). Электронный спектр характеризует искаженный октаэдр. Спектр ЭПР имеет параметры: $g_{\parallel} = 2{,}01$; $g_{\perp} = 1{,}76$; $A_{\parallel} = 682$ и $A_{\perp} = 400{,}4$ *э* [17].

Следует отметить одну особенность в изучении состояния как ионов рения(V) в системе $[ReOCl_5]^{2-}$—HCl—H_2O, так и ионов рения(VI) в системе $[ReOCl_5]^{2-}$—HCl—H_2SO_4—H_2O. Эти работы проводились с использованием новейших физических методов — электронной спектрофотометрии с применением ЭВМ и метода электронного парамагнитного резонанса. Только применение ЭВМ позволило разложить спектры поглощения комплексов, представленные сложным контуром, на индивидуальные гауссовы компоненты и найти оптимальные условия образования отдельных комплексов и параметры их спектров. Комбинация спектрофотометрии с методом ЭПР оказалась очень удачной для изучения оптимальных условий образования комплексов рения(VI). Наличие специфических электронного спектра поглощения и спектра ЭПР позволило использовать оксохлоридный комплекс рения(VI) в аналитической химии.

Значительный интерес представляет изучение механизма реакций гидролиза хлоридных комплексов рения(IV), рения(V) и рения(VI) и их скоростей. Исследование этих процессов показало, что гидролиз хлоридных комплексов рения(V) и рения(VI) в отличие от комплексов рения(IV) проходит в кислых средах и осложнен процессами димеризации и диспропорционирования; в результате последнего в растворах образуются перренат-ион и окислы рения(IV) или рения(V). Несмотря на имеющиеся публикации, вопросы гид-

ролиза изучены далеко не полностью. О состоянии рения в других средах имеется значительно меньше данных. Немногие работы освещают вопросы о формах нахождения Re(IV), Re(V) и Re(VI) в растворах серной и фосфорной кислот, Re(V) в смешанных растворах HCl и HNO_3, Re(VI) в смесях HBr и H_2SO_4, а также HF и H_2SO_4 [31]. Накапливается информация и о состоянии рения в органических средах, однако ее явно недостаточно.

Одним из характерных свойств рения в состоянии окисления ниже 7 является его склонность к комплексообразованию, присущая всем переходным элементам. В связи с этим увеличивается число работ по изучению комплексообразования рения с различными неорганическими и органическими лигандами, что позволяет искать новые и усовершенствовать старые методы определения и выделения его, повышать чувствительность и точность результатов анализа.

Изучены реакции взаимодействия рения с роданид-, сульфит- и цианид-ионами, с оксикислотами, с тиомочевиной и ее производными, различными тиокарбазидами и тиокарбазонами, диэтилдитиофосфорной, тиосалициловой и тиогликолевой кислотами, тиоацетамидом, толуол-3,4-дитиолом, тиоксином, дифенилкарбазидом, различными диоксимами, с аминами и некоторыми другими [11].

Отдельным классом соединений являются ионные ассоциаты рения(IV) с красителями. Большинство окрашенных соединений использовано для количественного определения рения спектрофото- и фотометрическими методами. Более ранние работы в основном ограничивались поисками оптимальных условий образования окрашенных соединений и не давали информации о механизме и кинетике комплексообразования, об устойчивости образующихся комплексов, их составе, строении. За последние 10 лет наметилась тенденция более полного изучения комплексообразования в зависимости от концентрационных условий реакций и времени: стало правилом изучать соотношение реагирующих компонентов в оптимальных условиях для установления составов комплексов, во многих работах рассчитываются константы устойчивости или нестойкости образующихся комплексов.

Так, в настоящее время имеются сведения об устойчивости комплексов рения с роданидом, тиомочевиной, оксикислотами, аминами, диоксимами, тиосалициловой и тиогликолевой кислотами, дифенилкарбазидом и некоторыми другими лигандами. Однако в большинстве из них дается характеристика устойчивости только комплекса, используемого для разработки метода определения рения. Наиболее полное изучение равновесий при комплексообразовании проведено для систем Re(V)—HCl—Thio и Re(IV)—HCl—Thio спектрофотометрическим методом и методом ионообменной хроматографии. Показано, что в зависимости от концентрационных условий реакции в системе наблюдается ступенчатое образование хлоридно-тиомочевинных комплексов [11].

Определены составы и константы равновесия реакций образования комплексов, построена диаграмма распределения смешанных комплексов в зависимости от концентрационных условий в системе. Такой подход к изучению системы дал возможность получить полную информацию о ней и обосновать условия ее оптимального использования на практике. Аналогично изучены реакции комплексообразования и с некоторыми другими серусодержащими реагентами. Изучение равновесий комплексообразования является, таким образом, предпосылкой для оптимизации многих методов анализа, которые в большинстве своем реализуют условия, не исчерпывающие теоретических возможностей используемых реагентов.

Следует отметить, что исследование отдельных частей системы Re(VII) — кислота — восстановитель — CNS^-, отличающихся концентрационными условиями, природой кислоты и восстановителя, привело к противоречивым выводам и рекомендациям. Понадобилось критическое рассмотрение этих работ [18] и проведение дополнительных исследований, чтобы понять систему в целом и дать целесообразные рекомендации по улучшению роданидного

метода определения рения, в результате чего достигнуты максимальная чувствительность ($\xi_{430} = 41000$) и воспроизводимость.

В поле зрения исследователей постоянно находится вопрос о возможностях соединений разных степеней окисления рения в аналитической практике. Как было показано выше, наиболее устойчивыми в водных растворах являются соединения Re(VII) в виде перренат-иона и Re(IV) в виде комплексных соединений (характеризующихся сравнительно слабой склонностью к гидролизу) с лигандами, содержащими N и S в качестве доноров электронов. В силу высокой устойчивости они более часто, чем соединения рения в других валентных состояниях, до сих пор использовались в аналитической практике, о чем упоминалось выше. В то же время анализ имеющихся литературных данных [11] и наши экспериментальные данные показали, что устойчивость соединений рения(V) резко возрастает в присутствии стабилизирующих лигандов. Так, например, если гидролиз оксихлоридного комплекса $[ReOCl_5]^{2-}$ проходит в 3,5*N* HCl, то гидролиз лимоннокислого комплекса рения(V) — лишь при pH 5—6. В результате этого использование соединений рения(V) в аналитической практике может быть таким же обычным явлением, как и соединений рения(IV). Примеры получения и применения некоторых комплексных соединений рения(V) подробно рассмотрены в работе [19].

Новым и интересным, как уже отмечалось, является факт получения достаточно устойчивых в растворах кислот соединений рения(VI). Наличие специфических спектров ЭПР позволило разработать методы количественного определения рения на основе оксихлоридного комплекса шестивалентного рения [20]. В настоящее время получены также другие галогенидные и тиомочевино-галогенидные комплексы рения(VI), часть из которых использована для разработки как количественного метода определения, так и для экстракционного отделения рения от примесей.

Таким образом, серия работ, проведенных с использованием новых физических методов, дала возможность разработать способы получения, провести идентификацию и изучить свойства ранее не изученных в растворах соединений рения(VI) и успешно наметить пути их использования. Следует отметить также и большое значение проведенной идентификации соединений рения(VI) методами ЭПР и спектрофотометрии для изучения механизмов многих окислительно-восстановительных реакций и реакций диспропорционирования.

В настоящее время уже используются физические методы ЭПР, ЯГР, ЯМР, ИК- и электронная спектроскопия для изучения состава и строения имеющих аналитическое значение соединений рения в растворах и в твердых фазах, однако их необходимо использовать шире с привлечением ЭВМ. Необходимо продолжать поиски избирательных реагентов среди N-, S- и P-содержащих органических реагентов. Целесообразно расширить теоретические работы (в том числе поискового характера) по химии рения в растворах и в твердом состоянии для создания определенного задела, который может быть реализован в аналитической практике. Для правильной оценки точности методов анализа, достоверности получаемых констант необходимо использовать методы математической статистики.

Отдельно следует остановиться на вопросе используемых в настоящее время методов определения рения. Ниже приведена краткая информация о наиболее широко используемых методах определения в практике лабораторий, о некоторых новых публикациях и намечающихся тенденциях в развитии этих методов.

Для определения рения в природных и промышленных материалах, содержащих от десятков до 10^{-7} % Re, используются практически все методы количественной аналитической химии, от гравиметрического до масс-спектрального и активационного. Наиболее важными критериями при выборе подходящих методов определения рения являются их чувствительность, точность, воспроизводимость и избирательность. В табл. 1 приведены цифры, характе-

Таблица 1

Абсолютные пределы обнаружения элементов различными методами

Методы	$n \cdot 10^{-9}$ г	Методы	$n \cdot 10^{-9}$ г
Весовые	1 000 000	Масс-спектрометрический с искровым источником	0,2
Абсорбционно-спектрофотометрический	200	Эмиссионно-спектральный (с дугой постоянного тока)	300
Флуоресцентные	20	Полярографические	1
Атомно-абсорбционные	1000	Рентгено-спектральные	50
Пламенно-фотометрический	100	Титриметрический	1000
Нейтронно-активационный	0,05		

ризующие пределы обнаружения элементов, выраженные в абсолютных единицах (т. е. в минимально определяемом количестве элемента по весу), для различных методов [21].

Как видно из табл. 1, наименее чувствительными являются весовой, титриметрические и атомно-абсорбционные методы. Наиболее чувствительными — нейтронно-активационные и масс-спектральные определения. Между другими методами трудно провести резкую границу, так как при использовании концентрирования, совершенных приемов очистки, а также специальных приборов возможно повышение чувствительности многих из них.

В чисто химических (гравиметрических, титриметрических) и физико-химических (спектрофотометрия) методах, которые еще долго будут сохранять свое значение, ведутся работы по изысканию новых реагентов и условий, позволяющих улучшить чувствительность, избирательность, точность методов.

Из весовых методов определения, которых насчитывается сейчас около десяти, в аналитической практике чаще всего используется осаждение рения в виде перрената нитрона. За последние пять лет предложено еще два весовых метода определения рения в виде осадков перрената с производными 1-нафтилметиламина и с производными антипирина (диантипирилметаном) [11, 22]. Последний обладает некоторыми преимуществами по сравнению с зарекомендовавшим себя нитронным методом, а именно: растворимость его весовой формы соединения в 2 раза меньше (0,08 вместо 0,18 *г/л*).

Весовые методы находят широкое использование при определении титра стандартных растворов рения, при определении рения в продуктах синтеза, содержащих ~10—15% Re. Гравиметрические методы в большинстве своем малоселективны, поэтому предварительно проводится отделение мешающих элементов.

Для определения миллиграммовых количеств рения часто применяют титриметрические методы как с визуальным, так и инструментальным фиксированием конечной точки титрования. К ним относятся методы потенциометрического, амперометрического, кулонометрического и спектрофотометрического титрования. Большинство титриметрических методов основано на окислительно-восстановительных реакциях. В качестве восстановителей используются растворы Sn(II), J^-, V(II), Cr(II), Ti(III), Fe(II); в качестве окислителей — растворы перманганата и бихромата калия, сульфата церия(IV). Чувствительность методов позволяет анализировать растворы, содержащие 10^{-2}—10^{-4} *М* рения, с ошибкой 1—6%. Методы применяются чаще всего для анализа содержания рения в сплавах на различных основах, не мешающих его определению.

Методы визуального титрования используют для определения валентности рения в соединениях, а также при алкалиметрическом титровании растворов $HReO_4$.

Анализ работ по потенциометрическим методам, основанным на образовании труднорастворимых соединений перренат-иона с солями таллия, серебра, нитрона, показал, что они не пригодны для определения рения вследствие высокой растворимости осадков. Наиболее подходящим восстановителем при потенциометрическом титровании перренат-иона является Sn(II), так как применение Cr(II) требует атмосферы азота, что затрудняет эксперимент, а Ti(III) слишком медленно реагирует с перренатом.

Среди амперометрических методов следует отметить два новых метода [12, 23]. Один из них [23] основан на амперометрическом определении перренат-иона с α- и β-нафтиламином по току восстановления рения(VII) на ртутном капельном электроде. На вольт-амперных кривых раствора перрената четко выраженная площадка диффузионного тока (на фоне 2*N* HCl) наблюдается в интервале (—0,6) ÷ (—0,8) *в* (нас.к.э.). Пропорциональность между диффузионным током и концентрацией рения наблюдается в интервале $2{,}06 \cdot 10^{-3}$—$1{,}47 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л* в случае α-нафтиламина и $2{,}74 \cdot 10^{-3}$—$2{,}3 \cdot 10^{-4}$ *г-ион/л* — β-нафтиламина. Умеренные количества ванадия и любые количества вольфрама определению рения не мешают. Мешает Mo(VI), который также способен восстанавливаться на ртутном капельном электроде при напряжении —0,7 *в*. Поэтому Mo(VI) предварительно отделяют экстракцией.

Второй метод амперометрического титрования основан на восстановлении рения(VII) в смеси концентрированных CH_3COOH и HCl (2 : 3) раствором ферроцена в этаноле или ацетонитриле. Титрование проводят без наложения внешней э.д.с. относительно перманганатного щелочного электрода сравнения ($E = +0{,}72$ *в*) по току окисления титранта. При определении десятых долей миллиграмма рения ошибка $< 3\%$ [12].

Определению рения не мешают щелочные и щелочноземельные металлы, Co, Ni, Nb, Ta, Hf, Cr(III), W, Al, Si, Pb, Zn, Cd, Ti(IV), Ce(III), Zr, Mn(II), Fe(III), а также SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-. Щавелевая кислота мешает определению. Присутствие 2—3 *мл* 50%-ного раствора лимонной или винной кислоты не мешает определению рения. Метод применен к анализу сплава рения с Nb, Hf, Ni, Co и Fe.

Следует отметить, что очень точный метод кулонометрического титрования мало используется для определения рения и требует дальнейшей разработки. Среди титриметрических методов перспективны разрабатываемые в настоящее время методы спектрофотометрического титрования. Определение рения методом спектрофотометрического титрования отличается бóльшей избирательностью, чем прямые спектрофотометрические методы, так как они позволяют определять рений на фоне «мешающих» элементов, поскольку важно изменение оптической плотности в процессе титрования, а не абсолютное ее значение. Подробно о возможностях и применении метода сообщается в работе [19]. Особого внимания заслуживают данные об определении рения в присутствии нитрат-ионов.

Среди новых титриметрических методов необходимо отметить метод, основанный на образовании оксопентахлоридного комплекса рения(VI) [20]. В среде 26—36 *N* H_2SO_4 в присутствии 11*N* HCl ($HCl : H_2SO_4 = 1 : 20 \div 1 : 100$) перренат-ион восстанавливается при титровании раствором Fe(II) до $[ReOCl_5]^-$. Количественному образованию его соответствует перелом на кривой титрования. Оптическую плотность растворов измеряют при $\lambda_{max} = 430$ *нм*. Чувствительность определения 1—6 *мкг* Re/*мл*. Метод обладает преимуществом по сравнению с методами, использующими хлоридные комплексы рения(IV) и рения(V).

Наиболее широко применяемым является спектрофотометрический метод определения рения. Основой его стала химия поглощающих свет комплексных соединений рения. Тенденция к росту спектрофотометрических методов становится вполне закономерной, если учесть большую склонность рения к комплексообразованию с неорганическими и особенно с органическими лигандами.

Кроме того, широкое развитие спектрофотометрических методов анализа обусловлено простотой и надежностью этого метода, практически неограниченными возможностями применения его в контроле химических и металлургических производств, при геохимических, биохимических, почвенных и других исследованиях. Предел чувствительности метода равен $1 \cdot 10^{-5}$% для проб весом 1 *г* при применении соответствующих методов отделения примесей. В табл. 2 приведены наиболее чувствительные из этих методов и некоторые их характеристики. Как видно из таблицы, среди реагентов, образующих окрашенные соединения с рением, наибольшее число — серу- и азотсодержащих лигандов.

Таблица 2

Чувствительность спектрофотометрических методов [3, 11]

Реагент	λ_{max}, *нм*	ε_{max}	Реагент	λ_{max}, *нм*	ε_{max}
Перренат-ион	230	3 630	Пирролидинкарбаминат	243	56 000
Re(V) в H_2SO_4	350	1 500	1-Фенилтиосемикарбазид	365	20 000
Re(IV) в HCl	281	11 800	Диоксим	440—595	12 000—30 000
Роданид-ион	420	41 000	Тиооксин	438	8 470
α-Фурилдиоксим	550	42 670	Дифенилкарбазид	540	19 200
Тиомочевина	390	10 500	Тиогликолевая кислота	320	3 600
Ферроцианид-ион	440	5 000	Тиосалициловая кислота	390	6 100
Сульфит-ион	420	16 800	Тиоацетатамид	400	7 000
Диэтилдитиофосфорная кислота	436	6 200	Дитиоанилин	390	13 000
			4-Метилдиоксим	436	14 000 [18]

Для спектрофотометрического определения рения меньшее значение имеют методы, основанные на собственном поглощении света ионами перрената, гексахлорората и сульфатным комплексом рения(V) вследствие поглощения ими света в УФ-области и связанной с этим малой избирательностью.

Среди окрашенных комплексов рения с неорганическими лигандами особенно широкое использование получил давно известный роданидный метод. Около сорока публикаций посвящено вопросам всестороннего изучения роданидной реакции. Это позволило в конечном счете получить ряд рекомендаций по улучшению метода и существенно повысить чувствительность метода и устранить путем различных комбинаций влияние ряда примесей на определение рения.

Так, в табл. 3 показано, что повышение концентрации HCl, замена ее на H_2SO_4, уменьшение количества вводимого восстановителя Sn(II), изменение длины волны измерения *D*, применение экстракции эфиром или бутилацетатом, введение Fe(III), катализирующего образование комплекса, применение специальных реэкстрагентов (например, KHF_2) позволило повысить молярный коэффициент поглощения от 16 до 41000 и избавиться от мешающего влияния ряда примесей. Этот пример наглядно показывает, что доработка предложенной принципиально новой реакции необходима для создания совершенного метода на ее основе. В связи с этим следует отметить, что большинство цветных реакций (описанных в оригинальных статьях), даже высокочувствительных, остаются неиспользованными на практике для анализа, поскольку они не доведены до нужной кондиции. Зачастую отсутствуют даже самые необходимые характеристики.

Следует отметить широкое использование в практике также методов определения рения с тиомочевиной и α-фурилдиоксимом, хотя они и не лишены некоторых недостатков, в частности определению мешают молибден и некото-

Таблица 3

Модернизация роданидного метода

Модернизация	λ_{max}, нм	ε_{max}	Определению не мешают
Повышение концентрации HCl до 5 *N*	432	16 000	100 *мкг* Mo
Измерение *D* при 378 *нм*	378	700	$5 \cdot 10^{-3}$% V(V) и Fe(III), $5 \cdot 10^{-4}$% Cr(III), Mn(II), Ca, Ni, Zr
Уменьшение количества Sn(II)	430	41 000	
Использование H_2SO_4 (6—8 *N*)	430	32 000	Ga, Ge, Zn, Co, Ni, Os, Ru, Rh, Ta, Cr, U, Ce, Mo, W, V до 2 *мг*
Экстракция бутилацетатом из 7—9 *M* H_2SO_4	430	41 500	До 1 *мг* Fe, Al, As, W, Bi, Cu, Cr, Zn, Ni, Co
Экстракция эфиром	430	39 000	
Добавление Fe(III)	430	36 000	
Обработка KHF_2	440	36 000	Mo, W, U, Fe, Co, Ni, Cr, Pt, Cu, Se, Te
Предварительная экстракция ReO_4^--иона в хлороформ	370		Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Mn, Cd, Mg

рые другие элементы. Перечисленные методы используются при анализе многих природных и промышленных материалов. Так, роданидный метод применен к анализу минералов и руд (примерно 30 публикаций), к анализу сплавов и продуктов переработки руд (около 40 публикаций). $5 \cdot 10^{-4}$% Re определяется с ошибкой 5—10%.

Тиомочевинный метод, включая его дифференциальный вариант, применен к анализу сплавов на основе W, Nb, Ti, Pt, Zr, к анализу синтезированных соединений, катализаторов на основе рения, производственных растворов. То же можно сказать о методе с применением α-фурилдиоксима. Высокая чувствительность позволяет определять Re в материалах, содержащих его до 10^{-4}—10^{-5}%, а применение дифференциального варианта позволяет проводить определение на фоне больших количеств Mo, W и V.

Среди приведенных в табл. 2 новых методов следует отметить определение рения с 1-фенилтиосемикарбазидом (не мешают Fe, Ni и многие платиновые металлы), метод с тиогликолевой кислотой (можно определить Re в среде азотной кислоты), а также давно предложенные методы с дифенилкарбазидом (позволяют определить Re на фоне любого количества W), с тиооксином (выполнению определения Re не мешают большие количества Mo).

Очень коротко следует остановиться на экстракционно-фотометрических методах определения рения в виде ионных ассоциатов с красителями. Используются красители трифенилметанового, тиозинового, ксантанового, цианинового рядов и антипириновые. Методы характеризуются высокими кажущимися молярными коэффициентами погашения (ε_{max} до $2{,}3 \cdot 10^5$) и позволяют проводить определение рения на фоне значительных количеств Mo, W, Fe, Cu и других элементов.

Недостатком методов определения рения в виде ионных ассоциатов с красителями является их зависимость от однозарядных анионов, снижающих чувствительность определения, а также частичная растворимость некоторых красителей в органических экстрагентах, используемых для анализа. Наибольшее распространение в анализе руд, концентратов и других технических продуктов, включая сплавы с вольфрамом, молибденом и ниобием, получила реакция перренат-иона с метиловым фиолетовым.

Заслуживают внимания экстракционно-флуориметрические методы определения рения из-за высокой их чувствительности и избирательности. Описанные в литературе методы флуоресцентного определения рения основаны на образовании соединений с некоторыми основными красителями — с родамином 6Ж, бутилродамином и акридиновым оранжевым [11]. Чув-

ствительность этих методов составляет соответственно 1 *мкг* Re/6 *мл* и 0,15—0,35 *мкг* Re/6 *мл* бензольного экстракта и 0,05—40 *мкг* Re/10 *мл* дихлорэтанового экстракта. Большим достоинством методов является возможность определения рения в присутствии 20—100 *мг* Mo.

Недавно разработан новый метод с использованием сафранина Т [25]. Установлено, что оптимальные условия образования комплекса рения с сафранином Т соответствуют его 25—30-кратному избытку при концентрации рения Re $2 \cdot 10^{-6}$ *М* и pH 4—8. Экстрагируют комплекс 10 *мл* дихлорэтана. Интенсивность флуоресценции измеряют при 546 *нм*. Чувствительность метода 0,02 *мкг* Re/5 *мл* экстракта. Для устранения влияния молибдена в качестве маскирующего вещества вводят ЭДТА, которое полностью связывает Mo(VI) в комплекс и не влияет на интенсивность флуоресценции комплекса рения. Метод использован для определения рения в сплавах на основе молибдена. Работы в этом направлении, по-видимому, перспективны.

Очень чувствительными методами определения рения являются каталитические. Их используют для определения ультрамалых количеств рения. Наиболее часто применяется так называемая теллуратная реакция, основанная на восстановлении теллурат-иона двухвалентным оловом в присутствии соединений рения, катализирующих эту реакцию. Чувствительность определения рения при развитии окраски за 1 *час* составляет 0,0005 *мкг/мл* (т. е. $5 \cdot 10^{-7}$%). Ошибка определения составляет 10—20%. Основной недостаток метода заключается в малой селективности. Тем не менее кинетические методы будут развиваться и дальше.

Описано большое число вариантов определения рения полярографическим методом, одним из наиболее широко используемых при массовых анализах минерального сырья. Однако чувствительность обычного полярографического метода анализа недостаточна для определения следов рения. В настоящее время одним из наиболее эффективных способов повышения чувствительности полярографических определений является использование метода инверсионной вольтамперометрии. Один из вариантов его, заключающийся в концентрировании рения на поверхности микроэлектрода в виде пленки окислов, возникающих в результате его восстановления, был использован для разработки определения нанограммовых количеств рения. С помощью этого метода рекомендовано определение рения в растворах от $5 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ *М*. Лучшим фоном являются 4*М* H_3PO_4 и 4*М* H_2SO_4. Метод очень избирательный. Определению рения не мешают 2500-кратный избыток Mo и Al, 100-кратный избыток W, 50 000-кратный избыток Cu и Pb [25].

Второй, недавно разработанный метод, позволяющий определять 0,02—0,005 *мкг*Re/*мл* — это векторполярографический. Определению Re не мешает 500-кратный избыток Mo. Методы использованы для определения рения в природных материалах и метеоритах [26].

Отдельно следует остановиться на физических методах определения рения, которые за последние годы стали использоваться значительно шире. Среди физических методов реже используется метод пламенной фотометрии (чувствительность 2,5 *мкг*Re/*мл*). В настоящее время разрабатывается атомно-абсорбционный метод. Чувствительность последнего составляет пока 1 *мгк* Re/*мл* [11].

Отмечается определенный успех в развитии эмиссионного спектрального метода анализа, широко используемого в заводских лабораториях. Метод обладает большой производительностью, высокой надежностью и простотой. Благодаря использованию дифракционных спектрографов большой разрешающей силы и линейной дисперсии, а также благодаря предварительному химическому обогащению проб достигнута высокая чувствительность анализа, позволяющая определить Re в широком диапазоне концентраций в пробах любого химического состава. Чувствительность прямого метода определения рения приблизительно равна $3 \cdot 10^{-5}$% [27].

Возрос масштаб использования одного из основных методов современного анализа следов элементов — нейтронно-активационного. Чувствитель-

ность определения рения при типичных условиях активации по изотопу ^{186}Re и γ-излучению соответствует 0,05 *мкг*, т. е. 10^{-6}% в 1 *г* образца и 10^{-7}% в 10 *г* образца. Метод используется при определении рения в породах, высокочистых материалах, лунном грунте. Используют 3 варианта анализа: с радиохимической обработкой облученного образца, с предварительным выделением рения из материала и последующим облучением и, наконец, без разрушения образца с использованием многоканальных анализаторов. Чувствительность определения при последнем варианте несколько ниже и соответствует 10^{-2}—10^{-3}% Re. Определение возможно проводить в присутствии 3000—5000-кратного избытка Mo (с ошибкой 10%). Для определения относительно больших количеств Re возможно использование ампульных источников нейтронов Po—Be и Ac—Be с потоком $5 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{7}$ *нейтрон/сек*. Чувствительность определения рения достигает 10^{-4}—10^{-3}%. Метод нейтронной активации использован для определения рения в водах морей и океанов, для определения содержания рения в лунной породе. Вследствие малого содержания рения в последней, а именно 10^{-13} *г* на 100 *мг* породы, для полного отделения рения от примесей и основы потребовалась химическая очистка высокого качества.

Несколько реже для определения рения применяются рентгеноспектральный и рентгенофлуоресцентный методы. Имеется ограниченное число публикаций, посвященных определению рения этими методами в сплавах и молибдените. Чувствительность методов 10^{-4}%. Следует больше внедрять в практику эти высокоизбирательные методы, поскольку они позволяют определять содержание близких по химическим свойствам элементов без разрушения основы.

Большое значение приобретает локальный рентгенофлуоресцентный анализ, позволяющий определять состав фаз гетерогенного вещества весом до 10^{-14} *г* и объемом ~ 1 *мк*^{3}, но с высокой локальной концентрацией элемента (0,1—0,08%). Метод, как известно, успешно использован для обнаружения и установления элементного состава минерала джезказганита [28]. О новом использовании этого метода для определения равномерности распределения рения в сплавах, в частности в сплаве Re—Ni—Fe, сообщается в работе [29].

В последние годы в аналитической химии начал применяться масс-спектральный метод для определения следов примесей в чистых веществах с чувствительностью до 10^{-7}—10^{-8}%. Этот метод может стать эффективным средством для определения рения в природных объектах (на масс-спектрографе с искровым источником). Для анализа требуется всего несколько миллиграммов вещества. Одновременно может быть определено до 70 элементов. Точность метода 5—20%.

Пока метод использован только для определения 20 примесей в металлическом рении [11].

Следует остановиться еще на одном физическом методе определения рения [30]. Метод основан на измерении относительного электросопротивления в штабиках из сплавов ВР-5 и ВР-20 без их разрушения со значительно большей точностью, чем в случае химического анализа. Для определения относительного электросопротивления применяли статистические методы. Измеряли электросопротивление большого числа штабиков из сплавов и обрабатывали полученный статистический материал. Для построения зависимости относительного электросопротивления ($r = R_{77,4^\circ К}/R_{293^\circ К}$) от содержания рения в штабиках были изготовлены образцы, содержащие 4, 6, 19 и 21% Re. Для штабиков из сплава ВР-5 среднеквадратичное отклонение оказалось равным 0,0012, а двухсигмовый интервал $\pm$0,0024. Относительное электросопротивление равнялось 0,4026, и точность измерения содержания рения в штабиках равна $\pm$ 0,03%. Для штабиков из сплава ВР-20 среднеквадратичное отклонение составило 0,0006, а двухсигмовый интервал $\pm$ 0,0012. Это соответствует $\sim$ 0,4% Re, так как относительное электросопротивление сплава ВР-20 равно 0,6550.

Таким образом, заканчивая обзор физических методов определения рения, можно отметить, что среди них большое число таких методов, которые не требуют предварительного отделения многих сопутствующих элементов и позволяют определять рений на фоне даже таких элементов, как молибден. Тем не менее для определения рения без отделения основы, даже если она не мешает, крайне необходимо иметь надежные эталоны, точно воспроизводящие химическую и физическую природу образца. Приготовление их является одной из наиболее сложных проблем при определении следов элементов.

В заключение обзора следует отметить, что число методов определения рения постоянно увеличивается, однако их использование в анализе природных и промышленных материалов все еще очень ограничено из-за недостаточного доведения методов до анализа реальных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. П. Алимарин.* Ж. аналит. хим., **25**, 599 (1970).
2. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 123.
3. *В. М. Тараян.* Аналитическая химия рения. Ереван, «Митк», 1966.
4. *В. М. Тараян, С. В. Вартанян.* Зав. лаб., **30**, 1301 (1964).
5. *Е. С. Кронман.* Рений. М., Госхимиздат, 1932.
6. *S. Tribalat.* Rhenium. Amsterdam—New York, Elsevier Publishing Co., 1962, p. 191.
7. *Д. И. Рябчиков.* Современное состояние аналитической химии рения. М., Изд-во АН СССР, 1959.
8. Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961.
9. Сб. «Рений». М., «Наука», 1964.
10. *R. Colton.* The Chemistry of Rhenium and Technetium. London—New York—Sydney, Interscience Publishers, 1965.
11. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.
12. *В. Т. Соломатин, Т. Н. Артемова.* Ж. аналит. хим., **29**, 489 (1974).
13. *Н. Н. Анцыгина, В. С. Хаин.* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **19**, 349 (1974).
14. *Л. В. Борисова, И. Н. Маров, Ю. Н. Дубров, А. Н. Ермаков.* Ж. неорг. хим., **16**, 3026 (1971).
15. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова.* ДАН СССР, **218**, 581 (1974).
16. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова.* Там же, **215**, 589 (1974).
17. *И. Н. Маров, Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Ж. неорг. хим., **20**, 740 (1975).
18. *Н. Йорданов, М. Павлова.* Известия отделения хим. наук Болг. АН, т. 2, книга 3, 1969, стр. 439.
19. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* Настоящий сборник, стр. 141.
20. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова.* Ж. аналит. хим. **31**, № 6 (1976).
21. Сб. «Физические методы анализа». М., «Мир», 1967.
22. *В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, Л. Я. Клиот.* Настоящий сборник, стр. 177.
23. *В. М. Тараян, С. В. Вартанян, Г. Н. Шапошникова.* ДАН Арм. ССР, **56**, 92 (1973).
24. *А. Т. Пилипенко, А. И. Волкова, Т. Л. Шевченко.* Ж. аналит. хим., **28**, 1524 (1973).
25. *А. М. Демкин, С. И. Синякова.* Изв. АН СССР, серия хим., **1968**, 1620.
26. *В. В. Жирова, Э. В. Кравченко.* Ж. аналит. хим., **23**, 1179 (1968).
27. *Э. Е. Файн.* Спектрографическое определение рения в рудах и минералах. Алма-Ата, «Наука», 1971.
28. *Е. А. Косяк.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 26.
29. *И. Д. Шевалеевский, Л. В. Борисова.* Настоящий сборник, стр. 150.
30. *Н. В. Андреева, Е. И. Павлова, В. И. Тираспольская.* Зав. лаб., **40**, 709 (1974).
31. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* ДАН СССР, **223**, 609 (1975).

ДИАМАГНИТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ ПОВЫШЕННОЙ КРАТНОСТИ

В. Г. ЛЕБЕДЕВ, А. С. КОТЕЛЬНИКОВА, Т. В. МИСАИЛОВА

Большой интерес к химии рения объясняется тем, что рений в различных степенях окисления проявляет большую склонность к образованию координационных соединений. Для рения низших степеней окисления характерна склонность к гомофильности, т. е. к образованию соединений со связью Me—Me (Re—Re). Среди таких соединений наиболее интересны с точки зрения физико-химических свойств и структурных характеристик димерные соединения рения со связью Me—Me повышенной кратности (тройная или четверная связь). Дальнейшее изучение свойств этих соединений, особенно в неводных средах и твердом состоянии, поможет определить области их практического применения.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Известны два метода получения димерных соединений рения со связью Me—Me повышенной кратности путем восстановления соединений семивалентного рения [1, 2].

Восстановление по методу [1] проводили следующим образом. К перренату калия (5 *г*) добавляли концентрированную соляную кислоту (200 *мл*, уд. в. 1,19), и полученный раствор нагревали в автоклаве под давлением водорода (начальное давление 50 *атм*) при температуре 330° С в течение 3—3,5 *час*. Реакционную смесь, содержавшую продукты восстановления K_2ReCl_6 и $K_2Re_2Cl_8$, медленно охлаждали под давлением и затем обрабатывали избытком твердого NH_4Cl. При этом гексахлороренат аммония [Re(IV)] выпадал в осадок, а маточный раствор, содержавший соединение рения со связью Me—Me в анионной форме $(Re_2Cl_8)^{2-}$, использовали для выделения твердого продукта. Выход $(NH_4)_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ составлял 50—60% по отношению к исходному количеству рения.

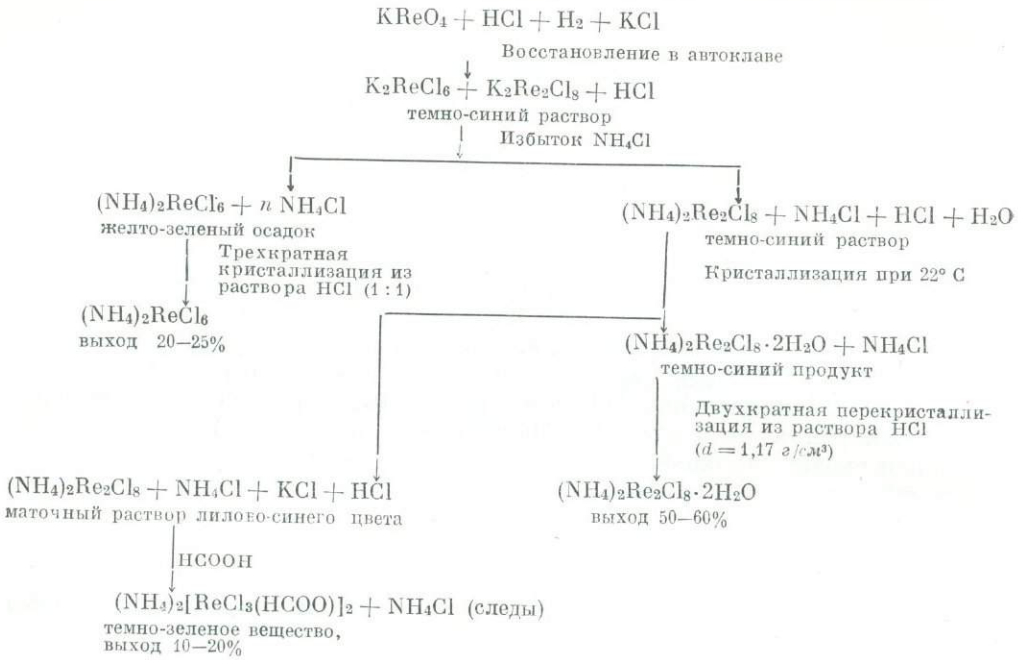
По методу [2] восстановление перрената калия осуществляли фосфорноватистой кислотой. Исходную смесь, состоящую из 10 *г* $KReO_4$, 200 *мл* HCl, 10 *г* NaCl, 10 *мл* H_3PO_2, нагревали при 95° С в течение 4—5 *час*. В горячий раствор добавляли 3 *г* хлорида *н*-тетрабутиламмония; происходило образование двух соединений — светло-зеленого производного Re(IV) и темно-синего производного Re(III). Соединения имели различную растворимость; в твердую фазу сначала выпадал темно-синий продукт, который отделяли фильтрованием и промывали холодной соляной кислотой. Выделенное таким образом вещество легко растворялось в метаноле, ацетоне, ацетонитриле и других растворителях с образованием синих растворов, которые служили исходными для получения производных со связью Re—Re. Выход конечного продукта в виде $[(н\text{-}C_4H_9)_4N]_2Re_2Cl_8$ составлял 15—20% от взятого ко-

личества перрената калия, что соответствует 10—15% от исходного количества рения.

Нам кажется, что метод восстановления водородом под давлением более удобен тем, что в результате реакции получается менее сложная по составу смесь (только аммонийсодержащие соединения), которую удобно разделять с более высоким выходом кластерных соединений рения. Выход может быть увеличен за счет дополнительного выделения из маточника хлороформиатных соединений рения.

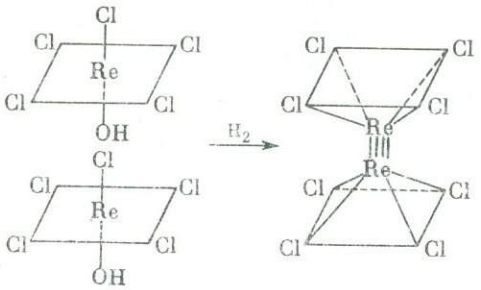
Общая схема получения рассматриваемых соединений рения, разработанная авторами, представлена ниже.

Схема получения и выделения димерных кластерных соединений рения



Таким способом получали два типа димерных соединений рения — хлорсодержащее $(NH_4)_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ и хлоркарбоксилатное производное $(NH_4)_2[ReCl_3(HCOO)]_2$, и в качестве побочного продукта был выделен гексахлорренат аммония.

Восстановление перрената калия молекулярным водородом при нагревании в автоклаве является многоступенчатым процессом. Если нагревание проводилось при температуре 150—250° С, то получался гексахлорренат калия, который затем при нагревании реакционной смеси до 300—350° С превращался в $K_2Re_2Cl_8$. Однако последняя стадия восстановления $ReCl_6^{2-}$ в $Re_2Cl_8^{2-}$ является более сложной. Сначала, вероятно, происходит образование химически более активных акво- или гидроксосоединений Re(IV), которые затем восстанавливаются водородом до $Re_2Cl_8^{2-}$ следующим образом:



ХЛОРКАРБОКСИЛАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ РЕНИЯ

Как можно видеть, образование димерных соединений рения, содержащих связь Me—Me повышенной кратности, происходит в жестких условиях. Эти соединения обладают достаточной химической прочностью, которая повышается в рядах карбоксилатных производных — уксуснокислых и формиатных. Получение, свойства и строение хлорацетатных димерных соединений рения были описаны ранее [3, 4].

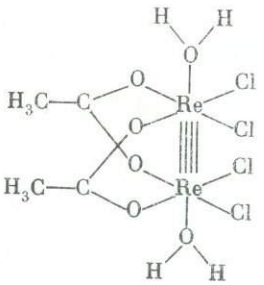
Метод синтеза хлорформиатов рения показан на схеме (см. стр. 28). Аммонийное соединение $(NH_4)_2[ReCl_3(HCOO)]_2$ получено нами в виде монокристаллов [5], на которых была изучена его структура [6].

Основное отличие хлорформиатных соединений рения от хлорацетатных заключается в том, что димерный гидрат дихлормоноацетата рения является неэлектролитом, среднее значение молекулярной электропроводности для этого соединения равно 30 $ом^{-1} \cdot см^2$, а хлорформиатные соли рения (за исключением производного с пиридином) ведут себя в водном растворе как трехионные электролиты, и их средняя молекулярная электропроводность равна 250 $ом^{-1} \cdot см^2$. По термической устойчивости хлорформиатные соединения близки к хлорацетатным, они устойчивы при нагревании в атмосфере аргона до 300° С. Пиридиновая соль хлорформиата рения более устойчива при нагревании, чем аналогичная хлорацетатная.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРМОНОАЦЕТАТА РЕНИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Химия рения низших степеней окисления является по существу химией его координационных соединений в неводных средах. Большинство используемых растворителей обладают донорными свойствами, поэтому при реакциях комплексообразования в растворах происходит конкуренция между лигандами и молекулами растворителя. В связи с этим полезно иметь сведения о химическом поведении комплексообразователя и растворителя.

В качестве исследуемого вещества было выбрано уксуснокислое производное рения $(ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot H_2O)_2$, структура которого была изучена в работе [4] и может быть схематически изображена следующим образом:



Соединение теряет воду при нагревании до 160—180° С в токе аргона, а хлоркарбоксилатный фрагмент со связью Re—Re сохраняется без разложения до 300° С.

Сведения о взаимодействии димера дихлормоноацетата рения с различными органическими растворителями приведены в таблице. В зависимости от донорных свойств растворителя [7] меняется характер взаимодействия его с дихлормоноацетатом рения. Растворители с низкими донорными числами практически не растворяют это соединение. В растворителях с донорными числами ~ 10 наблюдается заметное растворение продукта. Ацетонитрил и ацетон (донорные числа равны соответственно 14,1 и 17) хорошо растворяют дихлормоноацетат рения и являются подходящей средой для проведения реакций. Такие растворители, как диметилформамид и диметилацетамид, обладающие высокими донорными числами, хорошо растворяют исследуе-

Взаимодействие димера дихлормоноацетата рения с органическими растворителями (25° С)

№№ п.п.	Растворитель	Донорное число	Характер взаимодействия	Состав твердого продукта
1	Дихлорэтан	0,1	Очень малая растворимость	Не выделен
2	Нитробензол	4,4	То же	То же
3	Ацетонитрил	14,1	Растворяется	»
4	Ацетон	17,0	Хорошо растворяется	»
5	Вода	18,0	Растворяется с последующим гидролизом	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot H_2O]_2$
6	Тетрагидрофуран	20,0	Растворяется	Не выделен
7	Трибутилфосфат	23,7	Хорошо растворяется, твердая фаза не выделяется	То же
8	Диметилформамид (ДМФ)	26,6	Растворяется, при испарении растворителя кристаллизуется твердая фаза	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot ДМФ]_2$
9	Диметилацетамид (ДМА)	27,8	То же	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot ДМА]_2$
10	Диметилсульфоксид (ДМSO)	29,8	Растворяется, образуется кристаллический продукт	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot DMSO]_2$
11	Пиридин (Ру)	33,1	Не растворяется, образуется труднорастворимый мелкокристаллический осадок	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot Py]_2$
12	Гексаметилфосфорамид (НМРА)	38,8	Растворяется, после длительного стояния образуется твердая фаза	$[ReCl_2 \cdot CH_3COO \cdot HMPA]_2$

мое соединение рения, образуя стабильные сольваты; при непродолжительном испарении растворителя соответствующие продукты присоединения выделяются в твердом виде. При переходе к растворителям с еще большими донорными числами, например диметилсульфоксиду (донорное число 29,8), наблюдается хорошая растворимость, при этом образуется темно-синий раствор, из которого спустя 5—10 *мин* выпадает мелкокристаллический темно-зеленый осадок продукта взаимодействия, устойчивый в химическом отношении.

Для получения продуктов взаимодействия (см. таблицу, № 8—10) применялась следующая методика. 1—2 *г* дихлормоноацетата рения растворяли в смеси ацетона с уксусной кислотой (4 : 1) в колбе с обратным холодильником в атмосфере чистого аргона при 60—70° С. Полученный раствор фильтровали, и к нему добавляли несколько большее, чем требовалось по стехиометрии, количество органического растворителя. Спустя 20—30 *мин* при охлаждении в аргоне из раствора выделяли продукт взаимодействия, который промывали ацетоном и эфиром и высушивали при комнатной температуре под вакуумом. Состав выделенных продуктов устанавливали химическим анализом (на Re, Cl, C, H, N, S) и по результатам сравнительного изучения ИК-спектров чистых растворителей, исходного соединения и продуктов взаимодействия.

Таким образом, димерные хлоркарбоксилатные соединения рения со связью Me—Me неиндефферентны к большинству растворителей, обладающих донорными свойствами, и способны взаимодействовать с ними с образованием продуктов присоединения. Поэтому в химии кластерных соединений рения направление реакции, следовательно и направленный синтез, в значительной степени зависят от выбора растворителя, донорные свойства которого не должны превышать таковые у применяемого реагента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. С. Котельникова, В. Г. Тронев.* Ж. неорг. хим., 3, 1008 (1958).
2. *F. A. Cotton, N. F. Curtis, B. F. G. Johnson, W. R. Robinson.* Inorg. Chem., 4, 326 (1965).
3. *А. С. Котельникова, Г. А. Виноградова.* Ж. неорг. хим., 9, 307 (1964).
4. *П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, В. Г. Кузнецов.* Ж. структ. хим., 11, 313 (1970).
5. *А. С. Котельникова, П. А. Козьмин, М. Д. Суражская.* Там же, 10, 1128 (1969).
6. *П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, Т. Б. Ларина.* Там же, 15, 64 (1974).
7. *В. Гутман.* Химия координационных соединений в неводных растворах. М., «Мир», 1971, стр. 29.

ОСОБЕННОСТИ СТЕРЕОХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ

П. А. КОЗЬМИН, М. Д. СУРАЖСКАЯ

Рений принадлежит к числу элементов с богатой стереохимией. Его координационные числа меняются от 4 до 9, а координационные многогранники весьма разнообразны. Это объясняется прежде всего тем, что рений имеет

Длины связей металл—металл в соединениях рения

№ п.п.	Соединение	Re—Re, Å	Слабосвязанный лиганд	Кратность	Литература
1	$Cs_3Re_3Cl_{12}$	2,48	$Cl(L^3)$	2	[1]
2	$Cs_3Re_3Br_{12}$	2,50	$Br(L^3)$	2	[2]
3	$Re_3Cl_9[(C_6H_5)(C_2H_5)P]_3$	2,49	$P(L^3)$	2	[3]
4	Re_3Cl_9	2,49	$Cl(L^3)$	2	[4]
5	$[(C_6H_5)_4As]_2Re_3Cl_{11}$	2,48	$Cl(L^3)$	2	[5]
6	$Cs_2Re_3Br_{11}$	2,44 2,49 2,43	$Br(L^3)$	2	[6]
7	$CsRe_3Cl_3Br_7(H_2O)_2$	2,45	Br, $H_2O(L^3)$	2	[2]
8	Re_3J_9	2,51	$J(L^3)$	2	[7]
9	$(C_9H_7NH)_2[ReBr_6][Re_3Br_9(H_2O)_3]$	2,44 2,46	$H_2O(L^3)$	2	[7, 8]
10	$Re_2OCl_5(C_2H_5CO_2)[P(C_6H_5)_3]_2$	2,52		2	[10]
11	$Re_2OCl_3(C_2H_5CO_2)_2[P(C_6H_5)_3]_2$	2,51		2	[11]
12	$La_4Re_6O_{19}$	2,42		2	[12]
13	$Re_2Cl_5(C_4H_{10}S_2)_2$	2,29		3	[13]
14	$(NH_4)_2Re_2Cl_6(HCOO)_2$	2,26	$Cl(L^3)$	4	[26]
15	$Re_2Cl_2(O_2CC_3H_7)_3ReO_4$	2,26	$O(L^3)$	4	[22]
16	$Re_2(O_2CC_3H_7)_4(ReO_4)_2$	2,25	$O(L^3)$	4	[23]
17	$Re_2Cl_2(O_2CC_6H_5)_4 \cdot 2CHCl_3$	2,24	$Cl(L^3)$	4	[21]
18	$K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$	2,24		4	[15]
19	$Cs_2Re_2Br_8$	2,23		4	[17]
20	$Re_2Cl_6[P(C_2H_5)_3]_2$	2,22		4	[18]
21	$Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$	2,22	$H_2O(L^3)$	4	[20]
22	$(C_5H_6N)_2Re_2Cl_8$	2,22		4	[14]
23	$Cs_4[Re_2Cl_8][Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O)$	2,23 2,21	$H_2O(L^3)$	4	[27]
24	$(C_5H_6N)_2Re_2Br_8$	2,21		4	[16]
25	$Re_2J_4(O_2CC_6H_5)_2$	2,20		4	[19]

много степеней окисления и большие возможности для образования связей.

Особый интерес к соединениям рения вызван его способностью образовывать связи Me—Me разной кратности (от 1 до 4) и длины (от 3,2 до 2,2 Å). Одинарные связи Me—Me найдены для большинства переходных элементов. Связи повышенной кратности наиболее полно представлены в соединениях рения низших валентностей (II—IV).

Данная работа является кратким обзором стереохимии двадцати пяти структурно изученных соединений рения с кратными связями Me—Me. В двенадцати из них найдена двойная, в одном — тройная и в двенадцати — четверная связь рений — рений (см. таблицу). Соединения 14 и 23, структуры которых были исследованы с участием авторов в последние годы, будут описаны более детально.

СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ С ДВОЙНОЙ СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ — МЕТАЛЛ

Большинство соединений с двойной связью рений—рений в качестве основных структурных единиц имеют тримерные комплексы, которые можно описать общей формулой $Re_3L_3^1L_6^2L_3^3$. Три атома рения образуют треугольник, причем каждый атом металла связан с двумя другими двойными связями (рис. 1). Лиганды L^1 (атомы хлора, брома и иода) лежат в плоскости треугольника и служат мостиками для пар атомов рения в одном комплексе. Лиганды L^2 (атомы хлора, брома и иода) располагаются выше и ниже плоскости треугольника таким образом, что каждый атом рения связан с двумя такими лигандами. Лиганды L^3 находятся в плоскости треугольника и связаны каждый с одним атомом рения одного комплекса, являясь концевыми, как и лиганды L^2, для данной тримерной группы. Кроме того, эти лиганды могут служить межмолекулярными мостиками, связывающими атомы рения данного тримера с атомом рения соседнего комплекса, в котором они являются лигандами L^2.

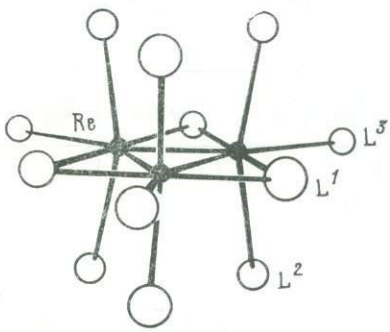


Рис. 1. Схема внутрикоординационной сферы в тримерных комплексах с двойной связью Re—Re

В отличие от лигандов L^1 и L^2, присутствие которых обязательно в тримерных группах, часть или все позиции L^3 могут оставаться свободными. Атом рения, не имеющий лиганда L^3, называется «дефицитным». В зависимости от наличия лигандов L^3 и от их характера (атомы Cl, Br, J, атом фосфора группы $P(C_6H_5)(C_2H_5)_2$, молекула воды) тримерный комплекс может быть либо нейтральным, либо иметь заряд 1—, 2—, 3—. Симметрия комплекса $Re_3L_3^1L_6^2L_3^3$ может изменяться от C_{2v} до D_{3h}. Лиганды L^3 связаны с атомами рения значительно слабее, чем лиганды L^1 и L^2, и соответствующие межатомные расстояния Re—L^3 длиннее, чем нормальные для одинарных связей.

Впервые тримерный комплексный анион был найден в соединении $Cs_3Re_3Cl_{12}$ [1]. В тримерном комплексе все лиганды (L^1, L^2, L^3) — атомы хлора. Анион $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ представляет собой треугольник из атомов Re. Каждый атом рения связан с двумя мостиковыми атомами хлора, одним концевым в плоскости треугольника и двумя атомами хлора, находящимися выше и ниже этой плоскости. Таким образом, атомы рения имеют координационное число 7 и находятся в центре искаженной пентагональной бипирамиды, аксиальные положения которой занимают два атома хлора. Ион обладает идеализированной симметрией D_{3h}. Длина связи Re—Re 2,48 Å, Re—Cl (L^1) 2,39 Å, Re—Cl(L^2) 2,36 Å, Re—Cl(L^3) 2,52 Å.

Додекабромотриренат цезия изоструктурен с $Cs_3Re_3Cl_{12}$. В кратком сообщении [2] приведена лишь длина связи Re—Re (2,50 Å), которая несколько больше, чем в $Cs_3Re_3Cl_{12}$ (2,48 Å). Симметрия комплексного аниона $[Re_3Br_{12}]^{3-}$, так же как и $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$, близка к D_{3h}.

Кристаллы соединения $Re_3Cl_9[(C_6H_5)(C_2H_5)_2P]_3$ [3] состоят из нейтральных тримерных комплексов, сходных по строению с ионом $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$. Симметрия всего комплекса C_3, а его фрагмента $Re_3Cl_9P_3$ — D_{3h}. Атомы фосфора занимают положения лигандов L^3. Важнейшие межатомные расстояния равны: Re—Re 2,49 Å, Re—Cl(L^1) 2,38 Å, Re—Cl(L^2) 2,31 Å, Re—P(L^3) 2,70 Å.

Трихлорид рения [4] содержит тримерные группы Re_3Cl_9, связанные в слои. Три из шести концевых атомов хлора (L^2) одного тримера являются мостиками между группами Re_3Cl_9 и занимают позиции L^3 в соседней тримерной группе. Длины связей Re—Re равны 2,49 Å, Re—Cl(L^1) 2,46 Å, Re—Cl($L^2_к$) 2,29 Å, Re—Cl($L^2_м$) 2,40 Å, Re—Cl(L^3) 2,66 Å. Авторы указывают на то, что атомы хлора в позиции L^2 сильно отличаются химически от остальных атомов хлора. Симметрия группы Re_3Cl_9 C_{3v}.

Тримерные комплексные анионы $[Re_3Cl_{11}]^{2-}$ и $[Re_3Br_{11}]^{2-}$, найденные в соединениях $[(C_6H_5)_4As]_2Re_3Cl_{11}$ [5] и $Cs_2Re_3Br_{11}$ [6], отличаются от анионов $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ и $[Re_3Br_{12}]^{3-}$ тем, что в них отсутствует один атом галогена в позиции L^3. В связи с этим симметрия анионов $[Re_3Cl_{11}]^{2-}$ и $[Re_3Br_{11}]^{2-}$ понижается до C_{2v}. Межатомные расстояния в $[Re_3Cl_{11}]^{2-}$: $Re_{недефиц}$—$Re_{недефиц}$ 2,48 Å, $Re_{дефиц}$—$Re_{недефиц}$ 2,44 Å, Re—Cl(L^1) 2,35 Å, Re—Cl(L^2) 2,30 Å, Re—Cl(L^3) 2,57 Å; в $[Re_3Br_{11}]^{2-}$: $Re_{недефиц}$—$Re_{недефиц}$ 2,50 Å, $Re_{дефиц}$—$Re_{недефиц}$ 2,43 Å, Re—Br(L^1) 2,52—2,57 Å, Re—Br(L^2) 2,37—2,49 Å, Re—Br(L^3) 2,79 Å. Наибольший интерес представляет укорочение связей «дефицитного» атома рения с двумя другими на (0,04 Å). В кристаллах $[(C_6H_5)_4As]_2Re_3Cl_{11}$ предполагается наличие воды, молекула которой, по-видимому, занимает место отсутствующего атома хлора (L^3) в тримерном комплексном анионе. В таком случае соединение имеет формулу $[(C_6H_5)_4As]_2Re_3Cl_{11}(H_2O)$.

Кристаллы соединения $CsRe_3Cl_3Br_7(H_2O)_2$ [2] построены из катионов цезия и тримерных комплексных анионов $[Re_3Cl_3Br_7(H_2O)_2]^-$. Атомы хлора занимают позиции L^1, шесть атомов брома — позиции L^2, один атом брома и две молекулы воды — позиции L^3. Тримерный анион в целом обладает симметрией C_{2v}, а его часть $Re_3Cl_3Br_6$ — симметрией D_{3h}. Длина связи Re—Re равна 2,45 Å.

Кристаллы трииодида рения [7], так же как и трихлорида, построены из нейтральных тримерных групп $[Re_3J_9]$, которые связаны между собой мостиковыми атомами иода. В отличие от Re_3Cl_9, где все три атома рения участвуют в образовании мостиковых связей, в Re_3J_9 только два из трех атомов рения одной группы участвуют в мостиковых связях Re—J—Re с соседними группами. В результате возникают зигзагообразные цепочки из групп $[Re_3J_9]$ в отличие от слоев в Re_3Cl_9. Длины связей Re—Re неодинаковы. Более длинная связь (2,51 Å) осуществляется между «недефицитными» атомами рения. Две другие связи Re—Re равны 2,44 Å. Остальные связи в Re_3J_9: Re—J(L^1) 2,74 Å, Re—J($L_м^2$) 2,74 Å, Re—J($L_к^2$) 2,58—2,64 Å, Re—J(L^3) 2,94 Å.

В соединении $(C_9H_7NH)_2Re_4Br_{15}(H_2O)_3$ [7, 8] основными структурными единицами являются катион хинолиния, мономерный анион $[ReBr_6]^{2-}$ и нейтральная тримерная группа $[Re_3Br_9]$. Атом рения в анионе $[ReBr_6]^{2-}$ имеет практически неискаженную октаэдрическую координацию. Длина связи Re—Br 2,51 Å. Наибольший интерес представляет тримерная группа $[Re_3Br_9]$. Ее симметрия близка к идеализированной симметрии D_{3h}. Длины связей в тримере: Re—Re 2,46 Å, Re—Br(L^1) 2,54 Å, Re—Br(L^2) 2,45 Å. Предполагается, что позиции L^3 в тримере занимают молекулы воды.

Расчет связей в тримерных соединениях Re(III), проведенный методом молекулярных орбиталей [1, 9], показал, что в связях Me—Me участвуют

12 электронов, находящихся на шести связывающих МО. Таким образом, на связь Re—Re в среднем приходится 4 электрона, и ее кратность равна 2 ($1\sigma + 1\pi$).

Формально двойная связь Re—Re найдена в двух соединениях:

$Re_2OCl_5(C_2H_5CO_2)[P(C_6H_5)_3]_2$ [10] и $Re_2OCl_3(C_2H_5CO_2)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ [11],

кристаллы которых построены из дискретных димерных молекул.

В димерной молекуле первого соединения каждый атом рения имеет слегка искаженное октаэдрическое окружение, причем два октаэдра связаны общим ребром (мостиковые атомы хлора и кислорода), перпендикулярно которому направлена связь Re—Re длиной 2,52 Å. Пропионатная группа также является мостиковой, и атомы кислорода этой группы занимают апикальные положения в двух октаэдрах. Атомы фосфора находятся в *транс*-положении к мостиковому атому хлора. Остальные вершины октаэдров заняты концевыми атомами хлора.

Во втором соединении, в отличие от первого, апикальные атомы хлора замещены атомами кислорода второй мостиковой пропионатной группы. Симметрия внутрикоординационной сферы в обоих соединениях C_{2v}. Межатомные расстояния Re—Re и средние длины связей рений—лиганд в $Re_2OCl_5(C_2H_5CO_2)[P(C_6H_5)_3]_2$:

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Re—Re	2,52	Re—$O_м$	1,89	Re—P	2,49
Re—$Cl_м$	2,41	Re—Cl	2,36	Re—$O_{карб}$	2,10

в $Re_2OCl_3(C_2H_5CO_2)_2P(C_6H_5)_3]_2$:

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Re—Re	2,51	Re—Cl	2,36
Re—$Cl_м$	2,40	Re—P	2,46
Re—$O_м$	1,92	Re—$O_{карб}$	2,11

Эти соединения представляют собой весьма редкий пример существования трех разных мостиков (атомы кислорода и хлора и пропионатная группа), связывающих два металлических атома.

Соединение $La_4Re_6O_{19}$ [12] представляет интерес с точки зрения характера связи Me—Me. Кристаллы $La_4Re_6O_{19}$ построены из искаженных октаэдров ReO_6, имеющих общие ребра и вершины и образующих каркас из кислородных атомов. В больших пустотах каркаса помещаются тетраэдры La_4O. Октаэдры ReO_6 с общими ребрами составляют димеры, в которых осуществляется связь Re—Re длиной 2,42 Å. Связь Me—Me проходит через общее ребро двух октаэдров. Расстояние между атомами рения в октаэдрах, имеющих общие вершины, равно 3,52 Å. Несмотря на большое искажение октаэдров, различия в длинах связей Re—O незначительны (1,98—2,01 Å). Тетраэдр La_4O также несколько искажен. Межатомные расстояния La—La равны 4,08 и 5,07 Å, La—O 2,50 Å. Кратчайшее расстояние Re—La равно 3,40 Å.

Формальная степень окисления рения в соединении $La_4Re_6O_{19}$ равна $4^1/_3+$. Поскольку все атомы рения кристаллохимически равноценны, должна происходить некоторая делокализация электронов. Действительно, некоторые свойства этого соединения (удельное сопротивление, низкая, почти температурно не зависимая магнитная восприимчивость) типичны для металлов. Авторы [12] считают, что трехмерная делокализация электронов осуществляется за счет перекрывания 5*d*-орбиталей рения не только на расстоянии 2,42 Å, но и на расстоянии 3,52 Å, которое намного больше расстояния Re—Re в металле ($\sim$2,75 Å).

С нашей точки зрения, в делокализации электронов могут принимать участие атомы лантана, так как межатомные расстояния Re—La (3,40 Å)

и La—La (4,08 Å) незначительно больше суммы их атомных радиусов (3,25 и 3,74 Å соответственно). Шесть атомов рения после образования связей Re—O имеют 16 электронов. Шесть электронов, по-видимому, идут на образование σ-связей Re—Re в димерах. Остальные десять электронов могут быть делокализованы во всем объеме кристалла по цепочкам Re—Re (2,42 Å) и La—Re (3,40 Å) и т. д. и, возможно, La—La (4,08 Å) и Re—Re (3,52 Å). Если бы электроны не были делокализованы, средняя кратность связи Re—Re (2,42 Å) была бы формально $2^2/_3$. Поскольку, по крайней мере, часть электронов делокализована, связь Re—Re ослабляется. Ослабление это, по-видимому, незначительно, и кратность связи несколько больше двух. Об этом свидетельствует укорочение расстояния Re—Re по сравнению с типичным (2,48 Å) для двойной связи.

СОЕДИНЕНИЕ С ТРОЙНОЙ СВЯЗЬЮ РЕНИЙ — РЕНИЙ

Кристаллы соединения $Re_2Cl_5(C_4H_{10}S_2)_2$ [13] построены из нейтральных димерных групп с аналогичной формулой. Координация атомов рения различна. Один из них, со степенью окисления 3+, окружен четырьмя атомами хлора (Re—Cl 2,34 Å), другой, со степенью окисления 2+, — четырьмя атомами серы (Re—S 2,44 Å) и атомом хлора (Re—Cl 2,49 Å). Расстояние между атомами рения в димере равно 2,29 Å. Димерная группа $Re_2Cl_5 \cdot (C_4H_{10}S_2)_2$ имеет скрученную конфигурацию. Для фрагмента $ClS_4Re—ReCl_4$ приблизительная симметрия C_{4v}.

В димерном комплексе из девяти электронов, не принимающих участие в связях металл—лиганд, шесть находятся на связывающих и три — на несвязывающих молекулярных орбиталях. Таким образом, в соединении $Re_2Cl_5(C_4H_{10}S_2)_2$ осуществляется тройная ($1\sigma + 2\pi$) связь Re—Re.

СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ С ЧЕТВЕРНОЙ СВЯЗЬЮ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛ

Основной структурной единицей димерных соединений рения с четверной связью Me—Me является отрицательно заряженная или нейтральная димерная группа. Расположение двух атомов рения и связанных с ними лигандов в димерной группе схематически можно представить так, как показано на рис. 2.

Восемь атомов в позиции X (экваториальные лиганды) находятся в вершинах правильной или искаженной тетрагональной призмы. Внутри призмы, на ее четверной оси размещаются два атома рения, между которыми осуществляется четверная связь Me—Me. В некоторых соединениях координация атомов рения повышается до шести за счет слабосвязанного аксиального лиганда L, расположенного на продолжении линии связи Re—Re. Таким образом, каждый атом рения связан с другим атомом рения и с четырьмя или пятью лигандами. Общая эмпирическая формула димеров — $Re_2X_8L_2$ где X — атомы галогенов (Cl, Br, J), атомы P триэтилфосфина и атомы кислорода карбоксилатных групп различных карбоновых кислот, являющихся мостиками между двумя атомами рения; позиции L занимают атомы кислорода молекул воды, атомы хлора и атомы кислорода групп $(ReO_4)^-$.

Впервые димерный ион $[Re_2X_8]^{2-}$ без аксиальных лигандов с сильно укороченной связью Re—Re длиной 2,22 Å был найден в соединении $(C_5H_6N)_2 \cdot Re_2Cl_8$ [14], где позиции X занимают атомы хлора. Длина связи Re—Cl 2,44 Å. Расстояние Re—Re на 19% короче расстояния между атомами в металлическом рении (~2,75 Å) и на 0,26 Å — длины двойной связи Re—Re (2,48 Å).

Аналогичное строение имеют димерные группы $[Re_2Cl_8]^{2-}$ и $[Re_2Br_8]^{2-}$ в соединениях $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ (Re—Re 2,24 Å, Re—Cl 2,29 Å) [15], $(C_5H_6N)_2 \cdot$

$\cdot Re_2Br_8$ (Re—Re 2,21 Å, Re—Br 2,49 Å) [16] и $Cs_2Re_2Br_8$ (Re—Re 2,23 А, Re—Br 2,48 Å) [17]. Симметрия этих комплексов D_{4h}.

В нейтральном димерном комплексе $Re_2Cl_6[P(C_2H_5)_3]_2$ длина четверной связи Re—Re равна 2,22 Å [18]. Шесть атомов хлора и два атома фосфора триэтилфосфиновых групп занимают вершины искаженной тетрагональной призмы и являются экваториальными лигандами. Каждый атом рения связан с тремя ближайшими атомами хлора на расстоянии 2,29 и 2,35 Å и атомом фосфора (Re—P 2,45 Å). Симметрия комплекса C_{2h}.

Четверная связь Re—Re длиной 2,20 Å найдена в смешанном галогенкарбоксилатном комплексе $Re_2J_4(O_2CC_6H_5)_2$ с двумя мостиковыми бензоатными группами [19]. Атомы рения в димере связаны с двумя атомами иода, двумя атомами кислорода из двух бензоатных групп и другим атомом рения. Молекула имеет *транс*-конфигурацию и идеализированную симметрию D_{2h}. Расстояния Re—O (2,00 Å) и Re—J (2,62 Å) соответствуют длинам нормальных ковалентных связей. В нейтральном димерном комплексе $Re_2Cl_4(CH_3COO)_2(H_2O)_2$ [20] во внутреннюю сферу каждого атома рения, кроме другого атома рения, входят лиганды трех химически различных типов: два атома хлора, два атома кислорода разных мостиковых ацетатных групп и атом кислорода молекулы воды. Ацетатные группы находятся в *цис*-положении друг к другу. Атомы хлора и кислорода образуют экваториальную плоскость, а атомы кислорода молекул воды занимают аксиальные положения и наклонены в сторону ацетатных групп. Симметрия комплекса C_{2v}. Длины связей: Re—Re 2,22 Å, Re—Cl 2,30 Å, Re—$O_{карб}$ 2,00 Å, Re—O_{H_2O} 2,50 Å.

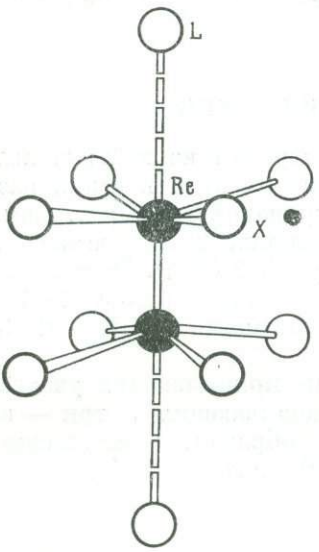


Рис. 2. Схема внутрикоординационной сферы в димерных комплексах с четверной связью Re—Re

По данным [21], длина четверной связи Re—Re в соединении $Re_2Cl_2(O_2CC_6H_5)_4 \cdot 2CHCl_3$ равна 2,24 Å. Нейтральный димерный комплекс $[Re_2Cl_2(O_2CC_6H_5)_4]$ имеет форму «фонарика»; восемь атомов кислорода четырех мостиковых бензоатных групп образуют тетрагональную призму и являются экваториальными лигандами X. Атомы хлора занимают позиции аксиальных лигандов L. Симметрия комплекса D_{4h}. Длина связи Re—O равна 2,02 Å. Расстояние Re—Cl (L), равное 2,49 Å, на 0,19 Å длиннее средней длины связи Re—Cl (2,30 Å), найденной в других соединениях.

Димерные комплексы, где в качестве аксиальных лигандов L присутствуют атомы кислорода от групп $(ReO_4)^-$, найдены в соединениях $Re_2Cl_2 \cdot (O_2CC_3H_7)_3ReO_4$ [22] и $Re_2(O_2CC_3H_7)_4(ReO_4)_2$ [23] с длинами связей Re—Re 2,26 и 2,25 Å соответственно. В первом соединении экваториальными лигандами являются атомы кислорода трех мостиковых бутиратных групп и атомы хлора, во втором соединении, имеющем форму «фонарика»,— восемь атомов кислорода четырех мостиковых бутиратных групп. В обоих соединениях в *транс*-положении к линии связи Re—Re находятся атомы кислорода перренатных групп. Комплекс $[Re_2Cl_2(O_2CC_3H_7)_3]^+$ имеет симметрию C_{2h} а $[Re_2(O_2CC_3H_7)_4]^{2+}$ — D_{4h}. Длины связей Re—Cl (X) в $Re_2Cl_2(O_2CC_3H_7)_3ReO_4$ 2,22 и 2,29 Å. Расстояния Re—O(L) (2,28 и 2,18 Å в первом и втором соединениях соответственно) длиннее расстояний Re—O (X) (2,00 Å).

Соединения $(NH_4)_2Re_2Cl_6(HCOO)_2$ и $Cs_4[Re_2Cl_8][Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O]$ синтезированы Котельниковой [24, 25]. Кристаллы первого соединения [26] состоят из ионов аммония и комплексных анионов $[Re_2Cl_6(HCOO)_2]^{2-}$ (рис. 3). Каждый атом рения образует связи со вторым атомом рения и пятью лигандами: тремя атомами хлора и двумя атомами кислорода двух мостиковых форми-

атных групп. Между атомами рения осуществляется четверная связь длиной 2,26 Å. Два атома хлора и атомы кислорода находятся в экваториальной плоскости, примерно перпендикулярной линии связи Re—Re (углы ReReO и ReReCl равны 88°30′ и 103° соответственно). Связи с атомами хлора нормальной длины (Re—Cl(X) 2,31 Å). Связи Re—O (~2,15 Å) несколько длиннее обычных. Третий атом хлора (аксиальный) расположен примерно на продолжении линии связи Re—Re. Расстояние Re—Cl(L) (2,71 Å) на 0,4 Å больше, чем Re—Cl(X). Эта связь наиболее длинная из всех известных связей Re—Cl. Такое положение аксиального атома хлора объясняет тот факт, что он, в отличие от экваториальных, замещается другими лигандами значительно легче. Формиатные группы находятся в *цис*-положении друг к другу, так же как и экваториальные атомы хлора. Аксиальные атомы хлора наклонены в сторону формиатных групп (угол ReReCl(L) равен 162°).

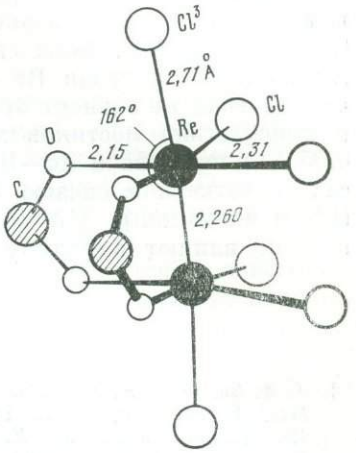


Рис. 3. Строение димерного комплекса

В целом димерный комплексный анион $[Re_2Cl_6(HCOO)_2]^{2-}$ имеет заслоненную конфигурацию и приблизительную симметрию C_{2v}. Кристаллографическая двойная поворотная ось проходит через середину связи Re—Re. В кристалле каждая димерная группа имеет контакты с десятью аналогичными группами и восемью катионами NH_4^+.

Структурными единицами в кристаллах $Cs_4[Re_2Cl_8][Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O]$ [27] являются катионы цезия и димерные комплексные анионы двух типов (рис. 4). Димеры первого типа, $[Re_2Cl_8]^{2-}$, близкие по строению к димерам, найденным в соединениях $(C_5H_6N)_2Re_2Cl_8$ [14] и $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ [15], представляют собой квадратную призму из восьми атомов хлора, внутри которой на четверной оси находятся два атома рения. Длина четверной связи $Re_1—Re_1$ 2,23 Å. Комплексы второго типа, $[Re_2Cl_8 \cdot 2H_2O]^{2-}$, являются такими же димерами с четверной связью $Re_2—Re_2$ длиной 2,21 Å, но в этот комплекс кроме восьми атомов хлора входят две молекулы воды, расположенные на продолжении линии связи Re—Re (в позиции аксиального лиганда L). Идеализированная симметрия обоих комплексов D_{4h}. Два атома хлора димера второго типа находятся на расстоянии 3,46 Å от атомов рения двух разных димеров $[Re_2Cl_8]^{2-}$, дополняя таким образом координацию атомов Re_1 до шести. В результате образуются цепочки из чередующихся комплексов обоих типов. Длины связей: Re—Cl(X) 2,33 Å, $Re_2—O_{H_2O}$ (L) 2,44 Å. По данным химических исследований [25], обезвоживание соединения не наблюдалось при длительном нагревании на воздухе при 150° С. Это объясняется тем, что молекулы воды входят во внутреннюю сферу комплекса и сравнительно прочно связаны с атомом рения.

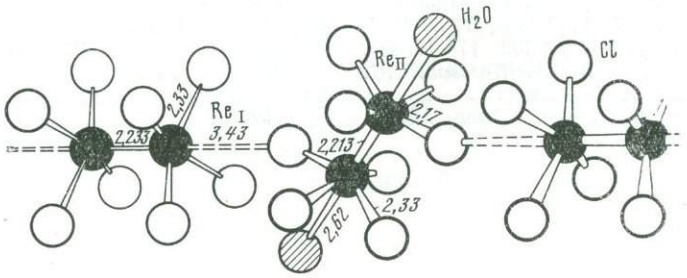


Рис. 4. Цепочка димерных комплексов

Во всех димерных комплексах типа $Re_2X_8L_2$ восемь валентных электронов двух атомов рения, не участвующих в связях Re—L, занимают четыре связывающие молекулярные орбитали, что приводит к образованию четверной ($1\sigma + 2\pi + 1\delta$) связи Me—Me и согласуется с диамагнетизмом этих соединений [28].

Характерной особенностью всех рассмотренных соединений является большая прочность связей Re—Re, что подтверждается результатами химических и рентгеноструктурных исследований. Эти связи сохраняются при переходе комплексов в раствор, при замене экваториальных и присоединении и замене аксимальных лигандов.

Анализ межатомных расстояний Re—Re позволяет сделать следующие выводы. Существует зависимость между кратностью связи и ее длиной. Средняя длина двойной связи 2,48 Å, тройной 2,29 Å и четверной 2,23 Å. Длина кратной связи Re—Re (в пределах одной кратности) в кристаллах практически не зависит от типа сильносвязанных экваториальных лигандов и присутствия мостиковых групп. Незначительное увеличение (на 0,03—0,05 Å) длины связи Re—Re наблюдается в тримерных и димерных комплексах (с четверной связью Re—Re), где имеются слабосвязанные концевые (L^3) и аксиальные (L) лиганды. Молекулы воды в качестве лигандов L^3 и L не влияют на длину связи Re—Re.

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. A. Bertrand, F. A. Cotton, W. A. Dollase.* Inorg. Chem., 2, 1166 (1963); *W. T. Robinson, J. E. Fergusson, B. R. Penfold.* Proc. Chem. Soc., 1963, 116.
2. *M. Elder, G. J. Gainsford, M. D. Papps, B. R. Penfold.* Chem. Comm., 1969, 731.
3. *F. A. Cotton, J. T. Mague.* Inorg. Chem., 3, 1094 (1964).
4. *F. A. Cotton, J. T. Mague.* Ibid., p. 1402.
5. *B. R. Penfold, W. T. Robinson.* Ibid., 5, 1758 (1966).
6. *M. Elder, B. R. Penfold.* Ibid., p. 1763.
7. *M. J. Bennett, F. A. Cotton, B. M. Foxman.* Ibid., 7, 1578 (1968).
8. *F. A. Cotton, S. J. Lippard.* Ibid., 4, 59 (1965).
9. *J. E. Fergusson, B. R. Penfold, M. Elder, B. H. Robinson,* J. Chem. Soc., 1965, 5500.
10. *F. A. Cotton, B. M. Foxman.* Inorg. Chem., 7, 1784 (1968).
11. *F. A. Cotton, R. Eiss, B. M. Foxman.* Ibid., 8, 950 (1969).
12. *N. L. Morrow, L. Kaetz.* Acta Cryst., 24, 1466 (1968); *J. M. Longo, A. M. Sleight.* Inorg. Chem., 7, 108 (1968).
13. *M. J. Bennett, F. A. Cotton, R. A. Walton.* Proc. Roy. Soc., A303, 175 (1968).
14. *В. Г. Кузнецов, П. А. Козьмин.* Ж. структ. хим. 4, 55 (1963).
15. *F. A. Cotton, C. B. Harris.* Inorg. Chem. 4, 330 (1965).
16. *П. А. Козьмин, В. Г. Кузнецов, З. В. Попова.* Ж. структ. хим., 6, 651 (1965).
17. *F. A. Cotton, G. B. Deboer, M. Jeremic.* Inorg. Chem., 9, 2143 (1970).
18. *F. A. Cotton, B. M. Foxman.* Ibid., 7, 2135 (1968).
19. *W. K. Bratton, F. A. Cotton.* Ibid., 8, 1299 (1969).
20. *П. А. Козьмин, М. Д. Суражская, В. Г. Кузнецов.* Ж. структ. хим., 11, 313 (1970).
21. *M. J. Bennett, W. K. Bratton, F. A. Cotton, W. R. Robinson.* Inorg. Chem., 7, 1570 (1968).
22. *C. Calvo, N. C. Jaedevan, C. J. L. Lock,* Canad. J. Chem., 47, 4213 (1969).
23. *C. Calvo, N. C. Jaedevan, C. J. L. Lock, R. Restivo.* Ibid., 48, 219 (1970).
24. *А. С. Котельникова, П. А. Козьмин, М. Д. Суражская.* Ж. структ. хим., 10, 1128 (1969).
25. *П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, В. Г. Кузнецов, А. С. Котельникова.* Там же, 12, 933 (1971).
26. *P. A. Koz'min, M. D. Surashskaya, G. N. Novitskaya, V. G. Kuznetsov, T. B. Larina.* Proc. 15th ICCC. Moscow, «Nauka», 1973, p. 43.
27. *П. А. Козьмин, Г. Н. Новицкая, В. Г. Кузнецов.* Ж. структ. хим., 14, 680 (1973).
28. *F. A. Cotton.* Inorg. Chem., 4, 334 (1965).

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ ТРЕХОКИСИ И ДВУОКИСИ РЕНИЯ

М. И. ЕРМОЛАЕВ, Ю. Я. ГУКОВА

При нагревании на воздухе или в атмосфере кислорода рений окисляется до семиокиси рения, выход которой при окислении в кислороде составляет 90—95%. В качестве примеси образуется некоторое количество Re_2O_8 (?), а при недостатке кислорода — ReO_3 [1]. Степень окисления рения зависит от температурного режима и состава окисляющей газовой смеси. Нами проводилось окисление порошка рения при различных температурных режимах в двухзонной печи сопротивления (рис. 1). Градиент температур в зоне приемника позволяет разделить летучие окислы качественно и количественно.

Состав окислов определялся химическим анализом (роданидным методом и восстановлением в водороде) и подтвержден рентгенофазовым анализом.

При окислении в токе воздуха или кислорода было установлено образование летучих окислов, отвечающих составам ReO_3, Re_2O_7, $Re_2O_{7\pm0,5}$, которые сразу же возгоняются и распределяются по температурным зонам приемника соответственно при 200—320, 130—180 и 80—120° С.

Зависимость состава и количества окислов от температуры в зоне окисления (рис. 2) показывает, что количественно окисление рениевого порошка начинается приблизительно от 150° С с образованием в газовой фазе белого дыма, с трудом конденсирующегося в исключительно гигроскопичные белые или бледно-желтые мелкие кристаллы состава $Re_2O_{7\pm0,5}$, количество которых уменьшается при дальнейшем повышении температуры. При окислении рения в интервале температур 200—480° С конденсат состоит только из прозрачных желтых пластинчатых или игольчатых кристаллов Re_2O_7. Окисление при 600° С вызывает появление красных возгонов трехокиси рения, но в очень небольших количествах.

На основании этих опытов нами предложен оптимальный режим синтеза Re_2O_7 в токе воздуха без добавления кислорода [2], позволяющий легко получить Re_2O_7 без примеси $Re_2O_{7\pm0,5}$ и ReO_3. Изменив температуры зон окисления и конденсации (180 и 110° С соответственно), в той же установке можно получить $Re_2O_{7\pm0,5}$.

Очевидно, что при окислении рения в приведенных условиях изменение температурного режима не может сдвинуть процесс в сторону преимущественного образования ReO_3. Максимальное количество ReO_3 может составить не более 2—3% при 80—90%-ном выходе Re_2O_7.

Замена чистого кислорода или воздуха смесью, например N : O = 15 : 1, при температурах 490—530° С приводит к образованию трехокиси. Однако выход ее составляет $\leqslant$ 5—8% (с примесью Re_2O_7).

Введение различных веществ в процесс позволило установить специфическое влияние иода на увеличение выхода ReO_3 при окислении рения смесью инертный газ—кислород.

Известно [1] и нашими опытами подтверждается, что на поверхности рения при окислении, особенно при недостатке кислорода, первоначально образуется малолетучая двуокись рения, окисляющаяся затем до высших окислов. При введении иода первым продуктом окисления остается двуокись рения, что установлено рентгеноструктурным анализом. Иодидов рения не обнаружено. Но действием иода в этих же условиях на ReO_2 удалось получить сублимирующиеся при 100° С возгоны темно-бурого вещества, которое в присутствии даже следов кислорода очень быстро разлагается с образованием красной ReO_3 и иода.

На основании приведенных выше исследований создана установка для синтеза трехокиси рения (рис. 3), позволяющая получить кристаллическую ReO_3 высокой степени чистоты с выходом ~95%, свойства которой указаны в табл. 1 [3].

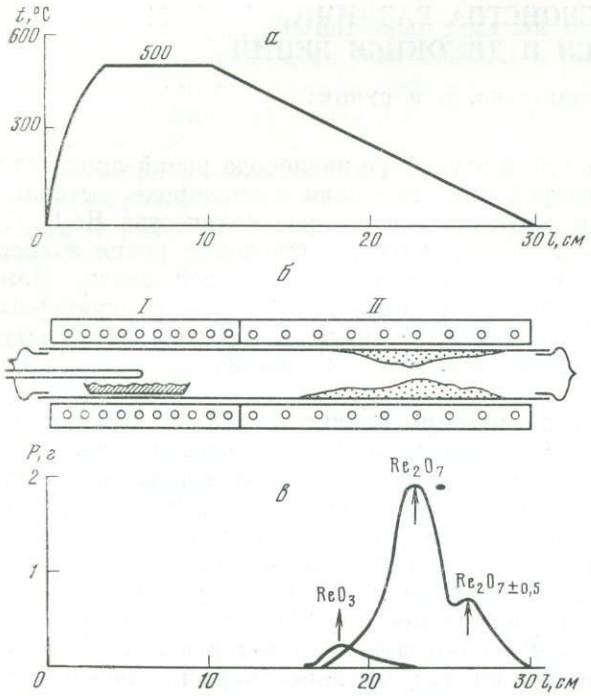


Рис. 1. Температурный режим (*а*), схема установки (*б*) (*I* — зона окисления, *II* — зона сублимации окислов) и распределение возгонов рения (*в*)

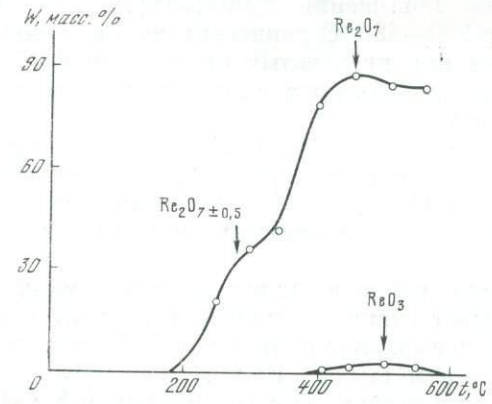


Рис. 2. Кривые зависимости выхода окислов рения (*W*) от температуры окисления

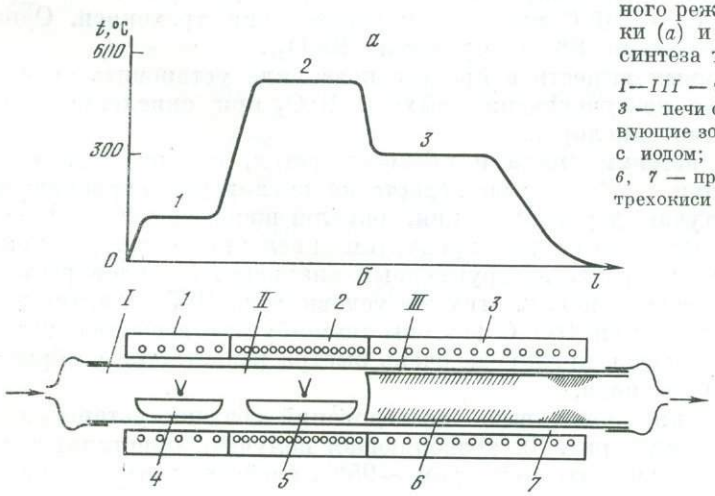


Рис. 3. Изменение температурного режима по длине установки (*а*) и схема установки для синтеза трехокиси рения (*б*)

I—III — температурные зоны; *1—3* — печи сопротивления, соответствующие зонам *I—III*; *4* — лодочка с иодом; *5* — лодочка с рением; *6*, *7* — приемники для возгонов трехокиси рения и иода

Чистота исходного металла не имеет решающего значения, так как условия синтеза автоматически освобождают получающуюся ReO_3 от примесей обычно сопутствующих рению веществ. Иод в ходе процесса количественно осаждается на стенках приемника при 90° С и может быть использован повторно. В качестве окисляющей применяется азот-кислородная смесь в соотношении 15 : 1 (или азот—воздух в соответствующей пропорции). ReO_3 нарастает на стенках приемника в виде ярко-красных пленок или кубических кристаллов с длиной грани до 1—2 *мм*, обладающих сильным специфическим блеском. По результатам анализа состав отвечает содержанию (в масс. %): 79,52 Re, 20,48 O_2 (расчет для ReO_3: 79,5 Re, 20,5 O_2), дебаеграмма подтверждает кубическую решетку.

Кроме кристаллической, нами были получены аморфная и гидратированная формы ReO_3 путем взаимодействия Re_2O_7 со спиртами [4]. Дериватографические исследования всех трех форм показывают некоторые различия в их свойствах [5, 6]. Выявление термических свойств ReO_3 позволяет представить некоторые аспекты ее использования, в том числе для очистки рения и синтеза высокочистой кристаллической ReO_2. Последняя может быть

Таблица 1

Физико-химические свойства трехокиси и двуокиси рения

Свойство	ReO_3		ReO_2
	кристаллическая	аморфная	
Содержание, масс. %			
Re	79,52	79,48	85,0
O	20,48	20,52	15,0
Сумма примесей, масс. %	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Температура, °С			
начала возгонки	380	320	
восстановления	320	180	
разложения	600	560	
окисления	Не окисляется		510
Энтальпия возгонки, *ккал/моль*	51,75	49,78	
Растворимость (масс. %) в			
H_2O, 18° С	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6{,}4 \cdot 10^{-2}$	$0{,}4 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 100 °С	$4{,}7 \cdot 10^{-2}$		
HCl, H_3PO_4, конц.	$<1 \cdot 10^{-4}$		$1{,}8 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2

Условия получения и области использования окислов рения

Окисел	Способ получения	Температура, °С		Применение
		зоны I	зоны II	
Re_2O_7	$Re + O_2$ (воздух)	480	160	Получение металлического Re
ReO_3 (кристаллический)	$Re + O_2$ ($N_2 + O_2$)	510	320	Очистка рения, нанесение пленок Re и ReO_3 на компактные материалы
ReO_3 (аморфный)	Дегидратация $ReO_3 \cdot H_2O$	170		Пропитка окислами ReO_2 и ReO_3 пористых материалов и порошков
$ReO_3 \cdot H_2O$	$Re_2O_7 + C_nH_{2n+1}OH$	20		То же

получена при разложении ReO_3 в вакууме при 610° С и градиенте температур, дающем возможность произвести отгонку Re_2O_7.

Таблица 2 содержит сведения о возможных областях применения окислов рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. Б. Лебедев.* Рений. М., Металлургиздат, 1963.
2. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Труды Воронежского технол. ин-та, т. 18. Изд-во Воронежского ун-та, 1970, стр. 5.
3. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Авт. свид. СССР № 226575 (1968); Бюлл. изобр., № 31 (1973).
4. *Д. Е. Емельянов, Ю. В. Карякин, М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Ж. неорг. хим., 13, 589 (1968).
5. *Ю. Я. Гукова, М. И. Ермолаев.* Там же, стр. 1479.
6. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Там же, 18, 1921 (1973).

О КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИДАХ РЕНИЯ И ИХ АКТИВИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ В ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

А. Н. СЕРГЕЕВА, О. Е. СКОЛОЗДРА, Ю. А. ЛАСТУХИН

В настоящее время единой теории подбора редокс-систем в реакциях полимеризации различных мономеров не существует. В связи с этим создание новых более эффективных редокс-систем является актуальной проблемой.

Октоциановый комплекс рения(V) состава $K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O$ описан в работах [1—3]. Оксоцианид рения(V) $K_3ReO_2(CN)_4$ является наиболее изученным комплексом рения, для которого полностью установлены состав и строение [3—9]. Комплексный цианид рения(III) изучался авторами [2, 10—12]. $K_3Re^V(CN)_8 \cdot H_2O$ полученный нами из K_2ReJ_6 по методике [1, 2], не активировал окислительно-восстановительную полимеризацию стирола, по всей вероятности, вследствие загрязнения его иодом. Нами было описано [13] получение этого соединения из $K_2[Re^{IV}Cl_6]$ и KCN в водной среде.

$K_3Re^V(CN)_8 \cdot H_2O$ получали сплавлением гексахлорената калия с цианистым калием при температуре красного каления. Комплексный цианид экстрагировали водой и очищали от примесей многократным промыванием метанолом. Химический анализ подтвердил формулу соединения.

$K_3Re^VO_2(CN)_4$ получен по методу [5], $K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$ — по предложенной нами ранее методике [13].

Изученные ИК-спектры поглощения всех трех комплексов представлены в табл. 1. Низкие значения $\nu(CN)$ указывают на отсутствие мостиковых цианогрупп.

Кристаллическая структура соединения $K_3ReO_2(CN)_4$ исследована в работах [7—9]. Дифрактограмма его представлена в табл. 2. Для соединений $K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$ и $K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O$ нами установлены сингония и периоды кристаллической решетки [13].

Скорость эмульсионной полимеризации стирола изучали в дилатометрах [14]. Молекулярную массу полимеров определяли вискозиметрическим методом. Все опыты проводили при 28° С. Результаты опытов по изучению влияния степени окисления рения на скорость полимеризации (при концентрации активаторов $0{,}438 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*) представлены на рис. 1 и в табл. 3.

Таким образом, исследованные комплексные соли рения по активирующему действию можно расположить в следующий ряд: $K_3ReO_2(CN)_4 > K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O > K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

Таблица 1

ИК-спектры поглощения комплексных цианидов рения(III) и рения(V)

Соединение	ν (CN)	ν (ReC), δ (ReCN)	ν (ReO)	ν (OH)]	δ (HOH)	Другие частоты
$K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O$	2100 с 2050 с	536 ср		3600 ср	1638 ср	1035 сл, 1150 сл
$K_3ReO_2(CN)_4$	2120 о.с	480 ср	785 о.с.			740 ср, 980 сл, 1175 сл
$K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$	2045 ср 2065 ср 1945 о. с	570 о.с 520 сл		3600 ср	1650 ср	730 сл, 910 сл, 955 сл, 1030 сл, 1070 сл, 1165 сл

Таблица 2

Дифрактограмма соединения $K_3ReO_2(CN)_4$

d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0	d, Å	I/I_0
6,23	81	3,39	35	2,49	28	1,821	20
5,96	100	3,37	28	2,46	29	1,784	19
5,72	75	3,23	28	2,35	27	1,759	17
5,53	40	3,12	33	2,30	30	1,740	18
5,37	54	3,02	84	2,28	31	1,710	20
5,16	54	2,88	29	2,23	18	1,647	14
4,12	90	2,70	46	2,17	21	1,628	13
4,01	53	2,61	31	2,07	40	1,600	14
3,87	65	2,59	31	2,01	22	1,581	16
3,62	79	2,54	29	1,926	20	1,519	18
3,49	61	2,51	26	1,903	21	1,475	16
				1,872	14		

Таблица 3

Характеристика процесса редокс-полимеризации стирола при 20° С

Соединение	$c_{ак} \cdot 10^2$, *моль/л*	S_1, %	τ, *мин*	S_2, %	$[\eta]$, *дл/г*
$K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$	0,876	24,6	120	52,4	3,120
	0,438	11,4	150	33,7	4,651
$K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O$	0,876	42,5	90	50,0	5,222
	0,438	13,7	150	43,8	6,336
	0,219	7,9	180	22,3	7,416
$K_3ReO_2(CN)_4$	1,752	33,4	120	71,0	8,460
	0,876	29,2	120	69,3	6,568
	0,438	19,7	240	88,6	7,129

Примечание. В табл. 3 и 4 приняты следующие обозначения: $c_{ак}$ — концентрация активатора; $c_{ин}$ — концентрация инициатора; S_1 — глубина полимеризации за 1 час; S_2 — глубина превращения; τ — время полимеризации; $[\eta]$ — характеристическая вязкость.

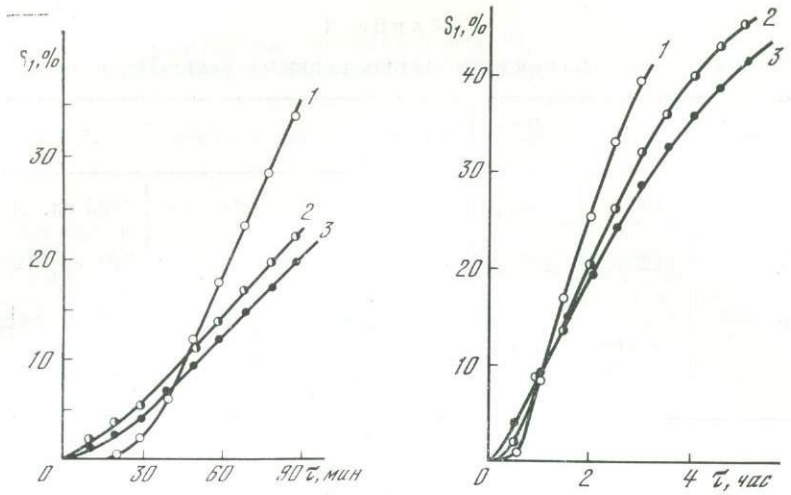


Рис. 1. Влияние степени окисления центрального иона-активатора на скорость окислительно-восстановительной полимеризации стирола

1 — $K_3ReO_2(CN)_4$; *2* — $K_3Re(CH)_8 \cdot H_2O$; *3* — $K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$

Рис. 2. Зависимость окислительно-восстановительной полимеризации стирола с активатором $K_3ReO_2(CN)_4$ (4,38 *моль/л*) от времени (концентрация гидроперекисных инициаторов $1{,}60 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*)

1 — ГПТБ; *2* — ГПДФЭ; *3* — ГПК

Было исследовано также влияние природы инициаторов на скорость процесса. В предыдущих опытах инициатором служила гидроперекись третичного бутила (ГПТБ). Были взяты также гидроперекиси 1,1-дифенилэтана (ГПДФЭ) и кумола (ГПК). Активатором служила $K_3ReO_2(CN)_4$. Полученные результаты приведены на рис. 2 и в табл. 4. По инициирующей способности гидроперекиси располагаются в ряд: ГПТБ > ГПДФЭ > ГПК.

Таблица 4

Характеристика процесса редокс-полимеризации стирола с активатором $K_3ReO(CN)_4$ ($0{,}438 \cdot 10^{-2}$ *моль/л*)

Инициатор	$c_{ин} \cdot 10^2$, *моль/л*	S_1, %	τ, *мин*	S_2, %	$[\eta]$, *дл/г*
ГПТБ	1,60	19,7	270	88,6	7,129
ГПДФЭ	1,60	14,9	300	88,4	7,820
ГПК	1,60	18,0	300	80,5	6,143

ЛИТЕРАТУРА

1. *R. Colton, R. D. Peacok, G. Wilkinson.* Nature, **182**, 393 (1958).
2. *R. Colton, R. D. Peacok, G. Wilkinson.* J. Chem. Soc., **1960**, 1374.
3. *C. G. L. Lok, G. Wilkinson.* Ibid., **1964**, 2281.
4. *E. Turkiewicz.* Roczniki Chemii, **12**, 589 (1932).
5. *W. Klemm, G. Prischmuth.* Z. anorg. Chem., **230**, 215 (1937).
6. *G. T. Morgan, G. K. Dawies.* J. Chem. Soc., **1938**, 1858.
7. *K. Lukaszewicz, T. Glowiak.* Bull. Acad. polon. Sci., 9, 613 (1961).
8. *R. H. Fenn, A. J. Graham, N. P. Johnson.* J. Chem. Soc., **A18**, 2880 (1971).
9. *R. K. Murmann, E. O. Schlemper.* Inorg. Chem., **10**, 2352 (1971).
10. *J. Meier, W. D. Treadwell.* Nelv. Chim. Acta, 38, 1679 (1955).
11. *D. Clauss, A. Lissner.* Z. anorg. Chem., **297**, 300 (1958).
12. *P. H. L. Walter, J. Kleinberg, E. Grisswold.* Inorg. Chem., **1**, 10 (1962).
13. *О. Е. Сколоздра, А. Н. Сергеева.* Ж. неорг. хим., **16**, 1628 (1971); **18**, 552 (1973).
14. *Т. И. Юрженко, В. А. Пучин.* Зав. лаб., **21**, 205 (1955).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ РЕНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ГАЛОГЕНИДАМИ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Д. В. ДРОБОТ, Л. Г. МИХАЙЛОВА, Л. П. РЫЖОВА

Физико-химическое исследование оксогалогенпроизводных рения и изучение их взаимодействия с галогенидами других металлов представляет интерес для усовершенствования технологии переработки ренийсодержащего сырья методами галогенирования. Сведения о взаимодействии оксогалогенпроизводных рения с галогенидами других металлов ограниченны.

Рассмотрение триангуляции тройной системы Re—Cl—O [1] позволяет сделать заключение, что триоксохлорид рения можно получить двумя путями: хлорированием двуокиси и трехокиси рения газообразным хлором. На рис. 1 пунктиром отмечены линии, являющиеся рабочими линиями процессов хлорирования дву- и трехокиси рения. В случае хлорирования двуокиси рения рабочая линия пересекает сечение ReO_3Cl—$ReOCl_4$ таким образом, что в продуктах реакции должны быть оба оксохлорида в предельном случае в соотношении 1 : 1. Отношение оксохлоридов Re(VII): Re(VI) определяется фигуративной точкой системы в момент хлорирования, т. е. зависит от количества введенного в систему хлора. Разделение смеси триоксо- и тетраоксохлорида рения трудоемко и требует специальной экспериментальной техники.

В случае хлорирования трехокиси рения рабочая линия пересекает фигуративную точку индивидуального ReO_3Cl. Это значит, что единственным продуктом реакции хлорирования ReO_3 является триоксохлорид рения [2]. Последний получали хлорированием трехокиси рения сухим газообразным хлором в интервале температур 160—190° С. ReO_3Cl конденсируется в виде светло-желтой прозрачной жидкости в приемнике, охлаждаемом льдом. Индивидуальность полученного триоксохлорида рения устанавливали химическим анализом. Температура плавления полученного ReO_3Cl равна 4° С, что согласуется с литературными данными [2—4].

Диаграмма состояния системы Re—Br—O не получена, однако исследование процесса бромирования двуокиси рения позволяет выявить некоторые частные свойства указанной диаграммы. Действительно, сечение ReO_2—Br_2 является одним из частных сечений в тройной системе Re—Br—O и соотношение оксибромидов Re(VII) и Re(VI) в продуктах реакции может выявить аналогию с исследованной ранее диаграммой (см. рис. 1).

При изучении процесса бромирования двуокиси рения использовали дегидратированную ReO_2 [5]. Эксперименты проводили в интервале температур 130—230° С в токе газообразного осушенного аргона, насыщенного парами брома при температуре 23 ± 2° С. При бромировании двуокиси рения на холодных стенках реактора конденсируются два продукта: черная вязкая жидкость, состав которой не определен, и черно-фиолетовое твердое вещество, по химическому составу соответствующее тетраоксобромиду рения. Конденсат смывали разбавленной перекисью водорода, и раствор анализировали на содержание рения спектрофотометрически и на содержание брома — титрованием по методу Фольгардта.

По результатам опытов в каждом случае рассчитывали процент бромирования η, представляющий собой отношение веса окисла, вступившего в реакцию, к весу исходной навески, и процент использования брома α, представляющий собой отношение количества брома, химически связанного, к количеству пропущенного брома. Графически зависимости η и α от температуры представлены на рис. 2. С повышением температуры процент бромирования монотонно возрастает. Зависимость коэффициента использования брома также возрастает с увеличением температуры, причем она идет

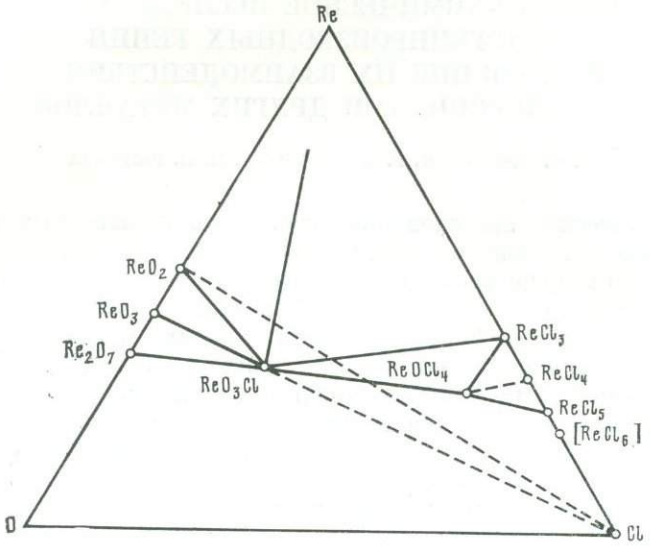


Рис. 1. Частичная триангуляция системы Re—Cl—O

круче, так как с повышением температуры растет отношение $ReOBr_4$: : ReO_3Br, и количество образовавшегося оксотетрабромида рения увеличивается.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что и в этом случае соотношение получающихся оксобромидов зависит от температуры и количества введенного в систему брома, причем характер зависимости аналогичен результатам в случае хлорирования. Это указывает на некоторую аналогию в геометрии диаграмм состояния Re—Hal—O (Hal=Cl или Br).

Данных о температуре и характере плавления оксотетрабромида рения найти в литературе не удалось. Температура плавления $ReOBr_4$, определенная по кривой нагревания методом дифференциально-термического анализа, составила 190 ± 3° С. Рентгенофазовый анализ синтезированного $ReOBr_4$ и образца, проплавленного в условиях изоляции от внешней атмосферы, свидетельствует о том, что в этих условиях оксотетрабромид рения плавится без разложения. Это позволяет использовать для исследования взаимодействия $ReOBr_4$ с галогенидами других металлов метод ДТА.

Статическим методом с применением мембранного нуль-манометра изучено давление насыщенного пара оксотетрабромида рения в интервале температур 93—155° С. Зависимость давления насыщенного пара от температуры описывается уравнениями:

$$\lg P\ (мм\ \text{рт. ст.}) = 13{,}428 - 4486/T \quad (93—125°\ \text{С}),$$
$$\lg P\ (мм\ \text{рт. ст.}) = 9{,}727 - 2954/T \quad (125—155°\ \text{С}).$$

При температуре 125° С на прямой в координатах $\lg P — 1/T$ наблюдается излом. Вероятно, при этой температуре начинается разложение оксотетрабромида рения с выделением брома, что согласуется с имеющимися в литературе указаниями.

По тензиметрическим данным вычислены термодинамические характеристики процесса испарения $ReOBr_4$:

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= 20{,}5 \pm 1\ ккал/моль \\ \Delta S_T^\circ &= 48{,}3\ кал/моль \cdot град \end{aligned}\right\}\ 93—125°\ \text{С};$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta H_T^\circ &= 13{,}5 \pm 1\ ккал/моль \\ \Delta S_T^\circ &= 31{,}3\ кал/моль \cdot град \end{aligned}\right\}\ 125—155°\ \text{С}.$$

Исследование взаимодействия в пределах ряда одноименных галоген- и оксогалогенпроизводных рения позволяет выявить некоторые особенности этих соединений, связанных с замещением галогенов.

Диаграмма плавкости системы $ReOCl_4$—$ReOBr_4$ (рис. 3, *а*) построена по данным ДТА. Компоненты взаимодействуют по эвтектической схеме, причем эвтектика смещена в сторону координаты низкоплавкого компонента и кристаллизуется при температуре 26 ± 2° С. Можно констатировать, что несмотря на общность формульного состава и, очевидно, общность строения, твердые растворы в системе не образуются.

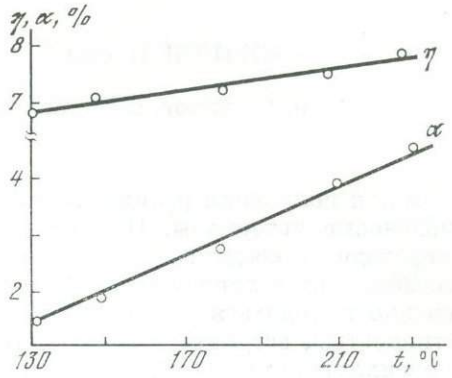


Рис. 2. Зависимость процента бромирования двуокиси рения (η) и коэффициента использования брома (α) от температуры

В литературе практически отсутствуют сведения о взаимодействии триоксохлорида рения с хлоридами других металлов в расплавах. Однако такие сведения могут представить интерес для ряда новых областей техники.

На рис. 3, *б* представлена диаграмма плавкости системы ReO_3Cl—$SnCl_4$. В этой системе компоненты образуют диаграмму плавкости эвтектического типа. Эвтектика содержит 34 мол.% триоксохлорида рения. Температура плавления эвтектики —40° С. При температуре —79 ± 1° С в системе обнаружены термические эффекты, природа которых не установлена.

Компоненты системы ReO_3Cl—$NdCl_3$ взаимодействуют по эвтектической схеме. Эвтектика смещена в сторону триоксохлорида рения, а ее температура плавления практически совпадает с температурой плавления индивидуального ReO_3Cl.

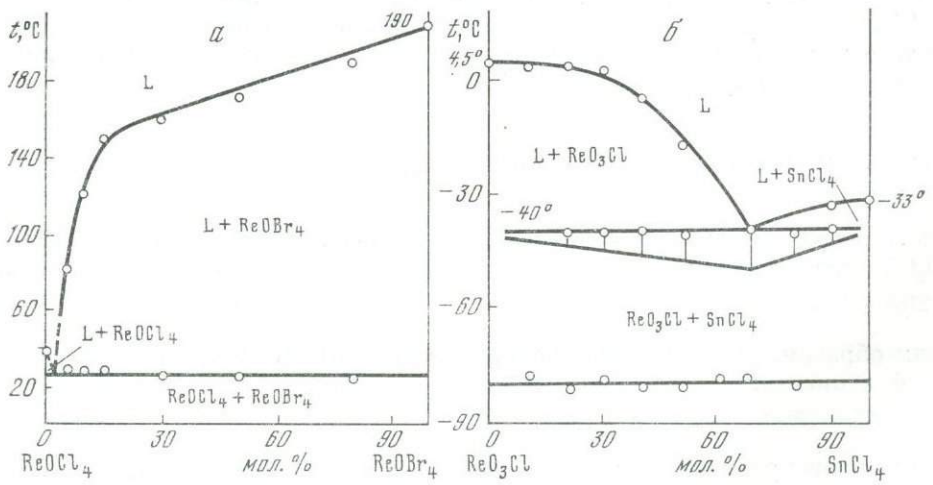


Рис. 3. Диаграммы плавкости системы $ReOCl_4$—$ReOBr_4$ (*а*) и ReO_3Cl—$SnCl_4$ (*б*)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, В. А. Александрова.* Ж. неорг. хим., **17**, 1762 (1972).
2. *А. Н. Зеликман, А. В. Барышников.* Изв. вузов, Цветная металлургия, № 2 120 (1963).
3. *W. Gellmann, F. Wrigge.* Z. anorg. Chem., **214**, 248 (1933).
4. *C. J. Woolf. A. F. Clifford, W. H. Johnston.* J. Am. Chem. Soc., **79**, 4257 (1957).
5. Практическое руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Рауэра. М., ИЛ, 1956.

ХЛОРИДЫ И ОКСИХЛОРИДЫ РЕНИЯ

И. А. ГЛУХОВ, С. С. ЕЛИСЕЕВ, Н. А. ЕЛЬМАНОВА

Сырьем для получения рения могут служить молибденовые или вольфрамо-молибденовые материалы. При их хлорировании сопутствующий рений также переходит в соединения с хлором, которые по своему составу аналогичны соединениям с хлором молибдена и вольфрама. Эти соединения могут одновременно находиться в реакционной зоне и, обладая большой химической активностью, вступать в различного рода реакции с окислами, хлоридами и оксихлоридами молибдена и вольфрама. Изучение физико-химических свойств и химического поведения хлоридов рения при контакте с окислами и хлоридами молибдена и вольфрама представляет определенный научный и практический интерес.

Нами изучены процессы взаимодействия в бинарных системах, состоящих из окислов и хлоридов рения, молибдена и вольфрама. По аналогии с изученными ранее реакциями обмена между окислами и хлоридами молибдена и вольфрама [1—3] можно было предсказать направление процесса при взаимодействии окислов и хлоридов рения, с одной стороны, и соответствующих соединений молибдена и вольфрама — с другой.

Действительно, в изученных системах в начальный момент протекали обменные реакции, но благодаря термической неустойчивости некоторых образующихся хлоридов рения в конечных продуктах реакции были обнаружены соединения рения различной степени окисления центрального атома.

В системе $ReCl_5$—MoO_3 при нагревании не выше 100° С продуктами реакции при равномолярном соотношении исходных соединений были MoO_2Cl_2, $ReOCl_4$, $ReCl_3$ и ReO_3. Баланс продуктов реакции показал, что MoO_3 в результате процесса обмена количественно перешел в MoO_2Cl_2, а образовавшийся по обменной реакции

$$MoO_3 + ReCl_5 = MoO_2Cl_2 + ReOCl_3 \quad (1)$$

окситрихлорид рения, подобно $MoOCl_3$, разложился по схеме

$$3ReOCl_3 = ReOCl_4 + ReCl_3 + ReO_2Cl_2. \quad (2)$$

В свою очередь ReO_2Cl_2 также оказался термически неустойчив, и, подобно WO_2Cl_2, разложился:

$$2ReO_2Cl_2 = ReO_3 + ReOCl_4. \quad (3)$$

Таким образом, уравнение диспропорционирования $ReOCl_3$ в конечном виде можно записать:

$$6ReOCl_3 = 3ReOCl_4 + 2ReCl_3 + ReO_3, \quad (4)$$

а суммарное уравнение процесса взаимодействия в системе $ReCl_5$—MoO_3 будет иметь следующий вид [4]:

$$6MoO_3 + 6ReCl_5 = 6MoO_2Cl_2 + 3ReOCl_4 + 2ReCl_3 + ReO_3. \quad (5)$$

Для подтверждения возможности образования ReO_2Cl_2 и последующего его разложения нами были созданы специальные условия, при которых непременно должен образоваться диоксидихлорид рения. По аналогии с системами MoO_3—$MoOCl_4$, WO_3—$WOCl_4$, MoO_3—$WOCl_4$, где протекают реакции с образованием только соответствующих диоксидихлоридов по уравнениям

$$MoO_3 + MoOCl_4 = 2MoO_2Cl_2,$$

$$MoO_3 + WOCl_4 = MoO_2Cl_2 + WO_2Cl_2,$$

$$WO_3 + MoOCl_4 = WO_2Cl_2 + MoO_2Cl_2,$$

ожидалось, что, заменив в этих системах MoO_3 или WO_3 трехокисью рения, можно получить искомый ReO_2Cl_2. Экспериментальные данные с несомненностью свидетельствуют, что при нагревании смесей ReO_3 с $MoCl_4$ или с $WOCl_4$ до 100° С происходит обменная реакция с образованием MoO_2Cl_2, WO_2Cl_2 и ReO_2Cl_2 по уравнениям

$$ReO_3 + WOCl_4 = ReO_2Cl_2 + WO_2Cl_2, \quad (6)$$

$$ReO_3 + MoOCl_4 = ReO_2Cl_2 + MoO_2Cl_2. \quad (7)$$

В условиях опыта ReO_2Cl_2 разлагается по уравнению (3) и в избытке $WOCl_4$ и $MoOCl_4$ весь ReO_3 превращается в $ReOCl_4$:

$$ReO_3 + 2MoOCl_4 = ReOCl_4 + 2MoO_2Cl_2, \quad (8)$$

$$ReO_3 + 2WOCl_4 = ReOCl_4 + 2WO_2Cl_2. \quad (9)$$

Появление в качестве продуктов реакции $ReOCl_4$ и $Mo(W)O_2Cl_2$ при низкой температуре нельзя объяснить иначе, как только результатом протекания реакций обмена (6), (7) и диссоциации (3) [5].

Искомые оксихлориды могут одновременно образоваться в системе ReO_3—$ReCl_5$ в результате обменной реакции

$$ReO_3 + ReCl_5 = ReO_2Cl_2 + ReOCl_3. \quad (10)$$

Теперь, зная из предыдущего ход реакций, согласно которым разлагаются ReO_2Cl_2 и $ReOCl_3$, можно заранее предсказать состав конечных продуктов и количественный их выход. При равномолярном соотношении исходных соединений ReO_3 и $ReCl_5$ реакция протекает по следующему уравнению:

$$3ReO_3 + 3ReCl_5 = 3ReOCl_4 + 2ReO_3 + ReCl_3. \quad (11)$$

В избытке пятихлористого рения в продуктах реакции получаются только $ReOCl_4$ и $ReCl_3$ [6]:

$$ReO_3 + 3ReCl_5 = 3ReOCl_4 + ReCl_3. \quad (12)$$

Значительный интерес представляет взаимодействие $ReCl_5$ с диоксидихлоридами молибдена и вольфрама. Обе реакции начинаются с обмена и на первой стадии протекают по уравнениям

$$ReCl_5 + MoO_2Cl_2 = ReOCl_3 + MoOCl_4, \quad (13)$$

$$ReCl_5 + WO_2Cl_2 = ReOCl_3 + WOCl_4. \quad (14)$$

Однако в случае реакции (13) образующийся $MoOCl_4$, как известно [7], при комнатной температуре обладает определенной упругостью газообразного хлора, поэтому конечными продуктами реакции будут $MoOCl_3$ и $ReOCl_4$ [8]. Аналогичная картина наблюдается и при взаимодействии $ReCl_5$ с WO_2Cl_2, т. е. конечными продуктами реакции являются $ReOCl_4$ и $WOCl_3$ [9].

В отличие от рассмотренных процессов, взаимодействие компонентов в системе $ReCl_5$—WO_2Cl_2 носит более сложный характер. Здесь в результате обменной реакции (14) образуется $WOCl_4$, который по своим термическим свойствам является наиболее устойчивым из всех окситетрахлоридов молибдена, рения и урана. Поэтому в процессе взаимодействия он остается неизменным, а образовавшийся $ReOCl_3$ разлагается по приведенному выше урав-

нению (4). Продукт диспропорционирования ReO_3 взаимодействует с новыми порциями $ReCl_5$ по реакции (12). Наконец, $ReCl_3$ и $ReCl_5$ образуют $ReCl_4$ по реакции

$$ReCl_5 + ReCl_3 = 2ReCl_4. \quad (15)$$

Учитывая уравнения (12), (14) и (15), получаем конечное уравнение взаимодействия $ReCl_5$ с WO_2Cl_2 [10]:

$$2ReCl_5 + WO_2Cl_2 = WOCl_4 + ReOCl_4 + ReCl_4. \quad (16)$$

В системе ReO_3—$MoCl_5$ на первой стадии протекает реакция обмена с последующей диссоциацией ReO_2Cl_2:

$$ReO_3 + MoCl_5 = {}^1/_2\, ReO_3 + {}^1/_2\, ReOCl_4 + MoOCl_3. \quad (17)$$

При дальнейшем увеличении температуры выше 200° C_4^1 между продуктом реакции (16) $ReOCl_4$ и $MoOCl_3$ возникают вторичные процессы:

$$ReOCl_4 + MoOCl_3 = ReOCl_3 + MoOCl_4. \quad (18)$$

$ReOCl_3$ диспропорционирует по уравнению (4), а окситетрахлорид молибдена, взаимодействуя с продуктом разложения ReO_3, переходит в MoO_2Cl_2 по реакции (8). Суммарное уравнение с учетом реакций (4), (8), (17) и (18) может быть представлено в следующем виде:

$$5ReO_3 + 6MoCl_5 = 6MoO_2Cl_2 + 3ReOCl_4 + 2ReCl_3. \quad (19)$$

Промежуточные стадии процесса, выраженного уравнением (19), подтверждены экспериментально.

Как уже было показано выше, простой обменной реакции в системе ReO_3—$ReOCl_4$ не происходит, так как равновесие этой реакции почти полностью сдвинуто влево. Однако при повышенной температуре образуются соединения семи- и трехвалентного рения по суммарному уравнению

$$ReO_3 + 3ReOCl_4 = 3ReO_2Cl_3 + ReCl_3. \quad (20)$$

Промежуточные стадии суммарного процесса, выраженного уравнением (20), могут быть представлены следующими реакциями:

$$ReO_3 + ReOCl_4 = ReO_3Cl + ReOCl_3, \quad (21)$$

$$6ReOCl_3 = 3ReOCl_4 + 2ReCl_3 + ReO_3, \quad (4)$$

$$2ReO_3Cl + ReOCl_4 = 2ReO_2Cl_3 + 3ReO_3. \quad (22)$$

Для доказательства протекания промежуточной реакции (22) изучены процессы взаимодействия окситетрахлоридов молибдена, вольфрама и рения с триоксихлоридом рения.

Экспериментально установлено, что ReO_3Cl уже при температуре ниже 100° С вступает в реакции с указанными соединениями по уравнениям

$$ReO_3Cl + MoOCl_4 = ReO_2Cl_3 + MoO_2Cl_2, \quad (23)$$

$$ReO_3Cl + WOCl_4 = ReO_2Cl_3 + WO_2Cl_2, \quad (24)$$

$$2ReO_3Cl + ReOCl_4 = 2ReO_2Cl_3 + 3ReO_3. \quad (22)$$

Продукты реакций (22)—(24) выделены и идентифицированы химическим и дифференциально-термическим методами. Исследованиями показано, что окислы и оксихлориды молибдена, вольфрама и рения вступают между собой во взаимодействие, первой стадией которого является обменная реакция между хлором и кислородом. Если в результате обменной реакции образуются термически устойчивые оксихлориды рения, например ReO_2Cl_3, то реакция оканчивается на стадии обмена.

В том случае, если образуются оксихлориды $ReOCl_3$ и ReO_2Cl_2, которые в процессе эксперимента разлагаются, то взаимодействие между компонентами носит более сложный характер, поскольку в реакцию вовлекаются и продукты распада.

Принимая во внимание аналогию с оксихлоридами молибдена и вольфрама, а также состав и количественный выход продуктов реакций с определенной степенью достоверности установлены схемы диспропорционирования оксихлоридов $ReOCl_3$ и ReO_2Cl_2.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев.* Металлургия вольфрама, молибдена и ниобия. М., «Наука», 1967, стр. 190.
2. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев.* Ж. неорг. хим., **15**, 309 (1970).
3. *С. С. Елисеев, Е. Е. Вождаева, Л. Д. Покатило.* ДАН Тадж.ССР, **11**, 30 (1968).
4. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова.* Ж. неорг. хим., **14**, 2023 (1969).
5. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова.* Там же, **15**, 305 (1970).
6. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова.* Там же, стр. 814.
7. *С. А. Щукарев, А. В. Суворов.* Вестн. ЛГУ, серия физико-хим., № 4, 87 (1961).
8. *И. А. Глухов, Н. А. Ельманова.* Ж. неорг. хим., **13** 1201 (1968).
9. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова.* Там же, **15**, 2998 (1970).
10. *И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова.* Там же, стр. 3262.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАХЛОРРЕНАТА С МОЛИБДАТОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Е. Н. СЕМЕНОВСКАЯ, В. А. ГОРДИНА

Изучение поведения рения в присутствии молибдена является важной задачей и представляет интерес как для химии этих элементов, так и для практики анализа. Имеющиеся в литературе сведения по исследованию системы Re—Mo и возможности комплексообразования между ними весьма ограниченны.

Известно, что рений в низших степенях окисления обладает как окислительно-восстановительными, так и комплексообразующими свойствами [1]. Нами было изучено взаимодействие гексахлоррената калия с молибдатом натрия в условиях, возможных для образования комплексов типа гетерополианиона (ГПА).

Изучение этой реакции проводили с использованием методов спектрофотометрии и потенциометрии. Оказалось, что процесс взаимодействия Re(IV) с Mo(VI) происходит сложно, т. е. реакцию сопровождают несколько процессов. Наши исследования показали, что в системе происходит окислительно-восстановительная реакция, но наряду с ней идет образование комплекса, включающего Re и Mo, синего цвета. Полученное методом изомолярных серий соотношение Re и Mo в комплексе, равное 1 : 12, указывает на то, что образуется комплекс типа ГПА. Исходя из результатов эксперимента, схему процесса можно представить следующим образом:

$$Re(IV) + Mo(VI) \rightarrow Re(V) + Mo(V), \quad (1)$$

$$Re(V) + Mo(V) + Mo(VI) \rightarrow \text{ГПА}. \quad (2)$$

Стехиометрия реакции (1) была установлена потенциометрическим титрованием и методом изомолярных серий. Для подтверждения предложенной схемы процесса нами было предпринято изучение кинетики реакции взаимодействия гексахлоррената калия с молибдатом натрия в кислой среде. Так как реакция происходит при температуре кипящей водяной бани (что было выяснено предварительным экспериментом), то исследовали процесс изменения оптической плотности растворов от времени их нагревания.

В процессе взаимодействия гексахлоррената с молибдатом наблюдается появление синей окраски раствора, которая связана с образованием ГПА по схеме, представленной уравнениями (1) и (2). Для выяснения оптимальных условий исследовано влияние на скорость изучаемой реакции кислотности среды и концентраций реагирующих компонентов. Кривые изменения оптической плотности растворов от времени при различных концентрациях рения и постоянных концентрациях молибдата и кислоты, а также кривые изменения оптической плотности растворов от времени при различных концентрациях молибдата и постоянных концентрациях рения и кислоты носят прямолинейный характер при используемой нами глубине протекания

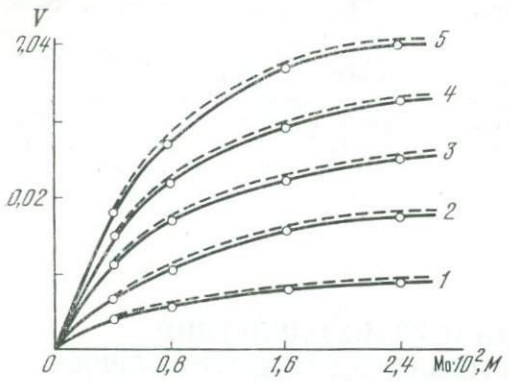


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации молибдата

$c_{Re} \cdot 10^3$, M:
1 — 0,2;
2 — 0,4;
3 — 0,6;
4 — 0,8;
5 — 1 (сплошные линии — теоретические кривые, пунктир — экспериментальные)

реакции. Наклон этих кривых, равный начальной скорости реакции, будем в дальнейшем выражать в единицах оптической плотности в минуту. Наличие прямолинейных участков на кинетических кривых позволяет рассмотреть кинетику всей реакции по начальным скоростям, что значительно упрощает вывод кинетического уравнения.

Зависимость скорости реакции от концентрации рения носит прямолинейный характер при любой концентрации молибдена. Зависимость скорости реакции от концентрации молибдена имеет вид кривых с насыщением (рис. 1), причем как величина предельной скорости, так и концентрация молибдена, необходимая для ее достижения, увеличивается с ростом концентрации рения.

Это позволяет сделать вывод о сложности (многостадийности) изучаемого процесса [2].

Действительно, исходя из современных теоретических представлений о механизмах окисления окси-анионами [3], можно считать, что реакция (1) должна происходить путем прямой передачи атома кислорода:

$$ReCl_6^{2-} + MoO_4^{2-} \overset{K}{\rightleftarrows} (\text{комплекс}) + Cl^-, \quad (\text{комплекс}) \xrightarrow{k(H^+)} ReOCl_5^{2-} + MoO_3, \qquad (3)$$

где (комплекс) — промежуточный продукт присоединения MoO_4^{2-} и $ReCl_6^{2-}$; K — его константа устойчивости.

Реакция (2) в условиях эксперимента, т. е. стадия образования ГПА Re(V) с избытком молибдата, происходит с очень высокой скоростью. Это подтверждается тем, что при моделировании процесса путем введения Re(V) в виде соли K_2ReOCl_5 в реакцию с молибдатом даже при комнатной температуре конечный продукт реакции образуется практически мгновенно.

Кинетическое уравнение, отвечающее реакции (3), имеет вид [4]

$$V = \frac{kK\,[Re]_0\,[Mo]_0}{1 + K\,[Mo]_0}, \qquad (4)$$

где $[Re]_0$ и $[Mo]_0$ — начальные концентрации реагентов, причем $[Mo]_0 > [Re]_0$.

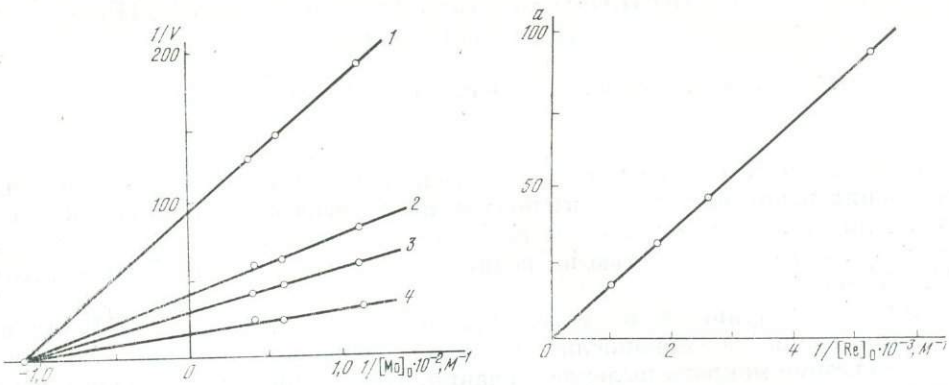


Рис. 2. Зависимость $1/V$ от концентрации молибдена при различных концентрациях рения ($c \cdot 10^3$), M:
1 — 0,2; *2* — 0,4; *3* — 0,6; *4* — 1

Рис. 3. Зависимость a от концентрации рения

Для обработки экспериментальных данных с помощью предложенного кинетического уравнения выражение (4) можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{kK\,[\mathrm{Re}]_0}\,\frac{1}{[\mathrm{Mo}]_0} + \frac{1}{k\,[\mathrm{Re}]_0}. \qquad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой уравнение прямой линии в координатах $1/V$—$1/[\mathrm{Mo}]_0$ (рис. 2). Построенные по экспериментальным данным зависимости $1/V$ от $1/[\mathrm{Mo}]_0$ при различных концентрациях рения представляют собой, в соответствии с уравнением (5), серию прямых линий, отсекающих на оси ординат отрезки $a = 1/k[\mathrm{Re}]_0$ (см. рис. 2) и имеющих общую точку пересечения на оси абсцисс при $1/[\mathrm{Mo}]_0 = -K$. Зависимость a от $1/[\mathrm{Re}]_0$ также представляет собой, в соответствии с выведенным уравнением, прямую линию, проходящую через начало координат с наклоном, равным $1/k$ (рис. 3).

Из зависимостей $1/V$ от $1/[\mathrm{Mo}]_0$ и от $1/[\mathrm{Re}]_0$ рассчитаны константы k и K, равные $4{,}9 \cdot 10^{-4}$ *сек*$^{-1}$ и $1{,}1 \cdot 10^2$ M^{-1} соответственно ($\bar{\varepsilon} = 2000$).

С помощью полученных констант нами были рассчитаны теоретические кривые зависимости V от концентрации молибдена, сопоставленные с экспериментальными данными на рис. 1. Рассчитанные кривые хорошо совпадают с экспериментальными. Таким образом, наши данные хорошо согласуются с предложенным кинетическим уравнением, а значит и с механизмом реакции.

Исследования влияния кислотности среды на скорость изучаемой реакции показали, что в интервале концентраций H^+ 0,2—0,3N скорость реакции максимальна и не зависит от кислотности и природы кислоты. Этот интервал концентрации H^+ является оптимальным при использовании изученной реакции для определения Re(IV) кинетическим методом в присутствии избытка Mo(VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. М. Тараян.* Аналитическая химия рения. Ереван, «Митк», 1966.
2. *К. Б. Яцимирский.* Кинетические методы анализа. М., «Химия», 1967.
3. *Ф. Басоло, Р. Пирсон.* Механизмы неорганических реакций. М., «Мир», 1971.
4. *K. B. Yatsimirskij.* Pure a. Appl. Chem., 27, 251 (1971).

КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА НА СМОЛЕ АМ

В. И. БИБИКОВА, А. В. ПЕРЕДЕРЕЕВ, З. А. СЕМЕНОВА

Метод ионного обмена в последние годы нашел широкое применение для извлечения рения из растворов и получения перрената аммония высокой чистоты. Для этой цели используют как высокоосновные, так и низкоосновные аниониты. Высокой емкостью по рению обладают смолы АВ-27 (16% ДВБ), АМ, АВ-17, АН-21.

Хорошие результаты получены при использовании смолы АМ для извлечения рения из сернокислых молибденсодержащих растворов, получаемых в системе мокрого пылеулавливания. Проведенные укрупненные испытания показали, что из растворов сложного состава удается с достаточной полнотой извлечь рений, а на стадии элюации полностью отделить его от молибдена. Так, при содержании в исходном растворе в (*г/л*) Re 0,6—0,7, Mo 7—12 и H_2SO_4 120—150 емкость смолы по рению составила 10—15%, а при содержании в растворе (в *г/л*) Re 5,1—5,4, Mo 25,4 и H_2SO_4 132 емкость по рению равна 27,7%. Данные, полученные при работе с растворами различного состава, особенно с различным соотношением содержания рения и молибдена, показали, что необходимо дальнейшее исследование процесса ионного обмена, более детальное изучение некоторых параметров. Поэтому было исследовано влияние pH раствора, содержания ионов SO_4^{2-}, Cl^-, MoO_4^{2-} на обменную емкость смолы. Кроме того, изучались кинетические закономерности ионного обмена рения и молибдена и вымывание молибдена из смолы АМ.

Для определения обменной емкости в статических условиях навеска смолы АМ заливалась раствором, содержащим 0,1—1,0 *г/л* Re и различные количества анионов — Cl^-, SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}; значение pH раствора поддерживали соответствующим добавлением рениевой кислоты. После 4 *час* непрерывного перемешивания устанавливалось равновесие в системе. Результаты исследований приведены в табл. 1, из которой видно, что в интервале значений pH от 2 до 12 статическая обменная емкость смолы остается без изменения.

Таблица 1

Влияние pH раствора на величину статической обменной емкости смолы АМ по рению

Номер опыта	Рений, *г/л*	pH	СОЕ, *мг-экв/г*	Номер опыта	Рений, *г/л*	pH	СОЕ, *мг-экв/г*	Номер опыта	Рений, *г/л*	pH	СОЕ, *мг-экв/г*
1	1,024	2,40	2,54	4	0,200	2,97	2,36	7	0,122	5,50	2,27
2	0,966	2,25	1,75	5	0,128	3,85	2,52	8	0,119	9,00	2,52
3	0,995	2,25	1,66	6	0,138	4,50	2,37	9	0,132	12,00	2,15

В опытах 2 и 3 к раствору были добавлены анионы SO_4^{2-} и Cl^- в виде их солей (Na_2SO_4, KCl). В этом случае обменная емкость смолы заметно снижается. Использование рениевой кислоты для создания определенного pH растворов позволяет убедиться в том, что высокоосновная смола АМ в пределах изученного диапазона pH диссоциирована в равной степени и что главной причиной снижения емкости смолы по рению в условиях высоких концентраций кислот (HCl, H_2SO_4) является конкуренция ионов Cl^- и SO_4^{2-}.

На рис. 1 представлено влияние содержания серной, соляной кислот и молибдена в растворе на статическую обменную емкость рения: увеличение их содержания вызывает уменьшение емкости. Наибольшее влияние оказывает соляная кислота.

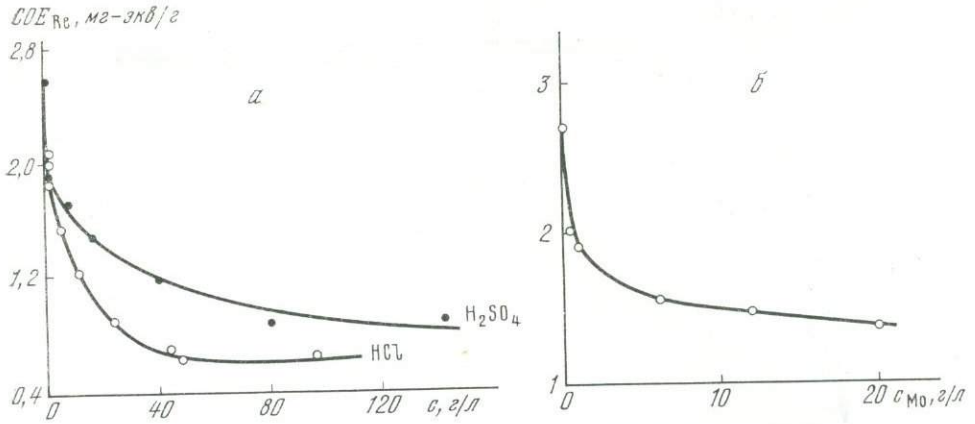


Рис. 1. Влияние содержания серной и соляной кислот (*а*) и молибдена (*б*) на статическую обменную емкость по рению (COE_{Re})

По экспериментальным данным во всех случаях были рассчитаны коэффициенты распределения K для рения. С увеличением концентрации серной и соляной кислот, а также молибдена K уменьшается в несколько раз, но остается достаточно большим. Так, при концентрации $H_2SO_4 > 140$ *г/л* значение $K > 200$, что свидетельствует о высокой избирательности смолы АМ по отношению к иону рения.

Важной кинетической характеристикой ионообменных реакций является коэффициент диффузии иона в ионите. Так как непосредственное определение коэффициента диффузии в смоле затруднительно, то экспериментально определяли скорость обмена и уже по ней рассчитывали коэффициент диффузии. Для этого по полученным данным рассчитывали количество сорбированного рения и строили кинетические кривые зависимости этой величины от времени контакта раствора со смолой. Определялась степень достигнутого равновесия F:

$$F = Q_1/Q_\infty,$$

где F — отношение продиффундировавшего количества вещества через n слоев в шарообразной частице за время t (Q_1) к равновесному количеству поглощенного вещества (Q_∞). Используя значения безразмерного параметра Bt для каждого экспериментально полученного значения F, приведенные в работе Бойда и др. [1], рассчитывали величину B, а с ее помощью — значения коэффициентов диффузии

$$D = Btr^2/t\tilde{n}^2,$$

где t — время, *сек*; r — радиус частицы, *см*.

Исследования кинетики сорбции рения и молибдена из нейтральных растворов проводились статическим методом при постоянном перемешивании с растворами ограниченного объема, содержащими ионы рения или молибдена и 200—250 *мг* воздушно-сухой смолы. Концентрация рения в растворе 0,52 *г/л*, молибдена 1 *г/л*. Пробы отбирались через равные промежутки времени.

Из рис. 2 следует, что зависимость количества сорбированного рения и молибдена анионитом АМ от времени выражается кривой, имеющей при малых значениях времени линейный характер, которая затем искривляется, что говорит о «гелевой кинетике» процесса сорбции рения и молибдена [2]. Размер зерна влияет на скорость обмена, что наглядно видно из рисунка. Чем мельче зерно смолы, тем быстрее достигается предельное насыщение. Из полученных данных видно, что скорость обмена молибден-иона выше, чем иона рения, и равновесие устанавливается быстрее. Из рис. 2, *б* видно, что

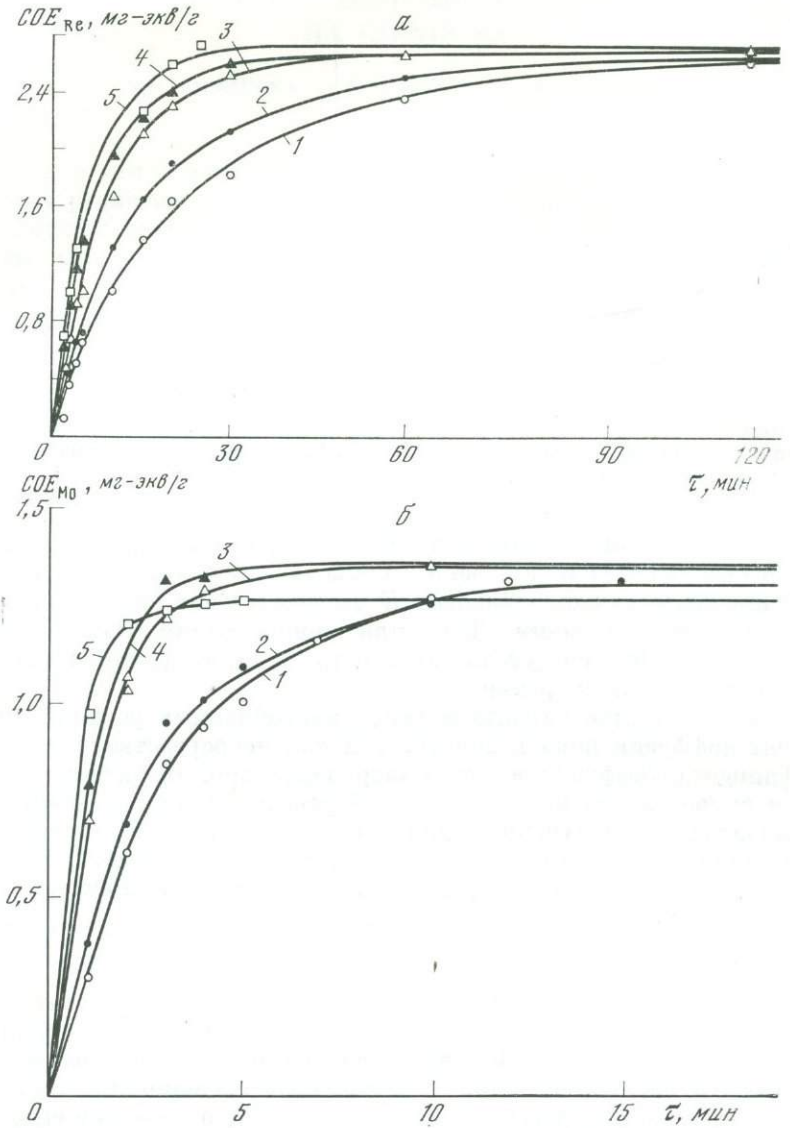


Рис. 2. Зависимость скорости обмена рения (*а*) и молибдена (*б*) от величины зерна анионита

Фракция зерен, *мм*: *1* — 1,6 ÷ 1,25; *2* — 1,25 ÷ 1,0; *3* — 1,0 ÷ 0,8; *4* — 0,8 ÷ 0,56; *5* — 0,56 ÷ 0,4

при использовании зерна ионита размером 0,56—0,4 *мм* снижается количество поглощенного молибдена.

Очевидно, при таком размере зерна на процесс ионного обмена начинают оказывать влияние такие стерические факторы, как размеры иона молибдена и пор в зерне ионита. Это тем более важно, что именно при таком размере зерен смолы получены лучшие результаты по поглощению рения.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты диффузии рения и молибдена. Результаты расчетов представлены в табл. 2, 3. Величины коэффициентов диффузии D говорят о следующем: 1) величина D для рения несколько возрастает во времени, в особенности для смол с большей крупностью зерна по сравнению с диаметром 0,048 *см*. По-видимому, здесь имеет значение тот факт, что кинетика на первых стадиях

Таблица 2

Диффузия анионов из растворов на смолу АМ

Средний диаметр зерна, см	Время контакта, сек	MoO_4^{2-}			ReO_4^-		
		F	Bt/t	$D \cdot 10^6$, см²/сек	F	Bt/t	$D \cdot 10^7$, см²/сек
0,142	120	0,475	0,0020	1,0	0,050	0,000017	0,081
	180	0,644	0,0033	1,7	0,133	0,000110	0,560
	240	0,720	0,0033	1,7	0,185	0,000170	0,850
	300	0,760	0,0033	1,7	0,241	0,000200	1,020
	600	0,933	0,0037	1,9	0,366	0,000250	1,270
	900				0,502	0,000330	1,69
	1800				0,677	0,000330	1,69
	10 800				0,990	0,000370	1,80
0,112	120	0,510	0,0025	0,8	0,102	0,00008	0,26
	180	0,695	0,0040	1,2	0,149	0,00017	0,53
	240	0,750	0,0037	1,2	0,242	0,00029	0,90
	300	0,802	0,0040	1,2	0,260	0,00027	0,85
	600	0,923	0,0033	1,0	0,483	0,00050	1,60
	900	0,970	0,0033	1,0	0,607	0,00055	1,76
	1200				0,702	0,00058	1,80
	1800				0,784	0,00055	1,76
	7200				0,980	0,00048	1,50
0,090	120	0,764	0,0083	1,7	0,170	0,00033	0,67
	180	0,904	0,0110	2,3	0,250	0,00044	0,91
	240	0,950	0,0104	2,0	0,336	0,00054	1,00
	300				0,370	0,00050	1,02
	600	0,996	0,006	1,2	0,620	0,00083	1,70
	900				0,780	0,00110	2,20
	1800				0,934	0,00120	2,50
	3600				0,990	0,00110	2,20
0,072	60	0,585	0,0075	1,0			
	120	0,856	0,0120	1,6	0,227	0,00050	0,65
	180	0,967	0,0170	2,2	0,335	0,00071	0,95
	240				0,428	0,00083	1,10
	300				0,504	0,00100	1,30
	600				0,727	0,00130	1,75
	900				0,822	0,00130	1,70
	1200				0,892	0,00160	2,10
0,048	60	0,715	0,013	0,77			
	120	0,881	0,014	0,85	0,260	0,00066	0,38
	180	0,903	0,011	0,64	0,372	0,00083	0,48
	240	0,918	0,008	0,48	0,484	0,00100	0,58
	300	0,932	0,0075	0,44	0,523	0,00130	0,77
	900				0,836	0,00130	0,77
	1200				0,966	0,00250	1,50

Примечание. $Q_{\infty\,Re} = 2{,}7$, $Q_{\infty\,Mo} = 1{,}3$ *мг-экв/г*.

Таблица 3

Диффузия ReO_4^- из растворов на смолу АМ в присутствии MoO_4^{2-}

Время контакта, *сек*	F	Bt/t	$D \cdot 10^7$, *см²/сек*	Время контакта, *сек*	F	Bt/t	$D \cdot 10^7$, *см²/сек*
120	0,192	0,00038	1,20	900	0,530	0,00039	1,24
180	0,220	0,00033	1,05	1200	0,605	0,00041	1,30
240	0,277	0,00033	1,05	1800	0,676	0,00036	1,14
300	0,325	0,00041	1,30	3600	0,788	0,00030	0,95
600	0,480	0,00040	1,27	7200	0,928	0,00028	0,90

Примечание. $Q_{\infty\,Re} = 1{,}35$ *мг-экв/г*, $d_{ср} = 0{,}112$ *см*, $c_{Mo} = 0{,}94$ *г/л*.

обмена осложняется набуханием зерен анионита (были использованы в опытах навески воздушно-сухой смолы) и своих истинных значений коэффициенты диффузий достигали только через 4—5 *мин* после начала опыта, когда смола оказывалась практически полностью набухшей [3]; 2) величина D для рения имеет порядок $1 \cdot 10^{-7}$, а для молибдена $1 \cdot 10^{6-}$, что говорит о меньшей подвижности иона рения; 3) присутствие в растворе ионов молибдена концентрации 1 *г/л* приводит к уменьшению величины D, хотя порядок остается одним и тем же (10^{-7}).

Для практических задач важен учет подвижностей ионов, участвующих в обмене. Поэтому, если в растворе присутствуют ионы, обладающие разными подвижностями, то в первую очередь ионитом поглощается более подвижный ион, а менее подвижный ион мало участвует в обмене. В дальнейшем ионит начинает поглощать медленные ионы, которые вытесняют часть поглощенных более подвижных ионов до установления равновесия.

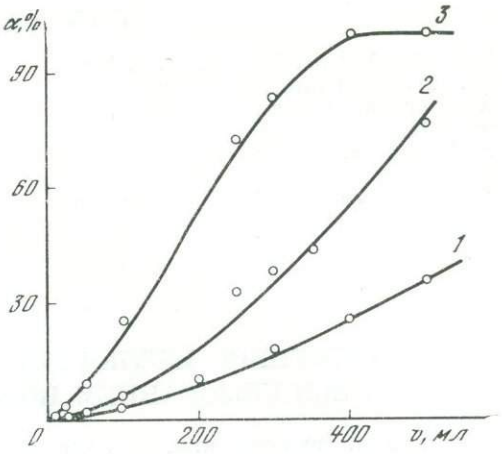
Такое соображение подтверждается экспериментальными данными. Выше было установлено, что ион молибдена обладает большей подвижностью, чем ион рения. Поэтому были проведены исследования по вытеснению поглощенного иона молибдена ионом рения. Опыты проводились в статических условиях. Навеска смолы составляла 0,5 *г*, а объем рабочего раствора менялся от 10 до 500 *мл*, содержание рения в растворе было 0,5—2,0 *г/л*. Смола предварительно насыщалась ионом молибдена. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3. Практически полностью молибден вытесняется со смолы рением при содержании его в растворе 2 *г/л*, а при меньшем содержании рения в растворе некоторая часть молибдена остается на смоле. При последующем вымывании рения азотной кислотой молибден тоже элюируется.

Для окончательного разделения этих элементов молибден вымывается щелочью. Было изучено влияние щелочности на полноту элюирования молибдена со смолы. В статических условиях поглощенный смолой молибден вымывался раствором едкого натра различной концентрации (0,1—5,0%). Объем элюанта менялся от 10 до 500 *мл*. Полученные результаты опытов графически изображены на рис. 4. Зависимость между равновесными концентрациями молибдена в растворе и в смоле при объемах, превышающих 100 *мл*, прямолинейна. С увеличением щелочности и объема раствора едкого натра степень вымывания молибдена (β) растет, и 5%-ная концентрация щелочи обеспечивает наиболее полное вымывание молибдена из смолы и является оптимальной.

На основании полученных экспериментальных данных была рассчитана номограмма вымывания молибдена 5%-ным раствором едкого натра со смолы АМ [4]. Номограмма позволяет определить концентрацию и степень вымывания молибдена в зависимости от количества смолы и пропущенной щелочи.

Рис. 3. Зависимость степени вытеснения молибдена (α) от объема пропущенного раствора

Содержание рения, *г/л*:
1 — 0,5;
2 — 1,0;
3 — 2,0



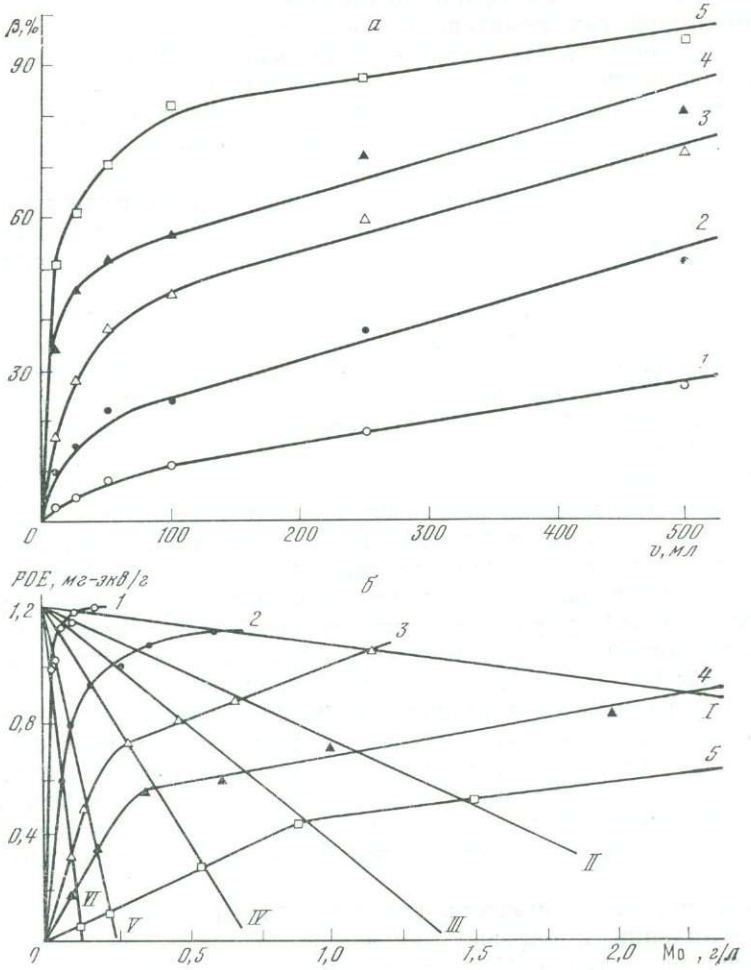


Рис. 4. Кривые элюации молибдена (*а*) и равновесное распределение молибдена в процессе элюации (*б*)

Концентрация NaOH, %: *1* — 0,1; *2* — 0,5; *3* — 1,0; *4* — 2,0; *5* — 5,0; объем NaOH, *мл*: *I* — 10; *II* —25; *III* — 50; *IV* — 100; *V* — 250; *VI* — 500

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ж. И. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс.* Сб. «Хроматографический метод исследования ионов». М., ИЛ, 1949, стр. 368.
2. *Ф. Гельферих.* Иониты. М., ИЛ, 1962, стр. 241.
3. *В. П. Мелешко, М. В. Рожкова, И. П. Шамрицкая.* Сб. «Теория и практика сорбционных процессов», вып. 2. Изд-во Воронежского ун-та, 1968, стр. 13.
4. *В. И. Бибикова, С. М. Барышникова, З. А. Семенова.* Цветные металлы, № 12, 37 (1974).

ИОНООБМЕННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ

Э. И. КРЮКОВА, К. Б. ЛЕБЕДЕВ, Л. И. МЕКЛЕР, А. А. ЕГИЗАРОВ

Одним из путей интенсификации процесса сорбции и десорбции является применение пористых ионитов. Пористость достигается за счет введения в матрицу сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) инертных растворителей, в качестве которых применяют различные насыщенные углеводороды линейного строения (*н*-октан, изооктан, гептан и др.), алифатические спирты, продукты нефтепереработки (синтин, бензин) и др. [1, 2]. После полимеризации растворитель удаляют и получают каркас с регулируемой пористостью. По мере увеличения макропористости гранулы из прозрачных становятся полуматовыми и, наконец, матовыми, фарфоровидными; одновременно уменьшается насыпной вес и возрастает удельная поверхность сополимера.

Пористые сорбенты на основе стиролдивинильных сополимеров характеризуются наличием в них (даже в сухом состоянии) микроскопических каналов (пор) диаметром от сотен до тысяч ангстрем. Такая структура увеличивает поверхность сорбента и делает доступными функциональные группы [3]. Следовательно, главное отличие ионитов пористой структуры от ионитов промышленного выпуска (иониты гелевой структуры) — наличие реальных физических пор размером до нескольких десятков микрон, которые заполняются в сухом виде воздухом, а в набухшем состоянии — равновесным раствором. Наличие макропор способствует проникновению равновесного раствора электролита на всю глубину зерна. Иониты пористой структуры по сравнению с гелевыми обладают повышенной механической прочностью и имеют улучшенные кинетические характеристики [3].

Было выбрано 20 образцов анионита АН-21, содержащих 4, 8, 16 и 20% ДВБ, при 0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 вес. ч. изооктана (ИО).

Прежде всего были изучены некоторые физико-химические свойства указанных образцов. Определение степени пористости анионита АН-21 проводили по условному методу, разработанному Пашковым с сотр. [4]. Этот метод удобен для приближенного определения объема пор и основан на способности макропористых ионитов поглощать как ароматические углеводороды, так и инертные по отношению к матрице ионита алифатические углеводороды.

Установлено, что пористость анионита АН-21 возрастает при одновременном увеличении в образце как индифферентного растворителя (ИО), так и сшивающего агента ДВБ (см. таблицу). Это согласуется со взглядами ряда авторов [5—7], что получение полимеров с высокоразвитой пористостью связано с методом их синтеза в среде больших количеств «плохого» растворителя (изооктана) и ДВБ и образованием в процессе синтеза надмолекулярных структур, которые обеспечивают развитие высокой пористости в полимере.

Некоторые физико-химические и сорбционные свойства пористого анионита АН-21

Анионит	Удельный объем анионита, *мл/г*		Коэффициент набухания $K_н$	Суммарный объем пор, *см³/г*	Сорбируемость рения (*мг/г*) из промывной кислоты		Степень извлечения рения при расходе 100 *мл* элюента, %	Суммарная концентрация рения в 100 *мл* элюата, *г/л*
	сухого	набухшего			ДОЕ	ПДОЕ		
АН-21Х4 гелевый с изооктаном, вес. ч.	1,42	2,18	1,54	0,083	22,8	49,5	79,0	1,82
0,2	1,43	2,20	1,54	0,153	16,2	41,6	46,7	0,58
0,4	1,48	2,28	1,54	0,164				
0,8	2,19	2,44	1,11	0,243				
1,0	3,85	2,91	1,02	0,305	15,3	52,0		
АН-21Х8 гелевый с изооктаном, вес. ч	1,60	1,89	1,19	0,108	39,6	48,1	57,9	1,24
0,2	1,55	1,94	1,25	0,063	28,6	48,0	71,1	1,50
0,4	1,71	2,01	1,18	0,130	25,2	48,8	79,5	1,80
0,8	2,06	2,22	1,09	0,263	28,0	54,4	88,4	1,92
0,1	4,14	3,60	1,05	0,276	17,0	62,3	88,4	1,56
АН-21Х16 гелевый с изооктаном, вес. ч.	1,57	1,83	1,16	0,091	6,30	32,8	62,4	1,26
0,2	1,60	1,97	1,16	0,183				
0,4	1,91	2,17	1,13	0,238				
0,8	2,84	2,89	1,05	0,318				
1,0	3,70	3,84	1,04	0,345				
АН-21Х20 гелевый с изооктаном, вес. ч.	1,51	1,70	1,13	0,092	5,35	23,8	56,9	1,02
0,2	1,58	1,74	1,10	0,211	2,0	29,5	65,2	1,11
0,4	1,89	2,08	1,10	0,308	2,0	30,5	88,4	1,30
0,8	3,78	3,80	1,02	0,388	1,6	56,0	92,3	1,60
1,0	3,92	4,20	1,07	0,375	2,2	87,8	95,8	2,02

Удельный объем анионита и коэффициент набухания определяли по известной методике. Полученные данные представлены в таблице, из которой видно, что удельный объем сухих образцов смолы АН-21 возрастает при увеличении содержания ИО более 0,4 вес. ч. Эта зависимость наиболее выражена у смол с повышенным содержанием ДВБ (16—20%). Примерно та же зависимость наблюдается и для удельного объема ($V_{наб}$) набухшей смолы. Если у гелевых ионитов $V_{наб}$ уменьшается с увеличением сшитости, то у высокопористых ИО 0,8—1,0 вес. ч. наблюдается обратная картина. Коэффициент набухания ($K_н$) снижается для АН-21 с увеличением ИО до 0,4 вес. ч. Следовательно, из экономических соображений (производительность 1 $м^3$ рабочего аппарата) выгоднее использовать анионит с содержанием ИО не более 0,6 вес. ч. С другой стороны, более прочными должны быть смолы, содержащие ИО более 0,8 вес. ч., как имеющие меньший коэффициент набухания.

Полученные данные, помимо раскрытия общих закономерностей набухаемости высокопористых ионитов, позволяют проводить необходимые расчеты при исследованиях и эксплуатации пористых смол.

В качестве объекта технологических исследований использовали промывную серную кислоту Балхашского горно-металлургического комбината, содержащую 42 *мг/л* рения и 90 *г/л* свободной серной кислоты.

Набухшие образцы анионита АН-21 с различным содержанием ДВБ (4,8 и 20%) и порообразователя-изооктана (0,2; 0,4; 0,8 и 1,0 вес. ч.) по 10 *мл*

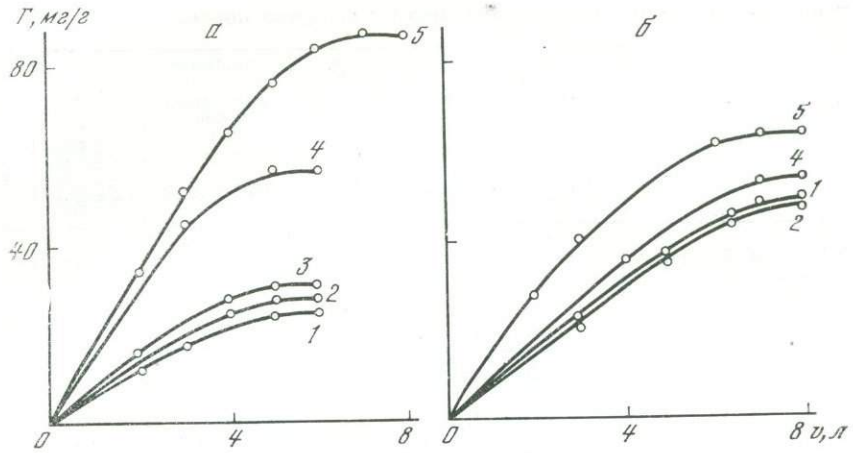


Рис. 1. Зависимость сорбируемости (*Г*) рения на АН-21Х20 (*а*) и АН-21Х8 (*б*) от количества пропущенного раствора

1 – гелевый; содержание изооктана, вес. ч.: *2* — 0,2; *3* — 0,4; *4* — 0,8; *5* — 1,0

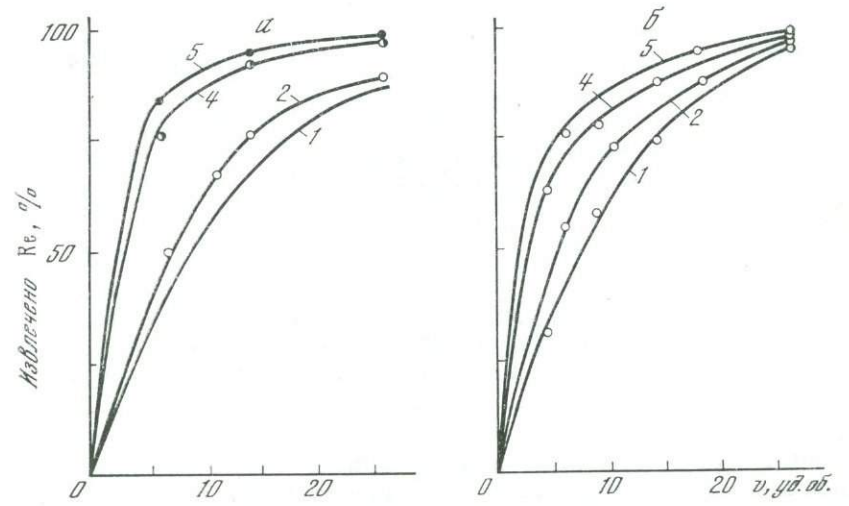


Рис. 2. Скорость элюирования рения с макропористой смолы АН-21Х20 (*а*) и АН21Х8 (*б*) (*1—5* — то же, что и на рис. 1)

каждого загружали в стеклянные колонки и промывную серную кислоту подавали на колонку сверху вниз с удельной нагрузкой 5 объемов раствора через 1 объем воды в 1 *час* до полного насыщения по рению. Отбор проб производили порциями по 250 *мл* через 5 *час*. Процессы насыщения осуществляли непрерывно.

Элюирование этих же колонок проводили раствором аммиака (1 : 3) с удельной нагрузкой 2 $час^{-1}$. Для некоторых образцов было проведено по 2—3 цикла в динамических условиях.

По результатам анализа на рений были рассчитаны величины ДОЕ, ПДОЕ и кинетика сорбции (см. таблицу и рис. 1). С увеличением содержания изооктана при постоянном ДВБ емкость до проскока остается величиной постоянной, но меньше в 1,5—2 раза по сравнению с ДОЕ образцов гелевой структуры. При этих же условиях ПДОЕ анионита по рению возрастает и при содержании 20% ДВБ и 1 вес. ч. изооктана равна 87,8 *мг/г* против 23,8 *мг/г* у гелевого образца. Такое резкое возрастание ПДОЕ можно объяснить структурными особенностями образцов анионита.

С увеличением содержания изооктана в образцах смолы возрастает суммарный объем пор. В нашем случае ПДОЕ анионита также увеличивается при одновременном увеличении ДВБ и изооктана в образцах. Это согласуется со взглядами ряда авторов [3, 8—10].

При изучении скорости десорбции рения с насыщенных образцов анионита АН-21 были получены данные, показывающие, что с увеличением содержания ДВБ и порообразователя в образцах повышается степень извлечения рения (см. таблицу и рис. 2). Так, 100 *мл* элюента снимает 95,8% рения с анионита АН-21Х20П (1 вес.ч. со средней концентрацией элюата 2014 *мг/л* против 56,9% и 1020 *мг/л* с АН-21Х20Г.

Высокая скорость десорбции рения, по-видимому, связана с развитой пористостью в образцах, которая увеличивается с ростом содержания ДВБ и изооктана [11] и создает благоприятные условия для доступа обменивающихся анионов к развитой поверхности обмена. Для АН-21Х20П суммарный объем пор составляет 0,375 $см^3/г$ и для АН-21Х20Г 0,092 $см^3/г$.

Таким образом, с пористых образцов процесс десорбции проходит интенсивнее, чем приводит в свою очередь к концентрированию элюатов и сокращению расхода элюента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Сайдл, Я. Малинский, К. Душек.* Пластмассы, № 12, 7 (1963).
2. *Б. Н. Ласкорин, А. Г. Маурина, П. Г. Иоанисиани* и др. Сб. «Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения». М., изд. «Цветметинформация», 1971, стр. 136.
3. *Л. Л. Грачев, И. В. Самборский.* Сб. «Ионный обмен и хроматография». Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1965, стр. 38.
4. *Е. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков.* Пластмассы, № 5, 7 (1964).
5. *А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, Г. В. Самсонов.* Сб. «Химические активные полимеры и их применение». М., «Химия», 1969, стр. 24.
6. *I. Petrariu, A. Carpav, I. Poinescu.* Mater. plast., **7**, 328 (1970). Цит. по РЖХим., 9С816 (1971).
7. *М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская* и др. Пластмассы, № 3, 23 (1966); № 5, 15 (1967).
8. *К. М. Салдадзе, В. Б. Карпман, Н. Б. Галицкая.* Сб. «Химически активные полимеры и их применение». М., «Химия», 1969, стр. 87.
9. *А. Г. Холмогоров, С. В. Хрящев, Л. С. Черникова* и др. Цветные металлы, № 11, 73 (1968).
10. *А. Г. Холмогоров, А. А. Кармалюк, С. Н. Ильичев, М. П. Ковалева, М. П. Силкова.* Сб. «Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения». М., изд. «Цветметинформация», 1971, стр. 164.
11. *А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина, Э. Б. Маковская.* Высокомол. соед., **10Б**, 521; **10А**, 1065 (1969).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕГО ОТДЕЛЕНИЕ ОТ МОЛИБДЕНА НА АНИОНООБМЕННИКАХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

А. Г. ХОЛМОГОРОВ, Н. В. ПАДЕРИНА, Л. М. КУЧИНСКАЯ, Т. Н. ЮРКЕВИЧ

Ионообменному извлечению рения и его отделению от молибдена посвящен ряд сообщений [1—7]. Нами рассмотрена возможность применения новых типов ионитов для сорбции Re и отделения его от Mo по сравнению с ранее исследованными сорбентами. Для сорбции Re из сернокислых растворов испытаны следующие аниониты: высокоосновные АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-211, АВ-29; полифункциональные АП-1, АП-2, АП-3; низкоосновные АН-18, АН-21, АН-22, АН-23, АН-40, АН-50, АН-61 (пористой и непористой структуры), а также иониты волокнистого и амфотерного типов. В качестве исходного вещества для синтеза анионообменного волокна № 3 использовали модифицированную целлюлозу (хлопковый лух). Анионообменники № 11

и 12 синтезированы на основе целлюлозы с привитым 2-метил-5-винилпиридином; первый является высокоосновным, а второй — низкоосновным. Обменная емкость волокон по хлор-иону составляла 1,75—2 *мг-экв/г*, а содержание азота 2,1—2,25%. Высокоосновное волокно № 14 получено методом привитой сополимеризации водостойкого поливинилспиртового волокна с 2-метил-5-винилпиридином и окислением малеиновой кислотой (СОЕ равна 2,3 *мг-экв/г*).

Исследование проводили, как описано в работах [6, 8]. После предварительных испытаний для сорбции Re были выбраны иониты волокнистого и амфотерного типов и аниониты АВ-17 и АН-21 (пористой и непористой структуры) как наиболее эффективные сорбенты. Известно, что иониты в виде волокон обладают высокими кинетическими свойствами по сравнению с ионитами непористой структуры гранулированного типа [9].

На рис. 1 приведены кривые сорбции рения из сернокислых растворов. Из рисунка видно, что анионообменные волокна хорошо сорбируют Re в начальный период сорбции: (в фильтрате содержание Re не превышает 5 *мг/л*). Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) по рению волокон №№ 12, 11, 14 и 3 составляет соответственно 7,1; 9,8; 10,3 и 13,5%, а для анионитов АН-21Х16Г и АВ-17Х8Г она равна 21,4 и 25,7%. Следует отметить, что ОЕ до проскока для АН-21 находится на уровне 1,8—2,2% и для АВ-17 5,8—6,4%. Анионообменные волокна имеют ОЕ до проскока 80—85% от ПДОЕ, но несмотря на это они не могут быть рекомендованы для промышленного использования из-за отсутствия специального аппарата для их применения.

Для ионообменного извлечения Re и его отделения от Mo нами испытаны аниониты ВП-1П, АН-50, АН-61, амфотерные иониты амф-15, амф-10. Сравнительные данные по разделению Re и Mo в зависимости от pH среды приведены на рис. 2. Достаточно полное разделение Re и Mo можно достигнуть на аниоците АВ-17Х(14-16)Г непористой структуры в щелочной среде. Несколько меньший эффект по разделению Re и Mo достигается в кислой среде ($c_{H_2SO_4} = 25 \div 75$ *г/л*) на амфотерных ионитах. Аниониты ВП-1П и АВ-17П для разделения рения и молибдена не пригодны. Разделение Re и Mo на стадии сорбции высокосшитыми (ДВБ-14-16%) анионитами АВ-17Г и АН-21Г происходит вследствие различия анионного состояния элементов.

С помощью спектрофотометра ИКС-22 были записаны ИК-спектры анионита АВ-17 после насыщения его рением в зависимости от pH среды, концентрации Re и солевого состава растворов. Во всех спектрах поглощения присутствует полоса с частотой колебаний 918 $см^{-1}$, которая характеризует анион ReO_4^-. На рис. 3 приведены фрагменты ИК-спектров анионита после насыщения рением в зависимости от его концентрации в растворе (спектры *1—5*). Совершенно исчезает полоса с колебаниями 918 $см^{-1}$ при уменьшении концентрации Re в растворах от 2 до 0,01 *г/л*. Так, спектр получен после контакта анионита с раствором, где была концентрация Re 10 *мг/л* (pH 0,5). Видно, что Re в этих условиях не сорбируется, а ионит находится в сульфатной и бисульфатной ионной формах: сильная полоса с частотой 1100 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии в аниоците иона SO_4^{2-}, а полоса 1180 $см^{-1}$ характеризует ион HSO_4^-; в ИК-спектрах анионита уменьшается полоса с колебаниями 918 $см^{-1}$ с увеличением степени сорбции Re. Полностью замещаются ионы SO_4^{2-} и HSO_4^- на ион ReO_4^- при концентрации Re во внешнем растворе не менее 1,5 *г/л* (спектр *5*). Отсюда следует, что структура аниона ReO_4^- не будет влиять на ПДОЕ анионита, что подтверждается также результатами сорбции Re анионитами различной пористости.

В противоположность рению молибден в сернокислых растворах сильно полимеризован, а степень полимеризации зависит от его концентрации в растворе, pH среды и ее солевого состава, типа минеральной кислоты. Состав сорбируемых анионов Mo анионитом АВ-17П, как показывают ИК-спектры, зависит от концентрации молибдена в исходном растворе (спектры

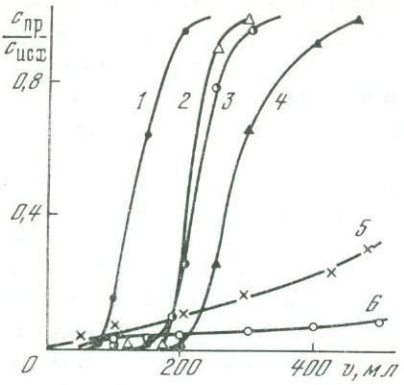


Рис. 1. Кривые сорбции рения ионитами

Номера анионообменных волокон: *1* — 12; *2* — 11; *3* — 14; *4* — 3; аниониты: *5* — АН-21Г, *6* — АВ-17Г; раствор сернокислый, концентрация рения равна 0,89 *г/л* pH 0,5

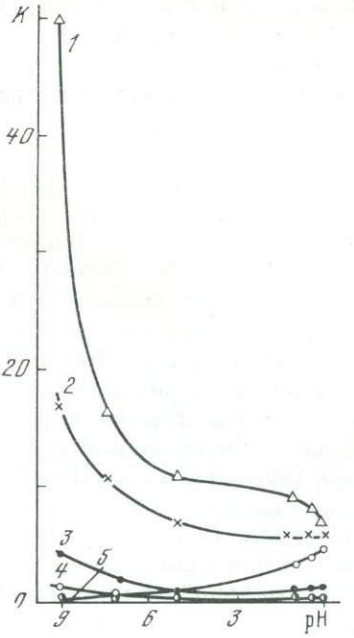


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения (K) рения и молибдена на ионитах от pH

1 — АВ-17Х8Г; *2* — АН-61; *3* — ВП-1П; *4* — АН-50; *5* — амф.-15ХВП; раствор сернокислый, концентрация рения равна 0,98, молибдена 2,01 *г/л*; pH 0,5

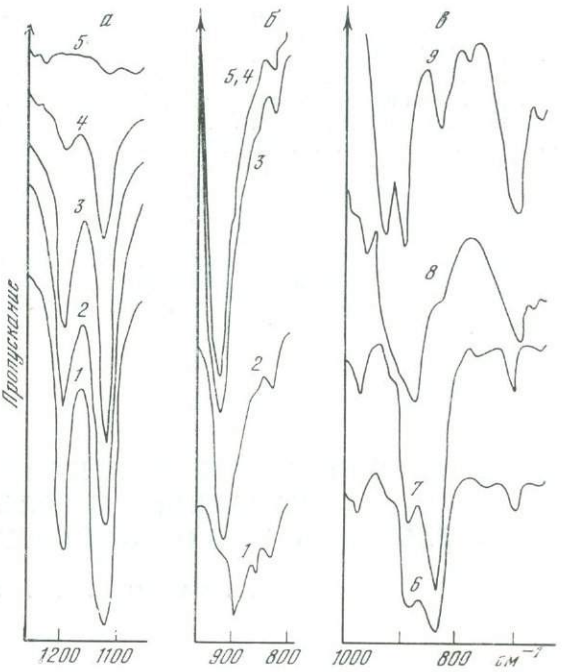


Рис. 3. Фрагменты ИК-спектров анионита АВ-17П после насыщения рением (*а*, *б*) и молибденом (*в*) из сернокислых растворов (pH 0,5)

а — область колебаний анионов SO_4^{2-} и HSO_4^-;
б — область колебаний иона ReO_4^-;
концентрация раствора, *г/л*:
1 — 0,01;
2 — 0,1;
3 — 0,5;
4 — 1,0;
5 — 2,0;
6 — 0,01 ÷ 0,05;
7 — 0,1 ÷ 0,2;
8 — 0,5 ÷ 1,0;
9 — 2,0

6—9). ИК-спектры *6* и *7* имеют одну узкую интенсивную полосу в области 800—900 $см^{-1}$, характеризующую валентные колебания аниона MoO_4^{2-} (пики 836, 856 и 895 $см^{-1}$) и его кратные связи Mo=O. В этих условиях, как видно из ИК-спектров *6* и *7*, нет полианионов Mo, т. е. сорбция молибдена из растворов с его концентрацией $\leqslant 0{,}2$ *г/л* в виде анионов MoO_4^{2-} не будет зависеть от структуры анионита.

С увеличением концентрации Mo в растворе $>0{,}2$ *г/л* в ИК-спектрах анионита АВ-17П появляется широкая интенсивная полоса в области колебаний 650—1000 $см^{-1}$ (спектры *8* и *9*), характеризующая в сорбированном соединении молибдена многочисленные бесконечные цепи ...MoOMoOMoO..., когда сорбция Mo протекает в виде полианионов типа $Mo_4O_{13}^{2-}$ [10—12]. Характерными колебаниями для тетрамолибдат-иона являются полосы 670, 700—718, 780—790, 836—852, 900—905 и 942—945 $см^{-1}$. Полианионные соединения сильно агрегированы и сорбируются только внешними ионогенными группами гранул анионита [8].

Таким образом, более полному разделению рения и молибдена способствует высокая (не менее 14% ДВБ) сшивка анионита, которая пропускает во внутрь гранул сорбента анионы ReO_4^- и задерживает на поверхности гранул полианионы Mo. При пропускании раствора сверху вниз в аппаратах колонного типа в начальный период происходит уменьшение концентрации Re и Mo от максимальной до минимальной (до следов). В этих случаях сорбция Mo возможна всей массой гранул анионита в виде аниона MoO_4^{2-}.

ЛИТЕРАТУРА

1. *К. Б. Лебедев, В. М. Розманов.* Сб. «Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии». Алма-Ата, изд. ин-та Казмеханобр., 1970, стр. 70.
2. *А. Н. Загородная, К. Б. Лебедев, В. Д. Пономарев.* Сб. «Ионообменная технология в гидрометаллургии». Алма-Ата, «Наука», 1970, стр. 97.
3. *А. А. Егизаров, Л. И. Меклер.* Сб. «Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения». М., изд. «Цветметинформация», 1971, стр. 17.
4. *Е. И. Казанцев, Л. В. Василенко.* Сб. «Ионный обмен и хроматография», ч. 2. Изд-во Воронежского гос. ун-та, 1971.
5. *А. И. Никулин* и др. Цветные металлы, № 1, 46 (1973).
6. *А. Г. Холмогоров, А. П. Надольский.* Цветная металлургия, № 16, 33 (1972).
7. *Л. И. Меклер.* Там же, № 6, 36 (1973).
8. *А. Г. Холмогоров, А. П. Надольский* и др. Ж. прикл. хим., **46**, 561 (1973).
9. *Л. А. Вольф, А. И. Меос.* Волокна специального назначения. М., «Химия», 1971.
10. *Ю. Я. Харитонов, Ю. А. Буслаев.* Изв. АН СССР, серия хим., **1964**, 808.
11. *Н. Д. Клюева, Б. Н. Ласкорин.* ДАН СССР, **199**, 406 (1971).
12. *Б. Е. Зайцев, Б. Н. Иванов-Эмин, Л. Г. Коротаева.* Сб. «Колебательные спектры в неорганической химии». М., «Наука», 1971, стр. 300.

АНИОНООБМЕННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ(VII), МОЛИБДЕНА(VI), ВАНАДИЯ(V) И ВОЛЬФРАМА(VI) ИЗ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛ — КИСЛОТА И ЭТАНОЛ — ЩЕЛОЧЬ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Д. Х. ХУДАВЕРДЯН

В настоящее время смешанные водно-органические растворы стали широко применяться для разделения неорганических ионов методом ионообменной хроматографии.

В литературе имеются сведения о разделении ионов молибдена(VI), вольфрама(VI), ванадия(V) и других с применением водно-этанольных растворов соляной [1—3] и азотной [4—7] кислот. Водно-этанольные растворы

были также применены для разделения рения и техенция на анионите [8]. Целью настоящего сообщения является изучение осрбции ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) анионитом АВ-17 из водно-органических растворов соляной, серной и хлорной кислот и щелочи для выяснения возможностей разделения этих элементов.

Стандартные растворы рения, молибдена, ванадия и вольфрама содержали по 1 *мг/мл* элемента; применялся сильноосновной анионит АВ-17 в хлоридной форме с зернением 0,25—0,50 *мм*, отмытый от растворимых примесей и железа.

В первую очередь были проведены статические опыты по сорбции рения, молибдена, ванадия и вольфрама в зависимости от концентрации растворов соляной, серной и хлорной кислот, гидроокиси натрия и содержания спирта. Исследования показали, что из слабокислых растворов HCl анионитом рений поглощается более чем на 90% независимо от соотношения этанол:кислота. Аналогичный факт имеет место и для молибдена, сорбция которого не зависит от состава среды в интервале концентраций кислоты 10^{-5}—$10^{-2}N$. При концентрации соляной кислоты 0,1—0,5N с уменьшением содержания этанола уменьшается и его сорбция, причем чем выше концентрация кислоты, тем меньше сорбция молибдена. Повышение сорбции молибдена при увеличении содержания этанола, вероятно, связано с уменьшением констант нестойкости хлоридных комплексов.

Сорбция ванадия на анионите в отсутствие этанола с повышением концентрации кислоты уменьшается; так, из 0,1N HCl сорбируется всего 3%, а при 0,5N HCl сорбция не происходит. Добавление этанола к кислоте увеличивает сорбцию. В слабокислой среде поглощение вольфрама составляет $>50\%$, в интервале же 0,01—0,5N с увеличением количества этанола в кислоте сорбция вольфрама увеличивается. В 1N HCl в отсутствие этанола мо-

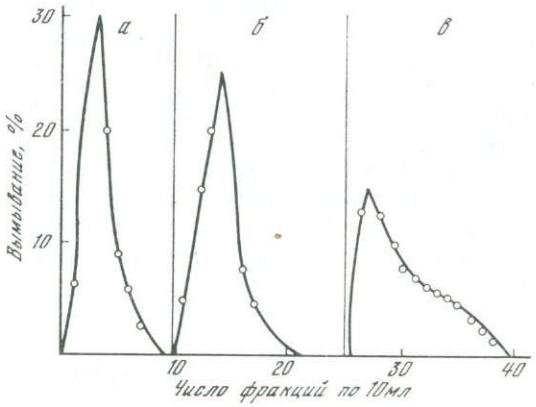


Рис. 1. Кривые вымывания ванадия (*а*), молибдена (*б*) и рения (*в*) при элюировании смесями этанол — $HClO_4$

Концентрация кислоты и соотношение компонентов в смеси:
а — 0,1N, 1 : 1;
б — 0,5N, 1 : 1;
в — 2N, 3 : 1

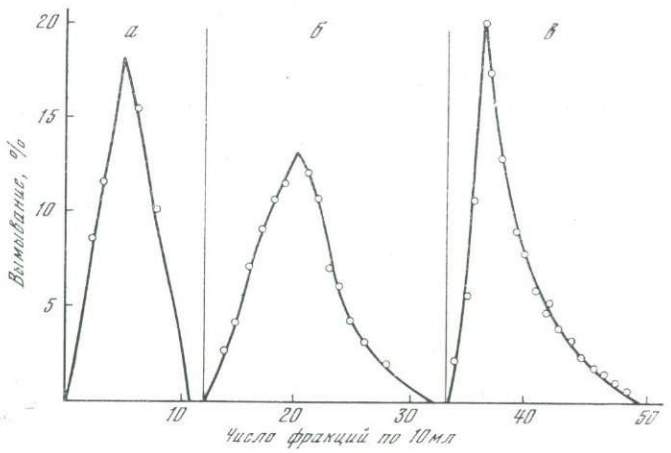


Рис. 2. Кривые вымывания ванадия (*а*), молибдена (*б*) и рения (*в*) при элюировании смеси этанол — щелочь

либден и ванадий практически не поглощаются анионитом. В указанных условиях рений и вольфрам поглощаются на 88 и 43% соответственно. Добавление этанола к кислоте влияет на сорбируемость ионов по-разному. Сорбция вольфрама, молибдена и ванадия возрастает при увеличении соотношения этанол : HCl (1*N*). Сорбция же рения сначала уменьшается, но при соотношении этанол : HCl(1*N*), равном 3 : 1, возрастает. Ванадий во всех соотношениях этанол : HCl(4*N*) практически не поглощается анионитом.

Изучение влияния $HClO_4$ показало, что при ее концентрации 0,1*N* с увеличением доли кислоты в этаноле сорбция ионов уменьшается по-разному: так, при объемном отношении спирт : кислота, равном 1 : 1, ионы ванадия практически не поглощаются. По мере повышения концентрации кислоты сорбция молибдена и вольфрама значительно снижается. Меньше всего снижается сорбция ионов рения. С дальнейшим повышением концентрации $HClO_4$ величина сорбции снижается для всех изученных ионов, что обусловливается высокой конкурирующей сорбцией перхлорат-ионов.

При изучении сернокисло-этанольных растворов удовлетворительных данных, которые могут быть использованы для разделения, не наблюдалось.

Исследования поведения элементов в щелочно-этанольных растворах показали, что из слабощелочных (0,001—0,005*N*) растворов рений, молибден и вольфрам поглощаются более чем на 95%. При концентрации щелочи 1*N* в отсутствие этанола ванадий практически не поглощается. В этих же условиях молибден, вольфрам и рений поглощаются на 45,7; 82,5 и 100% соответственно. Добавление этанола к щелочи систематически увеличивает сорбцию молибдена и вольфрама, причем сорбция рения остается постоянной.

На основании полученных данных были разработаны методы разделения указанных выше элементов в динамических условиях (колонка длиной 20 *см*, диаметр 1 *см*, скорость элюирования 1—2 *мл/мин*). При пропускании через колонку растворов этанол—HCl (0,1*N*) (объемное соотношение 1 : 3), содержащих по 1 *мг* рения, молибдена и ванадия, последний вымывался, а рений и молибден — поглощались смолой. Для количественного отделения ванадия смолу промывали небольшим количеством указанного выше раствора (рис. 1). При дальнейшем промывании смолы раствором этанол —$HClO_4$ (0,5*N*) (1 : 1) элюировался молибден. На смоле оставались поглощенными рений и вольфрам. Элюирование рения осуществлялось раствором этанол—$HClO_4$ (2*N*) (3 : 1). Аналогичная методика для разделения ванадия, молибдена и рения была разработана и для этанольных растворов едкого натра (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *D. A. Shishkov, L. G. Shishkova.* Talanta, **12**, 857 (1965).
2. *D. A. Shishkov, L. G. Shishkova.* Докл. Болг. АН, № 3, 235 (1965).
3. *D. A. Shishkov, L. G. Shishkova.* Там же, № 7, 611 (1966).
4. *C. Walter, J. Korkisch.* Mikrochim. acta, **1**, 71, (1971).
5. *C. Walter, J. Korkisch.* Ibid., p. 137.
6. *C. Walter, J. Korkisch.* Ibid., p. 158.
7. *C. Walter, J. Korkisch.* Ibid., p. 181.
8. *M. Rirs, R. Magee.* Talanta, 8, 395 (1961).

ВЫДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Б. И. ПОЛЯКОВ

Рений как элемент, сопутствующий молибдену, часто получают из растворов после разложения молибденитовых концентратов, имеющих сложный химический состав. Нами были проведены исследования по выделению малых количеств рения с использованием процессов соосаждения на неорганическом носителе. Этот метод широко используется при получении других элементов [1—5], но он недостаточно изучен для рения.

Опыты проводили со стандартным раствором, содержащим 900 *мг/л* рения, в который при разных значениях pH вводили катионы бария, кальция, кадмия, кобальта, цезия, меди, железа, магния, марганца, никеля, свинца, цинка, алюминия, т. е. металлов, которые предварительно могут дать малорастворимые осадки гидроокисей для использования их в качестве носителей. Количество катионов составляло 100 *мг* на 50 *мл* раствора рения при температуре 25° С.

Соосаждение рения (%) катионами металлов

pH	Ba	Co	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	Al
1	29,1	9,1	0,0	18,2	19,4	0,0	35,0	22,1	27,7
3	15,6	9,1	0,0	18,2	19,8	0,0	36,2	27,2	46,1
5	13,3	11,6	46,4	25,0	31,1	0,0	61,7	30,3	44,0
7	10,3	24,2	49,1	35,3	43,0	0,0	86,1	38,0	38,4
9	34,0	30,9	54,7	36,0	32,0	2,2	90,0	39,0	32,4
10	35,6	35,6	49,3	37,5	16,6	8,8	100,0	42,0	24,7

Было найдено, что с кальцием, кадмием, цезием и медью при таких концентрациях рения соосаждение не наблюдалось. Действие других катионов показано в таблице, из которой видно, что наиболее эффективным осадителем является катион свинца при pH 9—10 и температуре 25° С. При повышении температуры до 90° С соосаждение рения гидроокисью свинца снижается до 49%. Влияние времени отстаивания раствора после проведения рения представлено ниже:

Время, *мин*	15	30	60	90	120	150	180	240	300
Осаждено Re, %	88,1	85,2	85,2	84,4	82,2	80,0	76	70	64

Увеличение времени контакта осадка с раствором ведет к уменьшению величины соосаждения рения.

Было установлено, что оптимальными условиями соосаждения рения гидроокисью свинца являются pH 9—10, температура 25° С, время отстаивания раствора 15 *мин* и пятикратный избыток свинца по отношению к количеству рения в растворе. Присутствие в растворе примесей хлористого калия, азотнокислого железа, нитрата аммония и азотнокислого кальция уменьшает величину перехода рения в осадок до 26—57%.

Отдельно рассматривалось влияние примесей молибдена на соосаждение рения гидроокисью свинца, так как молибден, как правило, сопутствует рению. Эти данные представлены ниже:

Количество Mo, *мг*	20	40	60	80	100
Осаждено Re, %	99,1	99,1	99,8	99,9	95,7

Присутствие небольших количеств молибдена в растворе благоприятно сказывается на соосаждении рения. Это объясняется тем, что в этих условиях молибден также полностью соосаждается и не мешает соосаждению рения.

Полученные оптимальные условия соосаждения рения были проверены на технологических растворах с содержанием рения 50 *мг/л*, молибдена 0,25 *г/л*, сульфата и нитрата аммония 300 *г/л*. Средняя величина соосаждения рения в этом случае составила 85%.

Извлечение рения из осадка гидроокиси свинца проводили различными реагентами. Результаты этих опытов приведены ниже:

Реагент	H_2SO_4 (1 : 1)	HCl (1 : 5)	NaOH 25%-ные	KOH растворы	NH_4OH
Извлечено Re, %	11,1	31,2	91,9	92,1	99,8

Практически полное извлечение рения из осадков гидроокиси свинца происходит в случае использования 25%-ных растворов щелочей или 25%-ного раствора аммиака.

Результаты исследований по соосаждению рения гидроокисью свинца и извлечению его из осадка были подтверждены радиометрическим методом с применением радиоактивного изотопа рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Плотников, В. А. Кочетков.* Ж. аналит. хим., **23**, 377 (1968).
2. *А. И. Новиков.* Там же, **16**, 588 (1961).
3. *Ю. В. Морачевский, Л. Г. Шипунов.* Уч. зап. ЛГУ, № 297, 58 (1960).
4. *Н. И. Блок.* Качественный химический анализ. М., Госхимиздат, 1952.
5. *С. Е. Бреслер.* Радиоактивные элементы. М.— Л., ГИТТЛ, 1952.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

В. И. БИБИКОВА, С. М. БАРЫШНИКОВА

В настоящее время рений выпускается в основном в виде перрената аммония и металлического рения. Семиокись рения является соединением, из которого легко могут быть получены перренаты, металлический рений и другие продукты. Кроме того, семиокись рения находит и самостоятельное применение при изготовлении платино-рениевых катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности [1, 2].

Целью работы являлось изучение возможности выделения рения из азотнокислых растворов. Такими растворами являются элюаты, получаемые при элюации рения с высокоосновных смол растворами азотной кислоты [3], а также растворы после разложения молибденитового концентрата азотной кислотой [4]. При этом весь рений переходит в азотно-сернокислые маточные растворы. В связи с этим представляло интерес изучить возможность извлечения рения из этих растворов. Для этой цели исследовано равновесие жидкость—пар в четверной системе H_2O—$HReO_4$—HNO_3—H_2SO_4 в области концентраций, соответствующих реальным растворам, и рассмотрен характер изменения состава раствора в процессе непрерывного испарения при кипении раствора в условиях, близких к равновесной перегонке.

В качестве исходных веществ использовали серную и азотную кислоты марки «ос. ч.» и семиокись рения, полученную окислением чистого металлического рения в атмосфере кислорода. Содержание рения в жидкой и

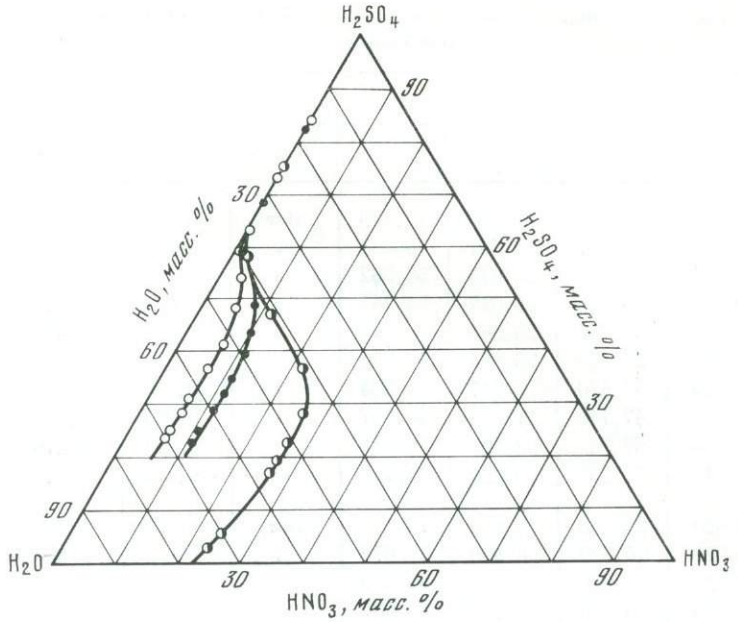


Рис. 1. Характер изменения концентраций раствора в процессе непрерывного испарения при кипении в четверной системе $HReO_4$—HNO_3—H_2SO_4—H_2O (без учета $HReO_4$)

паровой фазах определяли колориметрическим методом с тиогликолевой кислотой. Сульфат-ионы определяли методом титрования хлористым барием с применением ортанилового К [5]. Количество азотной кислоты рассчитывали по разности после определения рениевой и серной кислот.

На рис. 1 представлены кривые изменения состава растворов при непрерывном кипении в четверной системе без учета рениевой кислоты, концентрация которой не превышала 0,05%. Изучение равновесия жидкость—пар проводили при 760 *мм* рт. ст. с использованием усовершенствованной конструкции — рециркуляционного аппарата Эвальда и Брауна [6], который позволял проводить отбор проб жидкой и паровой фаз.

Представленные в таблице экспериментальные данные показывают, что в процессе упаривания ренийсодержащих азотно-сернокислых растворов в паровую фазу переходит азотная кислота, а жидкая фаза обогащается рениевой и серной кислотами. В области концентраций серной кислоты 60—70% азотная кислота в исходной фазе отсутствует и данная четверная система переходит в тройную $HReO_4$—H_2SO_4—H_2O. При этом потерь рения практически не наблюдается. Дальнейшее извлечение рения из сернокислых растворов рекомендуется проводить методом ректификации [7, 8].

Так как элюат, полученный после элюации рения с высокоосновных смол, представляет собой водный раствор смесей азотной и рениевой кислот, была также рассмотрена при использовании указанных выше методов исследований тройная система $HReO_4$—HNO_3—H_2O. Содержание рения в исходных растворах изменялось от 2 до 50 *г/л*.

Для определения наиболее рациональной в практическом отношении области тройной диаграммы и выбора направления сечений (*I*—*III*) было изучено изменение состава жидкой фазы в процессе непрерывного испарения при кипении растворов (рис. 2). Результаты исследований показали, что независимо от начальных концентраций рения изменение состава раствора в процессе упаривания идет по трем характерным линиям: концентрирование раствора по рениевой и азотной кислотам с выходом на прямолинейный участок *А* — *Б* и последующим переходом на бинарную систему $HReO_4$—H_2O. Наибольший интерес представляет область, ограниченная

Равновесие жидкость—пар в системе $HReO_4$—HNO_3—H_2SO_4—H_2O (состав, масс. %)

t, °C	Жидкость				Пар			
	$HReO_4$	H_2SO_4	HNO_3	H_2O	$HReO_4$	H_2SO_4	HNO_3	H_2O
110,6	0,010	3,240	23,430	73,320	Нет	Нет	6,362	93,638
112,8	0,013	14,947	24,707	70,333	»	»	11,337	88,663
114,8	0,014	16,848	26,576	56,562	»	»	15,867	84,133
116,6	0,016	19,125	26,612	54,247	»	»	19,270	80,730
118,6	0,020	22,740	26,565	50,675	»	»	28,493	71,507
122,0	0,023	27,870	26,664	45,443	»	»	45,283	54,717
125,4	0,029	36,470	22,217	41,284	»	0,138	55,445	44,417
131,4	0,036	47,749	11,358	40,857	»	0,217	58,963	40,820
141,2	0,039	57,825	2,502	39,634	»	0,237	47,216	52,547
194,0	0,042	75,231	0,224	24,713	0,0001	0,254	0,240	99,5059
107,4	0,020	24,160	5,690	70,130	Нет	Нет	1,360	98,640
108,0	0,020	24,620	6,490	68,870	»	»	1,450	98,550
109,9	0,021	28,020	6,840	65,119	»	»	2,580	97,420
111,6	0,023	30,820	6,740	62,437	»	»	3,860	96,140
116,3	0,023	36,490	6,960	56,527	»	»	8,830	91,170
120,6	0,026	41,260	7,000	51,714	»	»	16,210	83,790
128,0	0,028	48,520	4,910	46,542	»	0,04	25,630	74,330
135,8	0,030	54,440	3,460	42,070	»	0,15	33,400	66,450
145,0	0,031	59,400	0,920	39,650	»	2,280	9,130	88,590
164,5	0,036	63,540	0,150	36,274	»	2,660	8,560	88,780
180,0	0,043	72,300	Нет	26,657	»	3,010	Нет	96,990
215,0	0,047	83,950	»	16,003	0,002	8,330	»	91,668
108,7	0,020	23,010	11,200	65,770	Нет	Нет	2,500	97,500
110,8	0,020	25,140	10,770	64,070	»	»	2,920	97,080
113,7	0,021	29,020	11,590	59,369	»	»	3,110	96,890
116,3	0,023	32,390	11,440	56,147	»	»	12,180	87,820
118,2	0,026	34,700	11,170	54,104	»	0,010	16,040	83,950
120,7	0,027	37,650	11,610	49,287	»	0,010	19,990	80,000
126,3	0,029	44,080	10,020	45,871	»	0,060	32,350	67,590
130,2	0,030	48,770	8,190	43,010	»	0,080	39,220	60,700
142,0	0,031	59,120	1,170	39,679	»	0,120	41,460	58,420
162,2	0,036	68,300	0,310	31,354	»	0,270	27,500	72,230
189,0	0,046	82,590	Нет	17,364	0,002	2,500	Нет	97,498

точками H_2O—$HReO_4$—$Б$—$А$—H_2O. В данной области было изучено равновесие жидкость—пар при 760 *мм* рт. ст. по семи сечениям, включая бинарную систему $HReO_4$—H_2O. По данным исследованного равновесия можно сделать основные практические выводы.

При упаривании азотнокислых ренийсодержащих растворов в начальный период в паровую фазу переходит только вода (прямолинейные участки кривых) с последующим обогащением паровой фазы азотной кислотой и выходом составов растворов на прямолинейный участок, начало которого соответствует азеотропному составу бинарной системы HNO_3—H_2O.

При разложении комплексного соединения $HReO_4 \cdot HNO_3 \cdot 6H_2O$ азотная кислота полностью переходит в паровую фазу, а конечный раствор соответствует дигидрату рениевой кислоты:

$$HReO_4 \cdot HNO_3 \cdot 6H_2O \rightarrow HReO_4 \cdot 2H_2O \text{ (ж.)} + HNO_3 \cdot 4H_2O \text{ (пар)}.$$

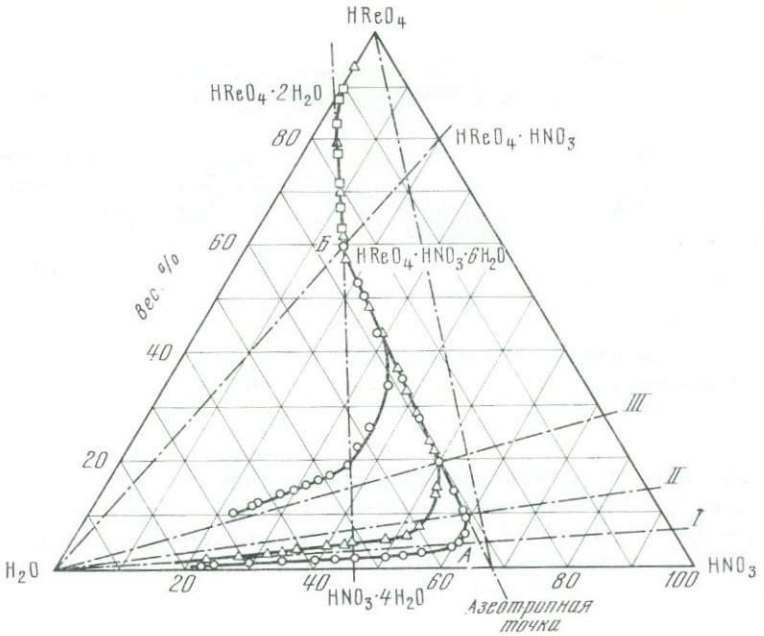


Рис. 2. Характер изменения концентраций раствора в процессе непрерывного испарения при кипении и схема сечений в тройной системе $HReO_4$—HNO_3—H_2O

В паровой фазе рений (до 1%) обнаруживается лишь при концентрации рениевой кислоты $> 90\%$ в результате разложения дигидрата рениевой кислоты:

$$HReO_4 \cdot 2H_2O\ (ж.) \rightarrow HReO_4\ (ж.) + 2H_2O\ (пар) \rightarrow {}^1/_2\, Re_2O_7 + {}^1/_2\, H_2O.$$

На основании проведенных физико-химических исследований в системе $HReO_4$—HNO_3—H_2O и учитывая некоторые известные свойства рениевой кислоты, в частности способность ее к диссоциации в процессе нагрева [9], а также относительно большую летучесть азотной кислоты [10] по сравнению с семиокисью рения [11], были проведены исследования для получения семиокиси рения из азотнокислых ренийсодержащих растворов.

Азотнокислые элюаты как искусственно приготовленные, так и реальные, полученные по разработанной ранее ионообменной технологии, упаривали до концентрации рениевой кислоты 85—90%. Концентрированные по рению растворы, содержащие 5—7% HNO_3, заливали в испаритель и подвергали фракционной разгонке и конденсации. Испаритель и конденсатор помещали в отдельные нагревательные печи (рис. 3). Разгонку проводили в процессе непрерывного кипения растворов до температуры кипения семиокиси рения 360—370° С, а фракционную конденсацию семиокиси рения — в области температур на 5—10° выше температуры, отвечающей равновесному давлению диссоциации рениевой кислоты (230—240° С). Для того чтобы исключить частичную диссоциацию семиокиси рения и увеличить скорость испарения, процесс проводили в токе воздуха.

Выход рения в конечный продукт составил 97—98%. Остальные потери рения связаны с частичным испарением семиокиси рения при температуре конденсатора 230° С и являются возвратными. Полученная семиокись рения характеризуется высокой степенью чистоты:

Примесь	K	Na	Ca	Al	Fe	Si	Mg
Содержание, %	$<1\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-4}$	$<1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-5}$

Примесь	Cu	Mo	Ni	Mn	Sr	Pb
Содержание, %	$2\cdot10^{-6}$	$<1\cdot10^{-4}$	$<1\cdot10^{-5}$	$<2\cdot10^{-6}$	$<1\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-6}$

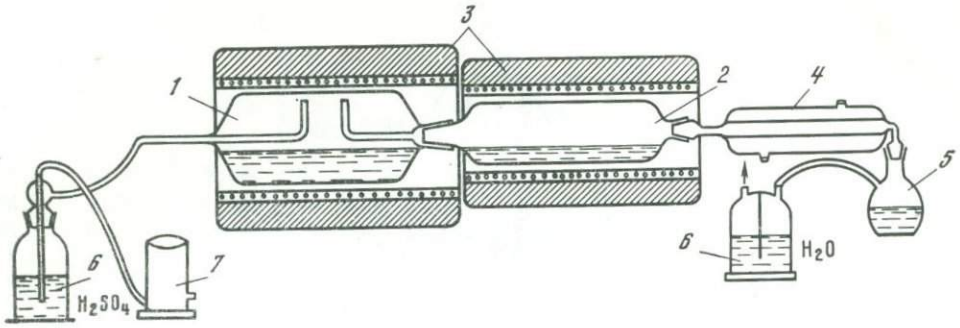


Рис. 3. Схема прибора для получения семиокиси рения

1 — испаритель; *2* — конденсатор; *3* — печи; *4* — холодильник; *5* — приемник; *6* — барботеры; *7* — микрокомпрессор МК-1

Таким образом, в результате проведенной работы изучено равновесие жидкость—пар в четверной системе $HReO_4$—HNO_3—H_2SO_4—H_2O и в тройной $HReO_4$—HNO_3—H_2O в области концентраций, соответствующих реальным растворам, а также предложен простой и экономичный метод получения семиокиси рения непосредственно из реальных азотнокислых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. MacCoy.* Chem. Engng Process, **67**, 78 (1971).
2. Mining Ann. Rev., **1972**, 97.
3. *В. И. Бибикова, В. В. Ильченко, З. А. Семенова.* Научные труды Гиредмет, **19**, 11 (1966).
4. *А. Н. Зеликман, Н. Н. Сергеев, А. А. Кальков* и др. Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 63.
5. *Е. И. Петрова.* Ж. неорг. хим., **26**, 402 (1971).
6. *В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. Д. Кафаров.* Равновесие между жидкостью и паром. М., «Наука», 1966.
7. *В. А. Бардин, К. А. Большаков.* Ж. неорг. хим., **11**, 108 (1966).
8. *К. А. Большаков, Н. И. Гельперин, В. З. Гришко* и др. Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 88.
9. *W. T. Smith, L. E. Line, W. A. Bell.* J. Am. Chem. Soc., **74**, 4964 (1952).
10. *В. И. Атрощенко, С. И. Каргин.* Технология азотной кислоты. М., «Химия», 1970.
11. *К. Б. Лебедев.* Рений. М., Металлургиздат, 1963.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ АЗОТНО-СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ОТГОНКИ ЧЕРЕЗ ПАРО-ГАЗОВУЮ ФАЗУ

Т. Я. БЫСТРОВА, Д. И. ЗАКАРЧЕВНЫЙ, А. А. КАЛЬКОВ, Л. А. ТЕРЕХОВ

При получении парамолибдата аммония по схеме, предусматривающей разложение молибденитового концентрата азотной кислотой в непрерывном цикле, рений в основном переходит в азотно-сернокислые маточные растворы состава (в *г/л*): Re 0,08—0,1, Mo 10—15, Fe 15—20, NO_3^- 200—300, SO_4^{2-} 100—200.

Промышленная переработка таких растворов является актуальной задачей, так как содержание рения в них достаточно велико. Извлечение рения из азотнокислых растворов методами сорбции и экстракции мало-

эффективно из-за отрицательного влияния нитрат-ионов [1—3]. В связи с этим были проведены исследования возможности денитрации азотно-сернокислых промышленных растворов указанного выше состава с последующим извлечением рения из сернокислого раствора методом отгонки через парогазовую фазу.

Процесс денитрации осуществляется продувкой воздуха через слой подогретого исходного раствора с одновременной подачей в активную зону рассчитанного количества концентрированной серной кислоты. Для экспериментов использовался аппарат из нержавеющей стали, разработанный институтом Гиредмет. В процессе работы контролировался расход воздуха, температура раствора, химический состав газовой фазы и перерабатываемого раствора.

Опыты по удалению азотной кислоты проводились при изменении концентрации H_2SO_4 в интервале от 10 до 70%, времени отгонки от 1 до 6 *час*,

Рис. 1. Зависимость степени отгонки (η) HNO_3 от концентрации H_2SO_4

Время опыта, *час*:
1 — 2;
2 — 4;
3 — 6

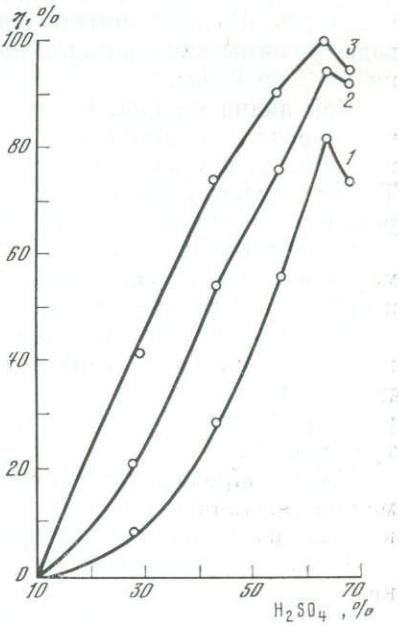


Рис. 1

Рис. 2. Зависимость степени отгонки HNO_3 от температуры

Время опыта, *час*:
1 — 1;
2 — 2;
3 — 3

Рис. 3. Зависимость степени извлечения (α) рения от температуры

Время опыта, *час*:
1 — 2;
2 — 4

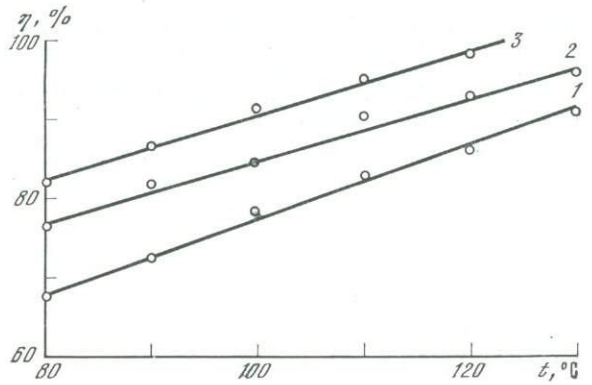


Рис. 2

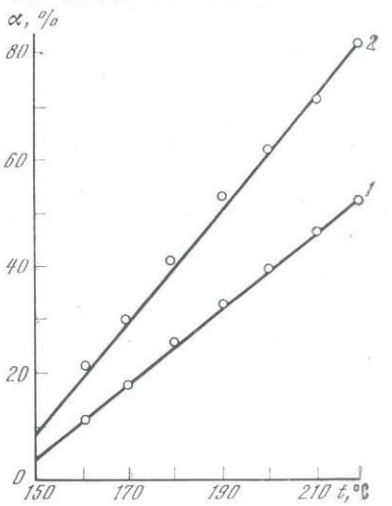


Рис. 3

температуры от 80 до 130° С. Степень денитрации, как видно из рис. 1, увеличивается с ростом концентрации серной кислоты и достигает максимума при содержании 63 вес.% H_2SO_4. При более высоких концентрациях серной кислоты резко уменьшается парциальное давление паров HNO_3, что приводит к снижению степени денитрации.

На рис. 2 показано изменение степени отгонки азотной кислоты в зависимости от температуры при оптимальной концентрации H_2SO_4. Экспериментальные данные показали: 1) возможность полной денитрации промышленных азотно-сернокислых растворов при оптимальных параметрах процесса ($t = 130°$ С, $\tau = 2$ *час*, H_2SO_4 63 вес.%); 2) полное отсутствие потерь рения при денитрации азотно-сернокислых растворов.

Исследования по изысканию возможности выделения рения через парогазовую фазу из предварительно денитрированных растворов состава (в *г/л*): Mo 5,61, Re 0,04, SO_4^{2-} 1156 проводились в системе аппаратов, состоящей из трехгорлой колбы, холодильника специальной конструкции и сборников растворов. Во всех опытах использовался пар от промышленного паропровода, режимы изменялись в интервале температур от 150 до 220° С и времени от 2 до 6 *час*.

Как видно на рис. 3, с повышением температуры увеличивается извлечение рения, и при $t = 220°$ С и $\tau = 4$ *час* оно составляет 82%. Однако при этих условиях вместе с рением начинает удаляться и серная кислота. Таким образом, оптимальными условиями проведения операции отгонки рения из сернокислых растворов следует считать $t = 200°$ С и $\tau = 6$ *час*.

С целью денитрации промышленных растворов был также опробован метод «концентрирования» при постоянном подогреве раствора до 170° С и при подаче воздуха в определенный слой перерабатываемой жидкой фазы.

Установлено, что в процессе концентрирования раствора по оптимальным режимам происходит полная отгонка азотной кислоты, при этом концентрация рения увеличивается в 3,5 раза. Из полученных сернокислых растворов рений может быть извлечен известными методами (сорбция, экстракция) [4].

Таким образом, на основании проведенных лабораторных исследований можно предложить новую технологию извлечения рения из азотно-сернокислых растворов, состоящую из трех переделов.

1. Удаление азотной кислоты методом упарки растворов с одновременной подачей воздуха.

2. Извлечение рения из денитрированных сернокислых растворов в паро-газовую фазу с последующей конденсацией паров.

3. Извлечение рения из конденсатов известными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Бибикова, С. М. Барышникова, К. В. Марунова, З. А. Семенова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 49.
2. *Ю. Б. Герлит, А. И. Ермаков.* Там же, стр. 56.
3. *В. И. Бибикова, В. Ильченко, З. А. Семенова.* Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, стр. 44.
4. *К. Б. Лебедев.* Рений. М., Металлургиздат, 1963.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СХЕМЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ ПРОМЫВНОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ГАЗОВ МЕДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

М. А. ВИНОГРАДОВА, Е. Г. ФОМИНЫХ, Р. П. КЕФИЛЯН, Л. В. ЗАГОРУЛЬКО, Б. С. ЗАДОВА

Экстракционный способ извлечения рения из промывной кислоты с применением технического триалкиламина (ТАА) в осветительном керосине с добавкой жирных технических спиртов разработан Гинцветметом в 1965—1966 гг. В качестве аппаратуры для осуществления процесса экстракции и реэкстракции приняты экстракторы типа «смеситель—отстойник» [1].

По сравнению с существующей сорбционной технологией экстракционный процесс позволяет: 1) извлекать рений из промывной кислоты без предварительного ее разбавления в широких диапазонах кислотности (от 30 до 600 *г/л* H_2SO_4), что дает возможность утилизировать отработанную кислоту на получение товарной продукции и сократить объем аппаратуры; 2) повысить извлечение рения в высококачественный перренат аммония марки ПРА-0; 3) снизить затраты на реагенты, электроэнергию на единицу товарной продукции; повысить производительность труда.

Разработанный процесс прошел опытно-промышленную проверку на Балхашском горно-металлургическом комбинате в 1969—1971 гг. В качестве экстрагента был использован технический ТАА, синтезированный на основе спирта фракции C_7—C_9, с содержанием 70% основного вещества и растворителя — технического жирного спирта, содержащего фракции C_7—C_9.

С целью дальнейшего повышения технико-экономических показателей процесса были проведены работы по усовершенствованию отдельных узлов схемы: подбору менее растворимых в водной фазе составляющих экстрагента (спиртов, аминов) для снижения их потерь, а также изучению растворимости в системах NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O и NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4OH для уточнения оптимальных параметров процесса реэкстракции рения и получения перрената аммония.

ПОДБОР МЕНЕЕ РАСТВОРИМЫХ В ВОДНОЙ ФАЗЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭКСТРАГЕНТА

Для выбора менее растворимых составляющих экстрагента изучены растворимость некоторых индивидуальных технических жирных спиртов (фракции C_7—C_9; C_{10}—C_{12}; «альфанол-79»; 2-этилгексанол), а также растворимость триалкиламина, синтезированного на основе спирта и кислоты C_7—C_9, керосина и спирта при их совместном присутствии в органической фазе в условиях экстракционного извлечения рения из промывной кислоты, промывки насыщенной органической фазы, реэкстракции рения из органической фазы и регенерации экстрагента.

Определение в водных растворах жирных спиртов, ТАА и керосина выполнялось по методикам, разработанным сотрудниками химико-аналитической лаборатории Гинцветмет Е. М. Федневой и А. А. Бляхман. Спирты определялись по светопоглощению в УФ-области спектра их эфиров с азотистой кислотой, а керосин — по поглощению его ароматической составляющей после экстракции. Для определения аминов использовался фотоколориметрический метод на основе комплекса с метиловым оранжевым.

Исследования по растворимости индивидуальных спиртов (табл. 1) показали, что: 1) растворимость спирта C_{10}—C_{12} в растворе серной кислоты (500 *г/л*) является наименьшей (100 *мг/л*), однако при последующей обработке его разбавленным раствором H_2SO_4 (10 *г/л*) образуется устойчивая эмульсия, что исключает возможность применения этого спирта; 2) спирты C_7—C_9 и «альфанол-79» обладают значительной растворимостью (от 1,5 до

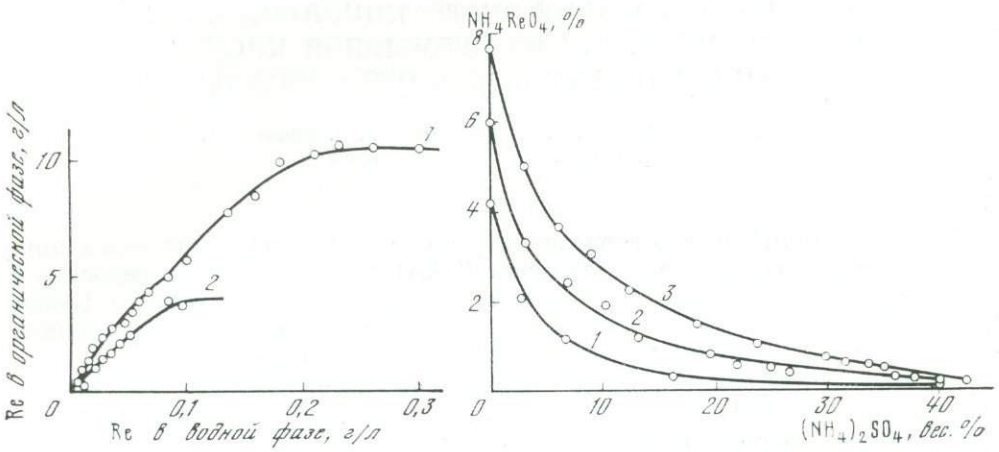


Рис. 1. Изотермы экстракции рения из промывной кислоты триалкиламином, синтезированным на основе кислоты C_7—C_9 (*1*) и спирта C_7—C_9 (*2*)

Рис. 2. Изотермы растворимости системы NH_4ReO_4 — $(NH_4)_2SO_4$ в растворе 0,5*M* NH_4OH
Температура, °С: *1* — 5; *2* — 20; *3* — 30

2,3 *г/л*) и образуют в процессе реэкстракции (при отношении органической и водной фаз О:В = 1:1) эмульсии; 3) приемлемой растворимостью обладает 2-этилгексанол (0,2—0,6 *г/л*), которая уменьшается с повышением температуры, концентрации серной кислоты и практически не изменяется при обработке аммиаком в пределах концентрации от 1 до 4*M*; 2-этилгексанол также дает хорошее разбавление фаз без образования каких-либо эмульсий как в слабокислых, так и в аммиачных средах и воде, что позволяет рекомендовать его в качестве составляющего экстрагента вместо спирта C_7—C_9 для извлечения рения.

Таблица 1

Растворимость (*г/л*) индивидуальных спиртов в серной кислоте и аммиаке при 20° С

Спирт	H_2SO_4, *г/л*				NH_4OH, *моль/л*		
	500	100	10	3	1	2	3
Фракция C_{10}—C_{12}	0,1	0,2	—	—	—	—	—
2-Этилгексанол	0,23	0,36	0,65	0,64	0,57	0,55	0,6
Фракция C_7—C_9	1,5	1,2	2,1	2,0	2,0	2,1	2,2
«Альфанол-79»	2,0	2,2	2,3	2,3	2,4	2,3	2,4

Данные по растворимости составляющих экстрагента при их совместном присутствии в органической фазе (табл. 2) показывают, что: 1) растворимость 2-этилгексанола из экстракта снижается по сравнению с растворимостью индивидуального спирта в 2—2,5 раза и достигает в процессе экстракции рения 0,13—0,16 *г/л*; 2) ТАА, полученный на основе кислоты C_7—C_9, имеет растворимость в 2—5 раз меньшую, чем ТАА, синтезированный на основе спирта C_7—C_9, и, кроме того, дешевле в 2 раза.

Изучение изотермы экстракции рения из промывной кислоты триалкиламином (рис. 1), синтезированным на основе кислоты C_7—C_9, свидетельствует о высокой его экстракционной способности, которая не снижается при работе в замкнутом цикле (экстракция — реэкстракция с регенерацией экстрагента). Все это дает основание рекомендовать его для экстракционного извлечения рения из промывной кислоты.

Таблица 2

Растворимость (г/л) в серной кислоте составляющих экстрагента при их совместном присутствии в органической фазе при 22° С

H_2SO_4, г/л	ТАА на основе		Спирт		Керосин
	кислот C_7—C_9	спиртов C_7—C_9	2-этил-гексанол	фракция C_7—C_9	
500	0,002	0,01	0,13	0,27	0,04
100	0,008	0,01	0,16	0,22	0,033
10	0,05	0,28	0,18	0,32	0,04
3	0,16	0,28	0,18	0,36	0,04

Примечание. Состав органической фазы: 10% ТАА, 10% спирта, 80% керосина.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМАХ NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4OH и NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O

Большаковым [2] изучена система NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O методом растворимости при 25° С и установлено, что с увеличением концентрации сульфата аммония растворимость перрената снижается.

Для уточнения оптимальных параметров процесса реэкстракции рения из насыщенной органической фазы и кристаллизации перрената из реэкстрактов были изучены растворимости в тройных системах NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4OH и NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O изотермическим методом при 5, 20 и 30° С. Состав фаз в изучаемых системах анализировали химическим путем. Для подтверждения состава твердых фаз был использован метод «остатков» Скрейнемакерса.

На основании изучения растворимости систем NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4OH (1) (рис. 2) и NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O (2) установлено, что с повышением температуры растворимость перрената аммония увеличивается, а характер изотермы при этом не изменяется, и сульфат аммония оказывает высаливающее действие в растворе на перренат аммония. Изотермы растворимости системы (2) аналогичны изотермам системы (1).

Для получения максимальной концентрации рения в реэкстракте из насыщенной органической фазы, обычно получаемой в процессе экстракции (6—7 г/л Re и 8—10 г/л SO_4^{2-}), необходимо проводить реэкстракцию при 30° С и соотношении О:В = (4 ÷ 5):1. При таком режиме реэкстракции концентрации рения в реэкстракте будут достигать 30 г/л. Снижение температуры реэкстракции до 20° С приводит к падению содержания рения в растворе до 20 г/л. При концентрации в растворе сульфата аммония $> 40\%$ наблюдается совместное осаждение перрената и сульфата аммония. Оптимальными параметрами выделения перрената аммония являются: упаривание реэкстракта до концентрации сульфата аммония, равной 30—35%, и кристаллизация при температуре не выше 20° С. Этот режим будет обеспечивать минимальные остаточные концентрации рения в маточнике (3—5 г/л) и получение перрената аммония, не содержащего $(NH_4)_2SO_4$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Виноградова, Е. Г. Фоминых.* Сб. «Экстракция и сорбция в металлургии молибдена, вольфрама и рения» (Материалы совещания по теории и практике). М., изд. ЦНИИцветмет, 1971, стр. 71.
2. *К. А. Большаков, Г. А. Кутыгина, В. А. Бардин.* Ж. неорг. химии ., 15, 1962 (1969).

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ НЕКОТОРЫМИ СЕРУ-, СЕЛЕН- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН, В. Ф. ТРАВКИН

Экстракция является одним из наиболее эффективных методов извлечения рения из сложных по составу технологических растворов. В качестве экстрагентов рения используются соли аминов и четвертичных аммониевых оснований, нейтральные фосфорсодержащие соединения, спирты, эфиры и кетоны [1]. Химия процессов экстракции рения этими классами реагентов рассмотрена в литературе довольно подробно [1—5].

В последние годы появились новые типы реагентов, которые с успехом были использованы для экстракции различных редких и рассеянных эле-

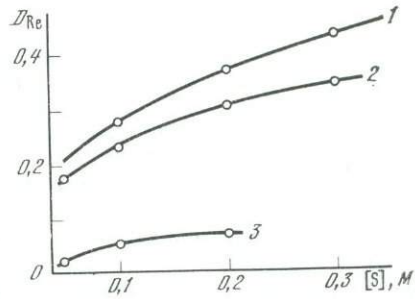


Рис. 1. Экстракция $HReO_4$ из 0,5M H_2SO_4 растворами $(C_7H_{15})_2SO$ (*1*), $(C_7H_{15})_2SO_2$ (*2*), $(C_8H_{17})_2S$ (*3*) в бензоле

ментов. В их числе можно указать на серу-, селен- и фосфорсодержащие реагенты типа R_3PS, R_3PSe и R_3PO, а также соли четвертичных фосфониевых оснований R_4PX, где R — различные органические радикалы, а X — какой-либо кислотный остаток, например галогенид-ион. Кроме того, интенсивно изучаются свойства диалкилсульфоксидов R_2SO, диалкилсульфонов R_2SO_2 и диалкилсульфидов R_2S, которые могут быть получены из нефти. В настоящей работе рассмотрены некоторые вопросы химии процессов экстракции рения указанными выше реагентами в зависимости от природы органической и водной фаз.

Полученные экспериментальные данные по экстракции рения(VII) в форме иона ReO_4^- серусодержащими реагентами показывают, что природа экстрагента оказывает существенное влияние на извлечение рения в органическую фазу (рис. 1), причем рост экстракции наблюдается в следующей последовательности: $R_2S < R_2SO_2 < R_2SO$. Наибольшие величины коэффициентов распределения рения имеют место при использовании в качестве экстрагента ди-*н*-гептилсульфоксида $(C_7H_{15})_2SO$. Ди-*н*-гептилсульфон $(C_7H_{15})_2SO_2$ и ди-*н*-октилсульфид $(C_8H_{17})_2S$ экстрагируют рений хуже. Подобная закономерность наблюдается как для серно-, так и для солянокислых сред.

Интересно было проследить, как будет влиять замена атома кислорода в молекуле триалкилфосфинокиси R_3PO на атом серы (R_3PS). Полученные данные (рис. 2) показывают, что при использовании в качестве экстрагента триалкилфосфинсульфида $(C_9H_{19})_2(C_7H_{15})PS$ (R_3PS) коэффициенты распределения рения примерно на два порядка ниже, чем в случае триалкилфосфиноксидов R_3PO. Наконец, в случае использования для экстракции рения триалкилфосфинселенида $(C_8H_{17})_2(C_9H_{19})PSe$ (R_3PSe) величина коэффициента распределения D_{Re} не превышает 0,01 даже при экстракции 0,2M растворами реагента в бензоле.

Сравнение эффективности диалкилсульфоксидов R_2SO при экстракции рения(VII) со свойствами триалкилфосфинокисей R_3PO показывает, что R_2SO являются намного более слабыми экстрагентами рения, чем R_3PO,

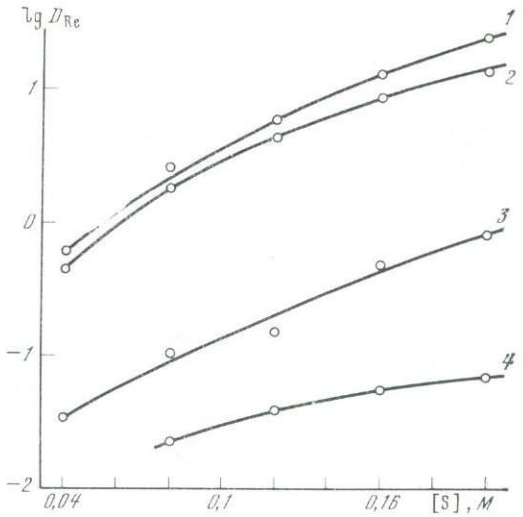
и приближаются по своей эффективности к трибутилфосфату (ТБФ). По-видимому, это может быть объяснено уменьшением эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода у R_2SO по сравнению с R_3PO, что приводит к уменьшению электронодонорных свойств кислорода в молекуле диалкилсульфоксидов. В результате реакционная способность у R_2SO, а значит и склонность к образованию переходящих в органическую фазу комплексов меньше.

Весьма эффективным экстрагентом рения оказался бромид тетра-*н*-децилфосфония $(C_{10}H_{21})_4PBr$ (R_4PBr) (см. таблицу), который по своей эффективности приближается к солям четвертичных аммониевых оснований.

Коэффициенты распределения при экстракции рения из растворов 0,01 *М* $HReO_4$ в 1*М* HCl растворами R_4PBr и R_4NBr в бензоле

Концентрация экстрагента, *моль/л*	$(C_{10}H_{21})_4PBr$	$(C_9H_{19})_4NBr$
0,01	28	130
0,02	60	190
0,03	67	230

Одним из наиболее важных факторов, определяющих процесс экстракции, является природа и концентрация кислоты в водной фазе. При этом, например, кислотность водной фазы может оказывать различное влияние на величины D_{Re} в зависимости от природы экстрагента. Из полученных нами экспериментальных данных следует, что увеличение концентрации HCl до 7*М* приводит к росту экстракции рения(VII) растворами R_2SO. В то же время в случае применения ТОФО наблюдается максимум в области $\sim 3M$ HCl (рис. 3). Наблюдаемые зависимости можно объяснить следующим образом: рост кислотности водной фазы увеличивает протонирование экстрагента, который затем образует извлекаемые в органическую фазу ионные пары. Дальнейшее увеличение кислотности водной фазы приводит к росту



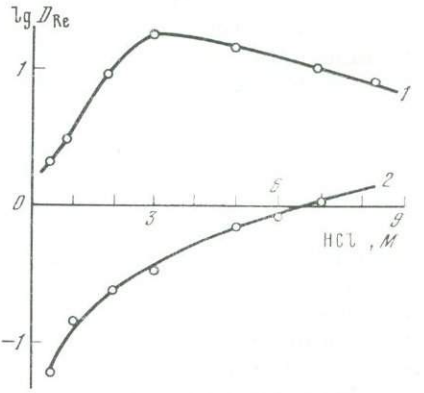


Рис. 2. Экстракция $HReO_4$ из 1*М* HCl растворами ТБФО (три-*н*-бутилфосфинокись) (*1*), ТОФО (три-*н*-октилфосфин) (*2*), Т-*изо*-ОФО (три-*изо*-октилфосфинокись) (*3*) и R_3PS (*4*) в бензоле

Рис. 3. Экстракция $HReO_4$ из 0,1*М* солянокислых растворов $(C_8H_{17})_3PO$ (*1*) и $(C_7H_{15})_2SO$ (*2*) в бензоле

конкурирующего взаимодействия экстрагента с HCl и подавлению экстракции рения. В результате для случая с R_3PO на кривой наблюдается максимум экстракции.

Электронодонорные свойства алкилсульфоксидов выражены намного меньше, чем для алкилфосфиноксидов, поэтому максимум на кривой зависимости D_{Re} от концентрации HCl, вероятно, смещен в область более кислых сред ($> 7M$ HCl).

Экстракция рения(VII) из сернокислых сред, как правило, протекает более эффективно, чем из солянокислых. Это, вероятно, связано с меньшим конкурирующим действием серной кислоты на экстрагент. Например, при экстракции из растворов $0{,}01M$ $HReO_4$ и $1M$ HCl растворами $0{,}1M$ $(C_7H_{15})_2SO$ в бензоле $D_{Re} = 0{,}1$, тогда как при экстракции из $1N$ H_2SO_4 $D_{Re} = 0{,}23$.

Увеличение температуры, при которой проводится экстракция, приводит к уменьшению извлечения рения при экстракции фосфор- и серусодержащими реагентами. Например, при экстракции из растворов $0{,}01M$ $HReO_4$ в $3M$ HCl $0{,}05M$ растворами $(C_7H_{15})_2SO$ и $(C_8H_{17})_3PO$ в керосине были получены следующие величины коэффициентов распределения рения:

t, °C	25	50	75	95
$(C_7H_{15})SO$	0,4	0,1	0,06	0,02
$(C_8H_{17})_3PO$	18	7,0	3,0	1,5

Механизм экстракции рения нейтральными фосфорорганическими реагентами типа R_3PO связан с образованием переходящих в органическую фазу комплексов состава $S_x(H_3O)(H_2O)_y(ReO_4)$, где S — молекула экстрагента [6]. В случае применения в качестве экстрагентов солей тетраалкилфосфония экстракция перренат-ионов протекает, вероятнее всего, по обменному механизму, подобному механизму экстракции солями четвертичных аммониевых оснований:

$$R_4PX_{орг} + H^+_{водн} + ReO^-_{4\,водн} \rightleftarrows (R_4P \cdot ReO_4)_{орг} + HX_{водн}.$$

Из зависимости $\lg D_{Re}$ — $\lg[S]$ нами было определено сольватное число $n = 1$ для случая экстракции $HReO_4$ из $0{,}5M$ H_2SO_4 растворами $(C_7H_{15})_2SO$ в бензоле. Основываясь на этом, механизм экстракции рения(VII) сульфоксидами можно, по-видимому, представить следующим образом:

$$H^+_{водн} + ReO^-_{4\,водн} + S_{орг} \rightleftarrows (HReO_4 \cdot S)_{орг}.$$

Однако отметим, что, как и в случае экстракции перренатов нейтральными фосфорорганическими реагентами, сольватное число, вероятно, зависит от условий проведения процесса экстракции и является величиной переменной. Этим можно объяснить имеющееся в литературе расхождение данных о составе экстрагируемых комплексов [7, 8].

Таким образом, из рассмотренных в работе экстрагентов фосфорсодержащие соединения, в особенности фосфинокиси R_3PO, являются более эффективными экстрагентами рения, чем серусодержащие реагенты. Эффективность диалкилсульфоксидов R_2SO примерно равна эффективности такого широко распространенного экстрагента, как трибутилфосфат. Сравнительно низкая стоимость серусодержащих реагентов, получаемых из нефти, позволяет предположить, что они так же, как и ТБФ, найдут практическое применение. Особенно эффективным может быть их применение при экстракционном извлечении рения из технологических растворов с высокой кислотностью.

Соли четвертичных фосфониевых оснований R_4PX извлекают рений из кислых, нейтральных и даже щелочных сред с высокими коэффициентами распределения и по эффективности приближаются к солям четвертичных аммониевых оснований. Их целесообразно использовать для извлечения рения из слабокислых, нейтральных и даже щелочных растворов, что позволяет получать одновременно высокие коэффициенты очистки от Mo и W.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Ф. Травкин, Н. М. Синицын, Э. Н. Меркин.* Цветная металлургия, № 24, 20 (1967).
2. *Д. И. Рябчиков, Ю. Б. Герлит, А. В. Карякин, В. А. Заринский, М. Е. Зубрилина.* ДАН СССР, **144**, 585 (1962).
3. *К. А. Большаков, Н. М. Синицын, К. И. Петров, В. Ф. Травкин, М. В. Рубцов.* Ж. неорг. хим., **13**, 3082 (1968).
4. *В. Ангелова, Р. Дойчева.* Рудодобив. Металлургия, **24**, 40 (1969).
5. *А. В. Петров, А. В. Карякин, К. В. Марунова.* Ж. неорг. хим., **10**, 986 (1965).
6. *К. А. Большаков, Н. М. Синицын, В. Ф. Травкин.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 58.
7. *Ф. Красовец, К. Клофутар.* Сб. «Химия экстракции». М., «Атомная энергия», 1971, стр. 301.
8. *А. М. Ровен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитина, Н. З. Минеева.* Радиохимия, **14**, 750 (1972).

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА РЕНИЕВЫХ РЕЭКСТРАКТОВ

Б. И. ПОЛЯКОВ, В. К. РУМЯНЦЕВ

Способы экстракционного извлечения редких и тугоплавких металлов находят все более широкое применение в промышленной технологии. Как правило, экстракционные процессы успешно осуществляются в сравнительно чистых и разбавленных растворах.

В промышленной практике при экстракции рения триоктиламином из растворов после разложения молибденитовых концентратов азотной кислотой, содержащих до 300 *г/л* сульфатов и нитратов аммония, 5—15 *г/л* катионов различных металлов и 30—50 *мг/л* рения, экстрагируется значительное количество аммонийных солей, которые затем переходят в реэкстракт. Кроме того, реэкстракты содержат до 4% органических соединений, которые переходят из органической фазы.

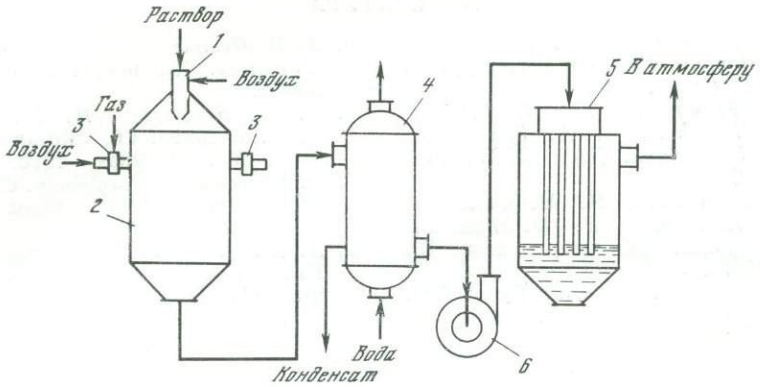
Переработка таких реэкстрактов из-за содержания нитратов и органических соединений связана со значительными затруднениями, содержит много операций и приводит к значительным потерям извлекаемого элемента.

Нами проводились поисковые работы по изучению более простого и эффективного технологического процесса для переработки таких реэкстрактов и выделению из них рения.

Наиболее перспективным процессом является процесс термической обработки растворов с целью их денитрации и удаления органических соединений. При распылении растворов, содержащих растворимые соединения тугоплавких металлов, и последующей их высокотемпературной обработке создаются реальные возможности исключения многооперационной технологии переработки реэкстрактов и осуществления непрерывного автоматизированного процесса. Такие процессы известны [1—7] и начинают использоваться в промышленной практике производства тугоплавких металлов.

При распылении растворов образующиеся капли имеют очень большую поверхность контакта с продуктами сгорания природного газа. За счет интенсивного массо- и теплообмена процессы протекают в тысячные и десятитысячные доли секунды.

На основании имеющихся данных и проведенных нами экспериментальных исследований была создана опытно-промышленная установка, принципиальная технологическая схема которой представлена на рисунке. Реэкстракт, распыляемый пневматической форсункой *1*, в виде мелкодисперсного тумана поступает в нагретую до 900—1000° С продуктами сгорания природного газа камеру *2*. Газ поступает через горелки *3*. При высокой температуре влага испаряется, присутствующие в реэкстракте органические



Принципиальная аппаратурно-технологическая схема переработки рениевых реэкстрактов термическим способом

соединения сгорают, а соли нитратов и сульфатов аммония в результате термического разложения превращаются в газообразные продукты. Перренат аммония также разлагается, превращаясь в летучий окисел.

Продукты сгорания газа и органических соединений, пары воды, продукты разложения солей аммония, окислы рения поступают в холодильник *4*, где окислы рения улавливаются и переходят в конденсат.

Конденсат, содержащий рений в виде перрениевой кислоты и являющийся конечным продуктом процесса, направляется для выделения рения обычными способами, например с помощью анионообменных смол. Газообразные продукты процесса через барботирующий аппарат *5* вентилятором *6* выбрасываются в атмосферу.

Конденсат, полученный в результате переработки рениевых реэкстрактов по данной технологической схеме, не содержал органических соединений, солей аммония и имел pH 6—7. Содержание рения в конденсате несколько ниже, чем в исходном реэкстракте, так как происходит частичное разбавление, на 20—30%, за счет образования воды при сжигании природного газа.

Потери рения незначительны и составляют 5—7% в зависимости от эффективности работы улавливающей системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент США № 3623860 (1971).
2. Патент ФРГ № 933752 (1955).
3. Патент США № 3172753 (1965).
4. *А. В. Лыков.* Распылительные сушилки. М., «Химия», 1969.
5. *А. В. Лыков.* Теория сушки. М., «Энергия», 1965.
6. *П. В. Лебедев* и др. Изв. вузов, Энергетика, № 2, 5 (1952).
7. *А. В. Лыков.* Сушка распылением. М., Пищепромиздат, 1955.

ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕНИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Б. А. ПУРИН, Я. К. ЛИЦИС

В основе разработанного способа лежат физико-химические процессы экстракции и реэкстракции в электрическом поле вместе с процессами электролиза и высоковольтного электродиализа в многофазной системе. Осуществление способа оказалось возможным благодаря применению органических растворителей-экстрагентов в качестве жидких ионообменных мембран, разделяющих специальные камеры электролизеров (электрохимических экстракторов), и введения комплексообразующих реагентов [1].

Предлагаемый способ может быть применен для экстракции неорганических соединений, которые частично диссоциируют в полярных органических растворителях. Частичная диссоциация экстрагированного неорганического соединения в органической фазе необходима для создания достаточной для практических целей электропроводности органической фазы. Для извлечения рения в электрохимических экстракторах были применены мембраны из алифатических спиртов и аминов — органических растворителей, экстрагирующих перренат-ионы из кислых сред. Введение в жидкие мембраны 8-меркаптохинолина (тиооксина) или его производных дало возможность увеличить чистоту получаемых продуктов.

Тиооксин взаимодействует в водных средах с образованием нерастворимых внутрикомплексных солей (ВКС) с элементами, образующими не гидролизуемые водой сульфиды. Широкий диапазон действия тиооксина и хорошая экстрагируемость ВКС используются для извлечения, разделения и определения микроколичеств многих металлов [2, 3]. В зависимости от pH среды в растворе существует равновесие между ионами 8-меркаптохинолина, нейтральной формой реагента и ионами 8-меркаптохинолината. При pH 5,25 (изоэлектрическая точка реагента) существует нейтральная форма реагента.

Принципиальная схема экстракционно-электрохимического способа извлечения рения из разбавленных сернокислых растворов представлена на рисунке. При осуществлении процесса исходный раствор вводится в камеру *1* электрохимического экстракта в качестве католита. В зоне экстракции *5* перемешиванием создается эмульсия из органического растворителя и исходного раствора. Экстракция перренат-ионов происходит в электрическом поле. Благодаря экстракции и направлению электрического поля перренат-ионы переносятся через жидкую мембрану *3*, которая вместе с барьерной камерой *4* разделяет катодную и анодную камеры. На границе раздела фаз *6* перренат-ионы подвергаются электрохимической реэкстракции и поступают в анодное пространство *2*. Электрическое поле создается соответствующим расположением электродов *7* и *8*, на которые подается постоянный ток высокого напряжения.

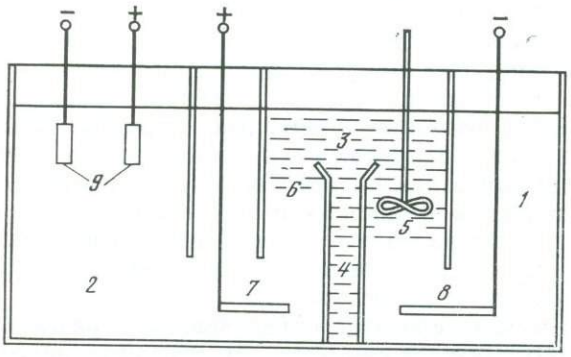
В ряду алифатических спиртов экстракция рениевой кислоты уменьшается ($C_4 > C_5 > C_6 > C_7$). Увеличение содержания рения в органической фазе приводит к увеличению электропроводности алифатических спиртов, что свидетельствует о частичной диссоциации экстрагированной рениевой кислоты в органической фазе.

Тиооксин вводится в виде порошка в барьерную камеру, которая также заполняется органическим растворителем. Во время электролиза жидкая мембрана около поверхности раздела фаз в катодной камере имеет кислую среду, и ионы 8-меркаптохинолина как катионы путем электромиграции накапливаются на поверхности раздела фаз. Катод и жидкая мембрана задерживают переход примесей в анодное пространство. Большую роль

в связывании примесей тяжелых металлов в жидкой мембране играют ионы 8-меркаптохинолинина.

Если процесс проводится с целью очистки или извлечения рения в виде перрената аммония [4], то в анодной камере исходным электролитом является раствор аммиака. Извлечение рения в виде электролитического осадка осуществляется с помощью дополнительных электродов *9* (см. рисунок) в анодной камере и применения оптимального состава электролита, в котором путем реэкстракции в электрическом поле из жидкой мембраны накапливаются перренат-ионы.

Экстракционно-электрохимический способ жидкой мембраны объединяет несколько процессов, позволяющих проводить селективное извлечение перренат-ионов. В данной работе процесс в электрохимическом экстракторе с жидкой мембраной рассматривается как процесс электродиализа с одной



Принципиальная схема экстракционно-электрохимического способа извлечения рения

мембраной. В органической фазе проходит электрический ток i, сила которого пропорциональна подвижности ионов u в органической фазе, градиенту потенциала E и концентрации ионов c. Напряжение, которое нужно приложить для получения силы тока i, разлагается на три части: напряжение электролиза для электрохимических реакций окисления и восстановления на электродах; омическое падение напряжения R_i, вызываемое прохождением тока в органической фазе с сопротивлением R; падение напряжения $R_м$, вызываемое противодействием мембранного потенциала жидкой мембраны $E_м$. Если первая часть обычно не превышает 1—2 *в*, то вторая часть может достигнуть многих вольт на сантиметр длины органической фазы из-за ее значительного сопротивления. Исследования мембранного потенциала жидких мембран во время электролиза показали, что падение напряжения $R_м$ незначительно.

Существенной характеристикой жидкой мембраны является то, что ее проницаемость для мигрирующих ионов селективна. Нами для упрощения принимается, что она проницаема только для перренат-ионов. Селективную проницаемость жидкой мембраны обусловливают следующие факторы: 1) комплексообразователь в органической фазе образует устойчивые ВКС с примесями тяжелых металлов, а с рением не образует; образовавшиеся ВКС металлов не переходят в анодную камеру; 2) направление электрического тока — катионы (K^+ и др.) остаются в катодной камере; 3) перренат-ионы из кислых сред экстрагируются в виде рениевой кислоты, а примеси не экстрагируются.

Эффективность использования при электродиализе жидкой мембраны, обладающей избирательностью к органическим экстрагентам, вместе с применением комплексообразующих реагентов может быть показан на примере получения электролитического порошка рения высокой чистоты.

Порошок рения, осажденный из электролита с примесями тяжелых металлов в количестве 2% (электролиз без мембраны), имел чистоту 99,8%. При проведении процесса в электрохимическом экстракторе полученный порошок рения имел чистоту 99,9999% (по Mo, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb, Bi, Sb, Cu).

Экстракционно-электрохимический способ извлечения рения из разбавленных сернокислых растворов может быть осуществлен в виде высокопроизводительного непрерывного процесса. Опыты показали, что при применении двухступенчатой электрохимической экстракции для извлечения рения из промышленной промывной серной кислоты после второй ступени содержание рения в растворе составляло < 2 *мг/л*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. А. Пурин.* Изв. АН Латв. ССР, серия хим., **1971**, 31.
2. *Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. А. Лукша.* Ж. общ. хим., 28, 2273 (1958).
3. *Ю. А. Банковский, Д. Э. Зарума, Э. А. Лукша, А. К. Стурис, Я. В. Ашакс, Г. П. Межараупс, А. Ф. Иевиньш.* Изв. АН Латв. ССР, серия хим., **1966**, 387.
4. *Я. К. Лицис, Б. А. Пурин.* Авт. свид. СССР № 248638 (1969); Бюлл. изобр., № 36 (1971).

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ

К. В. МАРУНОВА и А. СТЕПАНОВА

Электродиализ, считавшийся до недавнего времени процессом, пригодным для целей обессоливания и концентрирования [1], привлекает сегодня внимание исследователей как метод разделения [2, 3]. Мембранные методы разделения, в том числе и электродиализ, открывают широкие возможности химической технологии по созданию принципиально новых, более совершенных, простых и дешевых технологических схем.

Установлено, что электродиализ с ионообменными мембранами может быть использован в качестве эффективного метода разделения перренат-ионов и ионов калия, обеспечивает содержание калия в анолитах на уровне содержания его в воде и аммиаке, т. е. практически полное разделение рения и калия [4].

Нами исследована возможность применения электродиализа в технологии получения соединений рения высокой чистоты, в частности перрената аммония, необходимого для изготовления высокочистого рения.

Поскольку в технологических схемах извлечения рения из молибденового сырья операции получения перрената аммония предшествуют стадии осаждения перрената калия, исследования проводились на примере последнего.

При исследовании процесса электродиализа, осуществляемого при постоянной силе тока, использовались гетерогенные мембраны марок МАК, МАЛ и МКК, МКЛ.

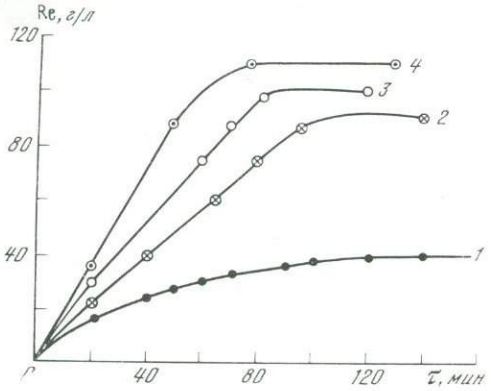
Нами установлена возможность применения в качестве материала катода вместо платины нержавеющей стали, анода — платинированного титана; исследовано влияние плотности тока на скорость миграции рения, степень концентрирования его в анолите и чистоту последнего.

Установлено, что с увеличением плотности тока скорость миграции рения растет. Зависимость имеет прямолинейный характер. Влияние плотности тока на степень концентрирования рения в анолите во времени показано на рисунке. В качестве оптимальной выбрана плотность тока, равная 6 *ма/см*^{2}, температура 60° С.

Разработанный нами непрерывный электродиализный способ получения перрената аммония [5] осуществляется таким образом, чтобы раствор пер-

рената калия подпитывался сухой солью. При достижении в анолите концентрации рения ~ 100 *г/л* включается подача в катодную камеру электродиализатора воды, в анодную — водного раствора аммиака и слив католита и анолита.

Из анолитов по мере охлаждения (без операции упаривания) выпадают кристаллы перрената аммония высокой чистоты. Так, из перрената калия, содержащего (в вес. %): K 13,00, Na 1,00, Ca, Mg, Cr, Sb, Sn $1 \cdot 10^{-2}$, Al $5 \cdot 10^{-3}$, Fe, Si, Mn, Cu, Mo, Ni, Pb, Cd $1 \cdot 10^{-3}$, получены десятки образцов перрената аммония, в которых содержание всех лимитируемых примесей меньше чувствительности существующих методов анализа и составляет (в



Влияние плотности тока на степень концентрирования рения в анолите во времени

Плотность тока, *ма/см²*:
1 — 2,4;
2 — 5,2;
3 — 6,8;
4 — 10

вес.%): K, Si $< 1 \cdot 10^{-3}$, Na, Mo $< 3 \cdot 10^{-4}$, Ca, Fe, Al, Mg $< 1 \cdot 10^{-4}$, Cu, Mn $< 4 \cdot 10^{-5}$. Не обнаружены Ni, Cr (чувствительность анализа $1 \cdot 10^{-5}$ вес.%), Sb, Sn (чувствительность $5 \cdot 10^{-5}$), Pb (чувствительность $5 \cdot 10^{-6}$ вес.%), Cd (чувствительность $2 \cdot 10^{-6}$ вес.%).

Снятые в процессе работы материальные балансы показали, что прямой выход рения в кристаллы высокочистого перрената аммония составляет в среднем 93% от исходного при практически полном его извлечении. Выход по току $\geqslant$ 74%. Производительность — 1 *кг* рения в час с 1 $м^2$ площади мембран. Расход электроэнергии на получение 1 *кг* перрената аммония 2,3 *квт·час*.

Хорошее качество полученных образцов перрената аммония по всем лимитируемым примесям позволяет использовать электродиализный способ для получения перрената аммония не только из перрената калия, но и из других соединений рения, и рекомендовать его для получения рениевой кислоты и ее солей.

Поскольку при осуществлении любой технологической схемы возможны случаи получения некондиционных по калию солей, которые приходится возвращать на повторный передел или подвергать трудоемкой, сопровождающейся большими потерями рения, операции дробной кристаллизации, нами была предпринята попытка использовать электродиализ для очистки солей рения.

Выбран оптимальный режим осуществления непрерывного процесса электродиализной очистки перрената аммония: концентрация рения в исходном растворе 35 *г/л*, плотность тока $\geqslant$ 10 *ма/см²*, температура 50° С. Выход по току составляет при этом $\geqslant$ 72%.

Анализ очищенных электродиализным способом образцов перрената аммония показал, что обеспечивается глубокая очистка соли не только от калия, но и от всех содержащихся в исходной соли примесей на 2—3 порядка и более.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод о возможности применения электродиализа с ионообменными мембранами в качестве эффективного способа получения и глубокой очистки соединений рения.

Основные достоинства разработанных нами электродиализных способов получения и очистки перрената аммония: одностадийность; отсутствие сточных вод (небольшие количества получающихся в катодной камере растворов щелочей могут быть использованы для технологических нужд); получение концентрированных растворов рения, позволяющее ликвидировать трудоемкую операцию упаривания; высокое качество продукции без операции перекристаллизации при практически полном извлечении рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Деминерализация методов электродиализа». Под ред. Дж. Уилсона. М., ИЛ, 1962.
2. *Б. Н. Ласкорин, Н. М. Смирнова, М. Н. Гантман.* Ионообменные мембраны и их применение. М., Металлургиздат, 1961.
3. Сб. «Ионообменные мембраны в электродиализе». М., «Химия», 1970.
4. *К. В. Марунова, Л. П. Рузинов, М. А. Степанова, Г. Н. Гуц.* Научные труды Гиредмет, 38, 63 (1973).
5. *К. В. Марунова, М. А. Степанова, В. И. Бибикова.* Авт. свид. СССР № 346230 (1970); Бюлл. изобр., № 23 (1972).

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ ОБОГАЩЕННЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Н. Я. ЛЮБМАН, А. И. УСКОВ, К. Б. ЛЕБЕДЕВ, О. М. ГРУЗО, М. А. БОГОМОЛ, Л. И. МЕКЛЕР

На Балхашском горно-металлургическом комбинате извлечение рения из промывной серной кислоты осуществляется по адсорбционно-ионнообменной схеме [1]. Заключительной стадией существующей технологии является упаривание аммиачных элюатов, содержащих в среднем 2—6 *г/л* рения. После охлаждения раствора рений выпадает в осадок в виде перрената аммония.

В процессе упаривания элюатов теряется практически весь свободный аммиак, расходуется много греющего пара, имеют место потери рения. Значительно более эффективными могут быть методы концентрирования, не связанные с изменением агрегатного состояния растворов. Наиболее приемлемым представляется многокамерный электродиализ с использованием ионообменных мембран.

Среди факторов, благоприятствующих успешному проведению данного процесса, следует отметить следующие: 1) высокая подвижность перренат-иона в аммиачных растворах; 2) весьма незначительный перенос аммиака через ионообменные мембраны в процессе электродиализа; 3) практическое отсутствие в исходных элюатах примесей, могущих вызвать отложения труднорастворимых солей на поверхности мембран.

Следует также отметить, что общее содержание диссоциированных компонентов раствора (4—8 *г/л*) находится в пределах, которое считается наиболее выгодным для осуществления электродиализного обессоливания и концентрирования.

Из различных технологических схем электродиализа, испытанных в процессе проведения лабораторных исследований [2], наиболее эффективной оказалась циркуляционно-порционная. По этой схеме исходные элюаты заливаются в оба тракта электродиализатора (промывка электродных камер осуществляется дилюатом), и рабочие растворы циркулируют до заданной глубины удаления рения из дилюата. При этом содержание рения в кон-

центрирующем тракте определяется соотношением объемов жидкости в трактах обессоливания и концентрирования.

Имеется, однако, предел, выше которого концентрация рения в тракте концентрирования подняться не может, даже если проводить электродиализ при повышенной температуре, исключающей выпадение кристаллов перрената аммония. Этот предел обусловлен главным образом электроосмотическим переносом воды, разбавляющей концентрат, через ионообменные мембраны. В рассматриваемых условиях концентрацию рения можно довести до 60—65 *г/л* (50—60° С). При охлаждении такого раствора до 20—25° С около двух третей рения выпадает в осадок в виде перрената аммония, а маточный

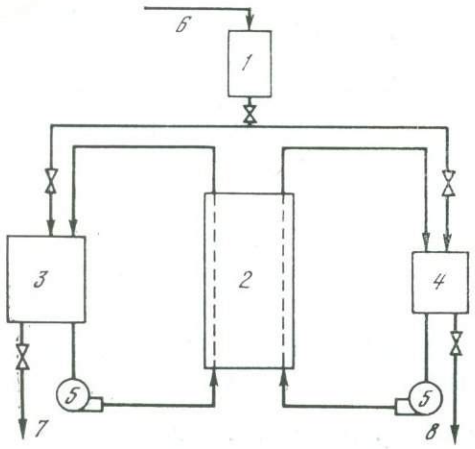


Схема полупромышленной электродиализной установки

1 — механический фильтр;
2 — электродиализатор ЭДУ-300;
3 — бак дилюата;
4 — бак концентрата;
5 — циркуляционные насосы;
6 — исходный раствор;
7 — дилюат на элюирование рения;
8 — концентрат на II ступень электродиализа

раствор затем вновь донасыщается в концентрирующем тракте электродиализатора.

Содержание рения в дилюате можно довести до весьма малой величины (5—10 *мг/л*), что связано, однако, с повышенными энергозатратами и снижением производительности электродиализной установки. Оптимальной концентрацией рения в дилюате следует считать 60—80 *мг/л* (2—3% от исходного содержания). При этом концентрация аммиака в дилюате уменьшается всего лишь на 1,5—2%. Этот раствор используется в качестве элюента при элюировании рения с ионообменной смолы.

В 1972 г. были проведены полупромышленные испытания электродиализного метода переработки ренийсодержащих элюатов. Основой полупромышленной установки (см. рисунок) служил электродиализатор ЭДУ-300 [1] с активной площадью ионообменных мембран (марки МК-40 и МА-40) 30 *м*^{2}. Установка включала также механический фильтр, циркуляционные насосы, бак дилюата объемом 600 *л* и бак концентрата объемом 60 *л*, источник регулируемого постоянного тока и приборы контроля. Установка работала по циркуляционной порционной схеме. Система циркуляции обеспечивала движение растворов в рабочих камерах со скоростью ~ 20 *см/сек*. В процессе электродиализа происходил разогрев растворов: дилюата до 30—40° С, а концентрата до 40—50° С за счет джоулева тепла. Это предотвращало кристаллообразование перрената аммония в тракте концентрирования и позволяло выводить рениевую соль при охлаждении концентрата.

Электродиализную переработку элюатов проводили в две ступени. На первой ступени концентрация рения в дилюате доводилась до 0,05—0,08 *г/л*, а в концентрате — до 17—22 *г/л*. Концентрат от нескольких циклов после усреднения служил в качестве исходного раствора для ступени II электродиализа, которая осуществлялась на той же установке.

---

[1] Изготовлен Алмаатинским электромеханическим заводом.

Основные показатели электродиализной переработки ренийсодержащих элюатов

Показатель	Ступень		Показатель	Ступень	
	I	II		I	II
Продолжительность электродиализа, *час*	4,0	5,0	Концентрат		
Напряжение на электродах, *в*	190	80	исходный объем, *л*	50	60
Сила тока (средняя), *а*	6,5	7,8	конечный объем, *л*	65	65
Исходный раствор			содержание рения, *г/л*	21,0	52,0
содержание рения, *г/л*	3,0	21,0	концентрация аммиака, *N*	1,40	1,42
концентрация аммиака, *N*	1,20	1,40	температура, °С	53	57
температура, °С	21	21	Удельный расход электроэнергии, *квт-ч/м³*	10,0	21,4
Дилюат			Производительность установки, *л/час*	125	30
исходный объем, *л*	500	150			
конечный объем, *л*	490	145			
содержание рения, *г/л*	0,07	3,1			
концентрация аммиака, *N*	1,18	1,30			
температура, °С	42	45			

В результате электродиализа на ступени II концентрация дилюата по рению снижалась до 2—3 *г/л*, после чего он объединялся с исходным элюатом; в концентрате II содержание рения доводили до 45—50 *г/л* (50° С), после чего его сливали, охлаждали до 20—25° С и отделяли выпавшие кристаллы перрената аммония. Маточный раствор, содержащий 20—22 *г/л* рения, непрерывно циркулировал в концентратном тракте электродиализной установки; по достижении содержания рения 45—50 *г/л* операция выделения перрената аммония повторялась. В таблице приведены усредненные результаты испытаний.

Проведенные полупромышленные испытания электродиализного метода переработки ренийсодержащих элюатов свидетельствуют о возможности осуществления процесса выделения рения из промывной серной кислоты в непрерывном замкнутом цикле: сорбция — элюирование — электродиализ с оборотным использованием аммиака в технологическом процессе. Электродиализный метод переработки ренийсодержащих элюатов принят к внедрению Балхашским горно-металлургическим комбинатом. В настоящее время закончен монтаж промышленной установки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. И. Меклер, К. Б. Лебедев.* Сб. «Ионообменные материалы и их применение». Алма-Ата, изд. ЦИНТИ, 1968, стр. 151.
2. *Н. Я. Любман, А. И. Усков, К. Б. Лебедев, М. И. Городецкий, Н. А. Панарина, В. Ф. Козин, А. А. Егизаров, Л. И. Меклер.* Сб. «Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии». № 3. Алма-Ата, изд. ин-та Казмеханобр, 1972, стр. 283.

ВЛИЯНИЕ pH ЭЛЕКТРОЛИТА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ОСАДКОВ РЕНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ РЕНИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г. С. СИНЯКОВА, Б. А. ПУРИН, Д. Р. АРШ

Электролитическое восстановление перренат-ионов до металла осуществляют преимущественно из кислых растворов, так как при этом увеличивается выход металла по току. Существующие мнения по вопросу влияния кислотности на механизм разряда перренат-ионов, а также состав и свойства катодных осадков различны. По данным работы [1] известно, что есть некоторый оптимум содержания серной кислоты, при котором получается наибольший выход по току. В работе [2] предполагается, что изменение pH раствора от 3,5 до 1,0 мало влияет на выход по току и нет прямого соответствия между этими параметрами. Высказывается мнение [3], что уменьшение концентрации водородных ионов ведет к понижению выхода по току.

Полученные из сернокислых электролитов осадки не устойчивы на воздухе и во влажной атмосфере. Они темнеют в течение срока от нескольких часов до нескольких дней, в то время как чистый рений или полученный, например, электролитически из фосфатной ванны достаточно устойчив. Автор работы [1] предполагает, что неустойчивость рениевых осадков объясняется образованием гидрида ReH, который легко распадается и окисляется до Re_2O, а затем до высших окислов и рениевой кислоты. Высказывалось также мнение, что данное явление может быть результатом недостаточного восстановления перрената на катоде, т. е. образованием окислов [4].

В данной работе сделана попытка определить химический состав осадков в зависимости от условий электролиза и кислотности раствора, а также установить связь между величиной начального pH в объеме раствора (pH_0) и pH прикатодного пространства (pH_s) во время электролиза.

Для определения металлического рения и окислов в осадке использовали ранее опубликованные методики [5, 6]. Величину pH прикатодного слоя определяли стеклянным электродом с нанесенным на его поверхность металлическим слоем [7], а также известным методом микростеклянного электрода. Содержание калия в осадке устанавливали методом фотометрии пламени на приборе pF-5.

Зависимость выхода по току от pH_0 и плотности тока раствора перрената калия в присутствии серной кислоты показана на рис. 1 и 2. В обоих случаях выход по току проходит через максимум при $pH_0 \sim 0{,}75$ и плотности тока 30 *а/дм²*. Результаты наших исследований pH_s прикатодного пространства по методике [7] представлены на рис. 3. Значения pH_s прикатодного слоя по данной методике в основном совпали с результатами, полученными методом микростеклянного электрода. Измерения показали, что защелачивание прикатодного пространства при исходном pH_0 1,95—1,25 наступает весьма быстро. При этих условиях электролиза мы наблюдаем низкий катодный выход по току, осадки черного цвета. В области pH_0 0,80—0,60, там, где мы имеем наибольший выход по току, определение pH_s показало, что сильное защелачивание наступает только при $D_к > 20$ *а/дм²*, а в более кислой среде pH_s меняется незначительно. Осадки при этом плотные, светлые, с металлическим блеском. Принимаемая нами методика анализа окислов вносит некоторые погрешности в результаты, но тем не менее позволяет судить о химическом составе катодных осадков. Результаты анализов представлены в таблице.

Твердый остаток после отделения семи- и четырехвалентного рения мы пытались проанализировать на присутствие шестивалентного рения [6]. Были получены сильно завышенные результаты, что, вероятно, свидетельст-

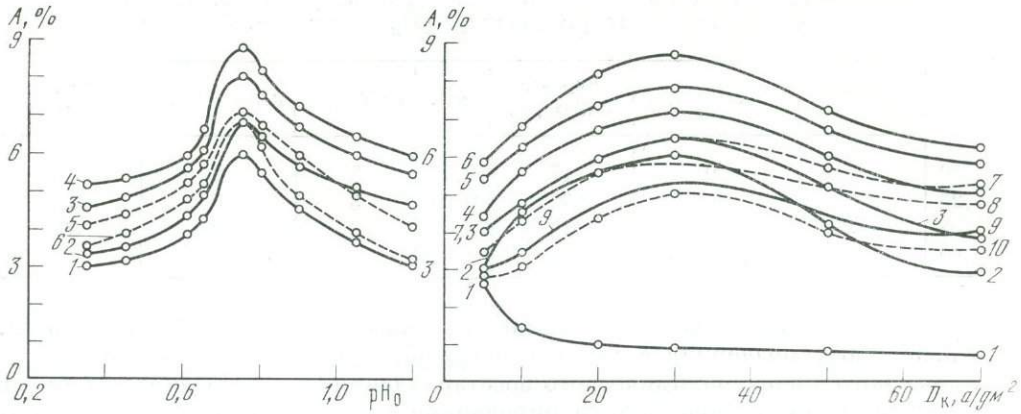


Рис. 1. Зависимость выхода по току рения (A) от pH_0 раствора перрената калия (10 *г/л*) в серной кислоте при разных плотностях тока, *а/дм²*:

1 — 5; *2* — 10; *3* — 20; *4* — 30; *5* — 50; *6* — 70; катод — медь, анод — платина

Рис. 2. Зависимость выхода по току рения от плотности тока в растворе перрената калия (10 *г/л*) при разной концентрации серной кислоты (*г/л*):

1 — 5; *2* — 10; *3* — 15; *4* — 20; *5* — 25; *6* — 30; *7* — 40; *8* — 50; *9* — 70; *10* — 90

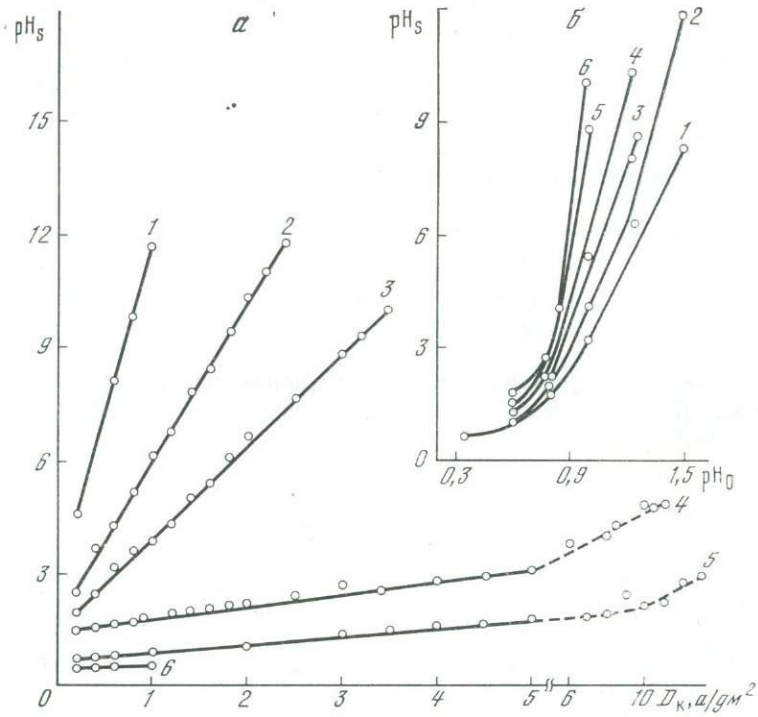


Рис. 3. Зависимость pH_s прикатодного пространства от плотности тока (*а*) и pH_0 раствора перрената калия (10 *г/л*) в серной кислоте (*б*)

а — pH_0: *1* — 1,50; *2* — 1,25; *3* — 1,00; *4* — 0,80; *5* — 0,60; *6* — 0,35

б — $D_к$, *а/дм²*: *1* — 0,6; *2* — 1,0; *3* — 1,6; *4* — 2,0; *5* — 3,0; *6* — 3,5

Зависимость состава осадка при восстановлении перрената калия (10 *г/л*) в сернокислой среде от pH₀ раствора ($D_к = 30$ *а/дм²*, $t = 25°$ С)

pH₀	Re(VII), %	$ReO_2 \cdot n\,H_2O$, %	$Re_{мет}$ + + ReO_x, %	pH₀	Re(VII), %	$ReO_2 \cdot n\,H_2O$, %	$Re_{мет}$ + + ReO_x, %
1,50	35	30	17	0,75	3	2	90
1,25	23	38	30	0,60	3	3	92
1,05	6	4	82	0,30	3	6	87
0,90	2	2	90				

вует о присутствии в остатке соединений рения более низкой валентности. В ряде работ подчеркивается, что ReO_3 образуется в начальный момент химического и электрохимического восстановления [8—12]. Однако стабилен он только в достаточно концентрированной серной кислоте. В щелочных растворах трехокись рения растворяется с образованием ReO_4^{2-}, который неустойчив и распадается на ReO_4^{2-} и ReO_2 [8]. Завышенный результат анализа на содержание в осадке ReO_3 может быть объяснен также образованием в растворах со щелочным pH$_s$ пятиокиси рения, о чем свидетельствует при низких $D_к$ черно-синий цвет осадка. Данных о поведении пятиокиси рения в щелочах и кислотах мало.

Ввиду того, что нет методики, позволяющей уверенно дифференцировать осадок на соединения рения с указанными валентностями, мы растворяли осадок в перекиси водорода и определяли суммарное количество рения. Следует отметить, что осадки, полученные при pH$_0$ 1,50 и 1,25, состоят преимущественно из окислов. Увеличение плотности тока ведет к понижению процента окислов в осадке для растворов с концентрацией перрената калия 10 *г/л* и, например, при pH 0,75 и $D_к = 70{,}0$ *а/дм²* составляет Rt(VII) 3%, $ReO_2 \cdot nH_2O$ 2%, а при $D_к = 100$ *а/дм²* Re (VII) 1%, $ReO_2 \cdot nH_2O$ 1%. В этих условиях восстановление перренат-ионов практически идет до металла. Определение содержания калия в электролитических осадках рения, полученных из растворов перрената калия (10 *г/л*) с серной кислотой разной концентрации (при $D_к = 30$ *а/дм²*, $t = 24°$ С, $\tau = 30$ *мин*), показало, что в осадке содержится калий за счет захвата основного электролита и адсорбции его двуокисью рения:

pH₀	1,50	1,25	1,05	0,90	0,75	0,60	0,30
K, %	0,280	0,064	0,016	0,013	0,023	0,023	0,033

Таким образом, электролитические осадки рения из сернокислых растворов имеют сложный переменный состав, зависящий от условий электролиза и состава раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Суворова.* Докт. дисс. М., Ин-т физ. хим. АН СССР, 1962.
2. *А. А. Никитина, З. А. Соловьева, З. М. Соминская, А. Т. Ваграмян.* Электрохимия, **1**, 748 (1965).
3. *И. В. Коровин, М. Н. Ронжин.* Ж. физ. хим., **35**, 660 (1961).
4. *К. Camp.* Plating, 5, 413 (1965).
5. *Ю. А. Банковский, А. Ф. Иевиньш, Э. А. Лукша.* Ж. физ. хим., **14**, 714 (1959).
6. *Н. Л. Бабенко, Н. В. Сухорукова.* Зав. лаб., **35**, 1047 (1969).
7. *В. М. Гершов, Б. А. Пурин.* Изв. АН Латв.ССР, серия хим., **1970**, 123.
8. *В. М. Тараян.* Аналитическая химия рения. Ереван, «Митк», 1966, стр. 11.
9. *J. C. Hindman, P. Wehner.* J. Chem. Soc., **1953**, 2869.
10. *S. Triblat.* Ann. chim., **1949**, 308.
11. *S. Triblat.* Rhenium et Technetium. Paris, 1957.
12. *Л. В. Борисова, Д. И. Рябчиков, Г. И. Яринова.* Ж. неорг. хим., **13**, 321, 1968.

ВЛИЯНИЕ ИОНА АММОНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ РЕНИЯ

Я. К. ЛИЦИС, Б. А. ПУРИН

Известно, что при электролизе кислых растворов перренат-ионов добавка сульфата аммония повышает выход рения по току [1, 2]. Нами проведены исследования по уточнению механизма процесса.

При измерении катодной поляризации (линейная развертка потенциала 5 *мв/сек*) нами использовались покоящийся и вращающийся платиновый дисковый электрод площадью 0,5 $см^2$ и для снятия гальваностатических кривых — цилиндрический электрод площадью 0,42 $см^2$. Катоды предварительно покрывались слоем рения в 2 *мк*. Определение выхода по току проводилось в электролитической ячейке из органического состава на платиновом катоде площадью 1 $см^2$. Применялись платиновые аноды.

На рис. 1 представлены катодные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на неподвижном электроде в растворах $LiReO_4$ (10 *г/л* в пересчете на Re) при разных концентрациях H_2SO_4 в отсутствие ионов аммония. При концентрации H_2SO_4 10 *г/л* (кривая *2*) в растворе перрената лития во время электролиза наблюдается перегиб на поляризационной кривой, что свидетельствует о наступлении предельного тока по ионам водорода.

Как видно из рис. 2, в присутствии ионов аммония предельный ток по ионам водорода наступает значительно раньше и площадка на поляризационной кривой выражена более четко. Величина предельного тока в 4—5 раз меньше, чем в растворе без добавки сульфата аммония. Для электролита с содержанием 25 *г/л* H_2SO_4 в присутствии ионов аммония также проявляется предельный ток по ионам водорода. При введении сульфата аммония

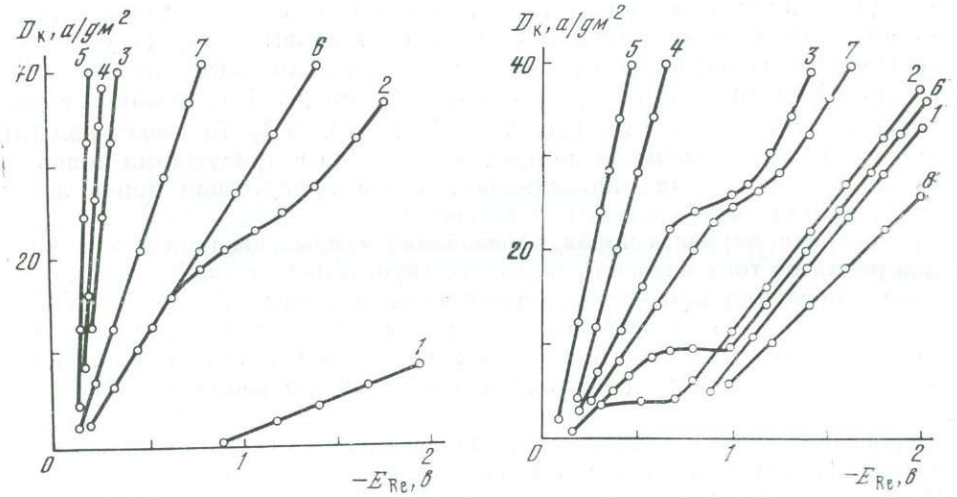


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на катодную поляризацию при электролизе растворов $LiReO_4$ на неподвижном дисковом электроде

1 — раствор $LiReO_4$ без H_2SO_4 (pH 7); *2—5* — раствор $LiReO_4$ с H_2SO_4; концентрация H_2SO_4, *г/л*: *2* —10; *3* — 25; *4* — 50; *5* — 100; *6*, *7* — раствор H_2SO_4 без $LiReO_4$; концентрация H_2SO_4, *г/л*: *6* — 10, *7* — 25

Рис. 2. Влияние сульфата аммония и серной кислоты на катодную поляризацию при электролизе растворов $LiReO_4$ на неподвижном дисковом электроде

1 — раствор $LiReO_4$ + 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ без H_2SO_4 (pH 5); *2—5* — раствор $LiReO_4$ + 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ + + H_2SO_4, *г/л*: *2* — 10; *3* — 25; *4* — 50; *5* — 100; *6*, *7* — раствор 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ (без $LiReO_4$) + H_2SO_4, *г/л*: *6* — 10; *7* — 25; *8* — раствор 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ (без $LiReO_4$ и H_2SO_4)

предельный ток по ионам водорода достигается на рениевом электроде и в сернокислых растворах, не содержащих перренат-ионов (кривые *6*, *7*).

Из рассмотрения катодных поляризационных кривых, снятых на вращающемся дисковом электроде (рис. 3), следует, что с увеличением скорости вращения электрода предельный ток по ионам водорода сдвигается в область более высоких плотностей тока и имеет диффузионную природу. Исследование влияния одновалентных катионов (Li^+, K^+, Na^+) на процесс разряда водорода на ренированном катоде показало, что и в присутствии указанных катионов в растворе 0,1*M* H_2SO_4 появляется предельный ток по ионам водорода, который связан с резким изменением pH прикатодного слоя.

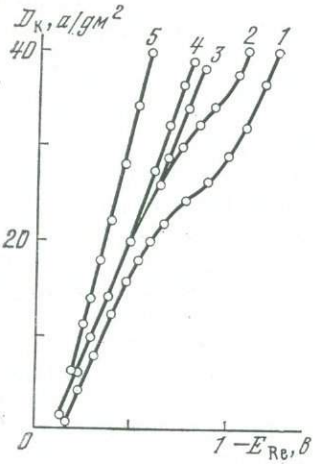


Рис. 3. Поляризационные потенциодинамические кривые, снятые на вращающемся дисковом электроде

Состав электролита:
1—4 — $LiReO_4$ + 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ + 10 *г/л* H_2SO_4;
5 — $LiReO_4$ + 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ + 25 *г/л* H_2SO_4;
скорость вращения электрода, *об/мин*:
1 — 375; *2* — 700;
3 — 1500; *4* — 2250;
5 — 375, 700, 1500, 2250

Вторая ветвь поляризационной кривой после предельного тока определяется процессом выделения водорода из молекул воды. Сравнение энергий гидратаций в ряду катионов Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+ с расположением поляризационных кривых после предельного тока по ионам водорода указывает на зависимость разряда водорода на рении от энергии гидратации катионов в растворе. Ион аммония обладает наименьшей энергией гидратации в ряду исследованных катионов (Li^+ 121, Na^+ 97, K^+ 79, NH_4^+ 75 *ккал/г-ион* [3]), и разряд водорода из воды после предельного тока в присутствии ионов аммония идет при меньших потенциалах, чем в присутствии ионов лития, натрия и калия.

При разряде перренат-ионов образование темных осадков и понижение выхода рения по току косвенно свидетельствует о недостатке ионов водорода при восстановлении перренат-ионов или промежуточных продуктов их восстановления [1]. Как следует из наших данных, максимальный выход рения по току достигается в области приближения к предельному току по ионам водорода, после чего выход по току падает и осадки рения становятся темными.

Такая зависимость проявляется и при электроосаждении рения из кислых растворов перренат-ионов с добавкой сульфата аммония.

На покоящемся дисковом электроде удаление с поверхности электрода образовавшегося молекулярного водорода затруднено. Поэтому для сравнения нами были сняты гальваностатические поляризационные кривые на цилиндрическом электроде. Несмотря на то что предельные токи по ионам водорода на цилиндрическом катоде имеют несколько бóльшую величину, характер установленных зависимостей остается тот же.

Понижение концентрации рения с 10 до 1 *г/л* в электролите состава 50 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ + 25 *г/л* H_2SO_4 сдвигает максимумы выходов по току рения в сторону меньших плотностей тока. В то же время на гальваностатических кривых величина предельных токов по ионам водорода почти не изменяется.

Это свидетельствует в пользу того, что имеет место также и предельный ток по перренат-ионам.

Процесс выделения металлического осадка рения на катоде имеет промежуточные стадии восстановления перренат-ионов. Было показано [4, 5], что при электролитическом выделении рения из растворов в прикатодном слое идет процесс образования коллоидных окислов рения низшей валентности. Увеличение стабильности золя с уменьшением pH раствора связано с адсорбцией на частицах ионов водорода. Не исключено и влияние фазового состава коллоидных окислов при изменении pH раствора во время электролиза.

Влияние ионов или адсорбированных атомов водорода на процесс разряда перренат-ионов, вероятно, весьма значительно [1], однако необходимо учитывать, что в процессе восстановления перренат-ионов на катоде образуется пассивирующая пленка, которая играет существенную роль в общем балансе катодной поляризации и скоростей выделения рения и водорода. Добавки, препятствующие окислению поверхности электрода или способствующие растворению окислов, облегчают восстановление ионов рения [2]. Как было показано выше, введение сульфата аммония в кислый раствор перренат-ионов значительно снижает величину предельного тока по ионам водорода, но в то же время повышает выход рения по току. Такое влияние аммония можно объяснить его активирующим действием на поверхность электрода [2, 6, 7] и уменьшением доли свободной поверхности для разряда ионов водорода вследствие адсорбции ионов аммония на катоде.

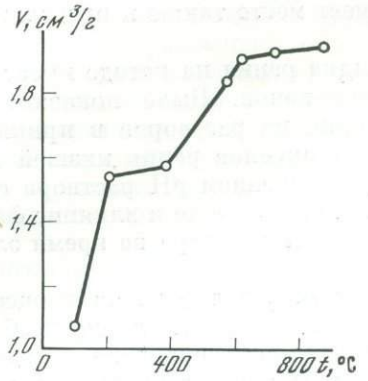
ЛИТЕРАТУРА

1. *О. А. Суворова.* Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 81.
2. *А. Т. Ваграмян, М. А. Жамагорцянц.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., «Наука», 1969, стр. 137.
3. *Н. А. Измайлов.* Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966, стр. 560.
4. *В. М. Гершов, Б. А. Пурин.* Изв. АН Латв.ССР, серия хим., 1970, 527.
5. *В. М. Гершов, Б. А. Пурин.* Там же, 1972, 404.
6. *А. А. Никитина.* Канд. дисс. М., Гиредмет, 1965.
7. *А. А. Никитина, З. М. Соминская, А. Т. Ваграмян.* Защита металлов, 2, 349 (1966).

О РОЛИ ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ РЕНИЯ

Г. А. ВАРТАНОВА, Ю. И. СУРОВ, К. Ю. ЛОВПАЧЕ, Е. Б. БЕЛОУСОВ, С. Х. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

При электроосаждении многих металлов структуре полученных осадков свойственна псевдокристалличность или структура неявно кристаллического типа. Мнения по вопросу о происхождении подобных структур расходятся. Некоторые исследователи полагают, что структура возникает в момент превращения неустойчивых модификаций, образующихся в момент выделения твердой фазы в более устойчивые [1]. Образование при электрокристаллизации структурных модификаций, неустойчивых при температуре электролиза, подтверждается данными рентгеновского анализа для хрома, кобальта, марганца [2, 3]. Вероятно также появление для других металлов метастабильных фаз с малым временем существования, так что их не удается обнаружить рентгенографически. Другие авторы наличие структурных искажений в электроосадках металлов связывают с внедрением в осадок водорода и других продуктов катодного процесса [4—6].



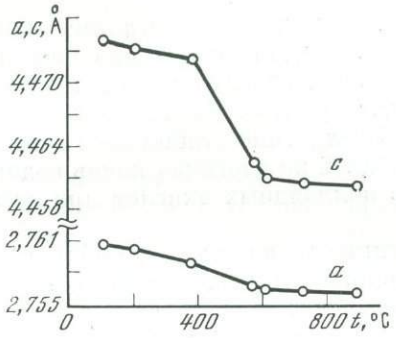


Рис. 1. Кривая газоотделения рения при нагреве до различных температур

Рис. 2. Значения параметров кристаллической решетки рения a и c после газоотделения при различных температурах

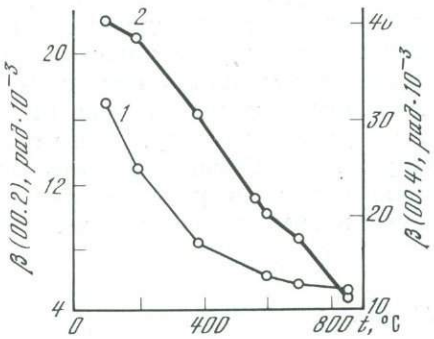


Рис. 3. Изменение полуширины дифракционных линий после газоотделения при различных температурах
1 — (00.2), *2* — (00.4)

При электроосаждении рения происходит интенсивное выделение водорода на катоде, приводящее к значительному наводораживанию осадков, что, возможно, приводит к появлению структуры неявно кристаллического типа [7] или псевдокристалличности [6]. Для выяснения роли водорода в образовании структуры электролитических осадков рения проведено данное исследование, в котором проводилось параллельное рентгенографическое и масс-спектроскопическое изучение рения, электроосажденного на медь.

Ренирование проводили в аммонийно-сернокислом электролите при температуре 45° С и плотности тока 50 *а/дм*². Определение количества выделяющегося водорода проводили динамическим методом по перепаду давления на калиброванной диафрагме. Предварительно определяли фоновой поток газа (при каждой температуре из мерных образцов без рениевых покрытий), который затем вычитали из общего потока. Режим подъема и выдержек температур выдерживали с помощью автоматической системы с точностью $\pm$ 5%. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре УРС-50ИМ и УРС-55. Для определения параметров *с* и *а* съемку проводили в камере КРОС с фокусировкой дифракционных линий (30.0) и (20.4). При этом точность определения параметров $\Delta a = \pm 0{,}0012$ и $\Delta c = \pm 0{,}0009$ Å.

Кривая газоотделения электролитических осадков рения, характеризующая количество выделившегося водорода из 1 *г* осадка в 1 *см*³ при нагреве до различных температур, представлена на рис. 1. Видно наличие двух участков с резким увеличением выделения водорода. Подобный ход кривой, по нашему мнению, объясняется следующим образом. Как известно [8], в процессе электроосаждения металлов основная масса окклюдируемого осадком водорода абсорбируется по межкристаллитным и межблочным границам. Часть же водорода при электрокристаллизации может располагаться в межатомных пустотах кристаллической решетки металлов, вызывая при этом увеличение ее параметров, замеченное рядом исследователей [9, 10].

Плотно упакованная гексагональная решетка рения имеет пóры двух типов: тетраэдрические с радиусом 0,31 Å и октаэдрические с радиу-

сом 0,56 Å. По-видимому, тетраэдрические поры малы для размещения в них атомов водорода с эффективным радиусом 0,41 Å. Можно предположить, учитывая сильную неравновесность получаемых осадков, что атомы водорода могут находиться в октаэдрических порах, хотя это и ведет к некоторому повышению свободной энергии системы вследствие большой свободы колебаний атомов водорода в этих положениях.

Высказывалось также мнение о возможности существования водорода в электроосадках металлов в виде протонов, находящихся в верхних слоях электронных оболочек атомов кристаллической решетки. При этом может изменяться межатомное взаимодействие, что ведет к расширению решетки [11].

При нагревании до 200° С из электролитического рения удаляется основная часть водорода, абсорбированного по границам зерен и блоков. С этим связано существование первого скачка в выделении водорода. При температурах нагрева 400—600° С происходит удаление более сильно связанного с осадком водорода, растворенного в решетке или ионизированного. Представленный на рис. 2 ход изменения параметров кристаллической решетки рения *a* и *c* служит подтверждением подобному объяснению.

Изменение полуширины дифракционных линий (00.2) и (00.4) после газоотделения при различных температурах показано на рис. 3. Для образцов непосредственно после осаждения из-за псевдокристалличности структуры дифракционные линии отсутствуют, поэтому полуширину и параметры *a* и *c* оценить не удается. После нагрева до 100° С появляются размытые линии, полуширина которых быстро уменьшается при дальнейшем нагревании. Как показано в работе [6], размытие дифракционных линий от электроосадков рения связано как с блочной структурой, так и с присутствием микронапряжений. Поэтому более быстрое убывание полуширины для линий (00.2) как раз при температурах, при которых наблюдается первая ступень газоотделения, может быть связано с быстрым укрупнением блоков мозаики. Для линии (00.4) характерно более постепенное уменьшение полуширины во всей температурной области газоотделения. Исходя из этого, на наш взгляд, нельзя однозначно говорить о водородном происхождении микронапряжений.

Таким образом, обнаруживается тесная связь между наводораживанием и структурой электролитических осадков рения, проявляющаяся прежде всего в увеличении параметров кристаллической решетки. Образование блочной, высокодисперсной структуры электроосадков можно объяснить участием водорода в процессе электрокристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *V. Kohlschütter.* Trans. Faraday Soc., **31**, 1185 (1935).
2. *С. Н. Немнонов.* ЖТФ, **18**, 238 (1948).
3. *О. С. Попова, К. М. Горбунова.* Ж. физ. хим., **32**, 2020 (1958).
4. *M. R. Wyllie.* J. Chem. Phys., **16**, 52 (1948).
5. *В. П. Моисеев, О. С. Попова.* Изв. АН СССР, серия физ., **20**, 641 (1956).
6. *Г. А. Вартанова, Ю. И. Сыров.* Ж. физ. хим., **47**, 121 (1973).
7. *О. А. Суворова.* Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 81.
8. *А. Т. Ваграмян, Ю. С. Петрова.* Физико-механические свойства электролитических осадков. М., Изд-во АН СССР, 1960.
9. *E. V. Rotter, R. W. Huber.* Phys. Rev., 68, 24 (1945).
10. *W. A. Wood.* Phil. Mag., **23**, 984 (1937).
11. *Н. А. Галактионова.* Водород в металлах. М., «Металлургия», 1967.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ НА РТУТНОМ КАТОДЕ

Е. Ф. СПЕРАНСКАЯ, И. А. БЕЛЕНКО

В данной работе приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения рения и его сплавов с металлами группы железа на ртутном катоде из различных по составу электролитов. Изучены свойства образующейся амальгамы рения и сложных амальгам, содержащих наряду с рением соответствующий металл группы железа, методом анодного их окисления в щелочных растворах, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Процесс электролитического выделения рения на ртутном катоде сравнительно мало исследован [1, 2]. По вопросу же электролитического выделения сплавов рения на ртутном катоде какие-либо сведения в литературе вообще отсутствуют. Между тем известно [3], что амальгамный метод позволяет получать тонкодисперсные порошки металлов и сплавов, обладающих высокой каталитической активностью в реакциях гидрогенизации органических соединений. Мелкодисперсные порошки металлов, полученные амальгамным способом, используются также как активные восстановители в синтезе ряда ценных веществ [4].

Относительно механизма электролитического восстановления рения (VII) были высказаны различные точки зрения. Согласно Лингейну [5], процесс восстановления рения(VII) в слабокислых и нейтральных растворах протекает с образованием непосредственно на катоде ренид-иона: $Re(VII) + 8e \rightarrow Re^-$. Последний вступает в реакцию с ионами гидроксония, выделяя водород: $Re^- + 2H_3O^+ \rightarrow Re^+ + H_2 + 2H_2O$. Далее ренид-ион регенерируется по реакции: $Re^+ + 2e \rightarrow Re^-$.

В сильнокислых растворах процесс является трехэлектронным и, следовательно, по мнению Лингейна, отвечает образованию Re(IV). Образование ренид-иона при электродных процессах было установлено и в ряде других работ [6, 7]. Однако, согласно Гейеру [8], его образование протекает через

Таблица 1

Влияние состава электролита на процесс электроосаждения рения при $t = 70°$ С, $D_к = 0{,}15$ а/см²

Состав электролита	Продолжительность электролиза, мин	Содержание рения в амальгаме		Выход Re по току, %
		г	% от исходного количества	
4 г/л Re, 66 г/л лимонной кислоты, аммиак до pH 7	120	0,0470	23,26	0,64
	600	0,1900	95,00	1,30
То же + 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$	120	0,1000	50,00	3,65
2 г/л Re, 4,9 г/л H_2SO_4	120	0,0840	84,00	2,81
2 г/л Re, 98 г/л H_2SO_4	120	0,0818	81,80	2,75
2 г/л Re, 196 г/л H_2SO_4	120	0,0440	44,00	1,48
2 г/л Re, 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$	60	0,0940	94,00	6,32
40 г/л Re, 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$	60	0,6300	31,70	42,30
4 г/л Re, 50 г/л $(NH_4)_2SO_4$	60	0,1540	77,00	10,30
4 г/л Re, 400 г/л $(NH_4)_2SO_4$	60	0,1932	96,60	13,00
2 г/л Re, 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 до pH 2	60	0,0985	98,50	6,62
40 г/л Re, 100 г/л $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 до pH 2	60	0,7626	38,13	51,32

ряд промежуточных стадий: Re(VII) → Re^0 → Re^- (средняя кислотность раствора), Re(VII) → Re(IV) → Re^0 → Re^- (высокая кислотность раствора). В работе [9] в качестве конечной стадии восстановления рения (VII) отмечено прямое образование на катоде металлического рения.

Принципиально отлична от указанных точка зрения Суворовой [10], которая полагает, что процесс восстановления происходит не по электронному механизму, а через гидрирование атомарным водородом и является стадийным.

Электролиз мы осуществляли в электролизере с разделенным катодным и анодным пространствами. Устройство электролизера предотвращало доступ кислорода воздуха в раствор. Растворы термостатировали с помощью термостата ТС-24. Колебания температуры не превышали ± 1%. Измерение потенциалов производили с помощью потенциометра Р-307. В табл. 1 представлены результаты наших опытов.

Данные табл. 1 показывают, что наиболее полное выделение металлического рения с максимальным его выходом по току (ВТ) наблюдается в растворах сульфата аммония (в отсутствие и при наличии небольших добавок серной кислоты). В подкисленных растворах суммарная степень восстановления рения, не вошедшего в амальгаму, колеблется в пределах от 1,6+ до 0,2—.

Анализ этих данных позволяет предполагать прямое образование на катоде ренид-иона, вступающего далее в ряд сопряженных реакций в растворе. В частности, наряду с сопряженной реакцией, отмеченной в работе Лингейна, возможно протекание реакции взаимодействия Re^- с ионами гидро-

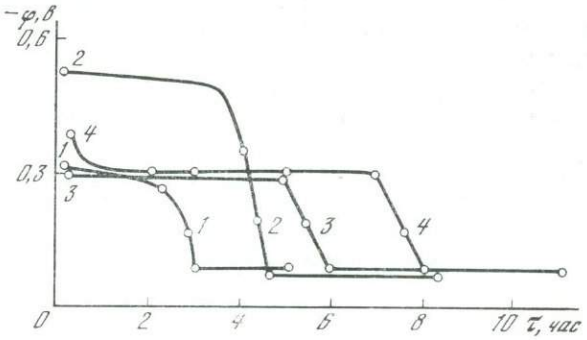


Рис. 1. Изменение потенциалов амальгам в процессе анодного окисления в 1 *N* KOH

1 — амальгама Re;
2 — амальгама Re—Fe;
3 — амальгама Re—Ni;
4 — амальгама Re—Co

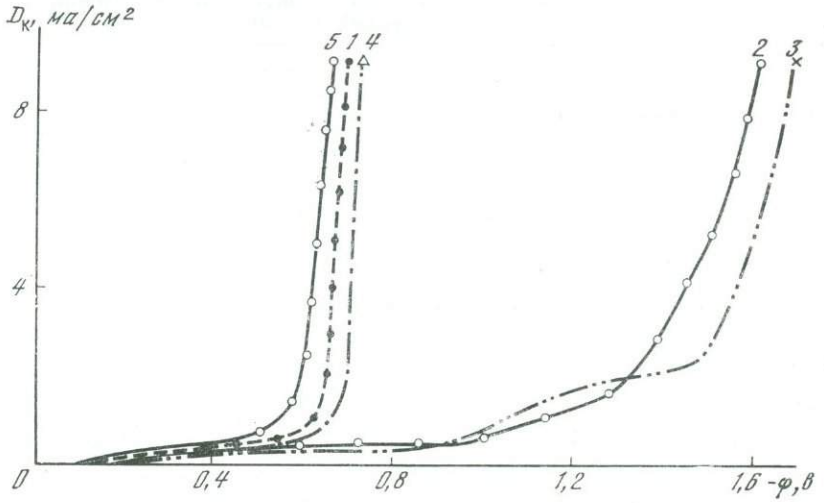


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления рения(VII), кобальта(II) и никеля(II) на ртутном катоде в 0,5*M* растворе серной кислоты (t = 70° C)

1 — Re(VII); *2* — Ni(II), *3* — Co(II); *4* — Re(VII) и Co(II); *5* — Re(VII) и Ni(II)

ксония (в слабокислой среде) или молекулами воды (в нейтральных средах) с образованием металлического рения: $2Re^{-} + 2H_3O^{+} \rightarrow 2Re^{0} + H_2 + 2H_2O$. При достаточно высокой кислотности идет реакция более глубокого окисления Re^{-} ионами водорода [например, до рения(IV)]. Протеканием указанных сопряженных реакций объясняется резкое снижение ВТ рения с увеличением кислотности раствора. ВТ рения снижается, как и следовало ожидать, также с ростом плотности тока.

Анодное окисление полученной амальгамы рения в щелочном растворе при плотности тока $1 \cdot 10^{-3}$ *а/см*^{2} происходит при отрицательных значениях потенциала, который скачкообразно изменяется к моменту практически полного выделения рения из амальгамы в виде перрената (рис. 1).

Определение порядков анодной реакции окисления рения по ионам гидроксила (в пределах концентрации щелочи 0,005—1*N*) методом стационарных поляризационных кривых показало, что порядок анодной реакции по иону гидроксила равен нулю, т. е. скорость анодной реакции не зависит от концентрации щелочи. Отсюда следует, что образование перренат-иона происходит либо непосредственно на поверхности анода с участием молекул воды по реакции $Re + 4H_2O - 7e \rightarrow ReO_4^{-} + 8H^{+}$, либо в объеме раствора с участием гидроксильных ионов.

В условиях, аналогичных электроосаждению рения на ртутном катоде, исследован процесс электроосаждения сплавов рения с металлами группы железа. Ход поляризационных кривых восстановления рения(VII) на ртутном катоде, как это следует из рис. 2, не изменяется при введении в раствор солей металлов группы железа. Следовало ожидать, что при потенциалах восстановления рения(VII) не будет иметь место совместное с рением выделение металла группы железа (кривые восстановления металлов группы железа расположены в области более отрицательных значений потенциалов). В действительности же оказалось, что металл группы железа в указанных условиях осаждается совместно с рением при потенциалах его восстановления (около —0,6 *в*).

Мы склонны полагать, что процесс образования сплава происходит химическим путем по реакции $2Re^{-} + Me^{2+} \rightarrow 2Re^{0} + Me^{0}$, где Me^{2+} — Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}. Наряду с этой реакцией протекают, как указано выше, сопряженные реакции выделения водорода.

Таблица 2

Влияние состава электролита на процесс совместного осаждения рения и никеля при $D_к = 0{,}15$ *а/см*^{2}, $t = 70°$ С, $\tau = 2$ *час*

Состав электролита	Содержание Re в амальгаме		Выход Re по току, %	Содержание Ni в амальгаме	
	г	% от исходного		*г*	% от исходного
4 *г/л* Re, 1,26 *г/л* Ni, 66 *г/л* лимонной кислоты, аммиак до pH 7	0,1680	84,0	5,65	0,0630	100,0
То же + 100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$	0,1800	90,0	6,05	0,0630	100,0
4 *г/л* Re, 1,26 *г/л* Ni, 100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$	0,1926	96,3	6,47	0,0630	100,0
4 *г/л* Re, 1,26 *г/л* Ni, 200 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$	0,1996	99,8	6,71	0,0630	100,0
4 *г/л* Re, 1,26 *г/л* Ni, 4,9 *г/л* H_2SO_4	0,1792	89,6	6,02	0,0630	100,0
4 *г/л* Re, 1,26 *г/л* Ni, 196 *г/л* H_2SO_4	0,1008	50,4	3,69	0,0012	18,7
6 *г/л* Re, 1,88 *г/л* Ni, 100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 до pH 2	0,2835	94,5	9,53	0,0945	100,0
40 *г/л* Re, 2,33 *г/л* Ni, 100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 до pH 2	0,8470	44,3	57,0 *	0,1164	100,0

* Продолжительность электролиза 1 *час*.

В процессе электролиза образуются сложные амальгамы, содержащие рений и соответствующий металл группы железа (Ni, Co, Fe). Наибольшая полнота выделения рения из раствора и максимальный ВТ его наблюдается, как и в случае электроосаждения рения, в растворах сульфата аммония (в отсутствие или при наличии серной кислоты) (табл. 2).

Стационарные потенциалы систем Re—Ni, Re—Co, Re—Fe равны соответственно 0,50; 0,60 и 0,80 *в* в растворе 1*N* щелочи. Анодное окисление сложных амальгам протекает при практически постоянном потенциале и приводит к полному разложению амальгам с образованием перрената и гидроокиси соответствующего металла группы железа до начала окисления ртути.

Рентгеноструктурный анализ порошков сплавов рения, полученных после вакуумной отгонки ртути, показал, что система Re—Ni представляет собой твердый раствор на основе никеля. Система Re—Co образует непрерывный ряд твердых растворов рения в кобальте и кобальта в рении. Химические соединения рения с железом в амальгаме обнаружены не были. Анализ показал наличие в этой системе твердого раствора на основе рения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *H. Hollemann.* Z. anorg. Chem., **202**, 277 (1931).
2. *R. Bock, Z. Hackstein.* Z. anal. Chem., **138**, 339 (1953).
3. *Г. В. Лисичкин.* Автореф. канд. дисс. МГУ, 1969.
4. *G. Jangg.* Metall, **5**, 442 (1965).
5. *J. J. Lingane.* J. Am. Chem. Soc., **64**, 1001, 2182 (1942).
6. *C. L. Rulfs, J. Elving.* J. Am. Chem. Soc., **73**, 3284 (1951).
7. *R. Colton, J. Dalziel, W. P. Griffith, G. Wilkinson.* J. Electrochem. Soc., **2**, 71 (1961).
8. *R. Geyer.* Z. anorg. Chem., **263**, 40 (1950).
9. *A. Meyer.* Oberflache Surface, **11**, 117, 248 (1970).
10. *О. А. Суворова.* Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 81.

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЕВОЙ ПРОВОЛОКИ СПЛАВАМИ РЕНИЯ

Е. К. АРТАМОНОВА, В. М. МАШКОВА, Л. В. МЕЛЬНИКОВА, З. М. СОМИНСКАЯ

Гальванические покрытия сплавами рения с никелем и кобальтом могут быть использованы вместо проволоки из этих сплавов в качестве катализаторов, что значительно сократит расход дорогостоящего рения.

Для нанесения покрытия сплавами рения с никелем был выбран аммонийно-сульфатный электролит, предложенный в работе [1] и детально изученный Пишикиным и Поперека [2]. Однако проверка предлагаемых режимов показала, что для получения сплавов точно заданного состава нельзя воспользоваться рекомендациями авторов. В работе [2] предлагается раствор, в котором суммарная концентрация рения и никеля составляет 0,06 *моль/л*; при практическом осуществлении процесса гальванопокрытий большого количества деталей целесообразно применять растворы с более высокой концентрацией компонентов, что обеспечивает большую стабильность электролита и облегчает его корректировку. В то же время неоправданно высока концентрация сернокислого аммония (200 *г/л*), которая приводит к образованию малорастворимой двойной соли $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$. Для получения сплава Re—Co известны электролиты довольно сложного состава [3]. Получение покрытий тройным сплавом Re—Ni—Co в литературе не описано.

В аммонийно-сульфатном электролите нами исследована возможность получения сплавов Re—Co и Re—Ni—Co, изучено влияние концентраций рения, никеля, кобальта и сернокислого аммония, катодной плотности тока, температуры электролита на состав сплавов, выход по току и качество покрытия.

Исследования показали, что температура электролита (от 30 до 70° С) и сернокислый аммоний в пределах концентраций 50—200 *г/л* практически не оказывают влияния на состав сплавов и выход по току. При содержании сернокислого аммония < 50 *г/л* и температуре электролита $< 30°$ С наблюдается выпадение окисленных осадков.

Влияние катодной плотности тока на электроосаждение рения, никеля, кобальта и их сплавов исследовали в растворах с 0,1*М* концентрацией этих металлов, которые вводили в электролит в виде сульфатов никеля и кобальта и перрената аммония; концентрация сернокислого аммония 50 *г/л*, pH 3, температура 50° С. Повышение катодной плотности тока с 2 до 20 *а/дм*^{2} (табл. 1) приводит к повышению содержания рения во всех трех сплавах; наиболее плотные светлые покрытия были получены при $D_к = 5$ *а/дм*^{2}.

Таблица 1

Влияние катодной плотности тока на электроосаждение рения, никеля, кобальта и их сплавов

$D_к$, *а/дм*^{2}	Выход по току, %			Состав сплавов, %						
				Re—Ni		Re—Co		Re—Ni—Co		
	Re	Ni	Co	Re	Ni	Re	Co	Re	Ni	Co
2	1,9	85,4	81,6	66,0	34,0	50,4	49,6	46,8	9,3	43,9
5	2,0	78,4	80,0	74,5	25,5	57,5	42,5	47,5	10,8	41,8
10	2,1	70,4	73,3	77,0	23,0	65,5	34,5	60,2	10,0	29,8
20	3,4	60,0	70,7	78,0	22,0	63,5	36,5	65,8	8,8	25,4

Примечание. Выход по току сплавов Re—Ni, Re—Co, Re—Ni—Co составляет 100%.

Прочность сцепления проверяли многократным изгибом на 180° и навивкой спирали на стержень диаметром 1 *мм*, а также металлографическими исследованиями.

Для изменения состава сплава меняли концентрацию одного компонента при сохранении постоянной (0,1*М*) концентрации остальных металлов; при получении сплава Re—Ni изменяли концентрацию рения, при получении тройного сплава — кобальта (табл. 2); электролиз проводили при катодной плотности тока 5 *а/дм*^{2}. Во всех случаях сплавы осаждались со 100%-

Таблица 2

Состав сплавов (в %) в зависимости от концентрации компонентов в электролите

Рений, *моль/л*	Re—Ni		Кобальт, *моль/л*	Re—Ni—Co		
	Ni	Re		Ni	Re	Co
0,008	79,1	20,9	0,003	22,9	74,1	3,0
0,011	73,0	27,0	0,015	18,3	72,5	9,2
0,022	52,0	48,0	0,030	18,2	64,6	17,3
0,033	38,7	61,3	0,060	12,2	60,3	27,5
0,066	34,2	65,8	0,100	10,8	47,5	41,8
0,100	23,0	77,0	0,120	8,0	42,4	49,6

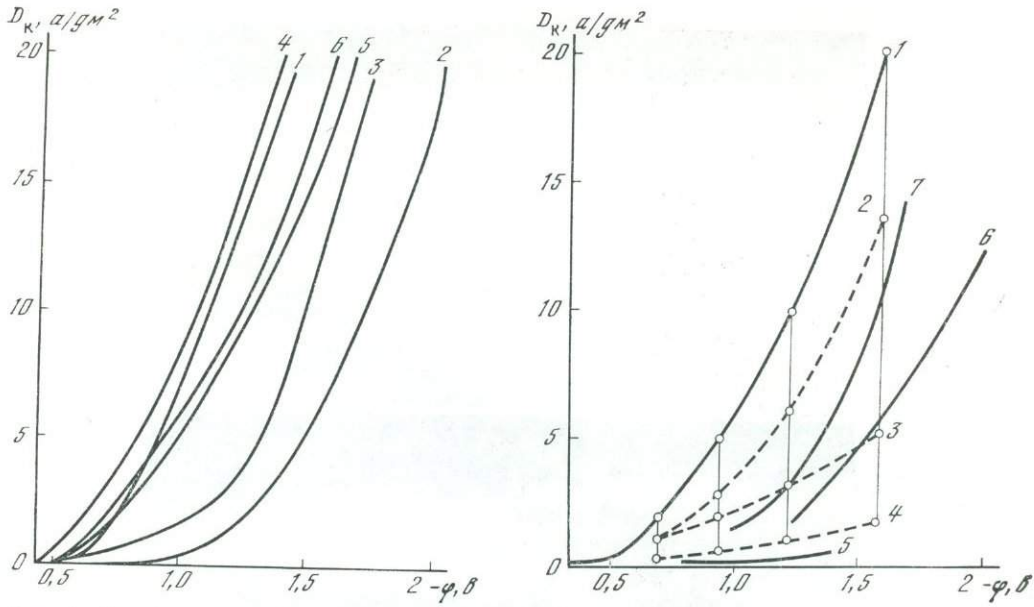


Рис. 1. Суммарные поляризационные кривые выделения Re (*1*), Ni (*2*), Co (*3*), сплава Re—Ni (*4*), сплава Re—Co (*5*) и сплава Re—Co—Ni (*6*)

Рис. 2. Поляризационные кривые выделения сплава Re—Co—Ni (*1—4*) и парциальные кривые индивидуального выделения металлов (*5—7*)

1 — суммарная; *2*, *5* — Re; *3*, *7* — Co; *4*, *6* — Ni

ным выходом по току в виде осадков, плотно прилегающих к основе, за исключением сплава Re—Ni с содержанием последнего ~ 80%, который осаждается в виде темного покрытия.

Обращает внимание, что кобальт разряжается в сплаве с рением с большей скоростью, чем никель, несмотря на близкие значения их стандартных потенциалов; при $D_к = 5$ *а/дм²* и мольном отношении концентраций Re—Ni—Co = 1 : 1 : 1 содержание кобальта и рения практически одинаково, а никеля приблизительно в 4 раза меньше; в сплаве Re—Ni содержание никеля почти в 2 раза меньше, чем содержание кобальта в сплаве Re—Co.

Определение скорости разряда ионов рения, никеля и кобальта при совместном и раздельном выделении проводили с помощью поляризационных кривых. Поляризацию измеряли с использованием потенциодинамического метода на установке для потенциостатических измерений с потенциостатом П-5827 и потенциометром КСП-4. Поляризационные кривые записывали автоматически при скорости 6 *в/час*. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину.

Из сравнения суммарных поляризационных кривых (рис. 1) видно, что с наименьшей поляризацией разряжается сплав Re—Ni (кривая *4*), в то время как скорость электроосаждения каждого из этих элементов в отдельности низкая (для Ni — кривая *2* рис. 1, для Re — кривая *5* рис. 2), их совместное выделение проходит с большой деполяризацией, причем большее деполяризующее действие оказывает никель, так как осаждается сплав, содержащий 66—78% Re, скорость осаждения которого из применяемого электролита при плотностях тока до 20 *а/дм²* чрезвычайно низка. Кобальт, хотя и в меньшей степени, также способствует деполяризации рения при их совместном выделении. Деполяризующее действие никеля и кобальта более наглядно видно на рис. 2, на котором для сравнения приведены парциальные поляризационные кривые рения, кобальта и никеля при их совместном выделении в тройном сплаве и поляризационные кривые отдельно каждого металла.

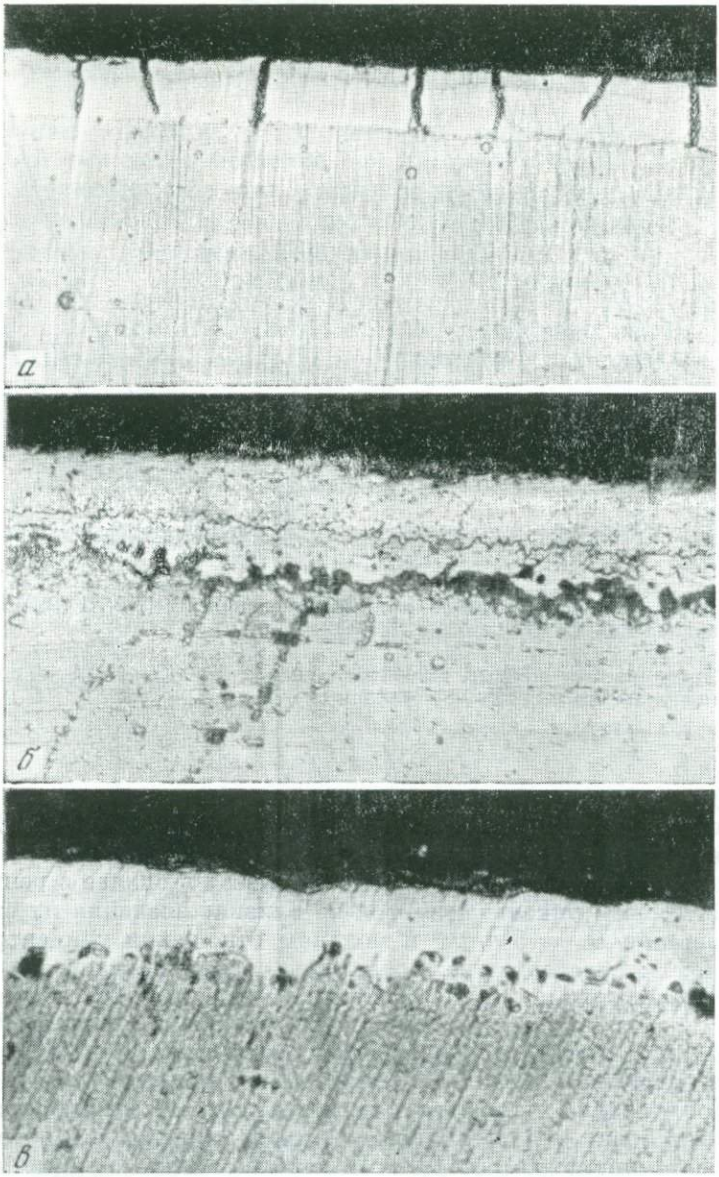


Рис. 3. Микроструктура покрытий сплавом Re—23% Ni на никелевой проволоке (увеличение × 600)

а — до отжига; *б* — после отжига при 1000° С в течение 1 *час*; *в* — после отжига при той же температуре в течение 3 *час*

Выбор способа подготовки поверхности основы перед нанесением покрытия является первостепенной задачей для получения покрытий с хорошей адгезией. Для травления никелевой проволоки были опробованы химические и электрохимические способы, рекомендованные в литературе [4—7], было исследовано влияние длительности травления и плотности тока на прочность сцепления покрытия с основой. Протравленные различными способами образцы никелевой проволоки покрывали сплавами при одинаковых условиях; качество покрытия проверяли визуально и металлографическим методом. Металлографические исследования показали, что нанесение покрытий на твердую неотожженную никелевую проволоку не обеспечивает плот-

ного сцепления. При осаждении сплавов на отожженную никелевую проволоку значительно уменьшается количество отслоенных участков.

Наиболее качественные покрытия получены при применении электрохимического травления никелевой проволоки из раствора, содержащего 200 *г/л* хлористого никеля и 180 *г/л* соляной кислоты при комнатной температуре и анодной плотности тока 5 *а/дм*^{2} в течение 3—5 *мин*. Более длительное травление и более высокая плотность тока оказывают отрицательное влияние на качество покрытия.

Было исследовано влияние диффузионного отжига на структуру и качество покрытий. Образцы никелевой проволоки, покрытой рениевыми сплавами, подвергали отжигу в вакууме при 1000° С в течение 1 и 3 *час*. На отожженных и неотожженных образцах исследовали структурные изменения, прочность сцепления и измеряли микротвердость.

При выявлении микроструктуры возникли трудности из-за несовместимости режимов травления никелевой основы и осажденного сплава. Для травления шлифов применяли смесь кислот $HNO_3 : HF = 1 : 1$, при этом никель оказывался непротравленным.

Как правило, в неотожженном состоянии (рис. 3, *а*) покрытие имеет блочное строение с широкими промежутками на границах блоков. После отжига (рис. 3, *б*) в результате диффузионного процесса образуется промежуточный слой между никелем и покрытием и происходит уплотнение границ между блоками.

На покрытии из сплава Re—20%Ni выявляется зернистая структура β_1-твердого раствора никеля в рении с мелкими включениями α-фазы по границам и внутри зерен [8]. Микроструктура покрытий из тройных сплавов рения с кобальтом и никелем мало отличается от микроструктуры покрытий из двойного сплава.

Измерение микротвердости покрытий показало, что микротвердость поверхностного слоя покрытия из сплава Re—23%Ni равна 540 *кг/мм*^{2}, из сплава Re—18,2%Ni — 9,2%Co равна 530 *кг/мм*^{2}, из сплава Re—12,2%Ni—27,5%Co равна 570 *кг/мм*^{2}, а микротвердость покрытия, прилегающего к никелю, в два раза ниже. После отжига в течение 1 *час* микротвердость покрытия значительно снижается; причиной этому может быть как снятие напряжений в катодном осадке, так и изменение состава покрытия. Микротвердость промежуточного диффузионного слоя между покрытием из сплава Re—20%Ni и никелевой основой равна 100—140 *кг/мм*^{2}, что соответствует микротвердости α-твердого раствора рения в никеле. С увеличением выдержки отжига до 3 *час* происходит увеличение промежуточного слоя (рис. 3, *в*) и дальнейшее снижение микротвердости покрытия, но в меньшей степени, чем в первый час выдержки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. В. Коровин, М. Н. Ронжин.* Ж. прикл. хим., 33, 2734 (1960).
2. *А. М. Пишикин, М. Я. Поперека.* Там же, 44, 1015 (1971); Сб. «Электролитическое осаждение сплавов». Изд. Ленинградского дома научно-техн. пропаганды, 1968, стр. 15; сб. «Блестящие и комбинированные металлические покрытия». Изд. Московского дома научно-техн. пропаганды, 1967, стр. 3.
3. *L. E. Netherton, M. L. Holt.* Z. Electrochem. Soc., 99, 44 (1951).
4. Справочное руководство по гальванотехнике. М., «Металлургия», 1973.
5. *Г. П. Майтак, Н. А. Ищенко.* Укр. хим. ж., 38, 101 (1972).
6. *А. М. Ямпольский.* Травление металлов. М.— Л., «Машиностроение», 1964.
7. *Е. П. Арская, М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий.* Сб. «Рений в новой технике». М., «Наука», 1970, стр. 50.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТНОГО РЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

А. Н. БАРАБОШКИН, О. Н. ВИНОГРАДОВ-ЖАБРОВ

Хотя покрытия из металлического рения могут быть получены электролизом водных растворов, неудовлетворительные качества катодного осадка (хрупкость, наводороженность, малая толщина) заставляют исследователей разрабатывать высокотемпературные методы получения рениевых покрытий. К ним относятся осаждение из газовой фазы [1—3] и электролиз расплавленных солей [4].

Нами разработан способ электроосаждения рения из хлоридного расплава, позволяющий получать покрытия из рения толщиной от микрон до нескольких миллиметров [4]. Результаты исследования влияния условий электролиза на структуру осадков, полученных этим способом, являются материалом данного сообщения.

В качестве расплавленного электролита использовалась либо эквимолярная смесь хлоридов натрия и калия, либо хлорид калия, в которых растворялся гексахлорренат калия K_2ReCl_4, концентрация которого составляла 0,5—3,0 вес.%.

Электролит помещали в контейнер (стакан) из кварца, который в свою очередь располагался в кварцевом герметичном электролизере. Газовое пространство электролизера заполнялось очищенным от следов кислорода инертным газом (аргоном или гелием). Электролизер был оборудован устройством (типа шлюза), позволяющим заменять катоды без разгерметизации электролизера.

В качестве анода использовались либо прутки, либо штабики металлического рения. В большей части опытов катоды делали из графита в форме брусочков $5\times5\times8$ *мм*, закрепленных на токоподводах из графита.

Изучалось влияние условий электролиза (температуры, катодной плотности тока) на структуру (в том числе текстуру) и свойства катодного осадка. Исследования осадка проводились металлографическими и рентгеновскими методами. Микротвердость измерялась прибором ПМТ-3.

Было установлено, что в интервалах температур 680—950° С и катодных плотностей тока от 0,005 до 0,2 *а/см*^{2} рений на катоде осаждается в форме сплошного слоя. Скорость осаждения при плотности тока 0,1 *а/см*^{2} составляет 80—83 *мк/час*, что близко к теоретической величине, рассчитанной по закону Фарадея в предположении, что рений в расплаве находится преимущественно в четырехвалентном состоянии [5, 6].

Структура и текстура осадка в основном определяются температурой процесса. При 680—750° С осадки мелкокристаллические. Зерна осадка имеют преимущественную ориентацию (текстуру) с направлением [10$\bar{1}$0], близким к перпендикуляру к подложке.

Измеренная микротвердость (H_μ) электролитических осадков рения (*кг/мм*^{2})

t, °С	Ось текстуры	H_μ на шлифе сечения осадка относительно подложки	
		перпендикулярно	параллельно
700	[1010]	800—900	800—900
800	[1120]	300—450	300—450
900	[0001]	300—320	550

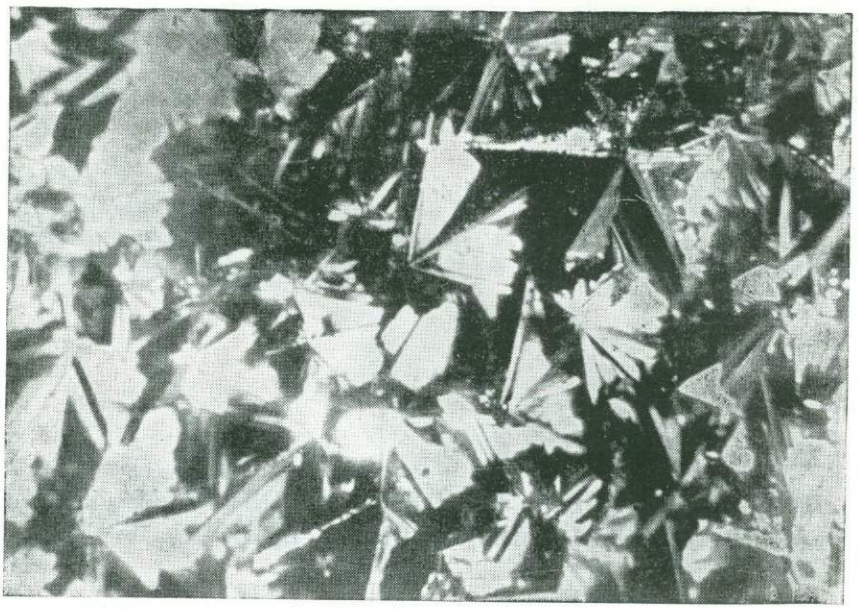


Рис. 1. Поверхность осадка рения ($t = 800°$ С, текстура [1120], увеличение $\times 600$)

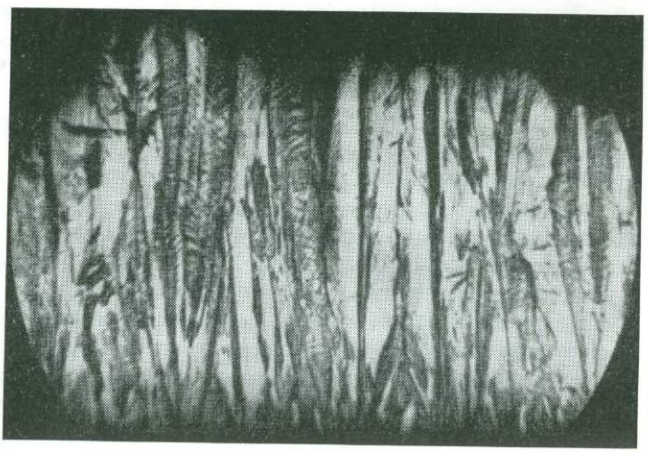


Рис. 2. Шлиф поперечного сечения осадка (текстура [1120], увеличение $\times$ 200)

При 750—850° С осадки становятся более крупнокристаллическими. Поверхность их образована хорошо различимыми в микроскоп гранями, которые обычно образуют звездообразные шестиугольные пирамиды (рис. 1). На шлифе поперечного сечения осадка хорошо видна его столбчатая структура (рис. 2). Осадки обычно имеют совершенную аксиальную текстуру с осью [11$\bar{2}$0], перпендикулярной подложке. Совершенство текстуры растет по мере утолщения осадка, что позволяет характеризовать получающуюся текстуру как текстуру роста. При еще более высоких температурах ($>$ 850° С) получаются осадки с аксиальной текстурой с направлением оси, близким к [0001].

Микротвердость осадков уменьшается с повышением температуры электролиза, а для осадков с текстурой [0001] наблюдается явная анизотропия микротвердости (см. таблицу), что хорошо согласуется с измерениями, проведенными на монокристаллах [7].

Электроосаждением из расплавленных электролитов с последующим отделением от подложки могут быть получены рениевая фольга и тонкостенные изделия из рения сложной конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Н. Зеликман, И. В. Барышников.* Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, стр. 102.
2. *Ю. С. Беломытцев, П. Ю. Ярошевич.* Физика металлов и металловедение, 33 (4), 758 (1972).
3. *В. Г. Сыркин, А. А. Уэльский, Р. И. Акмеева, Л. Н. Романова.* Ж. прикл. хим., 45, 2261 (1972).
4. *А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, О. Н. Виноградов-Жабров, А. М. Молчанов.* Авт. свид. СССР № 281993 (1970); Бюлл. изобр., № 29 (1970).
5. *R. A. Bailey, J. A. McIntre. Inorg. Chem.*, 5, 1940 (1966).
6. *Д. В. Дробот, Б. Г. Коршунов, Б. Н. Шаркади.* Изв. вузов, Цветная металлургия, № 3, 82 (1971).
7. *М. В. Пикунов, Н. П. Королева, К. В. Марунова, Е. И. Павлов.* Рост и несовершенства металлических кристаллов. Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 157.

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА И ИХ СПЛАВОВ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

З. М. СОМИНСКАЯ, Е. К. АРТАМОНОВА, Т. В. ПЕРЛИНА, В. Б. ДОБРЫНИНА, Т. В. ХОДАКОВА, В. А. ЯРЦЕВ

В настоящее время остро стоит проблема извлечения рения из вторичного сырья, в частности из отходов сплавов рения с вольфрамом и молибденом, производство которых и соответственно количество их отходов непрерывно возрастает.

Электрохимический способ извлечения рения из отходов его сплавов является наиболее дешевым, не требующим сложного аппаратурного оформления, и поэтому заслуживает внимания.

Первоначально были исследованы кислые, аммиачные и щелочные электролиты; для дальнейшего изучения в качестве электролита выбран едкий натр, так как в этом случае можно получать хорошо растворимые перренат, вольфрамат и молибдат натрия; процесс не требует герметизации аппаратов.

Для решения поставленной задачи прежде всего изучали возможность и условия получения концентрированных растворов солей рения, вольфрама и молибдена с полным использованием щелочи. Электролиз проводили в электролизере, в котором обеспечивалась хорошая циркуляция раствора. Исследования показали, что анодный выход по току рения, вольфрама, молибдена и их сплавов равен $\sim 100\%$ независимо от исходной концентрации едкого натра, начальной анодной плотности тока и температуры электролита. Количество шлама, который образуется в основном в конце электролиза, составляет не более 1%, а потери рения с ним не более 0,3% от веса растворившегося сплава. Процесс можно вести до полного использования едкого натра, при этом можно получать растворы с высокой концентрацией рения, вольфрама и молибдена; максимальная концентрация этих металлов в растворе лимитируется растворимостью молибдата (вольфрамата) натрия (~ 400 *г/л*).

Таким образом, при анодном растворении сплавов процесс проходит в растворе, состав которого непрерывно меняется, при этом неизбежно изменение электрохимических характеристик и анодного поведения растворяющихся металлов и сплавов, в частности их стационарных потенциалов и анодной поляризации. Известны работы по изучению анодной поляризации этих металлов в щелочных и кислых растворах [1, 2]; данных о величинах стационарных потенциалов и анодной поляризации в растворах, содержащих одновременно различную концентрацию ионов растворяющихся металлов и едкого натра, нами не найдено.

Измерения анодных потенциалов проводили на установке для потенциостатических поляризационных измерений с потенциостатом П-5827 и потенциометром КСП-4, с помощью которого поляризационные кривые записывались автоматически. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода применяли платиновую пластину.

Зависимость величины стационарных потенциалов рения, молибдена и сплава МР-47 от концентрации едкого натра (рис. 1) показывает, что изменение концентрации от 2 до 100 *г/л* приводит к небольшому сдвигу $\varphi_{ст}$ в сторону отрицательных значений. Стационарные потенциалы сплава имеют

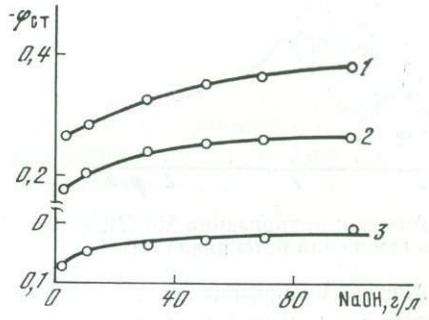


Рис. 1. Изменение величины стационарного потенциала Mo (*1*), сплава МР-47 (*2*) и Re (*3*) в зависимости от концентрации NaOH

промежуточные значения между стационарными потенциалами молибдена и рения. Стационарные потенциалы вольфрама и молибдена имеют близкие значения (см. таблицу), а у сплавов молибдена и вольфрама с рением практически одинаковые.

Сравнение стационарных анодных потенциалов, измеренных в электролитах с различной концентрацией едкого натра, перренат- и молибдат-ионов, показывает, что в присутствии едкого натра величины стационарных потенциалов меняются незначительно. Резкий скачок потенциалов в сторону положительных значений наблюдается в электролитах, не содержащих едкого натра. Это необходимо учитывать при выборе материала анодного контакта. Если в растворе едкого натра стационарные потенциалы никеля и платинированного титана (ПТ) практически одинаковы, то в растворах, содержащих ионы рения и молибдена, стационарный потенциал ПТ более резко сдвигается в сторону положительных значений, следовательно, ПТ можно с уверенностью рекомендовать в качестве контактного материала при анодном растворении сплавов рения.

Исследования влияния состава электролита на анодную поляризацию проводили с использованием потенциодинамического метода, который дает более полное представление о характере поляризации и позволяет получать сравнимые результаты для различных электродов и электролитов при срав-

Стационарные анодные потенциалы металлов и сплавов в электролитах с различной концентрацией компонентов

Состав электролита	Стационарный потенциал, *в*						
	Re	Mo	сплава МР-47	W	сплава ВР-20	Ni	ПТ
50,0 *г/л* NaOH	+0,038	−0,332	−0,250	−0,380	−0,255	+0,055	+0,089
7,2 *г/л* NaOH, 28,6 *г/л* Re, 40,0 *г/л* Mo	+0,061	−0,322	−0,218				
42,0 *г/л* Re, 54,0 *г/л* Mo	+0,304	+0,009	+0,152			+0,260	+0,510
8,0 *г/л* NaOH, 66,0 *г/л* Mo	+0,070	−0,289	−0,202				
78,5 *г/л* Mo	+0,300	−0,200	+0,202				
137,0 *г/л* Re	+0,405	+0,310	+0,400				

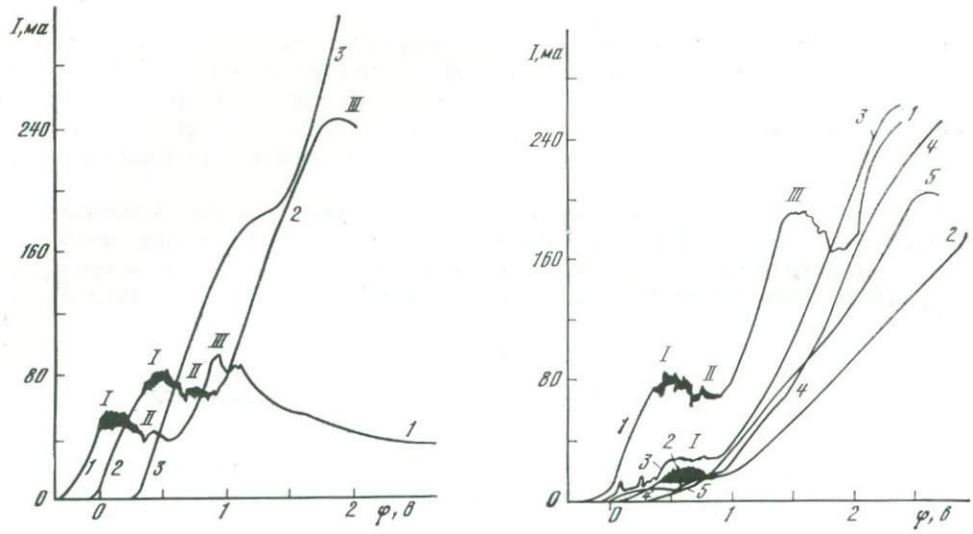


Рис. 2. Анодная поляризация Mo (*1*), сплава МР-47 (*2*) и Re (*3*) в растворе 50 *г/л* NaOH (скорость изменения потенциала 5,5 *в/час*)

Рис. 3. Анодная поляризация сплава МР-47 в растворах (*г/л*):

1 — 50 NaOH; *2* — 10 NaOH; *3* — 30,4 NaOH, 15,5 Re, 20,4 Mo; *4* — 7,2 NaOH, 28,6 Re, 40,0 Mo, *5* — 42,0 Re, 54,0Mo (скорость изменения потенциала 5,5 *в/час*)

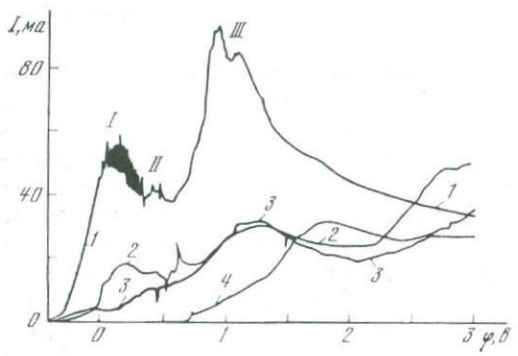


Рис. 4. Анодная поляризация молибдена в растворах (*г/л*):

1 — 50 NaOH; *2* — 40 NaOH, 32 Mo; *3* — 8,4 NaOH, 66,5 Mo; *4* — 78 Mo (скорость изменения потенциала 5,5 *в/час*)

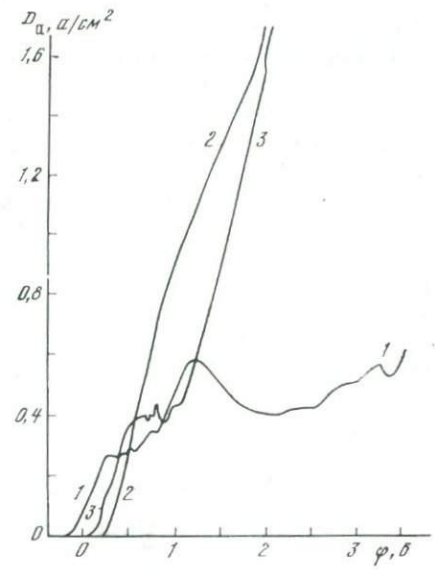


Рис. 5. Анодная поляризация Mo (*1*), Re (*2*) и сплава МР-47 (*3*) в растворе 50 *г/л* NaOH (скорость изменения потенциала 55 *в/час*)

нительно небольшой затрате времени. Предварительно гальваностатическим методом был установлен предел изменения потенциалов (—4,2 *в*) изучаемых электродов в интервале интересующих нас значений плотности тока (до 2 *а/см*²). Измерение силы тока проводили при скорости автоматической записи изменения потенциала 5,5 *в/час*; такая скорость позволила одновременно наблюдать за изменением поверхности электрода и окраски раствора. На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые молибдена, сплава МР-47 и рения в растворе едкого натра.

Для молибдена и сплава на кривых *1* и *2* наблюдается три волны окисления (*I—III*), каждой из которых соответствует визуально наблюдаемое образование различных окисных пленок на поверхности электрода. По окончании образования пленки *III* сплав растворяется, а у молибденового электрода с повышением потенциала наблюдается постепенное снижение скорости растворения. Полученные результаты по анодному поведению молибдена в щелочном электролите хорошо согласуются с данными работы [3], полученными в 1*M* растворе едкого кали в атмосфере азота, что свидетельствует о надежности применяемой нами методики.

Кривая поляризации рения сильно отличается от поляризационных кривых молибдена и сплава: по мере повышения потенциала ток непрерывно растет, т. е. рений активно растворяется. Такое же различие в анодном поведении рения и молибдена наблюдается и в электролитах, содержащих ионы растворяемых металлов. Анодное поведение сплава (рис. 3) имеет такой же характер, как анодное поведение молибдена (рис. 4), однако процесс растворения сплава протекает с большей скоростью, приближающейся к скорости растворения рения. Последний оказывает деполяризующее действие на молибден, причем это действие проявляется более заметно в присутствии ионов рения в растворе (ср. кривые *3—5* рис. 3 с кривыми *2—4* рис. 4).

При принятой нами скорости записи поляризационных кривых поверхность анода существенно меняется. Для более точного определения оптимального интервала анодной плотности тока, который может быть рекомендован для практического осуществления процесса, поляризационные кривые были записаны при скорости изменения потенциала 55 *в/час* (рис. 5). Кривые анодной поляризации рения, молибдена и сплава МР-47 в растворе едкого натра, записанные в 10 раз быстрее, имеют такой же характер, как и кривые, полученные при медленной записи. Площадь анода за этот период практически не изменялась, поэтому кривые представляют зависимость плотности тока от потенциала и позволяют сделать вывод, что процесс протекает с большей скоростью при плотности тока $> 0{,}5$ *а/см*^{2}.

Таким образом, впервые получены некоторые электрохимические характеристики рения, молибдена, вольфрама и их сплавов в электролитах с различной концентрацией едкого натра, перренат-, молибдат- и вольфрамат-ионов. Результаты исследований позволяют сделать вывод о возможности анодного растворения сплавов рения с вольфрамом и молибденом с полным использованием щелочи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Лайнер, С. Н. Усольцева, В. Н. Парусников.* Изв. вузов, Цветные металлы, № 6, 124 (1963).
2. *В. Н. Парусников, Н. И. Кисиленко.* Электровакуумная техника, вып. 38. М.— Л., «Энергия», 1965, стр. 49.
3. *M. H. Hull.* J. Electroanalyt. Chem., 38, 143 (1973).

ПОВЕДЕНИЕ РЕНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С МОЛИБДЕНОМ ПРИ АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Б. И. ПОЛЯКОВ, Е. А. ГУРЕВИЧ, В. К. РУМЯНЦЕВ,
Г. А. ЦЫГАНОВ, А. А. КАЛЬКОВ

За последнее время значительно возросло потребление рения в качестве конструкционного материала в электронной технике, ракетостроении и т. д. в чистом виде и в виде сплавов с вольфрамом и молибденом. Одним из обязательных условий широкого применения рения является разработка простых и эффективных способов его регенерации из различных отходов. Перспективным методом является электрохимическое растворение отходов рения и его сплавов в щелочном электролите, в частности едком кали.

С целью определения оптимальных условий нами было рассмотрено анодное растворение рения в щелочном электролите, которое проводили в стеклянном электролизере с водяным охлаждением. Анодом служил растворяемый металл, а катодом — нержавеющая сталь или растворяемый металл. В процессе растворения измеряли напряжение постоянного тока, плотность, выход по току и количество растворенного металла.

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕНИЯ

Результаты по анодному растворению рения в едком кали при анодной плотности 70 *а/дм²* и температуре 25° С представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость скорости растворения и выхода по току рения от концентрации электролита

КОН, *г/л*	*V* *, *г/дм²·час*	ВТ, %
100	142	96,3
200	162	98,0
300	137	95,0
400	122	94,0

Здесь и далее *V* — скорость растворения.

Таблица 2

Влияние анодной плотности тока на скорость растворения рения при концентрации КОН в электролите 200 *г/л* и напряжении 12 *в*

D_a, *а/дм²*	*V*, *г/дм²·час*	D_a, *а/дм²*	*V*, *г/дм²·час*
10	10	60	120
20	20	70	162
30	35	80	132
40	60	90	120
50	84		

Максимальное растворение рения происходит при анодной плотности тока 70 *а/дм²* (табл. 2).

Использование в качестве электролита едкого натра указанной концентрации также обеспечивает высокую скорость растворения, но она несколько ниже, чем в случае применения едкого кали. Это объясняется тем, что потенциал ионизации калия несколько ниже, чем у натрия, и соответственно равен 4,3 и 5,1 *в*.

Возможно, что на процесс анодного растворения может оказывать влияние накопление продуктов растворения и изменение концентрации электролита. Для выяснения такого влияния нами были проведены исследования, результаты которых представлены в табл. 3.

Выяснялась также зависимость количества растворенного металла от величины выхода по току при начальной концентрации едкого кали 200 *г/л*, напряжении 12 *в*, плотности тока 70 *а/дм²*:

Re, *г*	162	323	412	487	547	603	649	690	723
ВТ, %	98	96	78	70	68	65	64	62	50

Анализируя полученные данные, можно увидеть, что при уменьшении концентрации щелочи в электролите и повышении содержания продуктов

Таблица 3

Влияние изменения концентрации электролита на анодное растворение рения

КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %	КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %	КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %
200	162	98	125	75	70	67	46	64
170	153	96	104	60	68	46	40	62
148	90	78	87	56	65	22	34	50

растворения происходит уменьшение скорости растворения и величины выхода по току. Отсюда следует, что наиболее целесообразно вести процесс анодного растворения рения в щелочном электролите при следующих оптимальных режимах: исходная концентрация щелочи в растворе 200 *г/л*, анодная плотность тока 70 *а/дм²*, напряжение 10—12 *в* при уменьшении концентрации щелочи в электролите от 200 до 125 *г/л* при начальной температуре 25° С.

РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ РЕНИЯ С МОЛИБДЕНОМ

В настоящей работе были изучены также условия анодного растворения сплавов рения с молибденом. Наиболее распространенными сплавами являются МР-29 и МР-47, которые и использовались в наших исследованиях. Результаты исследований представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Влияние изменения концентрации электролита на анодное растворение рениевых сплавов

КОН, *г/л*	Сплав МР-29		Сплав МР-47	
	V, *г/дм²·час*	ВТ, %	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %
100	156	98,0	150	97,2
200	170	98,5	165	98,0
300	155	96,3	142	96,5
400	145	95,1	136	95,0

Таблица 5

Зависимость скорости растворения рениевых сплавов от анодной плотности тока

D_a, *а/дм²*	*V*, *г/дм²·час*	
	сплав МР-29	сплав МР-47
10	12	11,8
30	42	37
50	93	88
70	170	166
90	134	125

Оптимальные условия растворения сплавов Mo—Re совпадают с оптимальными условиями растворения индивидуального металла. Здесь также сказывается тормозящее влияние увеличения содержания продуктов растворения в электролите на скорость растворения.

Таблица 6

Влияние изменения концентрации электролита на анодное растворение рениевых сплавов

Сплав МР-29			Сплав МР-47			Сплав МР-29			Сплав МР-47		
КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %	КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %	КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %	КОН, *г/л*	*V*, *г/дм²·час*	ВТ, %
190	175	98,5	190	164	98	120	50	70	100	47	68
176	164	98	174	160	98	100	45,5	66	80	45	65
160	90	75	154	78	77	76	41	62	50	40	61
144	60	74	140	60	71	38	40	61,7	30	37	60,7
130	57	70	120	56	70						

Влияние уменьшения содержания щелочи в электролите на анодное растворение рениевых сплавов показано в табл. 6.

Из полученных данных видно, что высокая скорость растворения сплавов сохраняется при концентрации щелочи от 200 до 125 *г/л*, плотности тока 70 *а/дм*^{2} и начальной температуре электролита 25° С. Подобные закономерности имеют место также и для сплавов рения с вольфрамом, но скорость растворения несколько ниже, чем при растворении сплавов рения с молибденом.

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКООБРАЗНОГО РЕНИЯ

И. Х. МУЛДАГАЛИЕВА, З. Б. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ, О. А. СОНГИНА

В настоящем сообщении представлены результаты изучения анодного окисления порошкообразного металлического рения в кислых и щелочных растворах.

Исследование проводили методом анодной вольтамперометрии на полярографе LP-60 с применением сложного пастового электрода, рабочая поверхность которого составляла 0,28 *см*^{2} [1], а также методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате П-5828 с применением ячейки, описанной ранее [2].

Результаты опытов показали, что независимо от метода исследования ток окисления рения в щелочных растворах начинается при —0,1 *в*, а в кислых растворах при +0,5 *в*. Вольт-амперные кривые имеют отчетливо выраженный максимум (рис. 1). Спад силы тока в кислых растворах после максимума обусловлен пассивацией рения, по-видимому, вследствие образования на его поверхности окисных пленок. Сопоставление потенциалов окисления рения в кислой среде с диаграммой Пурбэ [3] показывает термодинамическую вероятность образования окислов рения. При снятии потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате было замечено, что в кислых растворах остаток рения на электроде приобретал черный цвет, а иногда наблюдались оттенки красного цвета, что говорит о наличии на поверхности электрода двуокиси или трехокиси рения.

Влияние концентрации кислоты на ход вольт-амперных кривых анодного растворения рения показано на рис. 2. Оказалось, что степень пассивации тем меньше, чем выше концентрация кислоты. Так, например, кривая *2* рис. 2 отвечает 1*M* H_2SO_4, а кривая *5*—6*M* H_2SO_4. По-видимому, это явление связано с тем, что окислы рения, образующиеся по уравнениям

$$Re + 2H_2O - 4e = ReO_2 + 4H^+ \quad (1)$$

или

$$Re + 3H_2O - 6e = ReO_3 + 6H^+, \quad (2)$$

растворяются легче в более концентрированных кислотах, чем в разбавленных.

Процесс электрорастворения рения в щелочных растворах в связи с образованием легкорастворимых перренатов намного облегчен. Об этом свидетельствует смещение потенциала начала окисления более чем на полвольта в сторону отрицательных значений по сравнению с кислыми растворами. Факт окисления рения на фоне щелочи был подтвержден качественными реакциями на Re^{7+}.

Спад силы тока после максимума в щелочных растворах обусловлен, по всей вероятности, уменьшением количества частиц рения на поверхности

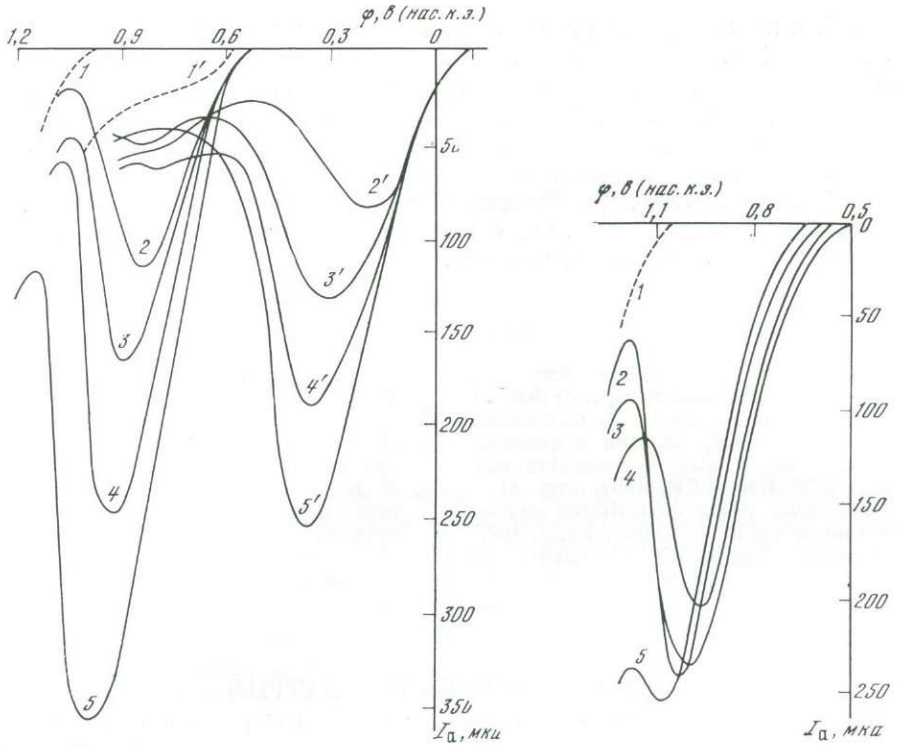


Рис. 1. Вольт-амперные кривые анодного растворения рения на фонах 1*M* H_2SO_4 (*1*—*5*) и 2*M* NaOH (*1′*—*5′*)

Содержание рения в пастовом электроде, *мг*: *1* — 0; *2* — 5; *3* — 15; *4* — 20; *5* — 30; *1′* — 0; *2′* — 5; *3′* — 10; *4′* — 15; *5′* — 20

Рис. 2. Влияние концентрации серной кислоты на электроокисление металлического рения

Концентрация H_2SO_4, *M*: *1*, *2* — 1; *3* — 3; *4* — 4; *5* — 6; содержание Re в пастовом электроде, *мг* *1* — 0; *2* — 5 — 20

электрода. Повторно снятая φ—*I*-кривая на необновленной поверхности пастового электрода показала, что если в сернокислой среде она не совпадает с фоном, то в щелочном растворе наблюдается практическое совпадение с ним, т. е. почти весь рений уходит с поверхности электрода с образованием растворимого перрената по реакции

$$Re + 4OH^- - 7e = ReO_4^- + 4H^+ \qquad (3)$$

за один цикл поляризации.

Относительно различного механизма окисления рения в кислой и щелочной средах можно судить и по *I*—*t*-кривым. Оказалось, что в щелочи эта зависимость более плавна. Можно полагать, что такое падение тока свидетельствует об отсутствии образования промежуточных окислов рения, в то время как в сернокислой среде ступенчатый ход *I*—*t*-кривой косвенно подтверждает предположение об образовании окислов рения.

Особенности анодного поведения металлического рения в кислых и щелочных растворах наглядно иллюстрируются графическим методом, предложенным Одюбером [4], а также температурно-кинетическим методом Горбачева [5].

Анализ полученных нами φ—*I*-кривых на основе метода Одюбера показал, что медленная стадия электродной реакции связана с участием компонентов раствора. В щелочном растворе — это анионы OH^- [см. урав-

нение (3)], в кислом растворе образование окислов проходит с участием кислорода воды [см. уравнения (1), (2)].

Из рассчитанных величин энергии активации следует, что при электрорастворении рения в серной кислоте эта величина колеблется в пределах 4—7 *ккал/моль*, а в щелочной среде — в пределах 5—12 *ккал/моль*. Из этого следует заключение о смешанном характере электродной поляризации. В соответствии с литературными данными [5—7], экспериментальные величины энергий активации меняются с потенциалом, снижаясь при переходе к более положительным его значениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Г. Бариков, О. А. Сонгина.* Авт. свид. СССР № 191209; Бюлл. изобр., № 3(1967).
2. *З. Б. Рождественская, Т. Ф. Симсон, Л. Г. Морозов.* Сб. «Химия и химическая технология», вып. 6. Алма-Ата, изд. МВ и ССО Каз. ССР, 1967, стр. 11.
3. *M. Pourbaix.* Atlas d'équilibres eletrochimiques qauthier — velars. Paris, 1963.
4. *Р. Одюбер.* Труды IV совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 410.
5. *С. В. Горбачев.* Там же, стр. 61.
6. *Л. Г. Антропов.* Теоретическая электрохимия. М., «Высшая школа», 1965.
7. *А. И. Левин, А. В. Помосов.* Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М., «Металлургия», 1966.

ОЧИСТКА ПЕРРЕНАТА НАТРИЯ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

С. В. ПОСТНИКОВА, Н. С. ЦОРИЕВА

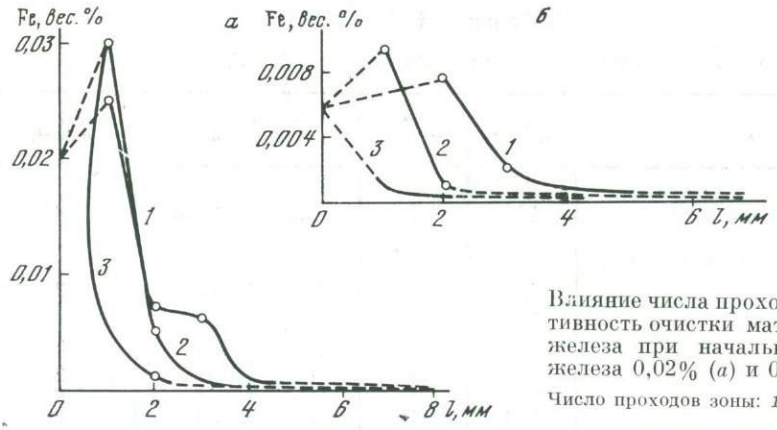
В настоящее время требования к чистоте металлов (в частности, рения), идущих на нужды новой техники, непрерывно повышаются. Применение чистого металла позволяет в десятки раз увеличить срок службы существующих электровакуумных приборов, а также создать новые приборы повышенной чувствительности и надежности.

Существует несколько способов очистки металлического рения [1—3]. Однако все они предполагают наличие чистого исходного сырья — порошка рения. Чем чище исходный материал, тем эффективней идет очистка металла от примесей.

В настоящее время металлический рений получают из ренийсодержащих растворов путем выделения перрената аммония с последующим восстановлением его водородом до металла [1]. Перренат аммония может быть очищен различными методами [1, 3, 4]. Однако некоторые из них либо сложны в технологическом и аппаратурном оформлении, либо не обеспечивают получения металла требуемой чистоты. Наиболее эффективно очистка металлов и их соединений осуществляется кристаллофизическими методами, в частности зонной плавкой [5].

В данной работе исследовали возможность очистки перрената натрия зонной перекристаллизацией.

В литературе описаны свойства ряда перренатов [6]. Наиболее пригодной для решения поставленной задачи явилась соль перрената натрия. Для изучения поведения примесей при зонной плавке перрената натрия в исходную соль вводили следующие примеси: Fe, Mo, Ni, Al, Mg, Zn, Cu. Опыты по очистке проводили на горизонтальной установке для зонной плавки, представляющей собой двухзонную круглую печь, внутрь которой вставлена кварцевая трубка диаметром 27 *мм*. Скорость передвижения зоны менялась от 0,6 до 2 *мм/мин*. Перемещение расплавленной зоны вдоль образца достигали с помощью кольцевого нагревателя сопротивления. Необходимая температура поддерживалась при помощи РЭНО.



Влияние числа проходов зоны на эффективность очистки материала от примеси железа при начальной концентрации железа 0,02% (*а*) и 0,006% (*б*)

Число проходов зоны: *1* — 1; *2* — 5; *3* — 10

Из рисунка видно влияние числа проходов зоны на эффективность очистки материала от примесей железа. Подсчет эффективного коэффициента распределения показал, что удаление примесей из перрената натрия должно протекать вполне эффективно. Исследования проводились при скорости движения зоны 1 *мм/мин*, температуре 450° С и числе проходов 1, 5, 10 (рисунок, *а*). Данные опытов показывают, что с увеличением числа проходов степень очистки материала увеличивается. Происходит оттеснение примесей в конец слитка и, вероятно, частичное улетучивание.

Зависимость влияния исходной концентрации примесей на степень очистки материала изучалась в интервале концентраций железа 0,02—0,001 вес.%.

На рисунке *б* представлены данные распределения железа вдоль слитка после 1, 5 и 10 проходов расплавленной зоны при различных начальных концентрациях примеси. Характер кривых сохраняется при всех изученных концентрациях железа, однако после 10 проходов достигается гораздо более глубокая очистка исходного продукта, чем после 1 и 5 проходов. Но, по-видимому, предельное распределение железа здесь еще не достигнуто. Из данных рисунка следует, что с уменьшением концентрации примеси в исходном материале очистка соли происходит быстрее и более качественно.

Изучение влияния скорости передвижения зоны (0,6—2 *мм/мин*) на степень очистки перрената натрия показало, что оптимальной следует считать скорость, равную 1 *мм/мин*.

Для получения порошка рения высокой чистоты необходимо, чтобы исходная соль была тоже высокой степени чистоты. Для подтверждения этого положения были сравнены два образца перрената натрия: полученный из чистого металла, два раза перекристаллизованный и подвергнутый 10 проходам зонной плавки и «грязный», но также подвергнутый 10 проходам зонной плавки. Обе соли были затем восстановлены водородом (табл. 1). Анализ полученного порошка рения представлен в табл. 2, из которой следует, что чистота металла, полученного из зонноочищенной соли, довольно высока и аналогична чистоте металла, подвергнутого электронно-лучевой плавке. Результаты описанных выше опытов показали возможность очистки солей рения методом зонной плавки.

Схема получения рения высокой чистоты состоит из следующих операций. Перренат натрия перекристаллизовывается и подвергается зонному плавлению в лодочке из кварца. Очистка от примесей достигается при скорости передвижения зоны 1 *мм/мин* и 10 проходах зоны. От зонноочищенного слитка соли отрезаются концы (2—4% от исходного веса), которые поступают на перекристаллизацию и затем возвращаются в процесс. Середина слитка измельчается и направляется на водородное восстановление, режим которого аналогичен существующему [5]. Выход порошка на этой операции 99%. Прямой выход по схеме от перрената до порошка металлического рения 97%.

Таблица 1

Содержание примесей в перренате натрия (вес.%)

$NaReO_4$	Cu ($n \cdot 10^{-4}$)	Fe ($n \cdot 10^{-3}$)	Ni ($n \cdot 10^{-4}$)	P ($n \cdot 10^{-5}$)	S ($n \cdot 10^{-3}$)
Соль перекристаллизованная	12	1	20	2000	8
То же, после зонного плавления					
5 проходов	5	1	5	13	2
10 »	5	1	5	5	1
15 »	5	1	0,5	5	2
20 »	5	1	0,5	5	2
Соль «грязная»	800	1	5	33	2
То же, очищенная *	5	1	5	5	2

* Перекристаллизацией и зонным плавлением (10 проходов).

Таблица 2

Содержание примесей (вес.%) в металлическом рении, полученном из $NaReO_4$

Примесь	$NaReO_4$					$NaReO_4$	
	неочищенный	очищенный зонным плавлением				неочищенный	очищенный *
		5 проходов	10	15	20 проходов		
Al	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
Ni	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-6}$
Cd	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
K	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Na	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Mn	$4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Mg	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$		$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Si	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Pb	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cr	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	
Sn	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	
Sb	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	

* Перекристаллизацией и зонным плавлением (10 проходов).

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США № 3293599 (1966).
2. *А. Н. Зеликман, Н. В. Барышников.* Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, стр. 102.
3. *А. Н. Зеликман, К. Н. Егорычев* и др. Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 96.
4. *Дж. Пфанн.* Зонная плавка. М., Металлургиздат, 1960, стр. 38.
5. *К. Б. Лебедев.* Рений. М., Металлургиздат, 1963.
6. *В. Н. Вигдорович.* Изв. АН СССР, ОТН, 1958, 145.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В. М. АМОНЕНКО, В. М. АЖАЖА, Г. П. КОВТУН, В. А. ЕЛЕНСКИЙ

В связи с постоянно возрастающим интересом к рению со стороны науки и промышленности повышаются требования к его чистоте и совершенству структуры. Эффективная очистка рения может быть достигнута путем использования различных металлургических методов, в частности электронно-лучевой вакуумной плавки и в особенности зонной перекристаллизации. Зонная плавка позволяет получить не только чистые и совершенные монокристаллы, но и оценить предельные возможности электронно-лучевой вакуумной плавки.

В литературе имеются сообщения об использовании зонной плавки для очистки и получения монокристаллов рения [1—6]. Чистота рения оценивалась в основном либо измерением величины отношения электросопротивлений при комнатной (298° К) и гелиевой (4,2° К) температурах ($R_{298°\,К}/R_{4,2°\,К}$), либо методами аналитического контроля отдельных примесей. Существенным недостатком приведенных выше работ является отсутствие анализа поведения примесей в процессе очистки.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности зонной перекристаллизации для очистки рения как от металлических, так и неметаллических примесей.

Зонная перекристаллизация рения, а также предварительный переплав его порошков проводились в вакуумных установках с паромасляной системой откачки. Защита от углеводородов осуществлялась путем использования нескольких азотных ловушек, расположенных последовательно в системе откачки рабочего объема. Минимальное остаточное давление составляло $1 \cdot 10^{-7}$, а во время плавок — $(1 \div 5) \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. В процессе откачки и во время плавки рения осуществлялся контроль газовой среды с помощью масс-анализатора ИПДО-1. Для плавки использовался электронно-лучевой нагрев.

Аналитический контроль на всех стадиях очистки выполнялся масс-спектрографическими и химическими методами. Кроме того, общая чистота рения контролировалась измерением отношений сопротивлений $R_{298°\,К}/R_{4,2°\,К}$. Основные результаты по анализу примесей в рении были получены масс-спектрографическим методом [7]. Для анализа содержания в исходном порошкообразном рении Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Mg, Al, Pb, Si, Cr, Mo и Ta применялись химические методы. Газовые примеси определялись методом вакуум-плавления.

В качестве исходного материала использовался электролитический порошок рения (ТУ 05-42-69). Согласно паспортным данным, рениевый порошок из металлических примесей содержит главным образом K, Ca, Fe, Cu, Al. Однако детальный анализ нескольких партий электролитического рения показал, что в нем имеются в значительных количествах и другие примеси как металлические, так и неметаллические (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что в электролитическом рении кроме элементов, указанных в паспорте, находятся Ta, Si, C и газовые примеси, причем содержание тантала и кремния составляет $\sim 10^{-3}$ вес.%, а примесей внедрения 10^{-1} — 10^{-2} вес.%. Такие примеси, как Ta, Si, C, являются наиболее трудноудаляемыми элементами при плавке рения.

Проводился также анализ на W, Nb, V, Zr, Co, Cd, Zn, Mn, Pb и др. Содержание указанных элементов с чувствительностью $< 5 \cdot 10^{-5}$ вес.% в исходном рении не обнаружено.

Для получения компактных образцов порошок рения переплавлялся в вакуумной электронно-лучевой печи. После вакуумной плавки содержание многих металлических примесей снижается до уровня $1 \cdot 10^{-4}$ вес.%. Ос-

Таблица 1

Содержание примесей (вес.%) в электролитическом рении ($R_{298°\,К}/R_{4,2°\,К} = 200$)

Примесь	Содержание	Примесь	Содержание	Примесь	Содержание	Примесь	Содержание
K	$1 \cdot 10^{-3}$	Cr	$5 \cdot 10^{-5}$	Mo	$3 \cdot 10^{-4}$	O_2	$1 \cdot 10^{-1}$
Na	$5 \cdot 10^{-4}$	Si	$2 \cdot 10^{-3}$	Ni	$1 \cdot 10^{-4}$	N_2	$4 \cdot 10^{-2}$
Al	$3 \cdot 10^{-4}$	Ta	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	Cu	$2 \cdot 10^{-4}$	H_2	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Fe	$2 \cdot 10^{-3}$	C	$\sim 1 \cdot 10^{-1}$				

Таблица 2

Содержание основных примесей (вес.%) в рении после вакуумной плавки ($R_{298°\,К}/R_{4,2°\,К} = 10000$)

Примесь	Содержание	Примесь	Содержание	Примесь	Содержание
K	$4 \cdot 10^{-4}$	Ta	$2{,}7 \cdot 10^{-3}$	H_2	$4 \cdot 10^{-3}$
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$	O_2	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	C	$\sim 10^{-1}$—10^{-2}
Si	$2 \cdot 10^{-3}$	N_2	$5 \cdot 10^{-3}$		

Таблица 3

Содержание примесей (вес.%) в рении после 15 проходов зоны

Примесь	Содержание		Примесь	Содержание	
	в начале слитка	в конце слитка		в начале слитка	в конце слитка
K	$1 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-4}$	Ta	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Al	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	C	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cu	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	O_2	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Fe	$\sim 7 \cdot 10^{-5}$	$\sim 7 \cdot 10^{-5}$	N_2	$\leqslant 1 \cdot 10^{-4}$	$\leqslant 1 \cdot 10^{-4}$
Si	$2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	H_2	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Содержание остальных примесей составляло $\leqslant 1 \cdot 10^{-5}$ вес.%.

новные примеси, остающиеся в рении после вакуумной плавки, — Ta, Si, C, O_2, N_2 и H_2 (табл. 2).

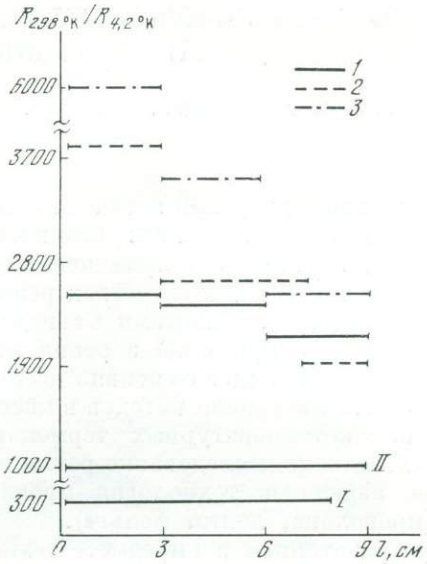
Образцы, подготовленные вакуумной плавкой, в дальнейшем использовались для зонной перекристаллизации.

Расплавленная зона в образцах создавалась электронно-лучевой пушкой с рениевым катодом. Скорость перемещения зоны составляла 3 *мм/мин*, длина образцов 120 *мм*, диаметр 7—8 *мм*.

Эффективность зонной очистки изучалась в зависимости от числа проходов жидкой фазы. Изменение чистоты рения по мере роста числа проходов контролировалось измерением величины $R_{298°\,К}/R_{4,2°\,К}$, причем весь цикл измерений проводился на одном и том же образце, чтобы исключить влияние различных неконтролируемых факторов.

Изменение отношения $R_{298° К}/R_{4,2°К}$ вдоль длины образца в зависимости от числа проходов

Число проходов зоны:
1 — 5; *2* — 9; *3* — 15;
I — исходный порошок рения;
II — рений после вакуумной плавки



Типичные результаты по зонной очистке рения приведены на рисунке, на котором показано изменение относительных остаточных сопротивлений по длине образца после различного числа проходов зоны. Измерения $R_{298° К}/R_{4,2° К}$ проводились на трех участках образца: начальном, среднем и конечном, что на рисунке изображается соответствующими прямыми.

Из рисунка видно, что очистка рения происходит как за счет селективного испарения примесей, так и вследствие эффекта зонной перекристаллизации, который усиливается с ростом числа проходов. Вследствие того, что начальные участки образцов являются наиболее чистыми по сравнению со средними и конечными, можно сделать вывод, что большинство примесей, имеющихся в рении, смещаются в конец слитка, т. е. имеют коэффициент распределения.

В табл. 3 приведен масс-спектрографический анализ различных участков образца рения после 15-кратной зонной перекристаллизации. Результаты, приведенные в таблице, свидетельствуют об эффективности зонной плавки для очистки рения и подтверждают наличие эффекта зонного разделения примесей. Основные примеси, обнаруженные в рении после длительной зонной перекристаллизации, — Ta, Si, C, O_2. Лучшие монокристаллы рения имели отношение $R_{298° К}/R_{4,2° К} = 8000$. По своим характеристикам (суммарное содержание примесей, значение $R_{298° К}/R_{4,2° К}$) чистота этих монокристаллов намного выше по сравнению с известными кристаллами рения, полученными в отечественной практике. Однако экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что только лишь длительной зонной плавкой добиться еще большей очистки рения невозможно, если в качестве исходного материала использовать электролитический рений (см. табл. 1).

Для получения рения более высокой чистоты вакуумными металлургическими методами требуется предварительная очистка исходного материала от отдельных примесей и прежде всего от тантала, кремния, углерода. Для этих целей весьма эффективными являются химические методы очистки [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *A. Lawley.* Acta Met., 8, 896 (1960).
2. *Е. М. Савицкий, Ч. В. Копецкий, А. И. Пекарев, М. И. Новосадова.* Изв. АН СССР, ОТН, **1961**, 74.
3. *Е. М. Савицкий, Г. Е. Чуприков.* Там же, **1962**, 137.
4. *J. J. Hauser, E. Buchler.* Phys. Rev., **125**, 142 (1962).
5. *А. Н. Зеликман, К. Н. Егорычев, О. Д. Убоженко, Е. И. Павлова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 96.
6. *R. R. Soden, G. E. Brennert, E. Buchler.* J. Electrochem. Soc., **112**, 77 (1965).
7. *Н. И. Леонтьев, К. Г. Орджоникидзе.* ПТЭ, № 6, 147 (1969).
8. *А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. А. Шулешко.* Цветные металлы, № 7, 63 (1972).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СЛИТКОВ РЕНИЯ ПРИ ВАКУУМНОЙ ПЛАВКЕ

К. С. КОВАЛЕВ, А. М. СУВОРОВ, В. М. КОЛТЫГИН, Т. Б. ДАНИЛИНА

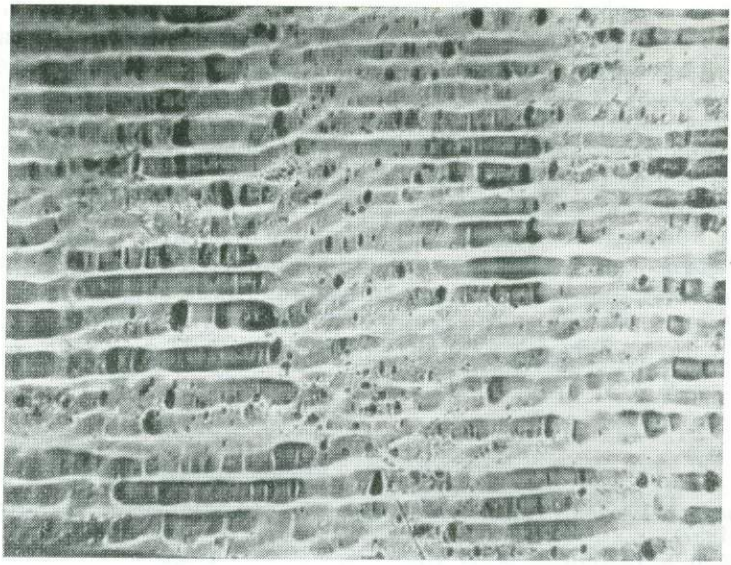
В последние годы рений вызывает большой интерес у исследователей из-за благоприятного сочетания химических и механических свойств, определяющих широкие перспективы его применения. Основные данные о химической активности и механических свойствах рения приводятся в работах Симса [1—3] и Савицкого [4, 5]. Работами Савицкого и сотрудников установлено, что наиболее вредной примесью в рении является кислород.

В настоящее время интенсивно исследуется возможность применения рения в качестве материала катодов в масс-спектрометрах, в электронных пушках, в высокотемпературных термопарах, в термоэмиссионных преобразователях. Однако исследование рения задерживается из-за того, что не разработана надежная технология производства полуфабрикатов из литого рения (проволока, лента, фольга).

По разработанной в Гиредмете технологии получения фольги толщиной до 20 *мкм* заготовками для прокатки служат слитки рения, выплавленные в электронно-лучевой печи в медной водоохлаждаемой лодочке. Таким путем получают плоские заготовки из электролитического рения (ТУ 48-4-195-72) толщиной 8—9 *мм* и весом до 3 *кг*. Содержание примесей внедрения после электронно-лучевой плавки составляло (%): O_2 0,005, H_2 0,0004, $N_2 < 0{,}005$, $C < 0{,}01$. Такие заготовки характеризуются, как правило, неравномерным размером зерен по высоте, обусловленным условиями плавки и кристаллизации слитка. Верхние участки слитков подвергаются значительному (до 500° С) перегреву и повышенной рафинировке, в результате чего кристаллизуются крупные, вытянутые на десятки сантиметров в направлении движения зоны расплавленного металла, зерна шириной 10—20 *мм*. Твердость по Виккерсу отдельных зерен составляла от 180 до 300 *кг/мм*^{2}, что объясняется, по-видимому, различной кристаллографической ориентацией отдельных зерен. Твердость по Виккерсу нижних зерен мало различается и соответствует 150 *кг/мм*^{2}. Внутренние области слитков имеют промежуточный размер зерен по сравнению с внешними слоями.

Прокатка таких слитков при комнатной температуре показала, что после первого же прохода с 2—4% обжатия на слитках появлялись трещины по границам зерен. Повышение температуры прокатки до 1200° С не устраняло этого дефекта. В образцах, прокатанных вдоль слитка, основная масса трещин идет по направлению прокатки. В образцах, прокатанных поперек слитка, наблюдались трещины как вдоль направления прокатки, так и поперек его. Исследование структуры слитков, прокатанных в горячем состоянии со степенью деформации 10% и отожженных в атмосфере водорода при 1500° С, показало, что литая структура при такой степени обжатия не разрушается, но образуется большое количество мелких трещин в основном по границам вытянутых зерен. Поэтому в дальнейшем наше внимание было обращено в первую очередь на получение слитков рения с равномерным размером зерен. С этой целью опробованы различные варианты получения слитков рения весом до 400 *г*.

Опробована плавка рения: 1) в дуговой печи с нерасходуемым электродом на медный водоохлаждаемый поддон в плоский кристаллизатор в атмосфере аргона при давлении 350 *мм* рт. ст. при силе тока 1200 *а* и напряжении 30 *в*; 2) методом электронной бестигельной зонной плавки на установке С-999 за один проход со скоростью 2 *мм/мин* и вращением до 20 *об/мин*; 3) переплавление в дуговой печи с нерасходуемым электродом зонноочищенного слитка (дуплекс-процесс) с целью получения поликристаллического слитка с равномерной структурой.



Субструктура на продольном срезе слитка рения при зонной плавке (×200)

Содержание примесей внедрения при различных способах плавки (см. таблицу) показало, что содержание кислорода в слитках рения несколько пониженное только при зонной плавке.

При исследовании макроструктуры слитков рения, выплавленных различным способом, установлено, что слитки, полученные дуговым переплавом, имеют довольно равномерную структуру. Ширина зерен в поперечном сечении слитка колеблется от 0,5 до 1,5 *мм*. Микротвердость отдельных зерен меняется от 150 до 180 *кг/мм*^{2}. Слитки, полученные электронной бестигельной зонной плавкой, имели, как правило, монокристаллическое строение с произвольным направлением оси роста.

Увеличение скорости кристаллизации > 2 *мм/мин* позволило получать поликристаллический слиток с неравномерным размером зерен. Микротвердость монокристаллических слитков соответствовала 150 *кг/мм*^{2}. Измельчение зерна при зонной плавке было достигнуто путем легирования рения 5% вольфрама. На поперечном сечении шлифа этого слитка была выявлена мелкозернистая структура с размером зерна 0,3—0,5 *мм*. Микротвердость различных зерен соответствовала 200—240 *кг/мм*^{2}. По-видимому, в этом случае сказывается твердорастворный механизм упрочнения.

Изучение микроструктуры рения сопряжено с большими трудностями подготовки исследуемой поверхности. Механическая резка рения вызывает глубокое искажение структуры, удалить которое химическим или электролитическим травлением трудно.

Содержание примесей внедрения при различных способах плавки рения

Плавка	Примесь, %			Плавка	Примесь, %		
	O_2	H_2	N_2		O_2	H_2	N_2
Дуговая с нерасходуемым электродом	0,004	0,0014	0,004	Дуплекс-процесс	0,005	0,0016	0,004
Зонная	0,002	0,0001	0,005	Электронно-лучевая	0,005	0,0004	0,005

Подготовка шлифов в нашей работе проведена с помощью электроэрозионной резки. Искаженный слой составлял 50—60 *мк* и удалялся электрополировкой в реактиве: 1 ч. хромового ангидрида + 1 ч. воды + 4 ч. ледяной уксусной кислоты при напряжении 40—60 *в* и плотности тока до 2 *а/см*^{2}. Используя такие режимы, нам удалось выявить ячеистую структуру, полученную при кристаллизации рения при электронно-лучевой и зонной плавке.

На рисунке представлена субструктура рения, легированного 5% вольфрама. На продольном срезе слитка хорошо видны вытянутые вдоль направления роста кристаллизации ячейки. Следует отметить, что по мере увеличения скорости кристаллизации ячейки становятся мельче, постепенно переходя к дендритной форме кристаллизации. Таким образом, было установлено, что равномерное зерно по всему сечению слитка рения может быть получено либо путем дуговой плавки, либо путем незначительного легирования рения при зонной плавке.

ЛИТЕРАТУРА

1. *G. B. Gaines, C. T. Sims.* Trans. ASTM, **57**, 759 (1957).
2. *C. T. Sims* a. o. Investigations of Rhenium. Battelle Mem. Inst. Rept., WADC TR 54—371, A48279, June 1954.
3. *C. T. Sims* a. o. Investigations of Rhenium. Battelle Mem. Inst. Rept., WADC TR 54—371, Suppl. 1, A97301, Sept. 1956.
4. *Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, Г. Е. Чуприков.* Ж. неорг. хим., **7**, 2272 (1962).
5. *Е. М. Савицкий.* Изв. АН СССР, ОТН, **1960**, 52.

НАНЕСЕНИЕ РЕНИЯ НА КОМПАКТНЫЕ И ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

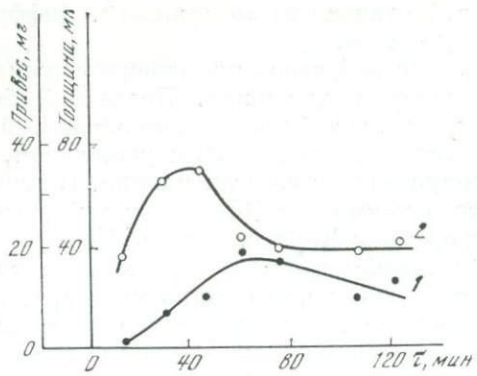
М. И. ЕРМОЛАЕВ, Ю. Я. ГУКОВА

Металлы обычно подвергаются ренированию путем термического разложения или восстановления летучих соединений рения — карбонилов, галогенидов и оксигалогенидов на поверхностях, нагретых до высоких температур пропусканием электрического тока, электролитическим осаждением металла и вакуумным напылением. Все эти способы достаточно сложны, часто требуют высоких температур и мало пригодны для ренирования неметаллических поверхностей — стекла, кварца, пластмасс, пористых материалов [1].

В этих целях наилучшим реагентом могут быть окислы рения, особенно ReO_3, как вещество, обладающее химической устойчивостью и отсутствием гигроскопичности (в отличие от Re_2O_7) и достаточно высоким давлением паров (в отличие от ReO_2).

Предложенные нами простые способы синтеза различных форм ReO_3, в том числе высокочистой кристаллической [2, 3], дают возможность предложить два варианта ренирования компактных материалов. Первый заключается в нанесении пленок ReO_3 и последующем восстановлении их до металла в водороде [4]. Второй состоит в восстановлении ReO_3 непосредственно в газовой фазе при различных температурных режимах, диктуемых материалом подложки [5].

Нами установлено, что кристаллическая ReO_3 возгоняется без разложения и окисления при температурах 380—600° С, образуя на компактной поверхности ровный зеркальный слой. Восстанавливается она при 320° С до металлического рения без примеси окислов, что доказано химическим и рентгеновским анализами. Однако кривые зависимости скорости роста пле-



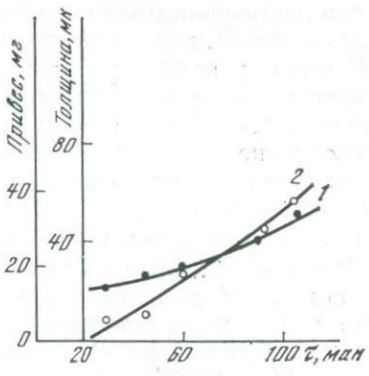


Рис. 1. Кривые скорости роста пленки трехокиси рения

1 — привес трехокиси рения;
2 — толщина пленки трехокиси рения

Рис. 2. Кривые скорости роста пленки рения (*1*, *2* — то же, что и на рис. 1)

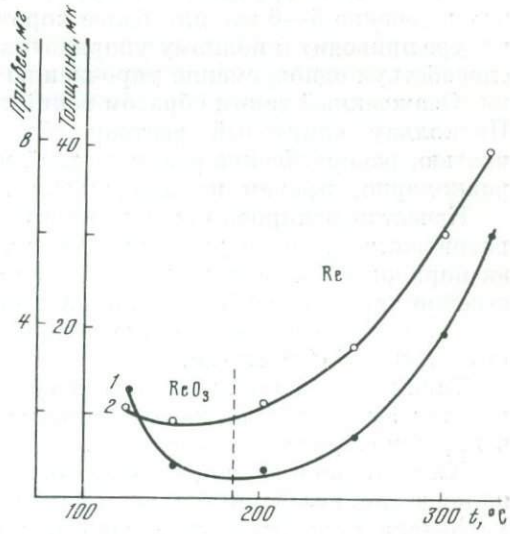


Рис. 3. Зависимость скорости ренирования от температуры подложки

1 — привес рения (трехокиси рения);
2 — толщина пленки рения (трехокиси рения)

нок ReO_3 от времени (рис. 1) показывают, что этот способ целесообразен для получения тонких, до 30—40 *мк*, рениевых покрытий, поскольку более толстые слои исходной ReO_3 нарастают с образованием отдельных кристаллов, нарушающих прочность и равномерность пленки как исходной ReO_3, так и восстановленного на ее основе рения. Восстановление же в газовой фазе с непосредственным осаждением металлического рения по второму способу практически не ограничивает толщины слоя рения. Кинетические кривые роста пленок рения для этого случая (рис. 2) имеют почти прямую зависимость от времени.

При толщине пленки до 80—100 *мк* образуется зеркальное равномерное покрытие на стекле, кварце, металле, устойчивое при нагревании на воздухе, в парах воды в течение 6—8 *час* при 100° С, стойкое к действию реагентов, не взаимодействующих с металлическим рением, в том числе к воздействию фтористоводородной кислоты.

Очень важно влияние температуры подложки на состав и качество пленки, полученной восстановлением в газовой фазе (рис. 3). Как видно, с уменьшением температуры подложки количество осаждающегося рения уменьшается (при постоянной экспозиции), т. е. процесс ренирования значительно замедляется. Однако при температурах 180—200° С возможно получение качественных рениевых покрытий, что открывает перспективы для ренирования пластмасс.

При нанесении рения указанными выше способами на пористые материалы — глину, асбест, силикагель, графитизированные материалы — полу-

чаются достаточно прочные покрытия, но только на поверхности. Диффузия в глубь материала практически отсутствует.

В этом случае использование ReO_3 целесообразно с применением пропитки исходного материала спиртовым раствором трехокиси. Последний более устойчив, чем обычно используемый диоксановый раствор, пропитанный материал легко освобождается от растворителя простым высушиванием, что приводит к отсутствию побочных продуктов при восстановлении. В отличие от прихотливого синтеза диоксанового комплекса [6], спиртовый раствор трехокиси получается простым растворением Re_2O_7 в спирте [2].

Пористый материал или порошок обрабатывается спиртовым раствором при комнатной температуре до максимального впитывания раствора, обработка может быть неоднократной. Избыток растворителя удаляется высушиванием при 60—80° С, затем производится восстановление в токе водорода при 280—320° С. Однако, как показали рентгенограммы, осажденная пленка имеет аморфную структуру, и только отжиг при этих же температурах в течение 5—6 *час* или более короткий отжиг при более высокой температуре приводит к полному упорядочиванию структуры рениевого покрытия, способствуя одновременно упрочнению сцепления его с материалом подложки. Осажденный таким образом рений также не содержит примесей окислов. Поскольку спиртовый раствор обладает большой смачивающей способностью, распределение рения по всей массе пористого материала достаточно равномерно, причем не происходит разрушения пор.

Качество ренирования контролировалось также измерением электросопротивления, которое уже при содержании рения ~ 5 вес. % уменьшается на порядок и более (в зависимости от материала подложки). Например, нанесение таким способом рения на природный молибденит при содержании 3—5% снижает сопротивление молибденита до 1,3 *ом·см* при исходном сопротивлении $1 \cdot 10^7$ *ом·см*.

Такой способ пропитки рения возможен для различных пористых материалов: асбестов, силикагелей, алюмогелей, керамики, графитизированных и порошкообразных материалов.

Характерно и важно, что спиртовые растворы дают возможность получить на носителе, независимо от его природы, различные покрытия при изменении характера обработки материала после пропитывания раствором. Простое высушивание на воздухе или в инертной атмосфере при 60—80° С приводит к образованию достаточно прочной пленки окисла ReO_3 в аморфном состоянии. Для перевода ReO_3 в кристаллическое состояние необходим отжиг при 200—250° С. Аморфная ReO_3 восстанавливается водородом при более низких температурах, чем кристаллическая ReO_3, но также до аморфного рения («рениевой черни»).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова.* Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
2. *Д. Е. Емельянов, Ю. В. Карякин, М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Ж. неорг. хим., **13**, 589 (1968).
3. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Авт. свид. СССР № 226575 (1968); Бюлл. изобр., № 31 (1973).
4. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Сб. «Нитевидные кристаллы и неферромагнитные пленки». Изд. Воронежского политехн. ин-та, 1970, стр. 247.
5. *М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова.* Авт. свид. СССР № 281785 (1968); Бюлл. изобр., № 29 (1970).
6. Сб. «Неорганические синтезы», т. 3. М., ИЛ, 1952.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ РАСПЛАВА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА С РЕНИЕМ

А. В. ЕЛЮТИН, Е. А. ЮДИН, В. А. КАПЛЕВСКИЙ

В процессе проведения электронно-лучевой плавки основным фактором, определяющим, помимо времени плавки, поведение легирующих компонентов и примесей, является температура расплава.

Так как методов прямого определения температуры поверхности расплава, дающих надежные результаты для тугоплавких металлов, в условиях электронно-лучевой плавки нет, нами был использован косвенный метод определения температуры поверхности расплава, заключающийся в сопоставлении фактической скорости испарения рафинируемого металла (или сплава) с расчетной, построенной в зависимости от температуры по известным значениям давления пара металлов.

В качестве исходных данных для учета давления пара в зависимости от температуры использовались уравнения, приведенные в литературе [1—3]. Для определения скорости испарения в лунки горизонтального кристаллизатора лабораторной электронно-лучевой установки С-379 загружались образцы молибдена, рения, вольфрама. Во избежание потерь металла в процессе плавки за счет разбрызгивания образцы подвергались предварительной плавке, после чего они взвешивались и снова загружались в печь. Печь откачивалась до остаточного давления $(3 \div 5) \cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст., затем образец подводился под электронный луч мощностью 1 *квт* и за 20—30 *сек* мощность повышалась до величины, при которой плавился образец металла, после чего велся отсчет времени плавки.

Образцы молибдена и рения хорошо проплавляли при мощности 5 *квт*, образцы вольфрама — при 6 *квт*. После окончания плавки печь открывали и определяли поверхность расплава. Экспериментальную скорость испарения определяли по известной формуле

$$U = \Delta m / S \tau, \tag{1}$$

где Δm — изменения массы в процессе плавки (в *г*); τ — время плавки образца (в *сек*); S — площадь поверхности расплава образца (в *см*^{2}).

Расчетную скорость испарения металлов определяли по уравнению Ленгмюра

$$U = 0{,}058\, P \sqrt{m/T}, \tag{2}$$

где P — расчетное давление пара металла при фиксированной температуре T; m — масса.

Подставляя значение давления пара элемента в уравнение (2), находили расчетное значение скорости испарения элемента в зависимости от температуры.

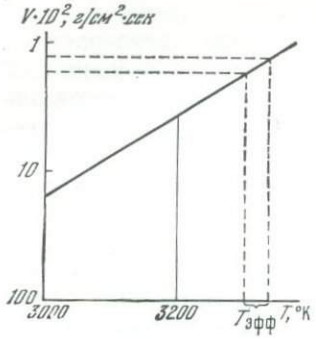
Экспериментальные значения скорости испарения на примере молибдена показаны в таблице.

Экспериментальные значения скорости испарения молибдена при электронно-лучевой плавке

Время плавки, *сек*	Потеря в весе, *г*	Поверхность расплава, *см*^{2}	V, *г/см*$^2 \cdot$*сек*	Время плавки, *сек*	Потеря в весе, *г*	Поверхность расплава, *см*^{2}	V, *г/см*$^2 \cdot$*сек*
240	3,88	2,6	7	240	1,99	1,04	8
480	5,77	1,6	8,1	480	3,35	1,28	6

Примечание. V — скорость испарения; мощность установки составляла 5 *квт*.

На рис. 1 представлена зависимость расчетной скорости испарения молибдена от температуры. Откладывая на оси ординат экспериментально определенную скорость испарения, на оси абцисс находим эффективную температуру плавки металлов. Как следует из рис. 1, эффективная температура плавки значительно превышает температуру плавления чистого компонента. Таким же образом была определена эффективная температура плавки для рения и вольфрама. Для молибдена это превышение составляет $\sim 420°$, для рения 404—444° и для вольфрама $\sim 350°$.



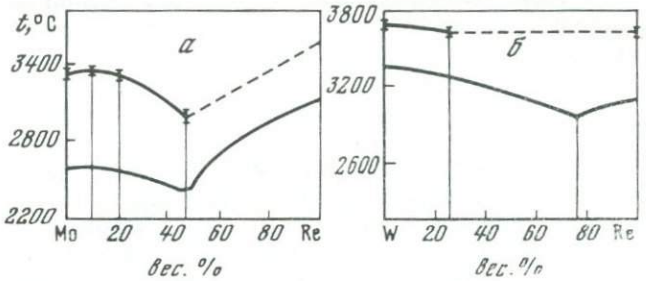


Рис. 1. Зависимость расчетной скорости испарения молибдена от температуры

Рис. 2. Зависимость температуры поверхности расплава от состава сплавов Mo—Re (*а*) и W—Re (*б*)

Исходя из диаграмм состояния сплавов молибдена с рением и сплавов вольфрама с рением можно полагать, что в случае плавки сплавов МР эффективная температура вряд ли будет резко отличаться от эффективной температуры плавки молибдена.

Для сплава ВР-27 температура плавки должна примерно соответствовать температуре плавки чистого рения и быть несколько ниже температуры плавки чистого вольфрама. Эффективную температуру плавки сплава определяли тем же способом, что и для чистых компонентов.

Скорость испарения сплава отличается от скорости испарения чистого металла, так как давление паров сплава будет отличаться от давления паров чистого металла и подчиняться закону Рауля

$$P_{\text{сплава}} = p_1 N_1 + p_2 N_2,$$

где $P_{\text{сплава}}$ — давление пара сплава при определенной температуре; N_1, N_2 — мольные доли элементов 1 и 2; p_1 и p_2 — давление пара элемента 1 и 2.

Графическую зависимость расчетной скорости испарения от температуры для сплавов МР-10, МР-20, МР-47 и ВР-27 сопоставили с экспериментально определенной и получили эффективную температуру плавки сплавов:

Сплав	T, °K	Сплав	T, °K
МР-10	3360—3400	ВР-27	3980—4010
МР-47	3200—3340	МР-20	3360—3400

На рис. 2 представлены определенные экспериментально эффективные температуры плавки для сплавов МР и ВР в зависимости от состава. Как следует из рисунка, температуры плавки сплавов МР-10, МР-20, МР-47 и молибдена существенно не различаются между собой. Более того, наблюдается некоторое снижение температуры перегрева от сплава МР-10 к МР-47 и от чистого вольфрама к сплаву ВР-27, что не противоречит диаграммам состояний молибдена с рением и вольфрама с рением и коррелируется с линиями ликвидуса диаграмм состояния. Поэтому мы считаем, что определенная таким образом температура близка к действительной и может являться оценочным критерием при проведении расчетов поведения компонентов в процессе плавки.

В процессе электронно-лучевой плавки возможно некоторое изменение подводимой мощности, поэтому мы считали целесообразным определить влияние мощности электронного луча на температуру поверхности расплава, для чего проводили плавки образцов сплавов молибден — 10 вес. % рения, молибден — 20 вес.% рения, молибден — 47 вес.% рения, вольфрам — 27 вес.% рения при мощности 3—6 *квт*. Время выдержки образцов в расплавленном состоянии составляло 2, 4, 6, 8, 16, 32 *мин*.

Было найдено, что заметного повышения температуры при мощности 5—6 *квт* не происходит. При мощности 5 *квт* отмечалось удовлетворительное проплавление образцов сплавов МР, а при мощности 6 *квт* для сплава ВР-27. В связи с этим в качестве значения мощности, подводимой к поверхности образцов, в ходе дальнейших экспериментальных исследований плавки сплавов МР была выбрана мощность 5 *квт*, для сплавов ВР-27 6 *квт*, что отвечает величине удельной мощности для сплавов МР ~ 2 *квт/см*^{2} и для сплавов ВР-27 2,4 *квт/см*^{2}.

В результате проведенной работы определены эффективные температуры поверхности расплава при электронно-лучевой плавке сплавов МР и ВР-27. Установлено, что при применяемых режимах плавки некоторое изменение мощности существенно не сказывается на изменении эффективной температуры плавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. Ф. Коваленко.* Электронная техника, серия «Электроника СВЧ», № 9, 223 (1969).
2. *У. Д. Верятин.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. А. П. Зефирова. М., «Атомная энергия», 1965, стр. 266, 268, 271.
3. *Ан. Н. Несмеянов.* Давление паров элементов. М., Изд-во АН СССР, 1962, стр. 370, 371.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Е. А. ЮДИН, О. П. КОЛЧИН, А. В. ЕЛЮТИН, Т. Б. ДАНИЛИНА, Л. В. МЕЛЬНИКОВА

Проблема получения широкого листа, цельнотянутых труб, поковок различной формы может быть успешно решена при использовании в качестве заготовки не штабика, а слитка вакуумной плавки.

Обычно сплавы ВР или МР получают смешиванием порошков перрената аммония крупностью 200 *меш* и металлических вольфрама или молибдена. Время смешивания 4—5 *час*. Шихту для восстановления рения нагревают в токе водорода в две стадии: при 300 и 950° С. Полученный порошок просеивают через сито с сеткой 200 *меш*, гомогенизируют перемешиванием и прессуют в штабики, которые спекают в атмосфере водорода предварительно при 1150—1200° С и окончательно,— пропуская через них электрический ток с медленным нагреванием в случае сплавов ВР до 2600—2700° С и выдержкой при этой температуре в течение 20—30 *мин*. Далее из штабиков изготавливают проволоку по технологии, принятой для вольфрама марки ВА [1]. Основным требованием производства сплавов по этой технологии является необходимость получения равномерной смеси компонентов [2, 3]. Так, сплавы, приготовленные путем смешивания металлических порошков вольфрама и рения, в процессе производства проволоки хрупко разрушались в начальных стадиях ковки даже при содержании рения 20%.

Исследование микроструктуры хрупкого излома сплава ВР-20 показало наличие включений (в виде цветка с сердцевиной и лепестками). Микротвердость основного твердого раствора составила 485, ободка включения («лепестка») 700, а «сердцевины» 1200 *кг/мм*². Методом рентгеноспектрального анализа авторы [3] установили наличие твердого и хрупкого соединения (σ-фазы), образующегося в этой системе. По их мнению, возникновению в отдельных участках хрупкой σ-фазы способствовали местное обогащение сплава рением при смешивании компонентов и недостаточная скорость диффузии.

Имеющиеся в литературе данные о производстве сплавов в виде слитков в основном относятся к изготовлению слитков небольшого развеса, используемых для определения различных физико-механических свойств сплавов. Такие слитки изготавливают дуговой плавкой с нерасходуемым электродом, проводимой в атмосфере очищенных инертных газов [4—7].

Слитки из сплава МР-47, полученные дуговой плавкой с нерасходуемым электродом, содержат, по данным [7] (вес.%): Ti 0,02, O_2 0,013, C 0,012, N_2 0,005. По данным авторов [8], в сплаве М-В-Р содержится (вес.%): N_2 0,003—0,006, O_2 0,02—0,04, C 0,01—0,02 и Cu 0,09—0,019.

По данным [9], лучшие результаты при производстве сплавов ВР достигаются дуговой плавкой спеченных порошковых электродов заданного состава в медный водоохлаждаемый кристаллизатор. Рекомендуется применять сочетание электронной плавки с кокильным литьем. К сожалению, эти рекомендации не подкреплены практическими данными.

В работе [10] описан способ производства слитков сплава ВР-27ВП методом дуговой плавки с расходуемым электродом, собранным из штабиков вольфрама и рения или штабиков, приготовленных из смеси их порошков. Авторы этой работы отмечают, что при однократном переплаве в слитках наблюдались подкорковые пузыри. После второго переплава подкорковых пузырей было меньше. Содержание примесей (в вес.%) составило: C 0,015—0,020, N_2 0,01, O_2 0,005—0,007.

Известно, что механические свойства металлов, в особенности металлов VIA группы, в значительной мере определяются остаточным содержанием в них примесей. Поэтому при постановке настоящей работы мы исходили из необходимости выбора таких технологических приемов, которые обеспечили бы глубокое рафинирование сплавов от примесей и газов и структуру, благоприятную для последующей механической обработки.

Для производства сплава применяли порошки молибдена, вольфрама и рения; их гранулометрический состав до и после измельчения приведен в табл. 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав порошка рения

Размер фракции, *мм*	Содержание фракции, %		Размер фракции, *мм*	Содержание фракции, %	
	до измельчения	после измельчения		до измельчения	после измельчения
—1,0+0,2	65,20	0,70	—0,10+0,063	2,56	29,70
—0,2+0,16	9,55	15,37	—0,063+0,05	2,58	9,85
—0,16+0,1	10,75	31,91	—0,05	2,28	12,35

Порошки металлов после перемешивания в течение 6 *час* прессовали в штабики размером 16 × 16 × 600 *мм* на гидравлическом прессе двустороннего прессования типа ПА-808 при удельном давлении 1 *т/см*². Спрессованные штабики имеют низкую механическую прочность, для повышения которой их предварительно спекали при температуре 1200° С в течение 1 *час* в вакууме. Предварительное спекание штабика в горизонтальном положении может приводить к образованию трещин, возникающих в процессе усадки.

Таблица 2

Типичный химический состав (вес.%) шихты и штабиков сплавов низко- и высокотемпературного спекания

Материал	O_2	C	N_2	Mn	Sn	Ni	Cu	Fe	Ti	Al	Mg	Si	Ca	Pb
Шихта ВР-27	0,05	0,01	0,009	0,001	0,001	0,016	0,001	0,004	0,001	0,001	0,001	0,01	0,001	0,001
Штабики после низкотемпературного спекания	0,044	0,01	0,006	0,001	0,001	0,013	0,001	0,004	0,001	0,0014		0,02	0,001	0,001
Штабики после высокотемпературного спекания	0,012	0,01	0,005	0,001	0,001	0,0010	0,001	0,0014	0,001	0,001	0,001	0,0014	0,001	0,001
Шихта МР-47	0,18	0,02	0,008	0,001	0,001	0,003	0,001	0,005		0,002	0,001		0,008	
Штабики МР-47 после высокотемпературного спекания	0,014	0,01	0,005	0,001	0,001	0,003	0,001	0,001		0,001	0,001		0,005	0,001
Штабики из молибдена и 10% рения после высокотемпературного спекания	0,008	0,01	0,005		0,001		0,001	0,001		0,001	0,001		0,001	0,001

Таблица 3

Химический состав слитков сплавов МР-47ВП и ВР-27ВП (вес.%)

C	N_2	O_2	Fe	Al	Cu	Mg	Ca	Zn	Sn	Pb
				Сплав МР-47						
<0,01	<0,005	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<0,01	0,008	0,009	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
<0,01	0,005	0,008	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
0,01	0,005	0,005	0,005	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
				Сплав ВР-27						
<0,01	<0,005	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,005	<0,001	<0,001
<0,01	<0,005	0,005	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,005	<0,001	<0,001

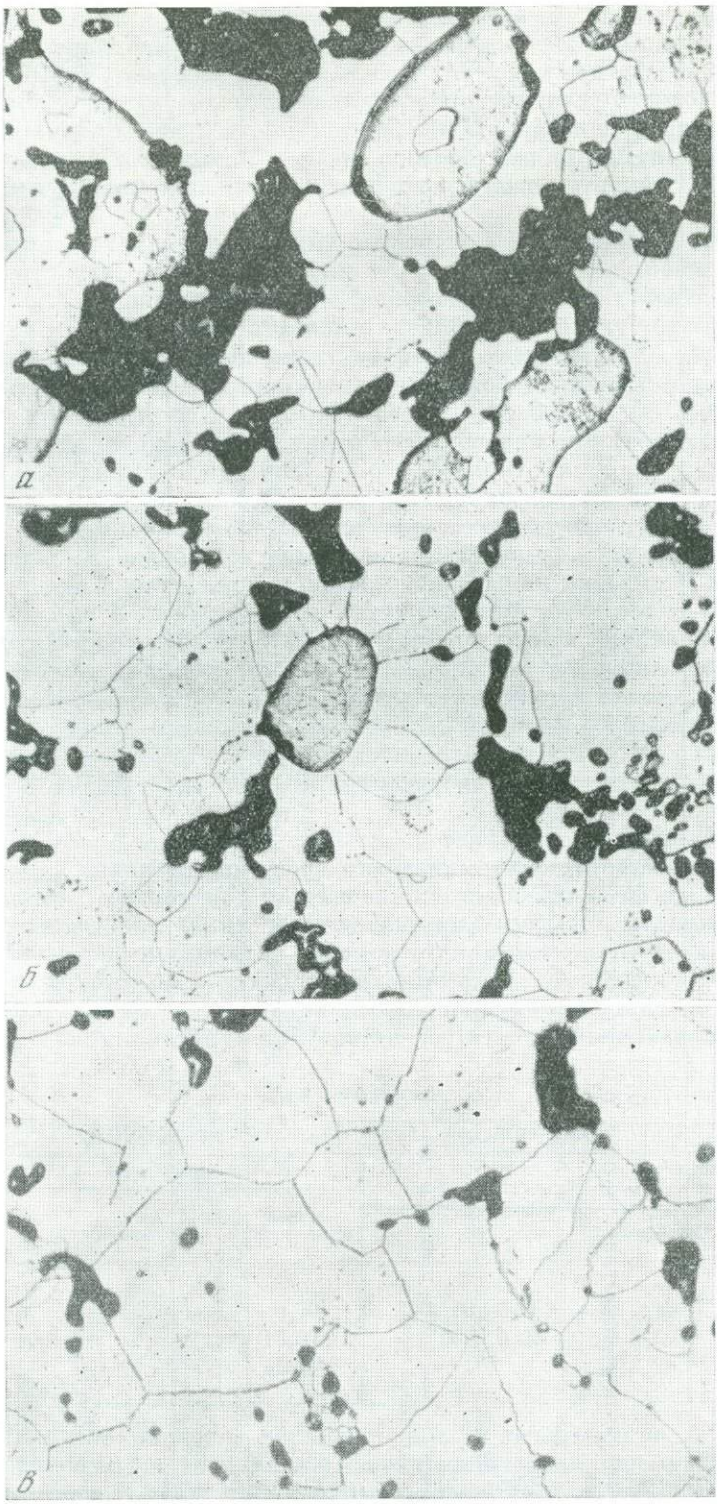


Рис. 1. Микроструктура образцов сплава МР-47 после спекания в печи СШВЛ при 2180° С (×200)

Травление $HF : HNO_3 : H_2O = 3 : 1 : 4/5$; продолжительность спекания, *час*: *а* — 4; *б* — 8; *в* — 12

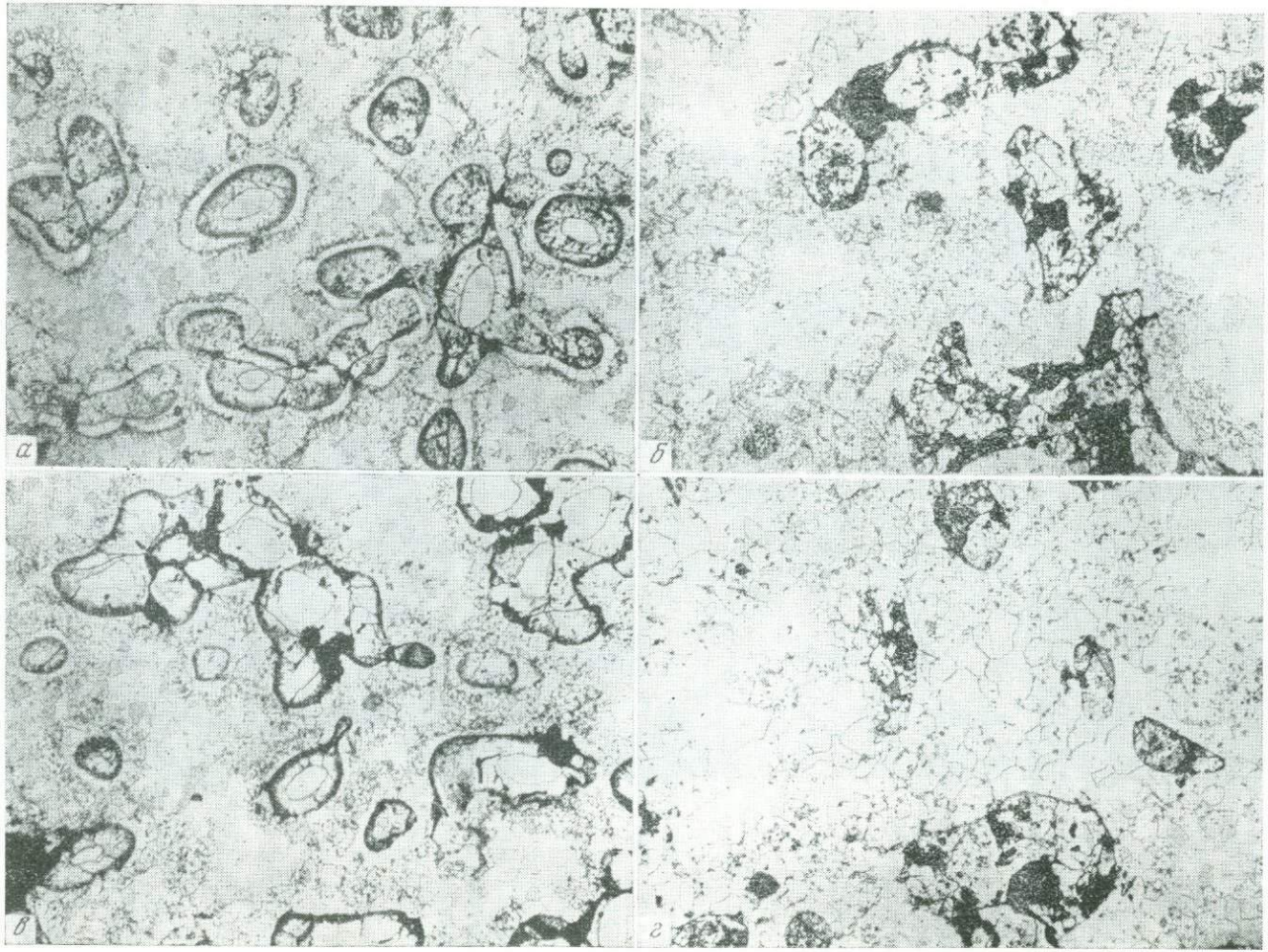


Рис. 2. Микроструктура образцов сплава ВР-27 (×100), спеченных при 1900 и 2300° С с различным временем выдержки

Травление $3HF + HNO_3$;
а — 1900° С, 4 *час*;
б — 2300° С, 4 *час*;
в — 2300° С, 8 *час*;
г — 2300° С, 12 *час*

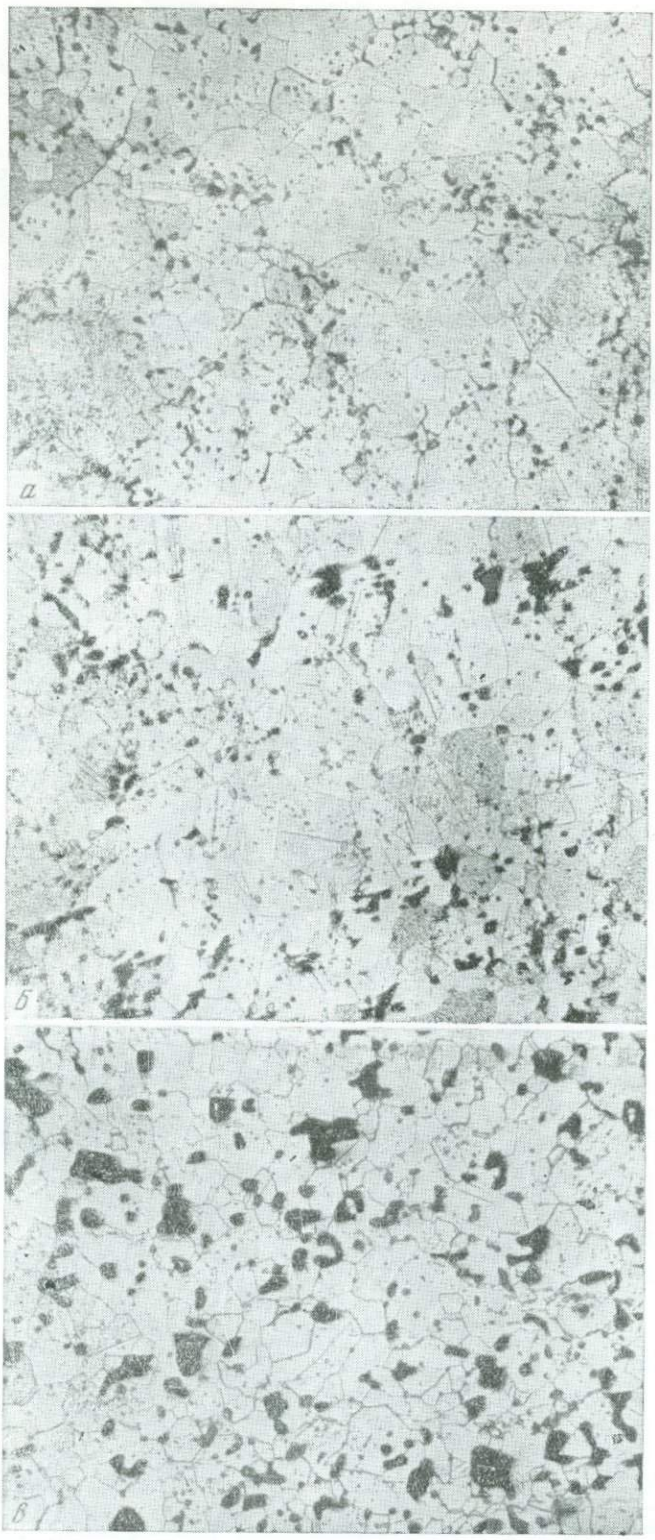


Рис. 3. Микроструктура сплавов МР-10 (*а*), МР-47 (*б*) и ВР-27 (*в*); травление $HF : HNO_3 : H_2O = 3 : 1 : 4$ (×100)

Во избежание этого предварительное спекание проводили в наклонном положении на массивной подставке из ниобия. Далее штабики подвергали высокотемпературному спеканию в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. с выдержкой в течение 6 *час* при 2600—2650° С для сплава ВР и 2400—2450° С для сплава МР.

Как следует из данных табл. 2, в процессе спекания уменьшалось содержание таких примесей, как железо, кислород, азот, однако в связи с тем, что содержание основной массы примесей в исходных порошках и соответственно в сплавах находится на уровне чувствительности химико-спектрального метода анализа, нельзя было проследить поведение всех примесей при спекании.

На рис. 1 представлена микроструктура образцов сплавов. На фотографии микрошлифа образца сплава МР-47, спеченного при температуре 2180° С, наблюдается присутствие σ-фазы, α-твердого раствора рения в молибдене и отдельных зерен рения, окруженных σ-фазой. После 8 *час* спекания наблюдается уменьшение размеров и количества σ-фазы и, наконец, после 12 *час* спекания образец имеет гомогенную структуру, состоящую из α-твердого раствора рения в молибдене.

На рис. 2 представлены фотографии микрошлифов образцов сплавов ВР, спеченных при различных температурах и продолжительности спекания. Наблюдается аналогичная картина, что и в случае спекания сплава МР-47. Однако даже при спекании образцов при температуре 2300° С в течение 12 *час* на микрошлифе наблюдается присутствие σ-фазы.

Рассмотрение микроструктуры штабиков сплавов МР-47, МР-10, ВР-27, спеченных пропусканием тока в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ *мм* рт. ст. при температуре соответственно 2400 и 2600° С в течение 6 *час*, показывает, что штабики имеют гомогенную структуру, состоящую из твердых растворов Re—W или Re—Mo (рис. 3).

Штабики сплавов МР и ВР, спеченные в вакуумных печах типа ЦЭП-302, переплавляли в вакуумной дуговой печи типа ВД-15 с расходуемым электродом. Первый переплав производили в кристаллизатор диаметром 60 *мм*. После первого переплава в слитках наблюдали подкорковые пузыри. Для их удаления производили второй переплав в кристаллизатор диаметром 90 *мм*.

Химический состав слитков МР-47ВП и ВР-27ВП приведен в табл. 3, из которой следует, что содержание основной массы контролируемых примесей находится на уровне чувствительности химико-спектральных методов анализа. Микроструктура слитков характерна для слитков тугоплавких металлов, выплавленных в дуговой печи.

Описанная методика изготовления слитков сплавов ВР-27 и МР-47 может быть также использована для тройных и многокомпонентных сплавов. Выбранный метод изготовления, когда в качестве электрода для ЭДП применяют штабики сплавов, спеченных в вакууме, позволяет получать слитки высокой чистоты. Опыты по обработке давлением показали, что полученные слитки отличаются высокой технологичностью и пригодны для изготовления полуфабрикатов требуемого сортамента.

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. И. Ипатова, Г. И. Павлова.* Сборник материалов по вакуумной технике, вып. 23. М.— Л., Госэнергоиздат, 1960, стр. 75.
2. *Е. И. Павлова.* Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 159.
3. *Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, С. И. Ипатова, Е. И. Павлова.* Труды Ин-та металлургии АН СССР, вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 214.
4. *Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова.* Сб. «Сплавы рения». М., «Наука», 1965, стр. 108, 176.
5. *Ю. Б. Кузьма, В. С. Телегус, В. И. Лах, Б. И. Стадник, Д. А. Ковалик.* Сб. «Рений в новой технике». М., «Наука», 1970, стр. 21.
6. *М. Ю. Теслюк, Н. А. Иванец, Р. В. Дорош.* Там же, стр. 26.
7. *К. Б. Поварова, М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий.* Там же, стр. 81.
8. *К. Б. Поварова, В. М. Амосов, М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий.* Там же, стр. 85.
9. Франц. пат. № 1458780 (1966).
10. *Г. В. Васюков, В. И. Кашин, А. М. Самарин.* Сб. «Рений в новой технике». М., «Наука», 1970, стр. 67.

РЕГЕНЕРАЦИЯ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ РЕНИЕВЫХ ПРОДУКТОВ ЧЕРЕЗ СЕМИОКИСЬ РЕНИЯ

А. Г. ВАСИЛЬЕВА, А. Д. МИКЛЯЕВ, И. И. ВАСИЛЕВСКАЯ, В. Д. ТРУШИН, В. И. БИБИКОВА, Л. А. НИСЕЛЬСОН

В настоящее время спрос на рений значительно превышает предложение как в Советском Союзе, так и за рубежом. При производстве ренийсодержащих сплавов и изделий из них более 50% этого остродефицитного металла переходит в отходы, поэтому работы по извлечению рения из вторичного сырья являются весьма актуальными.

Одним из способов переработки отходов является окислительный обжиг с отгонкой образующейся семиокиси рения [1, 2]. Разработанная технологическая схема извлечения рения из отходов его сплавов методом окисления с последующей глубокой очисткой семиокиси рения ректификацией [3] проверена в полупромышленном масштабе. Основным сырьем являлись отходы сплавов марки МР-47 и ВР-27. Поведение молибден-рениевых и вольфрам-рениевых сплавов при окислении различно.

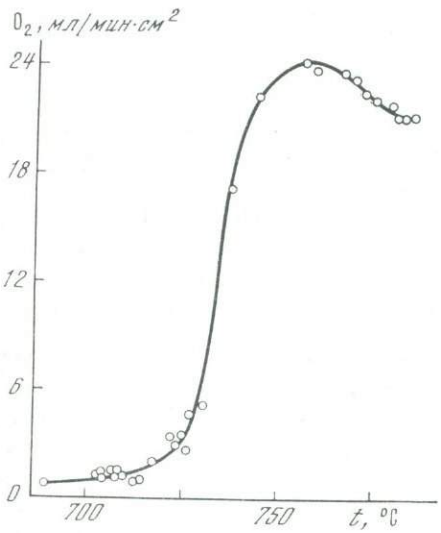


Рис. 1. Зависимость скорости окисления молибден-рениевого сплава от температуры

Проведенные ранее исследования по кинетике окисления молибден-рениевых сплавов [4] показали, что выше температуры 700° С процесс самоускоряется (рис. 1). Найдено, что температуры 750—770° С являются оптимальными для окисления данных сплавов. При этих условиях образуется плав окислов, имеющий температуру плавления 750° С [5]. Осуществление процесса при температурах выше 800° С приводит к значительному увеличению содержания молибдена в возгонах семиокиси рения [6].

Окисление вольфрам-рениевого сплава целесообразно проводить при температурах 1000—1050° С, так как при более высоких температурах скорость окисления вольфрама понижается [7]. При этих условиях образуются твердые окислы, объем которых примерно в 3 раза больше, чем объем окисленного сплава. Проведенный рентгенофазовый анализ установил наличие в них WO_3, $W_{18}O_{49}$, $W_{12}O_{32}$ и др.

Окислительный обжиг отходов сплава рения с молибденом осуществляли при температуре 760—800° С, а сплава рения с вольфрамом — при 1000—1080° С в вертикальных кварцевых аппаратах диаметром 100 *мм* (рис. 2). Конструктивное различие их состояло в том, что в реактор (рис. 2,*а*) отходы молибден-рениевого сплава (до 2,5 *кг*) загружались на перфорированный диск со щелевидными прорезями, под которым расположены воронка и внутренний стакан — приемник для расплавленных окислов молибдена. В реакторе (рис. 2,*б*) вольфрам-рениевый сплав (до 4,0 *кг*) помещали в последовательно установленные кварцевые стаканы со съемными перфорированными днищами. Степень заполнения стаканов определяли видами отходов.

В ходе окисления расход кислорода определяли по барботеру с водой, установленному на выходе газов из аппарата, и контролировали по реометру. Изменение расхода кислорода в ходе процесса окисления молибден-рениевого и вольфрам-рениевого сплавов представлено на рис. 3. Сравнение характера

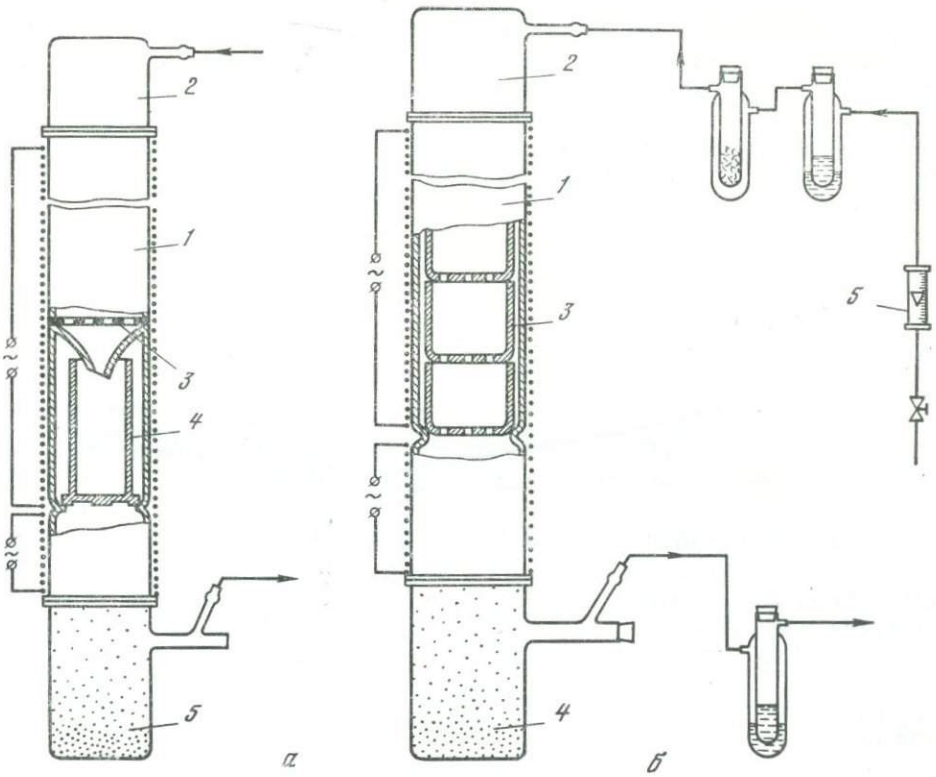


Рис. 2. Установки для окисления молибден-рениевых (*а*) и вольфрам-рениевых (*б*) сплавов

а. 1 — реактор; *2* — крышка реактора; *3* — перфорированное кольцо; *4* — стакан под MoO_3; *5* — приемник для Re_2O_7

б. 1 — реактор; *2* — крышка реактора; *3* — загрузочные стаканы с перфорированными днищами; *4* — приемник под Re_2O_7; *5* — подача смеси аргона и кислорода

кривых подтверждает положение о тормозящем влиянии оболочки из окислов вольфрама при окислении отходов сплавов с вольфрамом и о постоянстве скорости окисления отходов сплавов с молибденом при образовании расплавленной эвтектики окислов. Максимальный расход кислорода не должен превышать 4,5—5,0 *л/мин*; для ограничения интенсивности процесса в реактор подавали аргон (0,5 *л/мин*). Образующуюся семиокись рения собирали в виде возгонов. Прямое извлечение рения при окислении отходов сплавов с молибденом и вольфрамом составляет соответственно 87,0 и 97,0%. Потери рения с плавом окислов молибдена достигают 3,4%, а с твердыми окислами вольфрама 0,02—0,2%. Анализ полученной технической семиокиси рения приведен в таблице. Содержание вольфрама в возгонах не превышало 0,1%, а содержание молибдена колебалось от 1,0 до 3,0%.

В связи с наметившейся широкой областью использования рения в катализаторах (главным образом для риформинг-процесса) семиокись рения становится товарным продуктом. Сырье в виде отходов рений содержащих сплавов не сможет обеспечить потребности нефтехимической промышленности. Нами разработан метод получения семиокиси рения из технического перрената аммония марки АР-1 [8]. Он состоит в термическом разложении перрената аммония в токе аргона при 450° С с отгонкой воды и доокислении образующейся двуокиси рения до семиокиси кислородом при температуре не ниже 450° С.

Этот способ был проверен на укрупненной установке. Разложение осуществлялось в горизонтальных кварцевых аппаратах при загрузке 1,0—1,2 *кг* и скорости аргона 9 *л/час*; прямой выход составлял 92,5%. Доокисление дву-

окиси при загрузке 1,5—2,0 *кг* проводилось в реакторе (см. рис. 2,*б*) в токе кислорода до 40 *л/час*, среднее извлечение рения 95,4%.

Общий прямой выход составил 88,3%. Получаемую техническую семиокись рения подвергали ректификационной очистке, которую проводили в кварцевой тарельчато-щелевой колонне диаметром 40 *мм* с 15 реальными тарелками при одновременной загрузке в куб-испаритель 12—14 *кг*. Процесс осуществляли при атмосферном давлении и флегмовом числе 10—15. Извлечение рения в чистые фракции составило 95%.

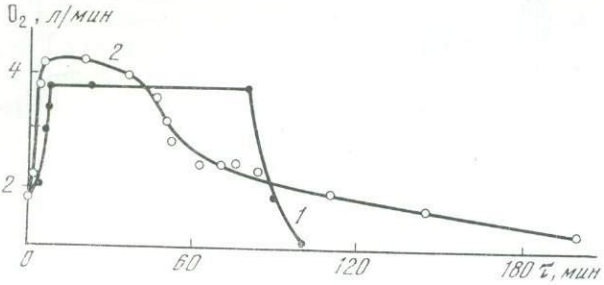


Рис. 3. Изменение расхода кислорода в процессе окисления отходов сплавов Mo—Re (*1*) и W—Re (*2*)

Приведенное в таблице содержание примесей в очищенной семиокиси рения и в кубовом остатке показывает, что в процессе ректификации происходит глубокая очистка. Общее извлечение рения с учетом возвратимых потерь при переработке отходов его сплавов с молибденом достигает 89%, а с вольфрамом — 92%. Семиокись рения высокой чистоты использовали для получения электролитного рениевого порошка марки Re-0, для приготовления платино-рениевых катализаторов и для получения перрената аммония особой чистоты (см. таблицу).

Содержание примесей (масс.%) в продуктах переработки отходов сплавов рения с вольфрамом и молибденом

Примесь	Re_2O_7		Кубовый остаток	Перренат аммония	Примесь	Re_2O_7		Кубовый остаток	Перренат аммония
	техническая	ректифицированная				техническая	ректифицированная		
Na	$<3\cdot10^{-4}$	$<3\cdot10^{-4}$	$1\cdot10^{-2}$	$<3\cdot10^{-4}$	Si	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-2}$	$1\cdot10^{-4}$
K	$<1\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-3}$	$<1\cdot10^{-3}$	Pb	$2\cdot10^{-4}$	$<2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-6}$
Ca	$3\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-5}$	$2\cdot10^{-3}$	$<3\cdot10^{-3}$	Bi	$<1\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-6}$		$<5\cdot10^{-5}$
Mo	$5\cdot10^{-2}$	$<2\cdot10^{-6}$	1,25	$<2\cdot10^{-5}$	Ni	$<2\cdot10^{-4}$	$<2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$<1\cdot10^{-5}$
W	$7\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-3}$	0,51	$<1\cdot10^{-3}$	Cr	$<2\cdot10^{-4}$	$<2\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-5}$
Al	$<1\cdot10^{-2}$	$<5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-2}$	$2\cdot10^{-5}$	Sb	$4\cdot10^{-3}$	$<2\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-5}$
Fe	$2\cdot10^{-4}$	$<2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-3}$	$3\cdot10^{-5}$	Cd	$4\cdot10^{-5}$	$<2\cdot10^{-6}$	$<2\cdot10^{-6}$	$<2\cdot10^{-6}$
Cu	$1\cdot10^{-3}$	$<5\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-6}$	Sn	$<1\cdot10^{-3}$	$<5\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-3}$	$<5\cdot10^{-5}$
Mn	$<4\cdot10^{-5}$	$<2\cdot10^{-7}$	$6\cdot10^{-5}$	$<5\cdot10^{-6}$	S	$<2\cdot10^{-2}$	$<1\cdot10^{-3}$		$<2\cdot10^{-3}$
Mg	$5\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-6}$	$1\cdot10^{-4}$	$2\cdot10^{-5}$	P	$<1\cdot10^{-4}$	$<5\cdot10^{-5}$		$<1\cdot10^{-4}$

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, Г. А. Шулешко.* Цветные металлы, № 7, 63 (1972).
2. *С. В. Постникова, Н. С. Цориева.* Научные труды Гиредмет, 38, 35 (1972).
3. *Л. А. Нисельсон, И. И. Василевская, Р. К. Николаев, А. Г. Васильева.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 88.
4. *А. Г. Васильева, И. И. Василевская, В. И. Бибикова, Л. А. Нисельсон.* Изв. АН СССР, Металлы, **1973**, 230.
5. *G. W. Rathenau, J. L. Meijering.* Metallurgia, **42**, 251 (1950).
6. *А. Н. Зеликман, Н. Н. Горовиц, Т. Е. Просенкова.* Ж. неорг. хим., **1**, 632 (1956).
7. *В. И. Архаров, Ю. Д. Козманов.* Физика металлов и металловедение, № 2, 361 (1956).
8. *В. И. Бибикова, И. И. Василевская, А. Г. Васильева, Л. А. Нисельсон.* Ж. прикл. хим., **46**, 1115 (1973).

АНАЛИЗ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЯТИВАЛЕНТНОГО РЕНИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Л. В. БОРИСОВА, Е. И. ПЛАСТИНИНА, А. Н. ЕРМАКОВ

Долгое время среди аналитиков считалось, что соединения пятивалентного рения малоустойчивы в водных растворах и практического значения в аналитической химии не имеют. Это подтверждалось, в частности, данными о полном гидролизе оксохлоридного комплекса рения(V), проходящем уже в 3,5 *N* HCl. Однако в присутствии лигандов прочность комплексов возрастает. Предпринятое нами изучение путей получения комплексных соединений рения(V) в растворах и исследование их свойств показало, что они проявляют высокую устойчивость и могут быть широко использованы (и уже используются) в аналитической химии рения. Как известно, степень окисления элемента в соединениях, образующихся в водных растворах, содержащих рений(VII)—кислоту—лиганд—восстановитель, зависит от ряда факторов, в том числе от природы и концентрации компонентов. Нами было показано, что в концентрированных (36—22*N*) растворах H_2SO_4 при восстановлении перренат-иона большим избытком восстановителей, таких, как Sn(II) и Fe(II), восстановление рения идет только до пятивалентного состояния [1, 2]. На основе этой реакции разработан метод определения рения в концентрированной H_2SO_4.

Далее нами было показано, что целый ряд органических лигандов проявляет кроме комплексообразующих свойств восстановительные функции, восстанавливая в водных растворах кислот рений(VII) до пятивалентного состояния. Так, на основе реакций взаимодействия перренат-иона в солянокислой среде с дифенилкарбазидом и 1-фенилтиосемикарбазидом и др. [3—5] разработаны чувствительные прямые спектрофотометрические методы определения рения по светопоглощению комплексов рения(V). И, наконец, изучение многих систем типа Re(VII)—HCl—лиганд—Sn(II), часть из которых приведена ниже, показало, что восстановление до соединений рения(IV) проходит через образование соединений рения(V), что может быть использовано для разработки титриметрических методов определения рения [6, 7].

Метод спектрофотометрического титрования основан на последовательном измерении светопоглощения растворов, которое меняется в процессе титрования [8, 9]. Здесь могут быть использованы практически все необратимые химические реакции. В работах [10, 11] разработаны его теоретические основы. Нами разработано несколько вариантов определения рения спектрофотометрическим титрованием на основе образования устойчивых окрашенных комплексных соединений рения(V), образующихся как первая стадия восстановления при титровании солянокислых растворов, содержа-

щих перренат-ион и избыток лиганда, раствором восстановителя, в качестве которого был использован $SnCl_2$.

Соединения пятивалентного рения образуются практически мгновенно при последовательном прибавлении восстановителя, и количественное восстановление Re (VII) до Re(V) достигается при молярном соотношении Re(VII) : Sn(II) = 1 : 1. Дальнейшее прибавление Sn(II) вызывает более глубокое восстановление рения до соединений Re(IV). Однако восстановление проходит со значительно меньшей скоростью, особенно при небольших количествах Sn(II), а образующиеся комплексы рения(IV) обладают иными оптическими свойствами, чем соединения Re(V). Эти обстоятельства влияют на ход кривой титрования и обусловливают излом прямой линии на графике зависимости $D = f(v)$ (где D — оптическая плотность, а v — объем восстановителя в миллилитрах).

В настоящей работе приводятся результаты изучения систем типа HCl—Re(VII)—лиганд—Sn(II), где в качестве лигандов использованы хлорид- и роданид-ионы, лимонная кислота, тиомочевина, тиосемикарбазон метил-2-пиридилкетона (ТМПК) и тиосемикарбазон 8-хинолинальдегида (ТХА), применительно к разработке методов определения рения спектрофотометрическим титрованием, а также охарактеризованы соединения пятивалентного рения с лигандами, являющиеся аналитической формой в разрабатываемых методах. Некоторые комплексы рения, такие, как хлоридный, тиомочевинный и роданидный, использованы для разработки прямых спектрофотометрических методов определения рения [12—14].

В основе этих методов лежит образование комплексных соединений рения(IV), получаемых в присутствии больших избытков восстановителей. Кроме того, хлоридный комплекс рения(V) использован в методе определения его визуальным титрованием [15]. Однако метод спектрофотометрического титрования имеет ряд преимуществ перед визуальными методами титрования, так как применим для титрования растворов с более низкой концентрацией рения, а также более специфичен, ибо позволяет легко проводить последовательное титрование двух- и трехкомпонентных систем. Метод спектрофотометрического титрования имеет также преимущество перед прямыми спектрофотометрическими методами, так как позволяет проводить определение в присутствии компонентов, частично поглощающих при выбранной длине волны, поскольку важно изменение оптической плотности в процессе титрования, а не абсолютные значения ее. При этом должно выполняться лишь одно условие: поглощение определяемых ионов должно быть значительно больше поглощения присутствующих веществ.

В изучаемых нами системах Re(VII)—HCl—лиганд—Sn(II) мы использовали избытки лигандов для обеспечения образования насыщенных комплексов рения(V), которые, как правило, обладают большей интенсивностью светопоглощения. Выбор длины волны для измерения оптической плотности растворов при титровании производился на основе сравнения спектров светопоглощения комплексных соединений Re(V) и Re(IV). Выбирался участок спектра, где в наименьшей степени накладывалось поглощение комплексов Re(IV). Если титрование проводилось в области, где практически не поглощают комплексные соединения рения(IV), то ход кривых титрования аналогичен приведенным на рис. 1 (кривые *1* и *5*). В качестве примера приведена кривая титрования Re(VII) в растворах HCl в области спектра, где светопоглощение комплекса Re(IV) больше, чем комплекса Re(V) (кривая *2*). Однако перегиб кривых титрования везде отвечает точке эквивалентности. Раствор $SnCl_2$ поглощает в УФ-области спектра и практически оптически прозрачен (при малых его концентрациях) начиная с 350 *нм*. Поэтому для разработки методов определения рения выбрана видимая область спектра.

Титрование рения в солянокислых растворах. При восстановлении перренат-ионов в растворах HCl с помощью $SnCl_2$ происходит быстрое образование хлоридных комплексов рения(V), количественно завершающееся при мольном соотношении в растворах Re(VII) : Sn(II) = 1 : 1 [16].

Проведенное нами совместно с Антиповой-Каратаевой [6] спектрофотометрическое исследование изменений в системе $[ReOCl_5]^{2-}$—H_2O—HCl в зависимости от концентрационных условий реакции (с применением математического разложения сложных спектров поглощения на индивидуальные) показало, что при изменении концентрации HCl от 11 до 5N в растворах происходит ступенчатое замещение Cl^--ионов на воду (или OH^--группу) по схеме

$$[ReOCl_5]^{2-} + {}^{n}_{4}nH_2O \rightleftarrows {}^{n}_{4}[ReOCl_{5-n}(H_2O)_n]^{n-2} + nCl^-.$$

Первая ступенчатая константа устойчивости характеризуется значением $\sim 10^{-1}$. Оптические свойства смешанных комплексов меняются не очень существенно в интервале 11—5N HCl (рис. 2), что позволяет рекомендовать эту систему для определения рения. Существенные изменения в спектрах начинаются лишь с 3,5N HCl, где происходит практически мгновенный гидролиз и диспропорционирование по известной схеме

$$3Re(V) \rightarrow 2Re(IV) + Re(VII).$$

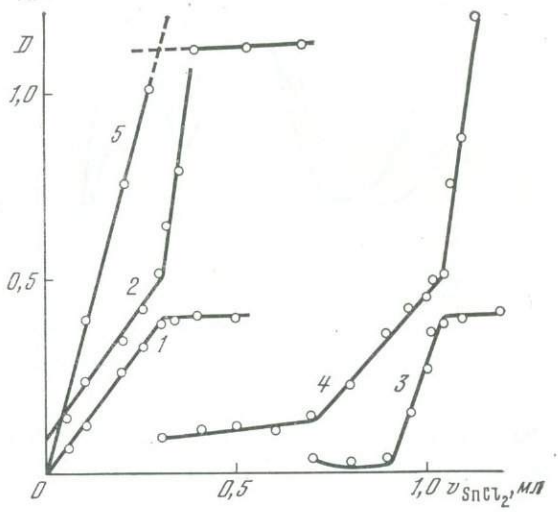


Рис. 1. Кривые титрования перренат-иона раствором $SnCl_2$

1 — в оптимальных условиях для системы Re(VII)—HCl—Sn(II) при 800 *нм*;
2 — то же, при 480 *нм*;
3 — то же, в присутствии 0,1M раствора HNO_3 при 800 *нм*;
4 — то же, что и для *3*, при 480 *нм*;
5 — в оптимальных условиях для системы Re(VII)—HCl—SCN⁻—Sn(II) при 350 *нм*

При изучении кинетических изменений в системе Re(V)—HCl—H_2O было найдено, что они существенно зависят от концентрации HCl и Re. Растворы 10^{-4}—10^{-3} M $[ReOCl_5]^{2-}$ в 11—7N HCl на воздухе очень медленно (несколько месяцев) окисляются непосредственно до перренат-иона, о чем свидетельствует появление в растворах характерного для иона ReO_4^- спектра со сверхтонкой структурой. В 5—3,7N HCl процесс окисления (рис. 3) проходит значительно быстрее. Растворы 10^{-3}—10^{-2} M $[ReOCl_5)^{2-}$ в разбавленной кислоте (5—3,5N HCl) с различной скоростью проходят сначала процесс димеризации с последующим диспропорционированием на ReO_4^- и ReO_2.

Исходя из приведенных данных для титрования можно было использовать солянокислые растворы в интервале 11—5N HCl, где хлоридные комплексы рения(V) характеризуются высокой стабильностью. Для определения была выбрана видимая область спектра, где спектры поглощения хлоридных комплексов рения(V) и рения(IV) существенно различаются. Измерения оптической плотности проводили при двух максимумах светопоглощения рения(V) — при 480 и 800 *нм* (табл. 1). Кривые титрования представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, наиболее удобной рабочей длиной волны является 800 *нм*. Перегиб на кривой титрования резко фиксируется при добавлении эквивалентного [для восстановления Re(VII) до Re(V)] количества восстановителя.

В аналитической химии рения этот метод может быть использован для определения титра рения, приготовленного растворением металлического

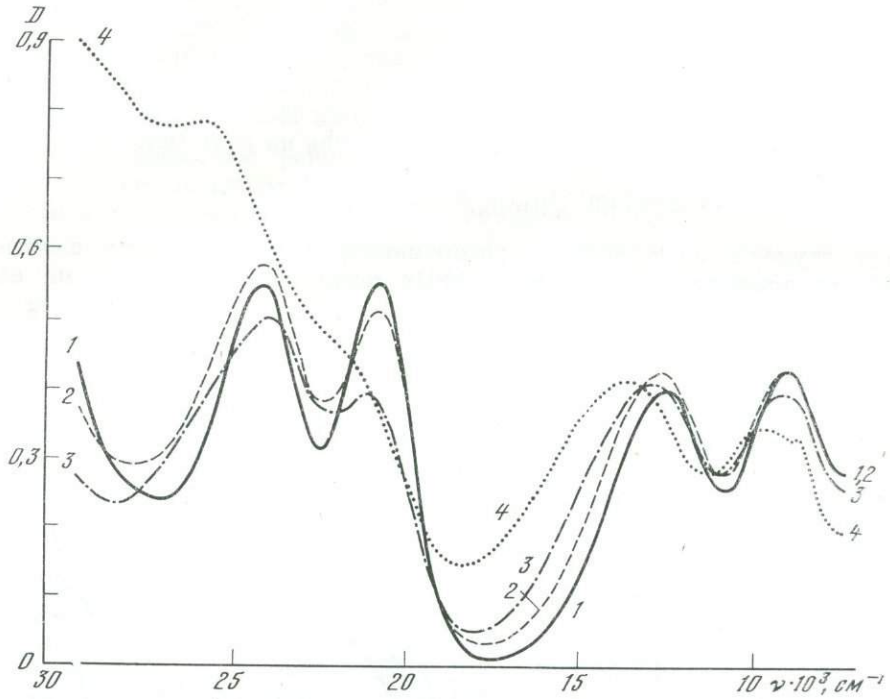


Рис. 2. Изменение спектров светопоглощения в системе $[ReOCl_5^{2-}—HCl—H_2O]$
Концентрация HCl, *N*: *1* — 11; *2* — 8; *3* — 6; *4* — 4

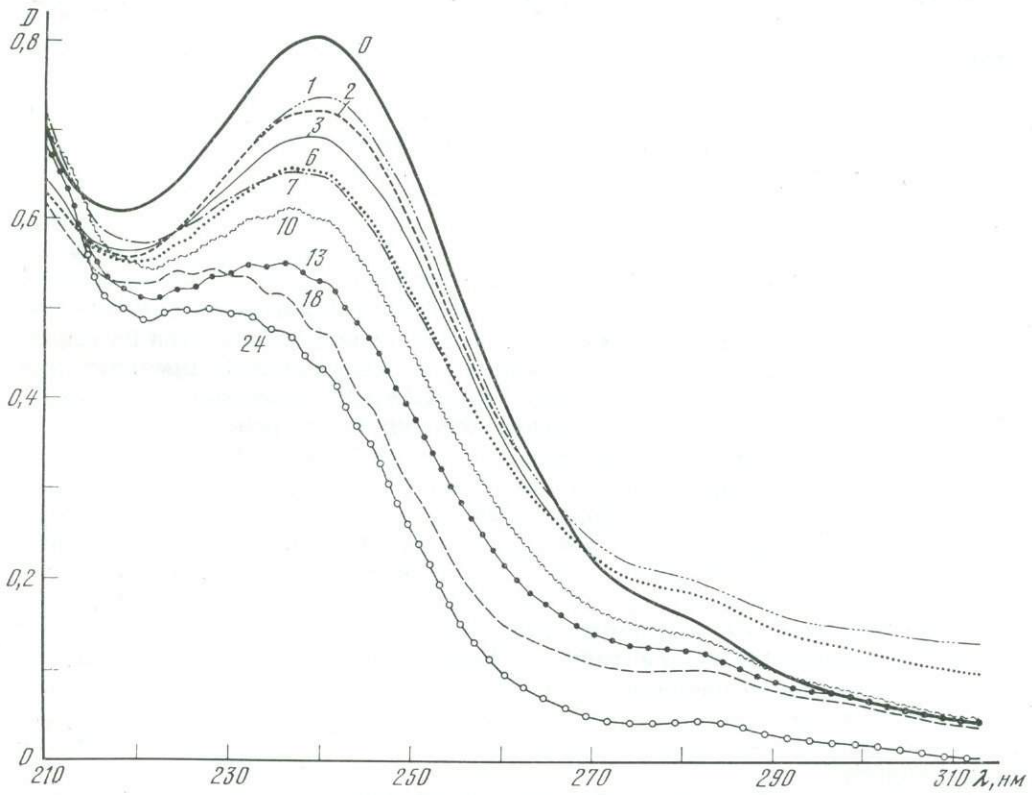


Рис. 3. Изменение спектров светопоглощения $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* раствора хлоридного комплекса рения (V) в 4*N* HCl с течением времени (цифры на кривых — число суток)

Таблица 1

Оптимальные условия титрования рения и оптические характеристики комплексов рения(IV) и рения(V)

Реагент	Валентность рения	Концентрация			λ_{max}, *нм*	ε_{max}
		HCl, *N*	реагента, *моль/л*	рения, *моль/л*		
Соляная кислота	Re(V)	7		0,003—0,070	480	31
	Re(IV)				800	29
		7			600	70
Лимонная кислота	Re(V)	1—2	0,5—1,0	0,0032—0,035	640	70
	Re(IV)	1—2	0,5—1,0		700	210
Тиомочевина	Re(V)	2,5	0,1	0,001	520	200
	Re(IV)	2,5	0,1		390	9800
Тиосемикарбазон 8-хинолинальдегида	Re(V)	2	$6 \cdot 10^{-4}$	$(0,97—2,05) \cdot 10^{-4}$	440	2800
	Re(IV)	2	$6 \cdot 10^{-4}$		390	6250
Тиосемикарбазон метил-2-пиридилкетона	Re(V)	2—4	$5 \cdot 10^{-4}$	$(0,3—2,88) \cdot 10^{-4}$	430	4550
	Re(IV)	2—4			390	6500
Роданид-ион	Re(V)	4	0,1	$(0,1—1,0) \cdot 10^{-4}$	350	15 000
	Re(IV)	4	0,1		430	16 000

рения в HNO_3 (с последующим удалением HNO_3 упариванием раствора с HCl). В таких растворах полное удаление HNO_3 связано с применением дополнительных процедур — трехкратным упариванием с HCl или денитрацией с помощью формальдегида [6]. Поэтому представлялось целесообразным изучить влияние HNO_3 на определение рения методом спектрофотометрического титрования раствором $SnCl_2$. На рис. 1 (кривые *3* и *4*) приведены кривые титрования перренат-иона в условиях, описанных выше, в присутствии 0,1 *М* раствора HNO_3. Как видно из рисунка, расход Sn(II) на титрование такой системы возрастает. Происходит последовательное восстановление сначала HNO_3 (первый участок кривой), а затем иона ReO_4^-.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, значение оптической плотности в точке перегиба при титровании перренат-иона в растворе HCl как в отсутствие HNO_3, так и в ее присутствии остается постоянным. Такой способ соответствует анализу двухкомпонентной системы, где первый компонент не поглощает в области поглощения второго. В этом случае концентрация рения находится либо по разнице в объемах расходуемого титранта (в случае четких перегибов на графике), либо по значению оптической плотности в точке перегиба на кривой титрования с применением калибровочного графика (рис. 4). В табл. 2 представлены результаты определения рения на фоне 0,01 и 0,1 *N* HNO_3. Бо́льшие количества HNO_3 вызывают в процессе титрования разогрев раствора и интенсивное выделение окислов азота, что затрудняет анализ.

Титрование рения в присутствии роданид-иона. Ранее было показано, что в растворах HCl, содержащих перренат-ион и избыток роданид-ионов, при добавлении двух и менее эквивалентов Sn(II) образуется роданидный комплекс Re(V) [17], а в присутствии трех и более эквивалентов Sn(II) — роданидный комплекс Re(IV). Комплексные соединения пяти- и четырехвалентного рения обладают специфическими оптическими характеристиками. В области максимального поглощения роданидного комплекса рения(V) (350 *нм*) соответствующий комплекс рения(IV) не поглощает. Поэтому тит-

Таблица 2

Определение рения в солянокислых средах титрованием в присутствии нитрат-иона

Концентрация, *M*		Объем 0,936 *N* $SnCl_2$, *мл*	*D*		Найдено Re (*моль/л*)		Относительная ошибка титрования, %	
рения	NO_3^-		480 *нм*	800 *нм*	480 *нм*	800 *нм*	480 *нм*	800 *нм*
0,136	0,01	0,85	0,400	0,330	0,0128	0,0140	5,88	2,94
0,169	0,10	1,05	0,520	0,400	0,0173	0,0172	2,36	1,78

рование проводили при 350 *нм*. Оптимальные условия проведения титрования приведены в табл. 1. Ход кривой титрования приведен на рис. 1 (кривая *5*). Этим методом можно определить 10^{-4}—10^{-5} *M* рения с ошибкой ~1%. Определению рения не мешают 10000-кратные количества Mn(II), 1000-

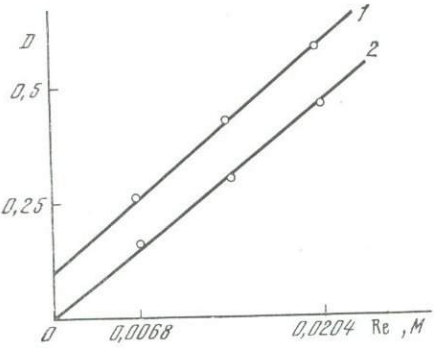


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов оксихлоридного комплекса Re(V) от концентрации рения при 480 (*1*) и 800 *нм* (*2*)

кратные количества Co(II), Ni(II), 5-кратные количества V, однократные количества Ru, Pt, Rh, Ir, 10000-кратные количества Fe(III), 500-кратные количества NO_3^-, Cr(VI), 2,5-кратные количества Os. В основе метода лежит образование насыщенного комплекса рения(V) состава $[ReO(SCN)_5]^{2-}$, образующегося по следующей реакции [18]:

$$ReO_4^- + Sn^{2+} + 5SCN^- + 6H^+ \rightarrow [ReO(SCN)_5]^{2-} + Sn^{4+} + 3H_2O.$$

Подробно о роданидных комплексах см. [6].

Титрование рения в присутствии лимонной кислоты. Среды, содержащие цитрат-ион, имеют практическое значение, так как используются при получении электролизом порошкообразного металлического рения и его сплавов. Нами было изучено взаимодействие рения(VII) с лимонной кислотой в присутствии HCl и восстановителя $SnCl_2$ и показано, что в зависимости от количества добавляемого восстановителя и концентрационных условий реакции образуются смешанные хлоридноцитратные комплексы рения(V) (синего цвета) или рения(IV) (коричневого цвета), спектры поглощения которых приведены на рис. 5.

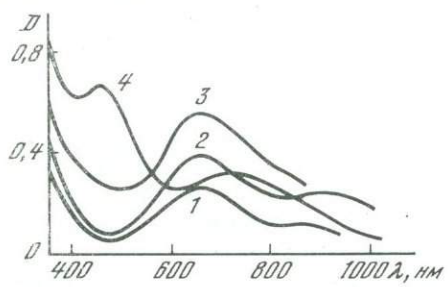


Рис. 5. Спектры светопоглощения растворов комплексных соединений рения с лимонной кислотой в зависимости от молярного отношения Re(VII) : Sn(II) :

1 — 1 : 0,5;
2 — 1 : 1 (*l* = 5 см);
3 — 1 : 5;
4 — 1 : 10 (*l* = 1 см);
везде 0,1 *мл* 0,1*M* раствора рения (VII), 0,5 *мл* 1*M* H_3Cit, 2*N* HCl

Оптические характеристики цитратных комплексов рения(V) и рения(IV) приведены в табл. 1. Там же приведены оптимальные условия для определения рения методом спектрофотометрического титрования при рабочей длине волны 640 *нм*. Резкий излом кривой титрования в этой системе наблюдается (так же, как и для хлоридной) при точке эквивалентности, отвечающей количественному переходу Re(VII) в Re(V) [при мольном соотношении Re(VII) : Sn(II) = 1 : 1].

Определению $1 \cdot 10^{-2}$ *моль/л* рения не мешают 200-кратные избытки Co, Ni, Fe(II), Mn(II) и 10-кратные избытки Cr(III). Эти элементы поглощают свет при 640 *нм* в условиях определения рения, но они не восстанавливаются Sn(II). Кроме того, определению рения не мешают элементы, на восстановление которых расходуется Sn(II), но продукты восстановления которых не поглощают свет при рабочей длине волны. Определению растворов $1 \cdot 10^{-2}$ *M* рения не мешают 100-кратные избытки V(V), W(VI), Fe(III), Cu, Cr(VI), Mn(VII), 10-кратные избытки Mo(VI), 0,1-кратные избытки Rh, Os, Ir, 0,01-кратные избытки Ru, Pt и Pd. Ошибка определения составляет ~5%.

В основе метода определения рения лежит образование смешанного оксохлоридноцитратного комплекса рения(V), состав которого зависит от концентрационных условий реакции [19]. Нами методом изомолярных серий было показано, что в условиях определения рения (1—2*N* HCl) состав комплекса отвечает соотношению Re(V) : H_3Cit = 1 : 1; знак заряда окрашенного иона отрицательный. Учитывая, что в 1—2*N* HCl в отсутствие лимонной кислоты оксихлоридные комплексы рения(V) полностью гидролизуются, можно предположить, что состав комплексного соединения рения(V), являющегося аналитической формой, соответствует формуле $[ReO(H_2Cit)(OH)_4]^{2-}$; реакция его образования следующая:

$$H_2ReOCl_5 + 4H_2O + H_3Cit \rightleftarrows H_2[ReO(H_2Cit)(OH)_4] + 5HCl.$$

Отсутствие Cl-ионов в комплексном соединении подтверждается получением аналогичного соединения при проведении реакции в системе Re(VII)—H_3Cit—H_2SO_4—$SnSO_4$. Константа нестойкости комплекса, определяемая по методу изомолярных серий и серий с переменной концентрацией лиганда для 2*N* HCl, оказалась равной $1{,}82 \cdot 10^{-3}$. Цитратный комплекс рения(V) обладает значительной прочностью и при pH 1—2, однако титрование рения(VII) раствором $SnCl_2$ при этой кислотности, даже в присутствии больших избытков лиганда, исключено из-за гидролиза Sn(II).

Титрование в присутствии тиомочевины. Ранее нами было подробно изучена система Re(VII)—HCl—Thio—Sn(II) и показано, что в зависимости от концентрационных условий реакции образуется два ряда смешанных комплексных соединений: соединения Re(V), образующиеся по реакции

$$[ReOCl_5]^{2-} + j\text{Thio} \rightleftarrows [ReOCl_{5-j}\text{Thio}_j]^{j-2} + j\text{Cl}^-,$$

и аналогичных соединений рения(IV)

$$[ReOCl_5]^{3-} + j\text{ThiO} \rightleftarrows [ReOCl_{5-j}\text{Thio}_j]^{j-3} + j\text{Cl}^-,$$

первые из которых получаются в системе при отношении Re(VII) : Sn(II) = = 1 : 1, а вторые — при отношении Re(VII) : Sn(II) < 1 [6,20]. Образование смешанных комплексов различного состава зависит от концентрационных условий реакции. Для целей спектрофотометрического титрования нами были использованы растворы 2,5 *N* HCl, содержащие перренат-ионы $(\sim 1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ *M* и избыток тиомочевины. В этих условиях уже 12—15-кратные избытки тиомочевины достаточны для образования насыщенного тиомочевинного комплекса Re(V), состав которого отвечает отношению Re(V) : : Thio = 1 : 4, а формула $[ReOThio_4Cl]^{2+}$ или $[ReOThio_4OH]^{2+}$ (в зависимости от концентрации HCl).

Тиомочевинные комплексы рения(V) обладают высокой устойчивостью. Значения констант образования смешанных хлориднотиомочевинных комплексов рения(V) и диаграммы распределения их в зависимости от концентрационных условий реакции приведены в работе [6]. Устойчивость насыщенного тиомочевинного комплекса рения(V) выше устойчивости соответствующего комплекса рения(IV) $K_{Re(V)} = 3{,}18 \cdot 10^9$ и $K_{Re(IV)} = 0{,}3 \cdot 10^7$.

Ранее нами были получены спектры светопоглощения тиомочевинных комплексов рения(V) и рения(IV) [14, 20]. Значения λ_{max} и молярного коэффициента погашения приведены в табл. 1. В качестве рабочей выбрана длина волны 530 *нм*, при которой комплексы Re(IV) практически не поглощают.

Как уже указывалось, система Re(VII)—HCl—Thio—Sn(II) была впервые использована нами для разработки метода определения рения спектрофотометрическим титрованием [7]. Ход кривой титрования в этой системе аналогичен кривым *1* и *5* на рис. 1. При титровании 10^{-2}—$10^{-3}N$ растворов Re(VII) в 2,5N HCl в присутствии избытка тиомочевины (добавляется $\geqslant$ 15-кратный избыток тиомочевины по отношению к Re) 0,015 N раствором Sn(II) в 2,5N HCl ошибка определения не превышает 3%. Количество рения находят по формуле $A = v/a$, где A — Re (*мг*), v — объем раствора Sn(II), пошедший на титрование (*мл*), a — объем раствора, пошедший на титрование 1 *мг* Re(VII) (*мл/мг*). Определение рения возможно в присутствии 1 N HNO_3.

Титрование рения в присутствии ТМПК и ТХА. Так же как и все описанные выше лиганды, ТМПК и ТХА образуют комплексные соединения с пяти- и четырехвалентным рением. Они образуются последовательно при титровании солянокислых растворов перрената, содержащих избыток лигандов, не превышающий 5—10-кратный по отношению к рению, раствором Sn(II). Их оптические характеристики приведены в табл. 1. Для титрования перренат-иона в присутствии ТМПК и ТХА в кювету ($l = 5$ *см*) помещают раствор перрената, 10-кратный избыток спиртового раствора лиганда и проводят титрование раствором Sn(II) в первом случае при длине волны 430 *нм*, во втором — при 440 *нм*. Оптимальные условия для проведения определения рения в присутствии ТМПК следующие: 2N HCl, $3{,}6 \cdot 10^{-5}$—$3{,}10^{-4}$ M ReO_4^-; отношение Re: ТМПК $< 1 : 1{,}5$; оптимальные условия в присутствии ТХА: 2 N HCl, $9 \cdot 10^{-5}$—$2 \cdot 10^{-4}M$ ReO_4^-; Re : ТХА $< 1 : 10$. Ошибка определения ± 1—2% [6].

Определению рения не мешают 10-кратные количества Co, Ni, Cr(III), которые не восстанавливаются Sn(II), а также однократные количества Mn(VII), Fe(III), Cr(VI), Mo, Pd, Pt, Ir, NO_3^-, которые восстанавливаются Sn(II), но не поглощают в области рабочей длины волны при титровании Sn(II). Ошибка титрования $\pm 1\%$.

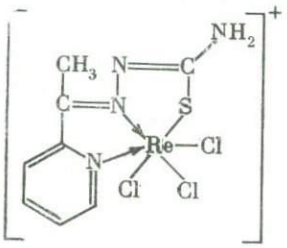
Методами изомолярных серий и ограниченного логарифмирования [21] было показано, что составы образующихся окрашенных соединений рения(V) с ТМПК и ТХА в широком диапазоне концентраций HCl отвечают соотношению реагирующих компонентов 1 : 1. Методом ионообменной хроматографии знак заряда окрашенных комплексных ионов определен положительным. При взаимодействии H_2ReOCl_5 с ТМПК выделено кристаллическое соединение. ИК-спектры кристаллов не содержат полос поглощения в области 700—1000 $см^{-1}$, где обычно располагаются полосы, характеризующие связь рения с кислородом. Учитывая это, можно предположить образование комплексного соединения Re(V) с ТМПК протекающим по следующей схеме:

$$H_2ReOCl_5 + ТМПК \rightarrow [ReТМПК^*Cl_3]Cl + HCl + H_2O,$$

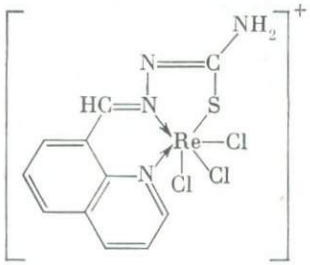
где ТМПК* — молекула ТМПК без одного атома H.

Исходя из литературных представлений о координации тиосемикарбазонов [22] можно предположить, что в основе метода определения рения спектрофотометрическим титрованием в системе Re(VII)—HCl—ТМПК—

Sn(II) лежит образование комплексного соединения следующего строения:



где лиганд занимает три координационных места, присоединяясь к атомам металла через атомы серы, азота гидразинного остатка и азота функциональной группы с образованием устойчивых пяти- и шестичленных циклов. Константа устойчивости соединения характеризуется значением $0{,}5 \cdot 10^6$. Аналогичное взаимодействие $[ReOCl_5]^{2-}$ с ТХА приводит, по-видимому, к образованию соединения рения(V) следующего строения:



Константа устойчивости этого соединения определена методом изомолярных серий и равна $1{,}1 \cdot 10^5$.

Исследована возможность прямого спектрофотометрического титрования перренат-иона в солянокислых растворах, содержащих в качестве лигандов хлор- и роданид-ионы, а также тиомочевину, лимонную кислоту, ТМПК и ТХА, раствором восстановителя $SnCl_2$. Показано, что в изучаемых растворах из-за разницы в кинетике образования и оптических свойств комплексных соединений Re(V) и Re(IV) наблюдается излом кривой титрования при соотношении Re(VII) : Sn(II) = 1 : 1, что соответствует количественному образованию комплекса пятивалентного рения. Изучены оптимальные условия проведения титрования, составы образующихся комплексов рения(V), их устойчивость, механизм реакций комплексообразования и предполагаемое строение комплексов, являющихся аналитической формой в разрабатываемых методах.

Чувствительность разработанных методов определения рения титрованием характеризуется значениями молярных коэффициентов погашения комплексных соединений рения(V), которые приведены в табл. 1. Самым чувствительным является метод определения рения в присутствии SCN^-.

Интересно отметить, что механизм реакции взаимодействия описывается двумя последовательными стадиями, первая из которых является общей для всех приведенных систем Re(VII)—HCl—L—Sn(II) и схематично может быть записана следующим образом:

$$Re\,(VII) + Sn\,(II) \rightarrow Re\,(V) + Sn\,(IV),$$

а вторая стадия, связанная с замещением Cl-иона в исходном оксохлоридном комплексе рения(V) на лиганд, существенно зависит от дентатности лиганда. Проведенные нами исследования, изложенные в этой работе, а также в работах [10, 21, 22], по взаимодействию $ReOCl_5^{2-}$ с би- и трехдентатными лигандами и в работе [23] по взаимодействию с монодентатными лигандами позволяют предположить, что при замещении Cl-иона на монодентатный лиганд

связь рения с кислордом не разрушается, а при взаимодействии Re(V) с би- и трехдентатными лигандами получаются соединения рения, не содержащие кислорода в молекуле.

Разработанные нами методы определения рения спектрофотометрическим титрованием были применены для анализа рения в сплавах. Часть из описанных систем используется для разработки методов амперо- и потенциометрического титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. В. Борисова, Д. И. Рябчиков.* Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, стр. 231.
2. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Ж. аналит. хим., **25**, 1128 (1970).
3. *Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова.* Там же, **18**, 851 (1963).
4. *Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова.* Зав. лаб., **29**, 785 (1961).
5. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* Ж. аналит. хим., **29**, 743 (1974).
6. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.
7. *Л. В. Борисова, Ю. Б. Герлит, Б. Я. Спиваков, Н. Б. Калиниченко.* Ж. аналит. хим., **21**, 323 (1966).
8. *В. М. Пешкова, И. П. Ефимов.* Зав. лаб., **25**, 678 (1959).
9. *J. Headridge.* Talanta, **1**, 293 (1958).
10. *H. Flaschka.* Ibid., 8, 381 (1961).
11. *J. Fortuin, P. Karsten, H. Kies.* Analit. chim. acta, **10**, 356 (1954).
12. *V. W. Meloche, R. L. Martin.* Anal. Chem., **28**, 1671 (1956).
13. *W. Geilmann, F. W. Wrigge.* Z. allgem. Chem., **214**, 228 (1933).
14. *Л. В. Борисова.* Ж. аналит. хим., **24**, 1361 (1969).
15. *G. Henze, R. Geyer.* Z. anal. Chem., **200**, 434 (1964).
16. *K. Maun, N. Davidson.* J. Am. Chem. Soc., **72**, 2254 (1950).
17. *Н. Порданов, М. Павлова.* Ж. аналит. хим., **19**, 221 (1964).
18. *Кодзима Масуо, Окубо Тэдзи.* Токё когё сикенсё хококу **61**, 378 (1966); РЖХим, **1967**, 14Г75, 11Г102.
19. *Л. В. Борисова, З. М. Соминская, В. Д. Михальцова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 107.
20. *Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова.* ДАН СССР, **145**, 355 (1962).
21. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* Ж. аналит. хим., **29**, 1362 (1974).
22. *А. В. Аблов, Н. В. Гэрбэлэу, Б. Т. Олой.* Ж. неорг. хим., **15**, 2705 (1970).
23. *Л. В. Борисова, А. В. Карякин.* Ж. структ. хим., 8, 359 (1967).

РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РЕНИЯ

И. Д. ШЕВАЛЕЕВСКИЙ, Л. В. БОРИСОВА

Для количественного определения рения в различных объектах нами был применен рентгеноспектральный локальный анализ как наиболее простой, быстрый и достаточно точный. Достоинством этого метода является возможность проведения анализа без разрушения образца из очень малой навески. Достаточно сказать, что при средней чувствительности метода минимальное количество вещества, которое может быть зафиксировано, составляет 10^{-15} *г*. Поэтому в некоторых случаях рентгеноспектральный анализ микрообъемов вещества является единственно возможным.

Современное состояние теории количественного рентгеноспектрального микроанализа далеко еще от совершенства, поэтому определение элементов с надлежащей точностью часто вызывает значительные трудности. Существующие методы введения различного рода поправок, позволяющих перейти от зарегистрированной на спектрометре интенсивности к истинной концентрации, требуют длительных расчетов и не всегда дают желаемую точность [1]. В тех случаях, когда можно приготовить эталон, мало отличающийся по своему вещественному составу, а также микро- и макроструктуре от исследуемого объекта, проведение анализа существенно упрощается (метод внешнего эталона) без снижения точности определения.

Целью настоящей работы являлось определение равномерности распределения рения в сплаве Re—Ni—Fe (проволока диаметром ~0,05 *мм*), а также определение состава продукта, образующегося в системе Re—C при высоких температурах и давлении. Изучение последней системы проводилось в целях получения карбидов рения, ранее не известных [2].

Высокое содержание рения в сплаве Re—Ni—Fe (~10% Re) и необходимость определения рения в максимально возможном числе точек по длине проволоки (по техническим требованиям через каждые 5—6 *мм*) и для больших партий проволоки — все это требовало создания надежного массового метода анализа, все требования которого удовлетворял рентгеноспектральный локальный анализ.

Использование химического анализа связано с рядом трудностей и прежде всего с приготовлением микрообразцов сплава. Поэтому химический анализ предполагалось проводить только для приготовления эталонов, в качестве которых использовали выбранные с помощью рентгеноспектрального анализа участки того же сплава с равномерно распределенным в них рением.

Все определения производились на рентгеновском микроанализаторе JXA-5 (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 25 *кв* и токе $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ *а*. Кристаллом-анализатором служил LiF, аналитической линией — L_α ($\lambda = 1{,}435$ Å), свободная от наложения в изученных нами объектах (рис. 1). Величина зонда при анализе сплавов составляла 50 *мк*, для карбидов — 5 *мк*. Относительно большой диаметр зонда для анализа сплавов был выбран после того, как выяснилось, что имеется некоторая неравномерность в распределении рения, что видно на рис. 2. Линейный профиль, полученный с использованием зонда диаметром 5 *мк*, показал значительные колебания содержания рения в сплаве (± 0,5%). При диаметре зонда 50 *мк* эти колебания не превосходят сотых долей процента. Таким образом, появилась возможность выбрать довольно большие участки пробы (по несколько десятков квадратных миллиметров), пригодные для использования

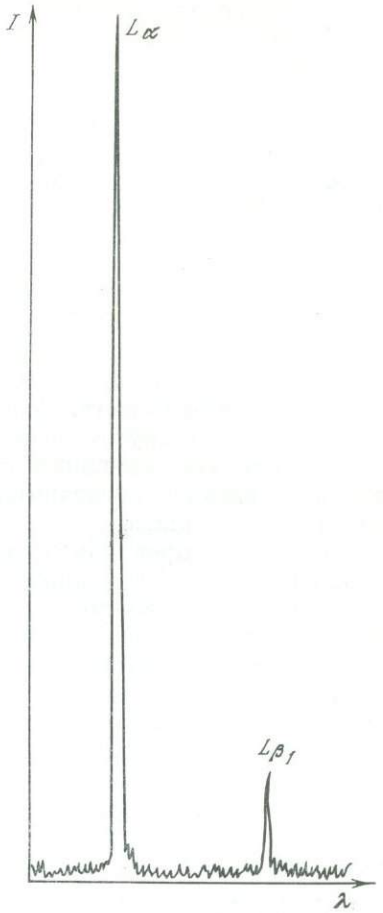


Рис. 1. Рентгеновский спектр рения

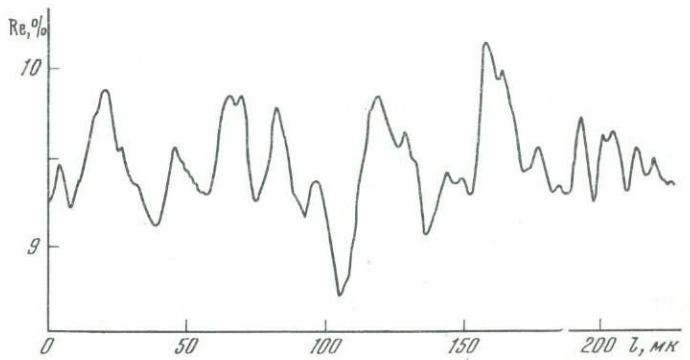


Рис. 2. Распределение рения вдоль образца

их в качестве эталона. Одна часть такого образца с равномерным распределением рения шла на химический анализ, другая служила эталоном для рентгеноспектрального анализа. Серия полученных эталонов содержала от 8 до 12% Re.

Для химического анализа отбирали образцы проволоки (после рентгеноспектрального анализа с равномерно распределенным рением) длиной 6—10 *мм*. Навеска такого образца составляла ~0,7—1 *мг*. Сплав растворяли в концентрированной HCl с добавлением по каплям 30%-ной H_2O_2. Раствор нейтрализовался NaOH (марки «х.ч.»), после чего избытком NaOH осаждали гидроокиси железа и никеля [3]. Раствор переносили в градуировочную центрифужную пробирку, объем раствора доводили водой до метки (10 *мл*). После центрифугирования раствор над осадком осторожно отбирался пипеткой и переносился в кювету $l = 1$ *см*. Измерялась оптическая плотность раствора перрената на спектрофотометре СФ-4А при длине волны 230 *нм* относительно холостого опыта. Содержание рения определялось по калибровочному графику. По другому варианту содержание рения определялось по светопоглощению его комплекса с 1-фенилтиосемикарбазидом [4]. Однако этот вариант связан с предварительным удалением перекиси из раствора после растворения сплава.

Всего было проанализировано рентгеноспектральным методом 500 образцов, из них 50 (10%) продублированы химическим анализом. Расхождение результатов составляло в среднем $\pm$ 1,5%. 200 анализов из 500 были пересчитаны с введением поправок по методу Белка [5]. Однако получившиеся значения концентраций оказались в среднем на 2% ниже, чем полученные нами как рентгеноспектральным методом, так и химическим путем. Можно считать, что в данном случае введение поправочных коэффициентов приводит к систематической ошибке в определении рения.

Определение рения в карбидах также целесообразно было проводить рентгеноспектральным локальным анализом, так как именно этим методом можно было обнаружить степень однородности образующегося вещества и избежать все трудности химического анализа вещества, связанные с предварительным сожжением образца [6]. Кроме того, одновременно определялось содержание рения и углерода.

Химический метод определения содержания рения был применен только для уточнения результатов анализа, полученных рентгеноспектральным методом при использовании в качестве стандарта металлического рения (что целесообразно, так как содержание рения в карбидах превышает 90%).

Чтобы избежать влияния случайных дефектов поверхности, величина используемого зонда при анализе принималась равной 5 *мк*.

При анализе карбидов рентгеноспектральным методом сначала определялся рений, затем углерод (полуколичественно). Далее этот же образец карбида рения анализировался химическим путем.

При химическом анализе количественное определение рения осуществлялось спектрофотометрическим методом с использованием 1-фенилтиосемикарбазида [4]. Для анализа использовались навески вещества от 2 до 5 *мг*.

На основе рентгеноспектрального и химического анализов удалось установить, что продуктом синтеза в системе Re—C является монокарбид состава ReC. Из 10 образцов в трех содержание рения составляло 96 $\pm$ 0,5%, а углерода 4$\pm$ 0,3%. В остальных образцах содержание рения колебалось в интервале 92—93%, что могло свидетельствовать об образовании в системе Re—C смесей моно- и бикарбидов рения.

В заключение следует отметить, что при отработанной методике анализа и наличии надежных эталонов в течение одного дня можно выполнить не менее 100 количественных рентгеноспектральных определений рения в образцах сплавов и других веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Физические основы рентгеноспектрального локального анализа». М., «Наука», 1973.
2. *С. В. Попова, Л. Н. Фомичева, Л. Ф. Хвостанцев.* Письма в ЖЭТФ, **16**, 609 (1972).
3. *А. И. Новиков.* Ж. аналит. хим., **16**, 588 (1961).
4. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* Ж. аналит. хим., **29**, 743 (1974).
5. *Дж. Белк.* Сб. «Физические основы рентгеноспектрального локального анализа». М., «Наука», 1973, стр. 248.
6. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ, КАЛЬЦИЯ, КАЛИЯ И МОЛИБДЕНА В РАСТВОРАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

В. А. ЗАРИНСКИЙ, Л. В. БОРИСОВА, О. Д. ПРАСОЛОВА

В настоящее время электродиализ кроме деминерализации воды и очистки органических растворителей от электролитов и проч. применяется для разделения и концентрирования ионов различных металлов в промышленности и в аналитической практике. Метод электродиализа нами впервые использован для разделения рения и молибдена в сульфатных кислых и нейтральных средах с одновременной очисткой от катионов K^+ и Ca^{2+}.

Для работы был использован трехкамерный электродиализатор с объемом каждой камеры 50 *мл*. У катода располагалась катионообменная мембрана типа МК-40, у анода — биполярная мембрана КУ-2/ЭДЭ-10П, причем катионная сторона была обращена к электроду.

Опыты по электродиализу проводили с растворами, близкими по составу к промышленным сернокислым растворам, выводимым из системы мокрого пылеулавливания цехов обжига молибденитовых концентратов [1]. Электродиализ проводили при плотности тока 32 *ма/см²* в течение 9 *час*. Результаты опытов представлены в таблице.

Отделение рения от примесей (Ca, K, Mo) электродиализом

Анализируемый раствор	Состав раствора, *г/л*				
	Re	Mo	K	Ca	H_2SO_4
Исходный диализат	0,45	10,0	0,104	0,05	25
Полученный анолит	0,44	0,02	0,001	0,0005	25

На рис. 1 показана кинетика перехода рения и молибдена в анолит. Таким образом, метод электродиализа позволяет наряду с достаточно высоким извлечением рения (>98%) получать чистую рениевую кислоту из смесей, содержащих примеси в количествах, соизмеримых с содержанием рения и даже превышающих его (в случае молибдена).

В настоящее время предъявляют высокие требования к степени очистки рения от калия. Так, например, в рениевых лентах для масс-спектрометров с поверхностной ионизацией содержание калия не должно превышать 10^{-6}%. Для глубокой очистки рения от калия мы проводили с использованием ионообменных мембран типа МКК и МАК электродиализ 0,16 *М* раствора перрената аммония при 60 *в* в течение 1,5—2 *час* и 0,026 *М* раствора перрената калия при 100 *в* в течение 1 *час*. В первом случае получена рениевая кислота с содержанием калия (в расчете на металлический рений) до

$3 \cdot 10^{-6}$%, во втором случае — до $2 \cdot 10^{-5}$%. В обоих случаях извлечение рения в анолит из исходных растворов достигало 99,98%.

Анализ параметров электродиализа показал, что наиболее благоприятные условия создаются при постоянном насыщении анолита и католита, т. е. при проведении процесса без периодической замены их в электродных камерах чистой водой.

Использование повторной загрузки исходного раствора без удаления растворов из электродных камер дает возможность получать в анодной камере концентрированные растворы рениевой кислоты. Нами получен раствор с концентрацией рения 212 *г/л*, что не является пределом, если учесть высо-

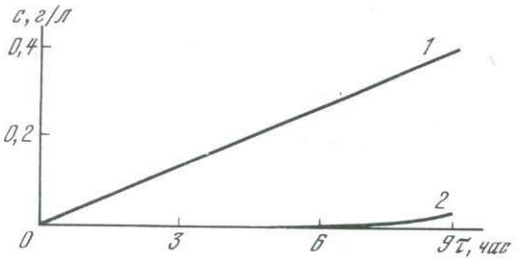


Рис. 1. Изменение концентраций Re (*1*) и Mo (*2*) во времени

кую растворимость этой кислоты. Содержание калия в полученной рениевой кислоте составляет $5 \cdot 10^{-7}$% в расчете на металлический рений. Изменение параметров электродиализа в течение этого опыта показано на рис. 2. При таком способе для повторной загрузки средней камеры можно использовать раствор рениевой кислоты, перрената аммония или малорастворимой соли перрената калия.

Количественное выделение рения в виде рениевой кислоты в анолите дает возможность определять его содержание как в растворимых, так и в нерастворимых перренатах после их электродиализа объемным титрованием стандартными растворами едкого кали по метилоранжу. Определению мешают анионы, переходящие в анолит вместе с перренат-ионом. Аналогичным методом при использовании в качестве стандартного раствора соляной кислоты можно определять сумму щелочных и щелочноземельных металлов, выделяющихся в виде гидроокисей в католите [2].

Содержание рения в растворах определяли спектрофотометрически по собственному светопоглощению перренат-иона ReO_4^- при 230 *нм* [3]. Нами было установлено, что этот метод определения рения применим для аммиачных сред. Присутствие даже значительных количеств аммиака не мешает определению рения, так как при 230 *нм* светопоглощение у аммиака практически отсутствует, что видно из рис. 3. Растворы с концентрацией от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ *М* рения хорошо подчиняются закону Бера. Измерения проводили в кварцевых кюветах с $l = 1$ *см*.

Концентрацию рения в присутствии молибдена и молибдена в присутствии рения определяли разработанным нами методом одновременного спектрофотометрического определения их по реакции с дифенилкарбазидом.

В делительные воронки с притертыми пробками емкостью 20 *мл* вводили по 2 *мл* 10 *N* HCl, 0,5 *мл* анализируемого раствора, 2 *мл* 0,1 *М* раствора ДФК в ацетоне и 5—7 *мл* хлороформа. Далее определение проводили по ранее описанной методике [4]. Оптическую плотность хлороформных экстрактов замеряли при 540 и 430 *нм*. Содержание рения и молибдена (в *мкг*) рассчитывали следующим образом:

$$\text{Re} = \frac{0{,}17\, D_{540} - 0{,}09\, D_{430}}{0{,}0503} \cdot 100, \qquad \text{Mo} = \frac{0{,}37\, D_{430} - 0{,}14\, D_{540}}{0{,}0503} \cdot 100.$$

Определение рения и молибдена этим методом возможно для смесей, содержащих не более четырехкратного избытка молибдена.

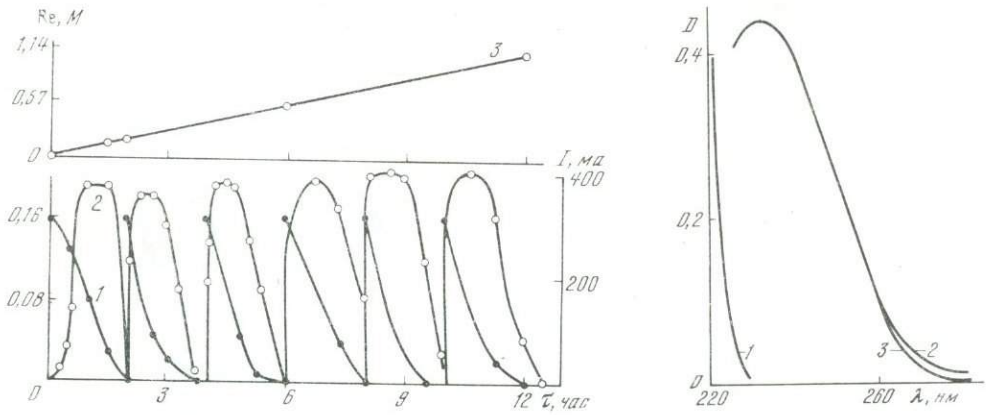


Рис. 2. Изменение параметров электродиализа во времени ($V = 60$ *в*)

1 — уменьшение концентрации рения в диализате при переходе рения в анолит; *2* — изменение силы тока; *3* — увеличение концентрации рения в анолите

Рис. 3. Спектры поглощения аммиака (*1*), рениевой кислоты (pH $<$ 1) (2) и перрената аммония в аммиаке (pH $>$ 10) (*3*)

Определение калия и кальция проводили методом спектрофотометрии пламени с использованием прибора с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 и регистрирующей схемой. Спектры возбуждали в низкотемпературном пламени смеси светильный газ—воздух. В целях уменьшения попадания солей калия из газа и воздуха последние очищали посредством мембранных фильтров с размерами пор 0,45 *мк*. Коэффициент вариации на уровне средних измеряемых концентраций составлял 4%.

В работе показана перспективность применения метода электродиализа для выделения, концентрирования и глубокой очистки рения от молибдена, калия, кальция и других примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Н. Зеликман, О. Е. Крейн, А. Г. Самсонов*. Металлургия редких металлов. М., «Металлургия», 1964.
2. *Л. К. Яковлев, А. А. Горюнова*. Химический анализ цветных и редких металлов. Новосибирск, «Наука», 1964, стр. 84.
3. *Л. В. Борисова, Ю. Б. Герлит, А. Н. Ермаков*. Тезисы докладов технического совещания «Перспективы развития и методы извлечения редких и рассеянных элементов из руд месторождений Армении и Союза». Ереван, «Митк», 1969, стр. 23.
4. *Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова*. Зав. лаб., 24, 785 (1964).

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ РЕНИЯ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ, ТРИТИОНАТОМ И 2,2′-ДИПИРИДИЛОМ

А. И. ЛАЗАРЕВ, В. И. ЛАЗАРЕВА, В. И. ТАЦИЙ

Исследовано взаимодействие перренат-иона с тиосемикарбазидом (ТСК), который, как известно, может выполнять функции восстановителя [1].

Условия протекания реакции изучали фотометрически с использованием спектрофотометров СФД-2 и СФ-14. Тиосемикарбазид (ТСК), в отличие от других производных тиомочевины, образует комплекс с рением в отсутствие восстановителей.

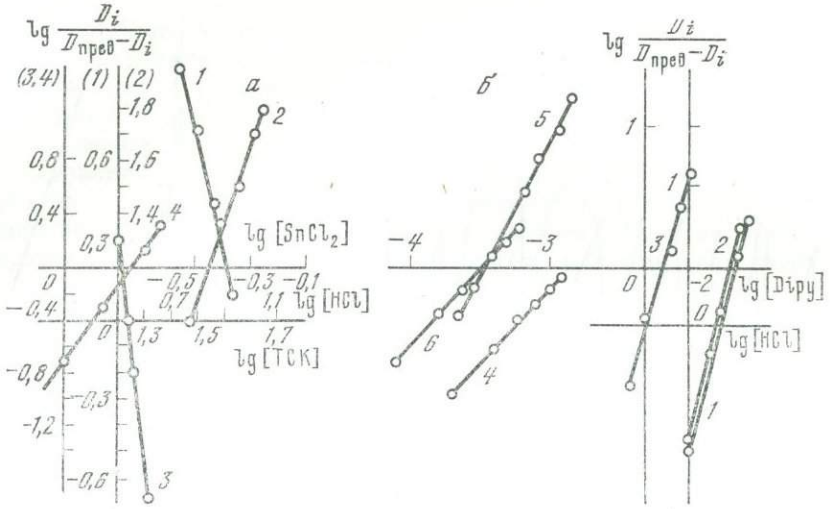


Рис. 1. Определение соотношений реагентов методом смещения равновесия в реакциях рения с тиосемикарбазидом (*а*) и 2,2′-дипиридилом (*б*)

а. 1 — определение заряда катиона; *2* — Re : ТСК; *3* — Re : HCl; *4* — Re : Sn(II)
б. 1—3 — Re : HCl (комплексы соответственно бурого, зеленого и розового цветов); *4—6* —Re : Dipy (комплексы соответственно зеленого, бурого и розового цветов)

В спектре растворов обнаружена полоса поглощения с максимумом в области 360—370 *нм*. Зависимость выхода комплекса от концентрации кислот экстремальная и достигает полноты при 5 *М* H_2SO_4 и HCl и 2 *М* $HClO_4$. Максимальная оптическая плотность растворов достигается при концентрации ТСК 0,11 *М*. Максимальной окраски раствор достигает через 40—60 *мин*; на воздухе комплекс устойчив более суток. При нагревании до 70—80° С окраска формируется за 5—7 *мин*; нагревание растворов до более высоких температур вызывает уменьшение оптической плотности и образование осадка.

Комплекс рения с ТСК не экстрагируется полярными и неполярными растворителями разных классов.

Закон Бера выполняется в интервале концентраций от 0,3 до 7 *мкг/мл* рения. Молярный коэффициент погашения комплекса в водном растворе $8{,}1 \cdot 10^3$. Не влияют на оптическую плотность до 12 *мг* вольфрама(VI) и кобальта; до 3 *мг* хрома(III) и никеля; до сотни миллиграммов нитратов щавелевой, винной и лимонной кислот; до 0,1 *мг* меди(II) и молибдена(VI).

Окрашенная часть комплекса рения с ТСК является катионом. Методом статической хроматографии [2] на катионите КУ-2 в H^+-форме показано, что заряд комплексного катиона равен четырем (рис. 1,*а*, кривая *1*) и соотношение Re : HCl = 1 : 8 (кривая *3*).

С целью установления соотношения других реагентов в реакции были изучены условия образования комплекса в присутствии постороннего восстановителя— Sn(II). Они несколько отличаются от приведенных выше: [HCl] = 3 *М*, [ТСК] = 0,03 *М*, [Sn(II)] = 0,025 *г-ион/л*; время образования комплекса 20 *мин*. Полученный комплекс обладает такими же свойствами, как и комплекс, полученный без постороннего восстановителя. Закон Бера для растворов комплекса при этих условиях выполняется в интервале концентраций 10—100 *мкг/мл* рения. Найдено, что компоненты взаимодействуют в соотношении Re(VII) : Sn(II) : ТСК : HCl = 1 : 1,5 : 3 : 8. Соотношения между реагентами при образовании комплекса были также подтверждены фотометрическими методами мольных отношений, изомолярных серий, ограниченного логарифмирования, относительного выхода, метода Асмуса [3].

В соответствии с полученными результатами предлагается следующая схема образования комплекса:

$$ReO_4^- + 3TCK + 1{,}5[SnCl_4]^{2-} + 8H_2O^+ + 3Cl^- \rightarrow [Re(TCK)_3]^{4+} + 1{,}5\,[SnCl_6]^{2-} + 12\,H_2O,$$

где ТСК является бидентатным лигандом.

Тритионат (ТТИ) содержит группировку атомов серы [4]. При взаимодействии перрената с ТТИ в солянокислой среде в присутствии Sn(II) образуется окрашенный в желтый цвет комплекс с максимумом светопоглощения при 415 *нм*. Оптимальными условиями образования комплекса являются: [HCl] = 2,4 *М*, [Sn(II)] = 0,07 *г-ион/л*, [ТТИ] = 0,037 *г-ион/л*, время образования комплекса 20 *мин*.

Закон Бера выполняется в области концентраций 0,3—5 *мкг/мл* рения. Коэффициент молярного погашения $1{,}2 \cdot 10^4$. Комплекс извлекается из водных растворов бутанолом, циклогексанолом; не извлекается толуолом, хлороформом, сложными эфирами. Определению рения не мешают до 0,3 *М* винной, щавелевой, лимонной, аскорбиновой кислот, ЭДТА; десятки миллиграммов окислителей, железа(III); миллиграммовое содержание хрома(III), вольфрама(VI); микрограммовое — молибдена(VI), меди(II); понижают оптическую плотность растворов тиомочевина и фосфорная кислота.

Соотношение реагирующих компонентов в комплексе устанавливали методом относительного выхода [3] и соответствовало Re(VII): Sn(II) : : ТТИ = 1 : 1 : 2. Окрашенная часть комплекса — анион — сорбируется анионитом АВ-17. На основании полученных результатов предполагаем образование комплексного иона состава $[ReO_2(S_3O_6)_2]^{3-}$.

Результаты исследований показывают, что комплексы рения с ТСК и ТТИ могут быть использованы для фотометрических методов определения рения в разных материалах, обеспечивая хорошую точность анализа без отделения основы.

Выполнение анализа с ТСК и ТТИ. 0,1 *г* сплава растворяют в смеси из 5 *мл* воды и 1 *мл* пергидроля при комнатной температуре и нагревании. Приливают 2,5 *мл* 1*М* едкого натра, через 15 *мин* нагревают для разложения избытка перекиси водорода, выпаривают до 1 *мл*, смывают стенки стакана водой, повторяют выпаривание, вливают 15 *мл* воды, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100—250 *мл*, вливают воду до метки.

Аликвотную часть приготовленного раствора, содержащего до 150 *мкг* рения, вносят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, вливают 2 *мл* 3*М* раствора лимонной кислоты, 10 *мл* 12 *М* соляной кислоты, 6 *мл* 0,55*М* ТСК и воду до метки. Через 40 *мин* измеряют оптическую плотность окрашенного раствора относительно раствора сравнения при 360 *нм*. Содержание рения находят по калибровочному графику или методами сравнения, добавок. Стандартный раствор рения готовят из перрената калия. Результаты анализа проверялись другими методами и характеризуются коэффициентом вариации $<1\%$ при содержании рения в вольфрам-рениевом сплаве $\sim 4{,}4\%$.

Для определения рения при помощи ТТИ аликвотную часть раствора сплава с содержанием до 100 *мкг* рения вносят в мерную колбу емкостью 25 *мл*, приливают 3 *мл* 1,5 *М* лимонной кислоты, охлаждают, вливают 10 *мл* 1%-ного раствора ТТИ в воде, 2 *мл* 20%-ного хлорида олова(II), приготовленного в 6*М* соляной кислоте, воду до метки. Через 20 *мин* измеряют оптическую плотность раствора при 415 *нм* в кювете с $l = 1$ *см* относительно раствора сравнения, содержащего все реагенты, кроме рения. Содержание рения находят по калибровочному графику. Результаты анализа сплавов на вольфрамовой основе характеризуются коэффициентом вариации $<2\%$.

Перренат-ион в солянокислых растворах образует с 2,2′-дипиридилом (Dipy) в присутствии Sn(II), Ti(III) окрашенные комплексы с максимумами при 440, 530 и 640 *нм*. Оптимальные условия образования комплекса с полосой поглощения при 640 *нм* в растворах приведены в табл. 1. Увеличение концентрации Sn(II) в пределах 0,01—0,1*М* мало влияет на интенсивность окраски раствора комплекса, но способствует образованию белого кристал-

лического осадка, по-видимому, ионного ассоциата $[DipyH_2]^{2+}[SnCl_6]^{2-}$ малорастворимого в воде, спирте и ацетоне. Нагревание раствора на кипящей водяной бане сокращает время образования окраски до 10 *мин*. Фотометрическими методами мольных отношений и смещения равновесий найдено, что соотношение реагирующих компонентов при образовании комплекса следующее: Re(VII): Sn(II) : Dipy : HCl = 1 : 1,5 : 1 : 4 (рис. 1 и 2). Найдено методом ионообменной хроматографии, что комплексный ион является катионом. Комплекс экстрагируется хлороформом, дихлорэтаном; не экстрагируется дибутиловым эфиром, изоамиловым спиртом, бензолом, толуолом.

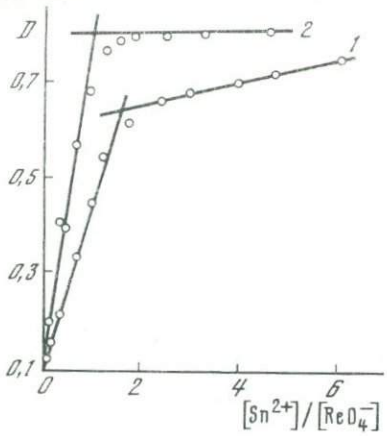


Рис. 2. Нахождение степени окисления рения методом молярных отношений Sn(II) : Re (II) для зеленого (*1*) и розового (*2*) комплексов

Комплекс использован для разработки спектрофотометрического метода определения рения в сплавах на основе титана, хрома и никеля. Определению рения при содержании его 372 *мкг*/25 *мл* не мешают: 15-кратный избыток Mo(VI), 5-кратный избыток W(VI), 30-кратный избыток Fe(III), Ni(II) и Co(II), 20-кратный избыток Cr(III). Мешают определению рения $>$200 *мг* щавелевой и $>$500 *мг* винной кислот. Результаты анализа сплавов с использованием этого комплекса рения приведены в табл. 2, из которой видно, что метод характеризуется коэффициентом вариации ~3%.

Таблица 1

Условия образования комплексов рения с 2,2-дипиридилом

Концентрация, *M*			λ_{max}, *нм*	Окраска	Время, *мин*	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	[Re] **, *мкг/мл*
HCl	[Dipy]·10²	[Sn(II)]·10²					
1,0 *	1	2	640	Зеленая	60	2,0	1—18
2,4	5	5			10	2,5	1—16
1,4	1	0	530	Розовая	30	4,5	1—20
1,0	0,3	3	440	Бурая	20	2,4	1—60

* При комнатной температуре.
** Область соблюдения закона Бера.

Комплексы рения с 2,2′-дипиридилом с полосами поглощения при 530 и 440 *нм* окрашены соответственно в розовый и бурый цвета. Оптимальные условия образования их приведены в табл. 1. При увеличении концентрации HCl оптическая плотность растворов «розового» комплекса изменяется экстремально, а «бурого» уменьшается. Окрашенные части комплексов являются катионами. Соотношение реагирующих компонентов в комплексах соответствует Re(VII) : Sn (II) : Dipy : HCl = 1 : 1 : 1 : 4 для комплек-

Таблица 2

Результаты анализа сплавов на содержание рения

n	$\bar{x}$	$S_{\bar{x}}^2 \cdot 10^4$	V_x
5	8,25	88,5	1,1
3	4,38	121	2,5
5	3,58	34,0	1,6

Примечание. Найдено рения потенциометрически 8,33, фотометрически 8,24, с дифенилкарбазидом 4,36 и с тиомочевиной 3,63%.

са с $\lambda_{max} = 530$ *нм* и Re(VII) : Dipy : HCl = 1 : 2 : 4 для комплекса с $\lambda_{max} = 440$ *нм* (рис. 1, *б* и 2). Предполагается, что составы их могут быть выражены соответственно формулами $[Re(OH)_4Dipy]^+$ и $[ReO_2Dipy_2]^+$. «Розовый» комплекс из водных растворов неполностью извлекается бутанолом, не экстрагируется дибутиловым эфиром. «Бурый» комплекс экстрагируется из растворов циклогексанолом, изоамиловым спиртом.

Выполнение анализа растворов и сплавов на содержание рения. В мерную колбу емкостью 25 *мл* вливают растворы с содержанием рения 20—100 *мкг*, 2,5 *мл* 1*М* винной кислоты, воду до объема 15 *мл*, 1 *мл* 2%-ного раствора 2,2′-дипиридила в 1*М* соляной кислоте, 6*М* раствор соляной кислоты до конечной концентрации 2,4*М*, 5 *мл* 0,44*М* $SnCl_2$ в 6*М* соляной кислоте, воду до метки. Колбу с реагентами сразу после перемешивания ставят в кипящую воду на 10—15 *мин*, охлаждают, измеряют оптическую плотность при 640 *нм* в кюветах с $l = 2 \div 5$ *см* относительно растворов, содержащих все реагенты, кроме рения. Содержание рения определяют по калибровочному графику, построенному по растворам перрената.

При анализе сплава растворяют навеску его ~0,1 *г* в 5 *мл* соляной кислоты с добавлением 0,5 *мл* азотной кислоты при нагревании, удаляют азотную кислоту трехкратным выпариванием с 5 *мл* соляной кислоты до влажных солей на водяной бане. Остаток переносят в мерную колбу емкостью 50—100 *мл*, водой доливают до метки. Анализируют аликвотную часть полученного раствора, как описано выше. Результаты анализа удовлетворительно совпадают с результатами других методов (см. табл. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.
2. *Б. И. Набиванец.* Успехи химии, **34**, 549 (1965).
3. *В. М. Вдовенко.* Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. М.— Л., «Химия», 1964.
4. *Н. П. Волынский.* Тиосерная кислота. Политионаты. Реакция Вакенродера. М., «Наука», 1971.

ИЗУЧЕНИЕ ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИ ПЛАМЕННОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Н. И. ТАРАСЕВИЧ, В. Е. ЧЕБОТАРЕВ, И. И. БОЧКАРЕВА

Пламеннофотометрическое определение микропримесей щелочных элементов в присутствии матрицы-металла или его соединений имеет известные трудности. При соотношении определяемого щелочного элемента к матрице $1 : (10^5 \div 10^7)$ трудно получить необходимую чувствительность из-за целого ряда влияний, связанных с наложением фона, излучаемого матрицей, на регистрируемую линию, с химическими или физико-химическими процессами, протекающими в растворе или в самом пламени и др.

Лебедев [1] при определении Na и K в NH_4ReO_4 для учета и исключения влияния матрицы в стандартные растворы вводил то же количество рения, что и в анализируемый раствор (0,4% Re). Содержание Na и K в основе предварительно определяли методом добавок при использовании наиболее совершенного пламенного спектрофотометра — спектрографа ИСП-51 и выходной коллиматор ФЭП-1. Для регистрации излучения натрия применялся фотоумножитель ФЭУ-17, для калия — ФЭУ-22. Чувствительность определения $5 \cdot 10^{-4}$%, относительная ошибка 4—7%.

Настоящая работа посвящена изучению ограничений при пламеннофотометрическом определении примесей щелочных металлов в рении и его соединениях. Нами было изучено влияние перренат-иона на интенсивность излучения щелочных элементов (Li, Na, K, Rb, Cs) в пламенах различных газовых смесей. Мы использовали низкотемпературное пламя светильный газ — воздух (~2100° K), окислительное пламя светильный газ—воздух—кислород (~2300° K) и высокотемпературное пламя водород—кислород в турбулентном режиме (~3000° K).

Было установлено, что присутствие иона ReO_4^- гасит излучение щелочных элементов, степень гашения зависит от рода щелочного элемента и от концентрации ReO_4^-. На рис. 1—3 представлены кривые зависимости степени уменьшения аналитического сигнала щелочных элементов (по отношению к аналитическому сигналу раствора, не содержащего матрицу) от концентрации ReO_4^- (расчет на Re).

Из рис. 1—3 видно, что с повышением температуры пламени степень гашения уменьшается и полностью устраняется влияние ReO_4^- (1% Re) на аналитический сигнал натрия в кислородно-водородном пламени. В пламени светильный газ—воздух повышение концентрации матрицы не дает существенного увеличения аналитического сигнала Rb и Cs. Аналитический сигнал излучения щелочных металлов уменьшается в ряду Na—Li—K—Rb—Cs. Аномальное поведение лития в этом ряду является следствием отличия некоторых его химических и физико-химических свойств в ряду щелочных элементов.

Метод двух распылителей (по Полуэктову) показал, что гашение излучения щелочных элементов происходит как при введении в одном растворе со щелочными элементами, так и при введении через два распылителя раздельно раствора матрицы и раствора щелочных элементов. Степень гашения при введении в одном растворе больше, чем при введении при помощи двух распылителей (отрегулированных предварительно на одинаковый аналитический сигнал). Было также установлено, что степень гашения при введении раствора щелочных элементов и раствора матрицы порознь через два распылителя зависит от расстояния между горелкой и точкой смешения двух аэрозолей. С уменьшением этого расстояния величина степени гашения становится равной ее величине, наблюдаемой при введении растворов через один распылитель. Этот экспериментальный факт показывает, что метод двух

распылителей не позволяет сделать вывод о влиянии матрицы одновременно на процессы распыления и на процессы, происходящие в пламени. Метод двух распылителей должен быть экспериментально оформлен так, чтобы свести к минимуму путь прохождения двух аэрозолей к горелке после их смешения. Таким образом было установлено, что ReO_4^- влияет лишь на процессы в пламени.

Причину гашения излучения часто объясняют образованием труднодиссоциируемых соединений, связывающих значительную часть свободных атомов определяемого элемента. Некоторые авторы [2], изучая поведение щелочных элементов в присутствии матрицы, делают не строго обоснованные выводы об образовании труднодиссоциируемых соединений.

Алкемаде [3] показал, что гашение излучения еще не является доказательством образования химического соединения между матрицей и анализируемым элементом. Уменьшение аналитического сигнала может произойти, если матрица менее летуча, чем частицы аэрозоля, образованные из чистого раствора анализируемого элемента. Оно обусловлено захватом определяемого элемента твердыми частицами, образованными из матрицы, которую нельзя быстро испарить в пламени вследствие ее высокой температуры кипения или больших размеров.

Из табл. 1 видно, что перренаты щелочных элементов — легкоплавкие соединения, имеющие близкие значения температур кипения с хлоридами щелочных элементов.

Для определения вероятного направления реакций, происходящих в пламени при введении матрицы, и сокращения числа опытов проводили термодинамические расчеты в первом приближении по уравнению [4]

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S. \qquad (I)$$

Значения термодинамических функций индивидуальных веществ взяты из работы [5].

Из табл. 2 видно, что образование перрената калия происходит по различным схемам. Можно считать, что по схемам, представленным в таблице, будут протекать в пламени аналогичные реакции и с другими щелочными элементами, причем прочность образованных соединений должна увеличиваться от натрия к цезию в соответствии с данными рис. 1—3.

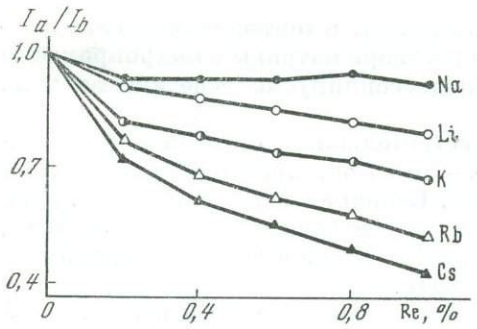


Рис. 1. Зависимость степени гашения от концентрации рения

I_a — аналитический сигнал щелочного элемента в присутствии матрицы; I_b — аналитический сигнал водного раствора щелочного элемента; пламя — светильный газ—воздух

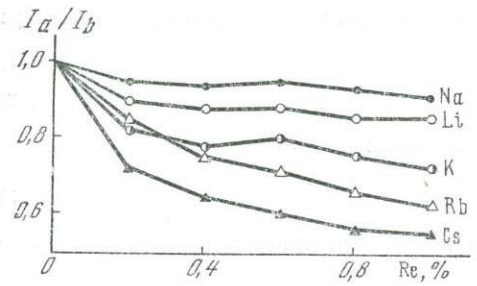


Рис. 2. Зависимость степени гашения от концентрации рения (пламя — светильный газ—воздух—кислород)

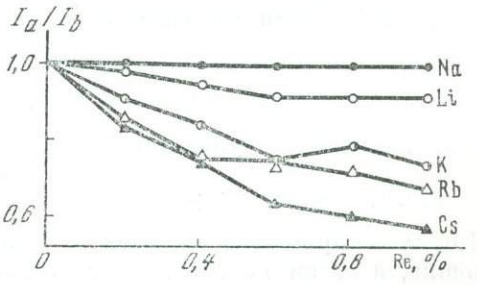


Рис. 3. Зависимость степени гашения от концентрации рения (пламя водородно-кислородное)

Таблица 1

Температуры плавления и кипения хлоридов щелочных элементов и перренатов [6]

Хлорид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Перренат	Т. пл., °С	Хлорид	Т. пл., °С	Т. кип., °С	Перренат	Т. пл., °С
LiCl	602	1382	$LiReO_4$	426	RbCl	726	1395	$RbReO_4$	598
NaCl	800	1440	$NaReO_4$	414	CsCl	646	1295	$CsReO_4$	616
KCl	763	1417	$KReO_4$*	555					

* Температура кипения 1370° С.

Таблица 2

Термодинамика процессов, происходящих в пламени при введении в него растворов NH_4ReO_4 и KCl

Реакция	$\Delta Z = f(T)$	ΔZ (*кал/моль*) при T, °К		
		2073	2273	2973
$2NH_4ReO_4$(кр.)$=2NH_3$(г.)$+Re_2O_7$(г.)$+{}^1/_2H_2O$(г.)	$167200-76{,}2T$	7618	—3 002	—24 672
NH_4ReO_4(кр.)$=NH_3$(г.)$+ReO_2$*(кр.)$+{}^1/_2O_2$(г.)$+{}^1/_2H_2O$(г.)	$116200-61{,}5T$	—1 1290	—23 590	—66 640
KCl(г.)$+NH_4ReO_4$(кр.)$=KReO_4$(г.)$+NH_3$(г.)$+$HCl(г.)	$75800-62{,}1T$	—52 933	—65 353	—108 823
K(г.)$+NH_4ReO_4$(кр.)$+{}^1/_2O_2$(г.)$=KReO_4$(г.)$+NH_3$(г.)$+{}^1/_2H_2O$(г.)	$-66800-21{,}4T$	—111 162	—115 443	—130 423
$2K$(г.)$+Re_2O_7$(г.)$+{}^1/_2O_2$(г.)$=2KReO_4$(г.)	$-273300+71{,}1T$	—62 460	—55 350	—30 470
K_2O(г.)$+Re_2O_7$(г.)$=2KReO_4$(г.)	$-188600+35{,}9T$	—57 090	—53 500	—40 435

* Остаток черного цвета.

Таким образом, и метод двух распылителей, и термодинамические расчеты показали, что при введении в пламя раствора матрицы с микропримесью щелочного элемента образуется труднодиссоциируемое соединение типа $MeReO_4$ (Me — щелочной элемент).

Другой фактор, ограничивающий чувствительность определения щелочных элементов в присутствии матрицы,— это фон, представляющий собой молекулярный спектр излучения матрицы. Величина фона убывает от лития к цезию, причем наибольшее значение величины фона находится в области, близкой к аналитическим линиям Na и Li. Величина фона значительно возрастает с увеличением температуры пламени.

Нами разработан метод пламеннофотометрического определения микропримесей щелочных элементов с отделением матрицы. Метод основан на переводе перрената аммония и металлического рения в рениевую кислоту:

$$NH_4ReO_4 + HNO_3 = HReO_4 + NH_4NO_3, \quad (1)$$

$$Re + 7HNO_3 = HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O. \quad (2)$$

Рениевая кислота уже при 350° С неустойчива:

$$2HReO_4 \xrightarrow{350^\circ C} Re_2O_7\uparrow + H_2O\uparrow \quad (3)$$

При этом примеси щелочных элементов концентрируются на угольном порошке, а затем переводятся в раствор.

Таблица 3

Результаты проверки точности пламеннофотометрического определения щелочных элементов при анализе NH_4ReO_4 с отгонкой основы

Определяемый элемент	Введено, % ($x \cdot 10^{-4}$)	Найдено ($x \cdot 10^{-4}$)	$\bar{x} \cdot 10^{-4}$	$S \cdot 10^{-4}$	S_r
Li	2,0	2,1; 1,8; 2,2; 2,3; 2,1	2,1	0,17	0,08
Na	9,0	9,4; 9,8; 8,6; 9,0; 9,1; 9,4	9,2	0,36	0,04
K	3,0	3,1; 2,7; 3,2; 3,1; 2,8	3,0	0,22	0,07
Rb	5,0	5,2; 5,1; 4,7; 4,5; 4,9	4,9	0,29	0,06
Cs	5,0	5,1; 4,8; 4,5; 5,3; 5,2	5,0	0,33	0,07

Примечание. S — стандартное отклонение; $S_r = S/\bar{x}$ — относительное стандартное отклонение.

Ход определения. Две навески перрената аммония по 5,0 *г* (в расчете на металлический рений) помещают в кварцевые чашечки, приливают по 40 *мл* HNO_3 («ос.ч.») и растворяют при умеренном нагревании. После растворения вносят 100 *мг* угольного порошка (коллектор) и упаривают досуха. Параллельно ведут холостой опыт. Чашки нагревают до 350—400° С на электроплитке с закрытой спиралью, находящейся в боксе с очищенной атмосферой. После окончания отгонки рения остаток растворяют в бидистиллированной воде, отфильтровывают в мерные колбы емкостью 25 *мл*. Растворы вводят в водородно-кислородное пламя с помощью горелки-распылителя конструкции Брицке. Регистрируют наиболее интенсивные линии щелочных элементов на пламенном спектрофотометре, состоящем из спектрографа ИСП-51 и приставки ФЭП-1, которая подверглась значительной реконструкции. Приемник излучения — фотоумножитель ФЭУ-88, позволяющий регистрировать излучение в интервале 400—850 *нм*. Градуировку прибора производят по водным растворам хлоридов щелочных элементов.

В табл. 3 приведены результаты точности определения щелочных элементов в перренате аммония.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. И. Лебедев, Э. И. Вайнштейн.* Ж. аналит. хим., 16, 2 (1961).
2. *Ю. Ф. Букреев.* Автореф. канд. дисс. Свердловск, 1967.
3. *C. Th. J. Alkemade.* Analyt. Chem., 38, 1252 (1966).
4. *А. Н. Крестовников, В. Н. Видорович.* Методические указания к расчетам по равновесиям с помощью термодинамических и термохимических величин. М., Металлургиздат, 1959.
5. *М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М., «Химия», 1968.
6. *К. Б. Лебедев.* Рений. М., Металлургиздат, 1963.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ СПЕКТРАЛЬНОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА В РЕНИИ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯХ

Н. И. ТАРАСЕВИЧ, А. Д. ХЛЫСТОВА, Е. И. ШУВАЛОВА, Р. Р. АПЕЛЬ

В связи с широким применением рения в промышленности, малой распространенностью его в природе и жесткими требованиями техники по отношению к чистоте металла большую актуальность приобрели в настоящее время вопросы определения как рения, так и примесей в нем и его соединениях [1—4]. Наиболее трудно отделимыми при глубокой очистке рения оказались примеси вольфрама и молибдена [5].

Наша задача состояла в исследовании и разработке спектрографического метода определения микропримесей вольфрама и молибдена в перренате аммония. Для повышения чувствительности определения примесей W и Mo в данной работе изучено влияние 12 добавок (хлоридов металлов) на интенсивность спектральных линий анализируемых примесей. Вольфрам и молибден в эталоны на основе перрената аммония вводили в виде растворов вольфрамата и молибдата аммония.

Влияние хлоридов металлов на интенсивность спектральных линий W и Mo. Изучено влияние 12 солей: NaCl, KCl, CsCl, $BaCl_2$, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, AgCl, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$ и CuCl на интенсивность линий W и Mo при определении их в перренате аммония. Указанные соли смешивали с эталоном на основе перрената аммония в отношении 1 : 1. Навеску смеси 30 *мг* помещали в кратер нижнего угольного электрода глубиной 2 *мм* и диаметром 4 *мм*. Спектры фотографировали с помощью спектрографа ДФС-13 с дифракционной решеткой 600 штрихов на 1 *мм* в дуге постоянного тока. В качестве аналитических линий были выбраны линии W I 4008,75 и Mo I 3170,35.

На рис. 1 представлена диаграмма влияния добавок солей металлов на интегральное почернение линии Mo при исправлении на основе перрената аммония. Аналогичные данные получены и для вольфрама. Как видно из диаграмм, добавки CuCl, $CuCl_2$, $PbCl_2$, $SnCl_2$ и AgCl увеличивают интегральное относительное почернение линий W и Mo.

Повышение интенсивности спектральных линий вольфрама и молибдена в присутствии этих хлоридов можно объяснить протеканием химической реакции в кратере электрода, что ведет к образованию более летучих хлоридов W и Mo. Это было подтверждено с помощью термодинамических расчетов изобарно-изотермического потенциала реакции хлорирования. Наибольший аналитический эффект дает добавка AgCl в соотношении основа : : добавка = 2 : 1. Остальные добавки для оптимального соотношения основа : добавка = 4 : 1 дают меньший аналитический эффект.

Кривые испарения молибдена в присутствии добавки AgCl и без нее для ряда концентраций Mo показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, время полного выгорания Mo для низких концентраций составляет 60 *сек*. Поступление основы — рения — в разряд при использовании добавки AgCl аналогично вольфраму и молибдену. Мы проследили также характер испарения добавки. Было установлено, что поступление всех добавок в плазму дуги начинается с первых секунд горения дуги и продолжается в основном в течение всего времени наблюдения, 3 *мин*. Несколько быстрее, примерно за 1,5 *мин*, выгорают добавки $CdCl_2$, KCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$ и $PbCl_2$.

Рентгенофазовый анализ продуктов реакций, протекающих в кратере угольного электрода. Для исследования продуктов реакций, происходящих в кратерах электродов открытой дуги, для выяснения механизма действия добавки AgCl нами был применен рентгенофазовый анализ. Образцы сжигали в электродах с крышечками. Образовавшиеся корольки и налеты, снятые с поверхности электродов, измельчали в агатовой ступке до состояния одно-

родного порошка. Данные, полученные после идентификации рентгенограмм, представлены в табл. 1.

Наличие фазы металлического серебра можно объяснить разложением добавки AgCl, что в свою очередь косвенно подтверждает реакции хлорирования микропримесей и основы.

Выбор условий спектрального определения вольфрама и молибдена в перренате аммония с добавкой хлористого серебра. Как уже было отмечено, наибольший аналитический эффект из всех изученных нами добавок дает AgCl. Мы попытались использовать это обстоятельство для повышения чувствительности спектрального определения микропримесей W и Mo в перренате

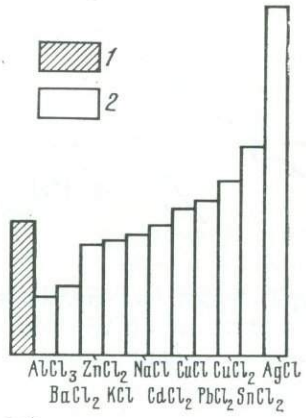


Рис. 1. Влияние добавок хлоридов металлов на интегральное относительное почернение линии Mo I 3170,35 Å

1 — соответствует площади под кривой испарения Mo из NH_4ReO_4 без добавки;
2 — соответствует площади под кривой испарения Mo с добавками хлоридов

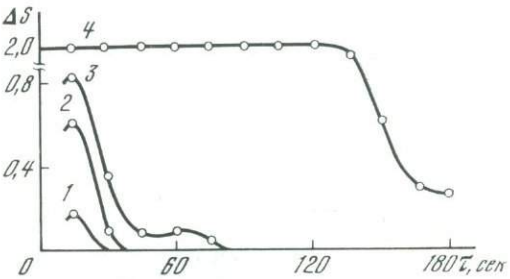


Рис. 2. Зависимость относительного почернения линий Mo I 3170,35 Å от времени испарения

1, 2 — без добавки;
3 — с добавкой AgCl;
концентрация Mo, %:
1, 3 — $1 \cdot 10^{-3}$;
2 — $5 \cdot 10^{-3}$;
4 — Ag 3280,68 Å

аммония. При выборе условий определения использован метод ортогонального планирования эксперимента по Боксу — Уилсону [6]. Параметром оптимизации являлось относительное почернение линии примеси ΔS и фона около нее. Были получены адекватные уравнения. После движения по градиенту с целью улучшения параметров оптимизации нами предлагается следующая

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа продуктов реакций при определении W и Mo на основе перрената аммония

Состав образца	Экспозиция, *сек*	Найденные фазы
W + Mo на основе NH_4ReO_4	15	WO_3; MoO_2; Re *
	45	WO_3; WRe; Re; Mo; MoO_2; W
W + Mo на основе NH_4ReO_4 + + AgCl	15	WO_3; MoO_2; WRe *; Re*; AgCl; Ag *
	45	WO_3; MoO_2; WRe; Re; AgCl **; Ag

* Зарождающаяся фаза. ** Исчезающая фаза.

методика определения микропримесей W и Mo в перренате аммония с добавкой AgCl: дуга постоянного тока 6*а*, ширина щели спектрографа ДФС-13 0,02 *мм*, глубина электрода 5 *мм*, экспозиция 60 *сек*. Остальные факторы не варьировались. Высота щели 2 *мм*, электроды угольные, простой формы, верхний заточен на конус с площадкой 2 *мм*. Использовали фотопластинки типа I с чувствительностью 5 ед. ГОСТа.

Чувствительность спектрального определения W и Mo с добавкой AgCl в перренате аммония. Для определения чувствительности метода в выбранных выше условиях были сфотографированы эталоны на основе перрената

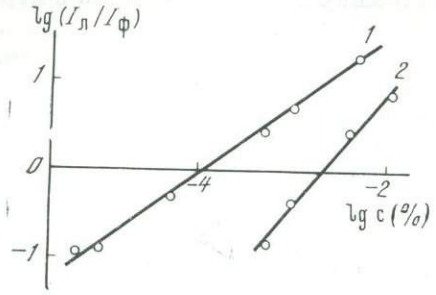


Рис. 3. Градуировочные графики для определения Mo и W в NH_4ReO_4 с добавкой AgCl
1 — Mo I 3170,35 Å;
2 — W I 4008,75 Å

аммония с микропримесями вольфрама и молибдена. Предельную чувствительность определения примесей W и Mo рассчитывали по критерию Зайделя.

В табл. 2 приведены средние данные по чувствительности определения вольфрама и молибдена на основе перрената аммония, полученные из 6—8 опытов. На основании полученных данных построены градуировочные графики в координатах $\lg(I_л/I_ф)$—$\lg c$ (рис. 3).

Таблица 2

Чувствительность определения W и Mo

Основа	Чувствительность, %	
	W	Mo
NH_4ReO_4	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$
$NH_4ReO_4 + AgCl$	$5\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-6}$

Относительные стандартные отклонения составляют 0,06 при определении $1\cdot10^{-3}$% W и 0,11 при определении $1\cdot10^{-5}$% Mo. Применяя метод отгонки основы рения в виде легколетучего ангидрида Re_2O_7 с использованием в качестве коллекторов двуокиси кремния и графитового порошка, удалось повысить чувствительность определения вольфрама и молибдена еще на полпорядка, достигнув, таким образом, чувствительности определения $1\cdot10^{-4}$% W и $1\cdot10^{-6}$% Mo.

Предлагаемая методика применена нами для анализа производственных образцов металлического рения на разной стадии его очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. А. Тылкина, Е. М. Савицкий.* Сб. «Рений». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 108.
2. *Б. М. Добкина.* Сб. «Рений». М., «Наука», 1964, стр. 245.
3. *Д. И. Рябчиков, Ю. Б. Герлит.* Сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 628.
4. *В. М. Тараян.* Аналитическая химия рения. Ереван, «Митк», 1966.
5. *А. Н. Зеликман, К. И. Егорычев* и др. Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 96.
6. *Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М., «Наука», 1971.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ МЫШЬЯКА И ФОСФОРА В РЕНИИ И СПЛАВЕ МОЛИБДЕН — РЕНИЙ

Т. М. МАЛЮТИНА, В. А. ОРЛОВА, Т. И. КИРИЛЛОВА

В настоящей работе изучена возможность образования и избирательного экстракционного выделения гетерополикомплексов P(V) и As(V) в присутствии макроконцентраций рения и молибдена, а также комплексообразующего лиганда (щавелевой кислоты) для последующего спектрофотометрического определения микропримесей фосфора и мышьяка в рении и сплаве его с молибденом.

Сложность решения такой задачи связана с необходимостью учитывать состояние элементов основы — рения и молибдена,— выступающего в качестве лиганда при образовании соответствующих гетерополикислот, требующих строгого соблюдения условий реакции.

Описанные в литературе методы определения указанных примесей в аналогичных материалах, как правило, предусматривают их предварительное выделение, которое является длительным и трудоемким. Химические методы определения фосфора и мышьяка в рении и его сплаве с молибденом характеризуются чувствительностью $\leqslant 10^{-3}\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и приборы. Стандартные растворы мышьяка и фосфора готовили растворением $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ и KH_2PO_4 в воде; использовали реактивы марки «ос.ч»: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, HNO_3, HCl, Na_2SO_4, 1%-ный раствор $KMnO_4$, 10%-ный раствор KOH, 25%-ный водный раствор аммиака, $C_4H_6O_6$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 10%-ный раствор в глицерине. Применяли 0,2%-ную спиртовую суспензию цинкдитиола и 1,2 M раствор Na_2MoO_4. Органические растворители, перегнанные: изобутиловый спирт (ИБС), хлороформ (ХФ), этилацетат (ЭА), амилацетат (АА).

Для изучения распределения мышьяка и фосфора применяли радиоактивные изотопы ^{76}As и ^{32}P. Радиоактивность ^{76}As измеряли на многоканальном гамма-спектрометре Didac-4000 с Ge—Li-детектором; ^{32}P — на установке Б-2 со счетчиком БФЛ-25. Для измерения абсорбции растворов использовали спектрофотометр СФ-4А с кюветами $l = 50$ *мм* и спектрофотометр Unicam SP 800B с кюветами $l = 40$ *мм* и приставкой для расширения шкалы оптических плотностей.

Разложение материала. Предварительно были опробованы различные способы переведения в раствор рения и сплава Mo—Re. Сплавление со щелочью в присутствии окислителя $NaNO_3$ было исключено ввиду больших величин контрольных опытов при определении фосфора; применение перекиси водорода способствовало быстрому вскрытию материала, однако ее следы, остающиеся даже после кипячения с аммиаком, приводили к разрушению молибдофосфата (МФ) и молибдоарсената (МА). Использование смеси кислот HNO_3 и HCl без дополнительного введения комплексообразующих веществ при растворении сплава также не дало положительных результатов. В качестве лучшего из опробованных способов для рения оказалось растворение в азотной кислоте, для сплава Mo—Re — в смеси HNO_3 + + HCl + $KMnO_4$ с последующим упариванием и растворением влажных солей в смеси HNO_3 + $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

Методика эксперимента. Из 0,5—0,8M азотнокислого раствора, содержащего 1—5 *мкг* P(V) и As(V), 10 *мл* 1,2M Na_2MoO_4, 0,05—0,4 *г* щавелевой (винной, лимонной) кислоты, а также на фоне основы (0,5M Mo—Re) последовательно 2 раза экстрагировали фосфор 10 *мл* смеси ИБС и ХФ (3:7), мышьяк — 10 *мл* смеси ЭА и ИБС (1 : 1) и 10 *мл* ХФ. На спектрофотометре

Unicam SP 800B снимали спектры поглощения экстрактов. В этих же условиях с помощью изотопов ^{76}As и ^{32}P изучали распределение примесей на фоне макроконцентраций рения, молибдена, щавелевой кислоты и их смеси.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние оксикислот. МФ и МА обладают различной устойчивостью к действию оксикислот — лимонной, винной и щавелевой [1]. В отличие от работы [1], нами спектрофотометрическим путем изучалось их влияние в условиях выбранного хода анализа, т. е. в 0,5—0,8*М* азотнокислой среде в присутствии 0,5*М* элементов основы — рения и молибдена. Как следует из приведенных спектров светопоглощения (рис. 1), наиболее сильное подавляющее действие на образование МФ оказывает лимонная кислота; устойчивость к действию кислот в ряду лимонная, винная, щавелевая увеличивается для МФ. Аналогичное влияние, но в меньшей степени обнаружено и для МА. Эти данные находятся в полном согласии с результатами работы [1]. Следовательно, наиболее подходящим комплексообразующим агентом оказалась щавелевая кислота. В присутствии 0,5*М* раствора Mo в условиях анализа допустим 8-кратный избыток щавелевой кислоты по сравнению с таковым для растворов, не содержащих элемента-основы.

Отделение As и P от Mo и Re. Экстракция As(V) и P(V) смесями органических растворителей. Выделение мышьяка и фосфора основано на различной растворимости гетерополикислот в органических растворителях [2, 3].

Из опробованных в настоящей работе растворителей для экстракции МФ лучшей оказалась смесь ИБС и ХФ в соотношении 3 : 7, для экстрагирования МА — смесь ЭА, ИБС и ХФ в соотношении 1 : 1 : 2. Использование этих смесей дает возможность наиболее селективно выделить мышьяк и фосфор из анализируемых растворов (табл. 1). С помощью изотопов ^{32}P и ^{76}As было установлено распределение этих примесей в условиях, описанных в методике эксперимента (см. выше).

Таблица 1

Коэффициенты распределения (*D*) МФ и МА при экстракции смесями органических растворителей

$D_{МФ}$		$D_{МА}$	
ИБС : ХФ = 3 : 7	ИБС : ЭА : ХФ = =1 : 1 : 2	ИБС : ХФ =2 : 7	ИБС : ЭА : ХФ = = 1 : 1 : 2
200	0,03	0,05	20
180	0,05	0,04	25

Фотометрическое определение As и P. Определение примесей мышьяка и фосфора проводили по реакции образования восстановленных гетерополикислот МФ и МА. Метод проверен введением добавок. Относительное стандартное отклонение не превышало 0,2. В принятых условиях анализа возможно определение 0,3 *мкг* и P и 0,5 *мкг* As, что при навеске 0,5 *г* соответствует чувствительности определения $6 \cdot 10^{-5}$% для фосфора и $1 \cdot 10^{-4}$% для мышьяка. В табл. 2 представлены результаты определения As и P в рении и сплаве Mo—Re.

При анализе рения для повышения чувствительности определения применен метод «умножающихся» реакций: определение мышьяка и фосфора проводили по связанному с ними в гетерополикомплекс молибдену по реакции образования дитиолатного комплекса Mo в 6*М* HCl [4]. На рис. 2 представлены кривые светопоглощения, полученные при определении одних

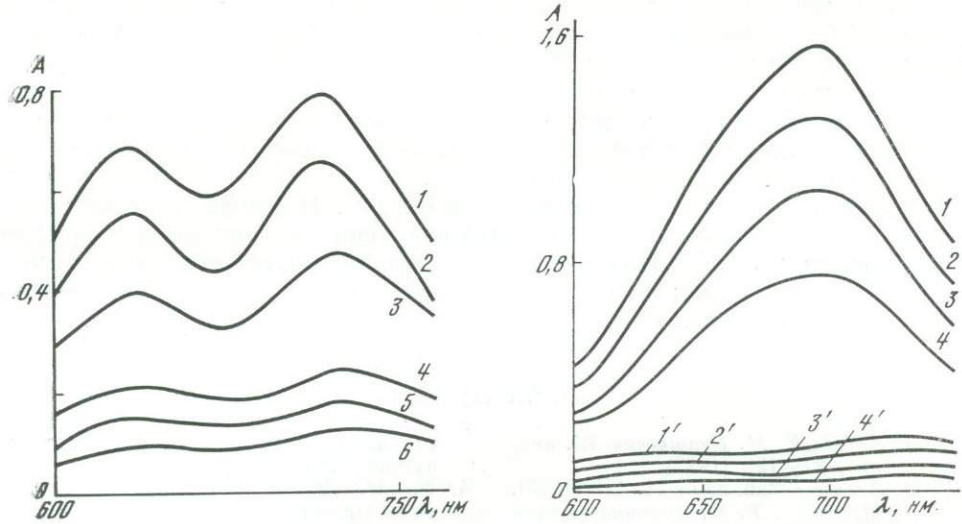


Рис. 1. Кривые светопоглощения МФ (*1—3*) и МА (*4—6*) в присутствии 0,2*N* растворов оксикислот

1, *4* — щавелевая; *2*, *5* — винная; *3*, *6* — лимонная

Рис. 2. Кривые светопоглощения МФ (*1*, *2*), дитиолата молибдена (*1′*, *2′*), МА (*3*, *4*) и дитиолата молибдена (*3′*, *4′*) (каждая пара кривых снята при различных концентрациях МФ и МА)

и тех же количеств As и P по реакции образования МФ и МА и по молибдену с помощью цинкдитиола.

Выполнение определения. 0,5 *г* пробы растворяют при нагревании в 2 *мл* конц. HNO_3 (при анализе рения) или в смеси $HNO_3 + HCl + KMnO_4$, упаривают и влажные соли растворяют в смеси 2 *мл* конц. HNO_3 и 0,4 *г* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (при анализе сплава Mo—Re); приливают 5 *мл* H_2O и кипятят в течение 1 *мин*. Приливают 10 *мл* 1,2*M* Na_2MoO_4, нейтрализуют NH_4OH

Таблица 2

Результаты определения фосфора и мышьяка в сплаве Mo—Re и в рении (число определений равно 10)

Образец	Навеска, *г*	Фосфор				Мышьяк			
		введено, *мкг*	найдено, *мкг*	S_r	содержание в образце ($x \cdot 10^{-4}$), %	введено, *мкг*	найдено, *мкг*	S_r	содержание в образце ($x \cdot 10^{-4}$), %
Mo—Re	0,5	—	0,5	0,10	1,0	—	1,0	0,19	2,0
		0,5	1,2	0,09		1,0	2,2	0,12	
		1,0	1,5	0,06		2,0	3,2	0,10	
	0,5	—	0,9	0,08	1,8	—	1,2	0,10	2,4
		0,5	1,6	0,09		1,5	3,0	0,09	
		1,5	2,2	0,12		3,0	4,0	0,11	
Re	0,5	—	0,4	0,14	0,8	—	0,5	0,10	1,0
		0,3	0,6	0,12		0,3	0,9	0,15	
		1,0	1,5	0,16		1,0	1,3	0,12	
	0,2	—	0,2	0,11	1,0	—	0,3	0,13	1,5
		0,2	0,4	0,14		0,5	0,9	0,16	
		0,5	0,7	0,12		0,3	0,6	0,10	

Примечание. S_r — относительное стандартное отклонение.

и HNO_3 до pH $\sim$ 5, добавляют 1,7 *мл* конц. HNO_3, доводят объем раствора до 40 *мл* H_2O и переводят в делительную воронку. Экстрагируют МФ 2 раза по 10 *мл* смеси ИБС и ХФ (3 : 7). К водной фазе приливают 1,5 *мл* HNO_3 и экстрагируют МА 10 *мл* смеси ЭА и ИБС (1 : 1) и 10 *мл* ХФ. Экстракт фильтруют в сухую колбу, доводят объем до метки ИБС и приливают 1 каплю 10%-ного $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в глицерине. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 730$ *нм* относительно холостого опыта.

Определение с цинкдитиолом. После фильтрования экстракта через безводный Na_2SO_4 МФ и МА разрушают встряхиванием экстракта с раствором КОН. В 6*М* HCl образуют дитиолат молибдена, добавив спиртовую суспензию цинкдитиола. Измеряют оптическую плотность при 690 *нм* относительно холостого опыта [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. К. Бабко, Е. М. Ивашкович.* Ж. аналит. хим., **27**, 120 (1972).
2. *Р. И. Алексеев.* Зав. лаб., **11**, 122 (1945).
3. *В. Г. Щербаков, Г. В. Онучина.* Химические свойства и методы анализа тугоплавких соединений. Киев, «Наукова думка», 1969, стр. 128.
4. *Т. М. Малютина, С. Б. Саввин, В. А. Орлова. В. А. Минеева, Т. И. Кириллова.* Ж. аналит. хим., 29, 925 (1974).

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЙ И ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

А. Д. МИЛЛЕР, Ю. И. ГРОССЕ

Содержание рения в горных породах и продуктах производства охватывает широкий диапазон от $n \cdot 10^{-7}$ до $n \cdot 10^{-2}$%. При содержании рения $< 10^{-4}$% для анализа наиболее пригоден кинетический метод, при более высоком — фотометрический и кинетический.

Отделение от мешающих компонентов частично достигается в процессе вскрытия пробы и окончательно — с помощью экстракции. Были использованы два метода отделения рения: 1) экстракция ионного ассоциата перренат-иона с этилродамином С (ЭРС) из кислого раствора бензолом [1] и 2) экстракция перрената метилэтилкетоном из щелочного раствора [2].

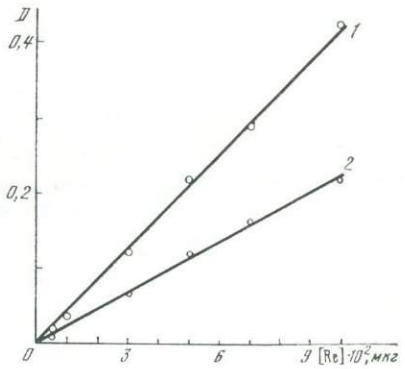
При содержании рения $> 5 \cdot 10^{-5}$% иногда использовали флуориметрическое окончание [1], причем содержание рения оценивали по концентрации ЭРС в органическом экстракте после реэкстракции и вторичной экстракции ассоциата.

Вскрытие проб достигается спеканием навески 0,5—1,0 *г* с окисью магния (при последующей экстракции ассоциата ReO_4^- с ЭРС из подкисленной вытяжки) [1] или с окисью кальция (при последующей экстракции перрената из щелочной среды метилэтилкетоном) [2].

В основу кинетического окончания положена медленная реакция между теллуратом и оловом(II), в результате которой выделяется элементный теллур. Полуэктов [3, 4] заметил, что скорость этой реакции резко возрастает в присутствии следов рения и предложил метод определения, основанный на пропорциональности количества выделившегося теллура (определяемой по оптической плотности раствора) и содержания рения при фиксированном времени реакции. Впоследствии метод был уточнен в отношении температурных условий проведения реакции и построения калибровочного графика [5].

В нашем варианте, как указывалось, отделение рения от мешающего молибдена и макрокомпонентов раствора достигали путем операции «экстракция—реэкстракция», что позволяет при относительно больших содержаниях рения прибегать к флуориметрическому окончанию (ЭРС). Кроме того, нами найдено, что винная кислота является не только комплексообразователем молибдена (достаточно полно отделяемого в процессе экстракции), но и активатором, причем ее ускоряющее действие проявляется только в определенных пределах концентраций, что учитывается предлагаемой методикой.

Неизбежные потери и небольшие отклонения элиминируются использованием текущего калибровочного графика, т. е. использованием искусственных стандартных проб, проводимых через весь ход анализа. Необходимо отметить, что рекомендованное в литературе [1] для построения графика добавление раствора перрената в пустые тигли или в смесь для спекания ведет к большим потерям и невоспроизводимым результатам, что было замечено другими исследователями (даже при сравнительно больших концентрациях), предложившими заменить фарфоровые тигли кварцевыми [6]. Однако такая замена для количеств рения $< 0{,}2$—$0{,}3$ *мкг* неэффективна.



Калибровочные графики с использованием растворов чистых реактивов (*1*) и стандартных проб (*2*)

Приемлемые результаты дает добавка раствора перрената (в объеме $\leqslant 0{,}25$ *мл*) к навеске пустой породы в тигле и последующая добавка 2 капель раствора метабисульфата натрия. После полного высыхания навески ее смешивают с окисью магния и производят спекание. Воспроизводимость можно характеризовать постоянством отношения тангенсов углов наклона графиков, построенных с использованием чистых реактивов и текущих калибровочных графиков при одновременном термостатировании обеих серий растворов.

В многократно повторенных опытах отношение тангенсов углов наклона для содержаний рения $5 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-5}$% лежит в пределах 1,7—1,8, т. е. с небольшим увеличением (~ 6%) общей погрешности анализа можно даже пользоваться графиком, построенным с использованием растворов чистых реактивов с применением указанного эмпирического коэффициента. На рисунке представлены калибровочные графики.

В нашей методике термостатирование (в процессе протекания кинетической реакции) растворов проб и растворов для построения калибровочного графика (безразлично — проведенного через весь ход анализа или на чистых реактивах) проводили одновременно в общем сосуде — большом кристаллизаторе, через который прокачивали воду из ультратермостата УТ-15 при температуре 25° С. Время реакции 1 или 3 *час*. Чувствительность метода при весе пробы 1 *г* $5 \cdot 10^{-7}$%.

Одновременно можно анализировать 10—15 проб. В табл. 1 приведены результаты анализа некоторых проб флуориметрическим и кинетическим (экстракция ассоциата с ЭРС) методами.

Коэффициент вариации, рассчитанный по всей сумме кинетических определений табл. 1 (включая разложение проб), равен 8%. В табл. 2 показаны результаты, полученные при экстракции перрената метилэтилкетоном с последующим кинетическим определением. Коэффициент вариации, рассчитанный по всей сумме кинетических определений табл. 2 (включая экстракцию, но без разложения проб), равен 5,3%.

Подготовительные операции при анализе образцов мало отличаются от описанных в работах [1, 2]. При работе с ЭРС [1] экстракция и реэкстрак-

Таблица 1

Сравнение флуориметрического * и кинетического методов определения рения (*мкг/г*) в породах

Флуориметрический метод	Кинетический метод			
	1-е определение	2-е	3-е	4-е определение
0,60	0,52	0,56	0,59	0,60
2,30	2,05	2,00	2,40	
0,07	0,051	0,046		

* Определение флуориметрическим методом выполнено в лаборатории Бронницкой геолого-геохимической партии ИМГРЭ под руководством И. А. Блюма.

Таблица 2

Результаты кинетического определения рения с использованием экстракции метилэтилкетоном

Введено Re, *мкг*	Найдено Re		Введено Re, *мкг*	Найдено Re		Введено Re, *мкг*	Найдено Re	
	мкг	%		*мкг*	%		*мкг*	%
0,10	0,09	90	0,40	0,37	92	0,07	0,061	87
0,20	0,17	85	0,02	0,016	80	0,10	0,089	89
0,30	0,27	90	0,05	0,040	80			

ция производятся не в фосфорнокислых средах, а в равномолярных растворах серной кислоты (особенно при реэкстракции), так как фосфат-ион подавляет катализ. Вторичную экстракцию при кинетическом окончании не производят, а выпаривают реэкстракт в присутствии 2 капель 0,1%-ного раствора перманганата калия до объема 1,5—2,0 *мл*. При использовании метилэтилкетона объем последнего равен 10 *мл*; его удаление выполняют с помощью верхнего обогрева, причем рений переходит в заранее добавленный слой воды (10 *мл*).

Водные растворы рения доводят до объема 10 *мл* в конических колбах с притертыми пробками. В зависимости от ожидаемого содержания добавляют в растворы проб и в растворы для построения калибровочного графика 2 или 0,5 *мл* 45%-ного раствора винной кислоты. Калибровочный график с использованием 2 *мл* винной кислоты удобен для определения содержаний рения $5 \cdot 10^{-6}$—$5 \cdot 10^{-5}$% и больше, с использованием 0,5 *мл* — для содержаний рения $5 \cdot 10^{-7}$—$1 \cdot 10^{-5}$%. Затем добавляют 2,8 *мл* 6*N* H_2SO_4, 1,5 *мл* 0,5%-ного раствора желатины и 4 *мл* 0,5%-ного раствора теллурата натрия, перемешивают и, если температура помещения $< 20°$ С, проводят предварительное термостатирование в течение 15 *мин* при 25° С.

В подготовленные растворы добавляют по 1 *мл* 60%-ного раствора хлористого олова в HCl (1 : 1), отмечая время добавления $SnCl_2$ в первый из растворов, и сразу помещают колбу с раствором в водяной термостат. Добавление хлористого олова в последующие растворы производят через равные промежутки времени — 1 или 2 *мин*. По истечении 1 *час* с момента помещения в термостат первой колбы быстро замеряют оптическую плотность растворов, укладываясь в выбранный интервал времени. Используют одно- и трехсантиметровые кюветы. Измерение оптической плотности проводят при длине волны 400 *нм* или близкой к ней. Так как растворы для построения

графика термостатируются одновременно с пробами, небольшие изменения температуры не влияют на точность определения. Описанный метод применен к анализу горных пород и производственных пылей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. А. Блюм, Н. А. Брунштейн.* Зав. лаб., 36, 1032 (1970).
2. *И. А. Столярова, Г. В. Николаева.* Сб. «Методы химического анализа минерального сырья», вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, стр. 44.
3. *Н. С. Полуэктов.* Ж. прикл. хим., 11, 534 (1938).
4. *Н. С. Полуэктов.* Там же, 14, 695 (1941).
5. *В. П. Васильев, Ф. Д. Каширина.* Ж. аналит. хим., 23, 1745 (1968).
6. *А. Минчевски, А. Флодзиньска.* Там же, 22, 1514 (1967).

К ВОПРОСУ О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ РЕНИЯ В ПРОДУКТАХ ДЖЕЗКАЗГАНСКОЙ ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Н. В. СУХОРУКОВА, Н. Л. БАБЕНКО, М. А. СОКОЛОВ

Целью настоящей работы явилось выяснение причин потерь рения в хвостах обогатительной фабрики и разработка методики фазового химического анализа. В процессе исследования основное внимание уделялось выявлению характера связи рения с основными минералами, входящими в состав хвостов, и количественному распределению рения между этими минералами.

В работах [1, 2] указывается, что наряду с самостоятельным минералом рения — джезказганитом — часть рения в виде твердого раствора входит в кристаллическую решетку борнита. Для исследования характера связи рения с минералами в концентрате, руде и хвостах были использованы селективные растворители, в качестве которых применялась вода, раствор перекиси водорода и цианистого калия. Как показано в работе [3] и табл. 1, 25,4% водорастворимого рения содержится в хвостах, что, по-видимому, может быть объяснено наличием в них перренатов в результате окисления джезказганита.

Таблица 1

Результаты выщелачивания рения из концентрата, хвостов и руды водой

Продукт	Исходное содержание, *г/т*	Перешло в раствор, *г/т*	Процент извлечения
Концентрат	34,0	1,40	4,12
Хвосты	1,3	0,33	25,39
Руда	4,2	0,80	19,05

Как видно из данных табл. 1, концентрат содержит только ~ 4% растворимого в воде рения. Это может быть связано с тем, что бóльшая часть рения находится внутри зерен медных сульфидов и недоступна для окисления. Результаты обработки концентрата, хвостов и руды раствором перекиси водорода приведены в табл. 2, из которой следует, что рений в раствор переходит неполностью.

По данным Поплавко [2], неполное выщелачивание рения перекисью водорода может быть объяснено существованием минерала, более стойкого

Таблица 2

Результаты выщелачивания концентрата, хвостов и руды растворами перекиси водорода

Элемент или окисел	Концентрат			Хвосты			Руда		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Cu, %	34,25	0,002	0,004	0,19	0,001	0,55	1,98	0,001	0,06
Re, *г/т*	34,0	20,0	58,82	1,30	1,0	76,92	4,20	3,30	78,6
Mo, *г/т*	18,5	2,75	14,86	6,0	0,49	8,16	9,80	1,20	12,2
SiO_2, %	29,34	0,035	0,12	71,38	0,020	0,028	65,28	0,04	0,06

Примечание. I — исходное содержание; II — перешло в раствор; III — процент извлечения.

к окислению в сравнении с джезказганитом. Поэтому для его извлечения целесообразно использовать сильные окислители.

По нашему мнению, может быть дано и другое объяснение. Вполне допустимо, что к частичкам джезказганита, заключенным внутри зерен других минералов, нерастворимых в перекиси, а также расположенных на их поверхности (но внутри пор или микротрещин), доступ окислителя затруднен, поэтому, несмотря на длительность обработки, рений не извлекается.

С целью проверки этого предположения пробы руды, концентрата и хвостов измельчали без воды в фарфоровой мельнице в течение 45 *час*, после чего подвергали обработке перекисью водорода. Несмотря на довольно тонкое измельчение проб, до 60 *мк* (из них около 50% 6 *мк*), извлечение рения в раствор значительно увеличивается лишь для концентрата и достигает 82,35% вместо 58,82%.

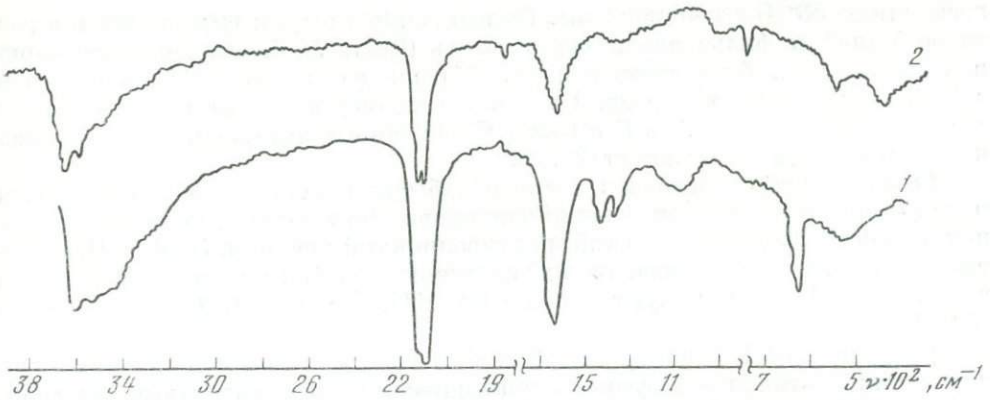
Было изучено также действие селективного растворителя медных сульфидов — цианистого калия. С этой целью пробы концентрата, хвостов и руды обрабатывали в течение 2 и 24 *час* 10%-ным раствором цианистого калия (табл. 3). После этого раствор отделяли от нерастворимого остатка, в котором определяли содержание рения. Количество рения, перешедшее в раствор, находили по разности.

Предложенное ранее [2] растворение остатков щелочным раствором натрия с перекисью водорода не дает полного извлечения рения и приводит

Таблица 3

Результаты извлечения рения цианистым калием

Образец	Содержание, %		Перешло в раствор (%) после извлечения за время			Извлечено Re, %
	Cu	Re	2 *час*		24 *час*	
			Cu	Re	Re	
Концентрат	34,50	0,00380	31,50	0,00020	0,002500	65,79
	32,40	0,00510	30,30	0,00015	0,003500	68,60
	38,50	0,00800	35,20	Нет	0,005100	63,75
	31,20	0,00290	29,30	»	0,002000	68,96
Руда	1,98	0,00042	1,80	»	0,000220	52,38
	3,00	0,00038	2,86	0,00002	0,000210	55,00
	1,50	0,00029	1,34	0,000015	0,000150	51,70
Хвосты	0,18	0,00011	0,17	Нет	0,000045	45,00
	0,17	0,00012	0,17	»	0,000040	33,33



ИК-спектр цианидного комплекса рения (V), выделенного после обработки дисульфида рения (*1*), и цианидного комплекса рения (V), выделенного после обработки джезказганских руд и концентратов (*2*)

к завышенным результатам содержания его в цианидных растворах. Поэтому обработку остатка лучше производить концентрированной азотной кислотой.

Представлялось интересным изучить поведение ReS_2, синтезированного в лаборатории, в растворе цианистого калия в тех же условиях, что и для концентратов, хвостов и руд.

Чтобы показать, что подавляющая часть рения в концентрате, хвостах и руде находится в виде свободных частичек джезказганита ReS_2 [4, 7], адсорбированных поверхностью присутствующих минералов, нами была проделана следующая работа.

Исходя из того, что сульфиды богатых рениеносных руд являются типичными металлоколлоидными образованиями, а джезказганит — рентгеноаморфный минерал [4—7], нами синтезирован дисульфид рения [8], обладающий всеми свойствами рентгеноаморфного соединения. Этот дисульфид рения подвергался обработке цианистым калием в условиях описанного режима опыта для руд, концентратов и отвальных хвостов. Установлено, что он ведет себя совершенно аналогично соединениям рения в перечисленных образцах. Так, кратковременное действие 10%-ного раствора цианида калия не вызывает никаких изменений (в раствор переходит только медь). И только при длительном воздействии цианида калия дисульфид рения и минерал рения в образцах начинают переходить в растворимое состояние (см. табл. 3). Это, по-видимому, можно объяснить образованием на поверхности частично гидратированной окиси рения, которая далее взаимодействует с цианидом калия по схеме:

$$Re(OH)_4 + 6KCN \rightarrow \tfrac{1}{2}K_2[Re(CN)_6] + \tfrac{1}{2}4\,KOH.$$

Цианидные комплексы известны почти для всех металлов *d*-группы и чаще всего являются анионами состава $[Me^{n+}(CN)_x]^{(x-n)-}$ [9, 10] или комплексами типа $[Me(CN)_5X]^{n-}$ [11]. Связь металл—цианид способствует стабилизации ионов металлов в низких состояниях окисления [12].

Рений образует комплексные соединения с цианидами почти во всех валентных состояниях (от 0 до 6) [13]. В своей работе мы упоминаем лишь комплексы в 4- и 5-валентном состоянии, где рений проявляет тенденцию к образованию соединений с координационным числом 8. Действительно, нами получено соединение состава $K_3[Re(CN)_6(NO_3)_2]$, где Re(V) и имеет координационное число 8.

При обработке дисульфида рения раствором цианида калия происходит изменение цвета раствора от светло-желтого до коричневого. Цианидный комплекс рения был выделен в осадок при нейтрализации раствора азотной кислотой, дальнейшем прибавлении равного объема этилового спирта и на-

гревании до 50° С в течение 2 *час*. Выделившийся осадок выдерживали в растворе 5 дней и фильтровали через тигель Шотта № 4. Осадок нерастворим в воде, ацетоне, бутилацетате и др. Хорошо растворим в 1%-ной щелочи с 1—2 *мл* перекиси водорода. По данным химического анализа, соединение содержит 29,5% Re, 19,5% K и 13,2% C. По данным активационного анализа, количество рения составляет 28,7%.

Из полученных растворов после обработки концентратов и дисульфида рения были выделены совершенно одинаковые по составу и свойствам соединения синего цвета; химический и активационный анализы, ЭПР- и ИК-спектры (см. рисунок) показали их идентичность. Полосы поглощения при $\nu = 2100$ *см*$^{-1}$ соответствуют группе CN [14], при $\nu = 1620$ *см*$^{-1}$ — группе NO_3 [15].

По данным ЭПР (прибор ЭПР-2; 0,6 *а*, 4500 *э*, максимальное усиление; внутренний эталон — дифенилнитрилгидразин), парамагнитные частицы, возникающие при облучении этих соединений, являются, без сомнения, радикалами NO_3 [16].

Неполное растворение навески дисульфида рения и рения в образцах в цианистом калии объясняется частичным окислением рения с поверхности до пятивалентного состояния.

Полученные данные позволяют предположить, что рений находится в исследованных продуктах в виде самостоятельного минерала джезказганита и небольшого количества перренатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. И. Разенкова, Е. М. Поплавко.* Геохимия, № 8, 777 (1963).
2. *Е. М. Поплавко.* Там же, № 1, 57 (1967).
3. *Р. А. Скормина, Н. Л. Бабенко, Н. В. Сухорукова, М. А. Соколова.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 35.
4. *М. К. Сатпаева, Е. А. Косяк, Т. П. Полякова.* Вестник АН Каз.ССР, № 8, 36, 52, 69 (1965).
5. *Т. А. Сатпаева, С. К. Калинин, М. К. Сатпаева, В. Л. Марзунов.* Там же, № 12, 58 (1962).
6. *Е. М. Поплавко, И. Д. Марчукова, С. Ш. Зак.* ДАН СССР, **146**, 433 (1962).
7. *Е. А. Косяк.* Вестн. АН Каз. ССР, № 8, 52 (1965).
8. *Н. Л. Бабенко, Н. В. Сухорукова.* Зав. лаб., **35**, 1047 (1969).
9. *W. Klemm, H. Steinberg.* Z. anorg. Chem., **227**, 207 (1936).
10. *W. Klemm, G. Frischmuth.* Ibid., **230**, 215 (1937).
11. *R. Colton, R. D. Reacock, G. Wilkinson.* J. Chem. Soc., **1960**, 1374.
12. *Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.* Современная неорганическая химия. М., «Мир», 1969, стр. 152, 389—409.
13. *R. Colton.* The Chemistry of Rhenium and Technetium. London—New York—Sydney, Interscience Publishers, 1965.
14. *Я. Г. Дорфман.* Диамагнетизм и химическая связь. М., Физматгиз, 1961, стр. 169.
15. *К. Накамото.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М., «Мир», 1966, стр. 223, 227—235.
16. *П. Эткинс, М. Саймонс.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М., «Мир», 1970, стр. 186.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОНА

В. К. АКИМОВ, А. И. БУСЕВ, И. А. ЕМЕЛЬЯНОВА, Л. Я. КЛИОТ

Производные пиразолона — антипирин, диантипирилметан, диантипирилметилметан, диантипирилпропилметан и диантипирилфенилметан — дают в кислых растворах с перренат-, гексахлоро- и гексаброморенат-ионами следующие соединения [1, 2]:

$$R + H^+ + ReO_4^- = (R \cdot H)ReO_4, \qquad 2R + 2H^+ + ReX_6^{2-} = (R \cdot H)_2ReX_6,$$

где R — молекула производного пиразолона; X = Cl^-, Br^-.

Перренат антипирина содержит избыточную молекулу антипирина:

$$2Ant + H^+ + ReO_4^- = [(Ant)_2 \cdot H]ReO_4.$$

Различными методами установлен состав соединений и изучены механизм образования, кислотно-основные свойства, растворимость, экстракция и спектрофотометрические характеристики. На основе полученных данных предложены новые гравиметрические и фотометрические методы определения рения.

Гравиметрическое определение рения. Соединения с диантипирилметаном и его гомологами малорастворимы в воде и разбавленных кислотах. Растворимость соединений, как правило, уменьшается с увеличением молекулярного веса производного пиразолона. Лучшим осадителем для перренат- и гексахлороренат-ионов является диантипирилпропилметан, а для гексаброморенат-ионов — диантипирилметан и диантипирилметилметан. Растворимость соединений возрастает с увеличением концентрации кислоты и резко уменьшается при введении даже небольшого избытка реагента. Все осадки имеют строго определенный состав, хорошо отфильтровываются, промываются и высушиваются без изменения состава при 100—110° С.

На основе полученных данных разработаны следующие гравиметрические методы:

1) определение 15—60 *мг* Re осаждением (из ~0,1*N* H_2SO_4) и взвешивание $(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)ReO_4$ (растворимость в 0,1*N* H_2SO_4 0,039 *г/л* Re); фактор пересчета на рений 0,2730 [1]; не мешают определению Cu, Ni, Zn, Cd, Fe^{2+}, Al, Mn, Mg;

2) определение 5—30 *мг* Re осаждением (из ~2*N* HCl) и взвешиванием $(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)_2[ReCl_6]$ растворимость в 2*N* HCl 0,0095 *г/л* Re); фактор пересчета на рений 0,1475 [3]; не мешают определению Mn, Ni, Mg, Al, Cu;

3) определение 5—30 *мг* Re осаждением (из ~2*N* HBr) и взвешивание $(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H)_2[ReBr_6]$ (растворимость в 2*N* HBr 0,0256 *г/л* Re); фактор пересчета на рений 0,1289 [3]; не мешают определению Mn, Mg, Ni, Al;

4) определение 5—30 *мг* Re осаждением (из ~2*N* HBr) и взвешивание $(C_{24}H_{26}N_4O_2 \cdot H)_2[ReBr_6]$ (растворимость в 2*N* HBr 0,0093 *г/л* Re); фактор пересчета на рений 0,1264 [3]; не мешают определению Mn, Mg, Ni, Al, Cu.

В таблице приведены результаты статистической обработки гравиметрических методов определения рения. Как видно из полученных данных, методы позволяют определять миллиграммовые количества рения с достаточной точностью.

Следует отметить гравиметрический метод определения рения в виде перрената диантипирилпропилметана. По точности метод не уступает общепризнанному нитронному, но превосходит в следующем: 1) осадок менее растворим, чем осадок перрената нитрона; 2) осадок выделяется в виде хорошо отфильтровывающихся и промывающихся кристаллов; 3) сам реагент хорошо растворим в растворах H_2SO_4 и не захватывается осадком, более доступен, чем нитрон.

Статистическая обработка гравиметрического определения рения ($\alpha = 0{,}95$)

Весовая форма *	n	$\bar{x}$, *мг*	S	$\varepsilon = t_\alpha \frac{S}{\sqrt{n}}$	$V = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$, %
$(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)ReO_4$	7	29,95	0,205	0,191	0,68
$(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)_2[ReCl_6]$	6	7,59	0,091	0,095	1,20
$(C_{23}H_{24}N_4O_2 \cdot H)_2[ReBr_6]$	5	7,53	0,099	0,122	1,31
$(C_{24}H_{26}N_4O_2 \cdot H)_2[ReBr_6]$	7	9,05	0,146	0,134	1,61

* $C_{23}H_{24}N_4O_2$ — диантипирилметан, $C_{24}H_{26}N_4O_2$ — диантипирилметилметан, $C_{26}H_{30}N_4O_2$ — диантипирилпропилметан.

Титриметрическое определение рения [1]. Перренат диатипирилпропилметана хорошо растворяется в ацетоне. В ацетоновом растворе ведет себя как одноосновная кислота и титруется потенциометрически со стеклянным и каломельным электродами растворами оснований. Кривая титрования имеет один отчетливо выраженный скачок, соответствующий окончанию нейтрализации катиона диантипирилпропилметания:

$$(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)ReO_4 + NaOH = C_{26}H_{30}N_4O_2 + NaReO_4 + H_2O.$$

На основе этого был разработан титриметрический метод определения рения, основанный на осаждении рения в виде $(C_{26}H_{30}N_4O_2 \cdot H)ReO_4$, растворении осадка в ацетоне и потенциометрическом титровании полученного раствора 0,1*N* раствором NaOH. Метод позволяет определять 24—45 *мг* Re с погрешностью ±3%. Не мешают Cu^{2+}, Ni, Zn, Cd, Fe^{2+}, Al, Mn, Mg.

Фотометрическое определение рения. Разработаны три фотометрических метода определения рения: бромидный [2], роданидный [4], дифенилкарбазидный [5]. Последние два метода разработаны для определения рения в экстрактах после отделения его от посторонних элементов.

Бромидный метод. Из растворов HBr рений(IV) хорошо экстрагируется дихлорэтаном и хлороформом в виде бромидных комплексов с производными пиразолона с образованием окрашенных экстрактов ($\lambda_{max} = 332$ *нм*, $\bar{\varepsilon} = 10800 \div 11200$; $\lambda_{max} = 358$ *нм*; $\bar{\varepsilon} = 12700 \div 13000$). Окраска экстрактов устойчива во времени и пригодна для фотометрического определения рения. Светопоглощение самих реагентов в этой области незначительно. Закон Бера соблюдается при концентрациях 2—15 *мкг*Re/*мл*. Лучшим экстрагентом является дихлорэтан, а из производных пиразолона — диантипирилпропилметан. Оптическая плотность дихлорэтанных экстрактов достигает своего максимального значения при 20-кратном избытке диантипирилпропилметана и не зависит от концентрации HBr в водной фазе в интервале 1—6 *г-экв/л*. На основе этого разработан экстракционно-фотометрический метод определения 2—15 *мкг*Re/*мл* с использованием диантипирилпропилметана. Погрешность определения не превышает ±6%. Не мешают Cd, Zn, Al, Co, Ni, In, Mn, SO_4^{2-}, NO_3^-. Метод более селективен и чувствителен, чем метод, основанный на измерении светопоглощения раствора гексабромрениевой кислоты [6].

Роданидный метод. Роданидный метод, как и дифенилкарбазидный, разработан для определения рения в экстрактах. Актуальность такой задачи связана с тем, что для определения рения от других элементов часто используют экстракцию в виде перренатов органических оснований. Экстракты не окрашены, и дальнейшее определение рения затруднительно. Для определения рения мы использовали экстракцию его в виде перренатов производных пиразолона. Лучшим экстрагентом является хлороформ, реагентом — диантипирилпропилметан [4].

При встряхивании хлороформного экстракта перрената диантипирилпропилметана с солянокислым раствором $SnCl_2$ и KSCN в органической фазе сразу же образуются роданидные комплексы рения. В зависимости от кон-

центрации HCl (но не $SnCl_2$ и KSCN) образуются два комплекса рения: желтый комплекс (0,5—4*N* HCl) с максимумом светопоглощения при 370 *нм* и оранжево-красный (6*N* HCl) с максимумом светопоглощения при 430 *нм*. Изменение концентрации $SnCl_2$ и KSCN не влияет на характер спектра (всегда образуется желтый комплекс с $\lambda_{max} = 370$ *нм*), но влияет на полноту переведения рения в желтый комплекс. Для фотометрического определения рения в экстрактах мы использовали желтый комплекс ($\bar{\varepsilon}_{370} = 19\,300 \div 20\,500$). Закон Бера соблюдается для 1—8 *мкг*Re/*мл*. Оптимальные условия образования комплекса: 0,5—2*N* HCl, 100-кратный избыток KSCN и 50—100-кратный избыток $SnCl_2$ в водной фазе. Метод позволяет определять 1—8 *мкг*Re/*мл* с ошибкой ±7%. Не мешают определению Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Mn, Cd, Mg; мешают Mo и W.

Дифенилкарбазидный метод. В органической фазе рений взаимодействует не только с роданидами, но и с дифенилкарбазидом. При встряхивании хлороформного экстракта перрената диантипирилпропилметана с солянокислым (50% по ацетону) раствором дифенилкарбазида в органической фазе сразу же образуется фиолетовый комплекс. Спектрофотометрические характеристики комплекса совпадают с характеристиками комплекса, образующегося в водных растворах. Следовательно, в хлороформном растворе рений взаимодействует с дифенилкарбазидом по тому же механизму, что и в водных растворах. Окраска образующегося комплекса пригодна для фотометрического определения рения. Закон Бера выполняется в интервале концентраций 0,75—10 *мкг*Re/*мл*. Ошибка определения не превышает ±5%. Не мешают определению Al, Fe, Cu, Co, Cd, Mg, Zn, Mn.

Предложенные варианты роданидного и дифенилкарбазидного методов выгодно отличаются от описанных в литературе тем, что позволяют отделять рений от многих элементов и не требуют сложной обработки экстрактов при переведении рения в роданидный или дифенилкарбазидный комплекс.

ЛИТЕРАТУРА

1. *В. К. Акимов, А. И. Бусев, Б. Е. Зайцев, И. А. Емельянова, С. М. Гельфер.* Ж. аналит. хим., 25, 518 (1970).
2. *В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова.* Там же, стр. 1938.
3. *В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова.* Там же, стр. 1752.
4. *В. К. Акимов, Л. Я. Клиот, А. И. Бусев.* Там же, 28, 118 (1973).
5. *В. К. Акимов, А. И. Бусев, Л. Я. Клиот.* Там же, стр. 1014.
6. *R. S. Meyer, C. L. Rulfs.* Analyt. Chem., 27, 1387 (1955).

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ РЕНИЯ(VII), МОЛИБДЕНА(VI), ВАНАДИЯ(V) И ВОЛЬФРАМА(VI) В РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ И ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Х. С. БАБАЯН, Ж. В. САРКИСЯН, С. Б. ОГАНЕСЯН

В настоящее время среди немногочисленных методов, применяемых для разделения небольших количеств многокомпонентных смесей, микрометод тонкослойной хроматографии (ТСХ) стал одним из уникальных методов не только для идентификации и определения органических и неорганических соединений, но и исследования их состояний и поведения в растворах.

Поведение ионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) в растворах достаточно хорошо изучено различными химическими и физико-хими-

ческими методами, однако поведение ионов рения(VII) в растворах некоторых кислот (в том числе и уксусной) исследовалось относительно мало [1].

Нами применен метод восходящей хроматографии в тонком слое сорбента-носителя окиси алюминия для исследования поведения ионов указанных элементов в растворах серной, фосфорной, сульфосалициловой и уксусной кислот различных концентраций в качестве подвижной фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стандартные растворы рения(VII), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) готовили путем растворения точной навески соответствующих воднорастворимых солей NH_4ReO_4, $(NH_4)_2MoO_4$, NH_4VO_3, $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в воде. Приготовленные растворы содержали по 1 *мг/мл* рения, молибдена, ванадия и вольфрама.

В качестве подвижных фаз применяли оттитрованные растворы фосфорной, серной, уксусной и других кислот в смеси с органическими растворителями или без них.

Для опытов брали в основном 4 *мкл* указанных растворов. Методика хроматографии в тонком слое и электрохроматографии на бумаге были описаны ранее [2, 3].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании поведения ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) методом ТСХ на незакрепленном слое окиси алюминия нами замечено, что при использовании в качестве подвижной фазы водных растворов серной кислоты в интервале концентраций 0,03—0,75*М*, фосфорной кислоты 0,02—1,16*М*, сульфосалициловой кислоты 1,5—17,5*М* (pH 1,21—0,25) ионы молибдена(VI) образуют две отчетливо выраженные зоны с разными величинами R_f (см. таблицу). Ионы ванадия(V), вольфрама(VI) и рения(VII) в растворах H_2SO_4, H_3PO_4 и сульфосалициловой кислот образуют по одной зоне. Для рения(VII) только в уксуснокислой среде при концентрации 0,2—2,0*М* (pH 2,0—2,5) получаются две зоны с R_f 0,9 и 0—0,4.

Данные таблицы для H_2SO_4, H_3PO_4 и сульфосалициловой кислот, а также использование в качестве подвижной фазы растворов HCl, HNO_3, $HClO_4$ и салициловой кислот свидетельствует об отсутствии в них двух зон рения. Эти опыты показали, что концентрация водородных ионов не является ответственной за аномальное поведение рения в указанной кислоте.

Было показано, что этот факт нельзя объяснить ни действием примесей в сорбенте-носителе, ни природой сорбента (использовались селикагель и его смеси с Al_2O_3), ни восстановлением рения(VII) до более низких состояний окисления уксусной кислотой [1].

Для выяснения природы образования двух зон при ТСХ в уксуснокислых растворах были проведены аналогичные эксперименты с использованием хроматографии и электрохроматографии на бумаге. В обоих случаях наблюдалось образование только одной зоны. Однако данные ИК-спектроскопии элюатов I и II зон рения, полученных при элюировании уксусной кислотой методом ТСХ, свидетельствовали о наличии различных соединений, природа которых в настоящее время изучается.

В то же время при проведении хроматографии и электрохроматографии на бумаге растворов молибдена(VI) в фосфорно- и сернокислых растворах подтвердилось наличие двух зон молибдена, обнаруженных нами для ТСХ и полученных при колоночной хроматографии авторами [4]. При электрохроматографии растворов молибдена наблюдалось перемещение одной зоны к аноду, в то время как вторая оставалась на стартовой линии. Применение водно-органических подвижных фаз при ТСХ молибдена (смеси спирта и

[1] Содержание ацетальдегида в уксусной кислоте $2{,}1 \cdot 10^{-10} M$.

Зависимость R_f ионов молибдена (VI), рения (VII), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации растворов серной, фосфорной и сульфосалициловой кислот

Кислота	Концентрация (M) или pH	Mo(VI)		Re(VII)	V(V)	W(VI)
		I зона	II зона			
Серная	3,0	0,86		0,95	0,80	0,02
	1,5	0,78		0,95	0,85	0,02
	1,0	0,73		0,95	0,65	0,02
	0,75	0,73	0,60	0,96	0,62	0,02
	0,30	0,70	0,35	0,96	0,35	0,02
	0,15	0,65	0,15	0,97	0,24	0,02
	0,03	0,62	0,03	0,96	0,12	0,0
	0,005	0,58		0,95	0,10	0,0
Фосфорная	2,0	0,60		0,93	0,45	9,06
	1,5	0,35		0,96	0,38	0,32
	1,33	0,30		0,96	0,32	0,24
	1,16	0,24	0,65	0,96	0,25	0,17
	1,0	0,20	0,70	0,96	0,20	0,13
	0,5	0,05	0,70	0,95	0,16	0,08
	0,1	0,02	0,70	0,95	0,0	0,0
	0,02	0,02	0,70	0,96	0,0	0,0
Сульфосалициловая	pH					
	2,56	0—0,71		0,90	0	0,85
	2,05	0—0,71		0,92	0	0,89
	1,21	0—0,10	0,91	0,92	0—0,16	0,80
	1,00	0—0,11	0,85	0,93	0—0,26	0,83
	0,60	0—0,17	0,66—0,85	0,91	0—0,55	0,87
	0,25	0—0,25	0,66—0,81	0,90	0—0,79	0,88
	0,20	0—0,23		0,98	0—0,84	0,86
	0,10	0—0,28		0,95	0—0,86	0,88

ацетона с серной, фосфорной и уксусной кислотами) показало, что присутствие органического растворителя препятствует образованию двух зон молибдена(VI). При использовании в качестве подвижной фазы смесей 2M H_3PO_4—пропанол и 3M H_2SO_4—метанол при объемном соотношении от 1 : 3 до 1 : 9 рений(VII) количественно отделяется от молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 123.
2. *Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян.* Арм. хим. ж., **21**, 696 (1967).
3. *Д. С. Гайбакян, С. И. Саграбян.* Ж. аналит. хим., **25**, 2386 (1970).
4. *C. Streuli, L. Rogers.* Analyt. Chem., **40**, 653 (1968).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ В ПИРОЛЮЗИТЕ

А. М. ДЕМКИН, Ю. Б. ГЕРЛИТ, Л. В. БОРИСОВА,
И. Г. БЕРИКАШВИЛИ, А. Н. ЕРМАКОВ

В настоящее время сырьевыми ресурсами рения в основном считаются медно-молибденовые сульфидные руды, в которых концентрируется от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}$% рения [1]. Однако в связи с тем, что источники добычи рения весьма ограниченны, возникает вопрос о поисках новых сырьевых источников рения, которые могут быть использованы для извлечения рения при комплексной переработке сырья. Так, в работе [2] приводится анализ 80 образцов пиролюзита различных месторождений ряда стран, показавший, что наибольшее содержание рения в пиролюзитах составляет $2 \cdot 10^{-5}$%. Извлечение рения авторы производили путем отгонки, а его определение спектрофотометрическим методом.

В связи с тем, что с момента выхода работы [2] появилось большое число новых методов отделения и определения рения, и учитывая, что содержание его в шламах должно быть весьма низким, считалось целесообразным использование более чувствительных методов определения — полярографического и активационного. Для сопоставления концентрат анализировали спектрофотометрически с использованием роданидной реакции [3].

Разложение анализируемых проб производили в случае руды и шлама щелочным способом, концентрата — кислотным. Проверка методов вскрытия и последующего концентрирования рения на сульфиде висмута проводили с использованием радиоактивного индикатора ^{187}Re ($\sim$1 *мкюри*). Эксперименты показали, что минимальные потери при вскрытии (сплавление с с $NaOH + Na_2O_2$) происходят при 580—600° С. Кислотное вскрытие проводили соляной кислотой (1 : 1).

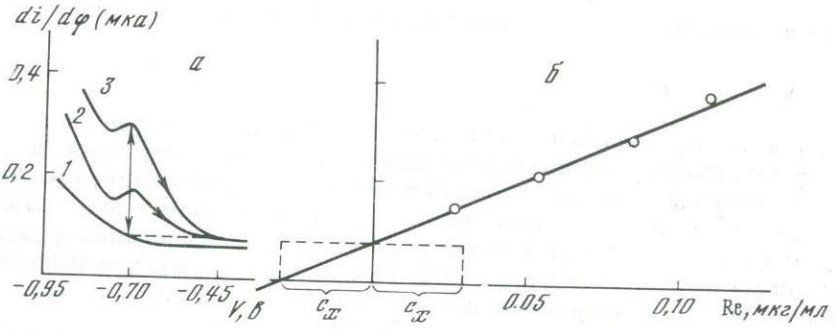
Отделение рения от основы после щелочного вскрытия проводили экстракцией метилэтилкетоном и реэкстракцией в водную фазу с использованием хлороформа [4]. При кислотной обработке рений отделяли экстракцией перрената тетрафениларсония хлороформом.

Последующее концентрирование для активационного анализа (предварительно проведенное с ^{187}Re) проводили соосаждением с сульфидом висмута. Полнота соосаждения 94,7% имела место при введении 12,5 *мг* ложного носителя в 0,1*N* HCl при пропускании тока сероводорода в течение 2 *час*.

Определение рения полярографическим методом. Предварительно нами был изучен механизм электродных реакций восстановления перрената в серно- и фосфорнокислых средах и показано, что при определенных условиях процесс восстановления ReO_4^- имеет ступенчатый характер [5]. С помощью препаративного электролиза при контролируемом потенциале на ртутном электроде большой площади определен состав осадка окисла рения, образующегося при восстановлении ReO_4^- в указанных выше средах. На основании проведенных исследований был разработан метод инверсионного полярографического определения микроколичеств рения с чувствительностью до $1 \cdot 10^{-8}$ *M*.

В качестве регистрирующего прибора использовали осциллографический полярограф ОП-1-61. Индикаторным электродом служила стационарная капля ртути, электродом сравнения — насыщенный каломельный электрод.

В ходе анализа водный слой, в котором находился рений после реэкстракции его хлороформом, упаривали досуха и затем прокаливали при 300—400° С в течение 5 *мин* на электроплитке до образования сухого осадка, в котором рений присутствовал в виде $NaReO_4$. Сухой остаток растворяли в 10 *мл* 4*M* H_3PO_4 и раствор переносили в полярографическую ячейку. Кислород удаляли пропусканием азота в течение 5 *мин*. Затем подавали на стационарную каплю ртути напряжение, равное —0,95 *в*, и проводили накопление в течение 1 *мин* при перемешивании раствора азотом. Далее ре-



Дифференциальные анодные осциллополярограммы раствора образца руды пиролюзита с содержанием $5 \cdot 10^{-5}$% рения на фоне $4M$ H_3PO_4 (*а*) и график зависимости высоты пика от добавок стандартного раствора рения (*б*)

Объем раствора 10 *мл*, время электролиза 1 *мин*; *1* — холостой опыт; *2* — исследуемый раствор; *3* — то же + 0,5 *мкг* рения; c_x — искомая концентрация рения

гистрировали дифференциальную анодную осциллополярограмму электрорастворения осадка $ReO_2 \cdot nH_2O$ [6]. Методом добавок стандартного раствора определяли его концентрацию в исходном растворе.

Осциллополярограммы раствора образца пиролюзита и график зависимости высоты пика от добавок стандартного раствора рения приведены на рисунке, результаты анализа — в таблице.

Содержание рения в концентратах, рудах и шламах

Образец	Метод	Содержание рения, %
Концентрат	Спектрофотометрический *	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$
	Полярографический	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$
	Активационный	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$
Руда	Полярографический **	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$
	Активационный	$(2,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$
Шлам	»	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$

Примечание. Навеска составляла 0,5 *г*, число определений было равно трем.

* Навеска 2 *г*. ** Число определений 10.

Определение рения активационным методом. При активационном определении рения в принципе возможно использование целого ряда приемов: 1) без химического разложения пробы; 2) облучение образца с последующим радиохимическим выделением рения; 3) активация выделенного на ложном носителе рения с последующим γ-спектрометрическим определением.

В связи с относительно высоким сечением активации основы, составляющего для марганца 13,3 *барн/атом*, в первых двух вариантах метода анализа возникает необходимость использования мощной защиты от радиационного излучения. Поэтому представлялось целесообразным применять третий вариант метода.

Для этой цели в качестве носителя использовался висмут особой чистоты [7]. Выбор носителя обусловливался двумя его свойствами: 1) количественным соосаждением сульфидов рения и висмута; 2) отсутствием посторонних γ-излучателей при облучении в реакторе. Последнее обстоятельство

основано на том, что при облучении нейтронами висмута протекает реакция

$$^{209}Bi(n, \gamma)\, ^{210}Bi \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}Po \rightarrow {}^{206}Pb,$$

приводящая к образованию α-активного ^{210}Po, присутствие которого не мешает γ-спектрометрическому определению. После облучения приготовленных препаратов [1], холостого опыта и эталона (0,5 *мкг* рения) производили определение содержания рения γ-спектральным методом с использованием 512-канального анализатора LP-4000. Определение содержания рения проводили как по изотопу ^{188}Re (E_γ = 62, 155, 478 и 533 *кэв*), так и по изотопу ^{186}Re после 3-дневной выдержки препаратов (E_γ = 123 *кэв*). Для получения более надежных данных из спектров образцов вычитался спектр холостого опыта. В случае определения по изотопу ^{188}Re полученные данные по шкале 62 и 155 *кэв* сопоставляли с результатами по шкале 478 и 633 *кэв*. Расхождение полученных результатов по трем измерениям не превышали ± 20 отн. %. Как видно из таблицы, результаты анализа образцов, полученные тремя методами, удовлетворительно согласуются между собой.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Г. Магакьян, Ш. О. Амирян, Р. Н. Зарьян, А. И. Карапетян, Б. М. Меликсетян, В. О. Пароникян, Т. О. Пиджян, А. С. Фарамазян.* Тезисы докладов технического совещания «Перспективы развития и методы извлечения редких и рассеянных элементов из руд месторождений Армении и Союза». Ереван, «Митк», 1969.
2. *L. C. Hurd, C. F. Hiskey.* Indust. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 623 (1938).
3. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.
4. *Ю. Б. Герлит.* Сб. «Исследования в области геологии, химии и металлургии». Доклады советских ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 202.
5. *С. И. Синякова, А. М. Демкин, Л. В. Борисова.* Ж. аналит. хим., 28, 1974 (1973).
6. *А. М. Демкин, С. И. Синякова.* Зав. лаб., 35, 773 (1969).
7. *Ю. Б. Герлит, Р. В. Егорова.* Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по аналитической химии рения, селена и теллура. Ереван, «Митк», 1968, стр. 18.

ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ

И. Н. МАРОВ, Л. В. БОРИСОВА, А. Н. ЕРМАКОВ

Метод ЭПР позволяет наиболее однозначно доказать существование в растворах комплексов шестивалентного рения. Хотя все степени окисления рения, кроме рения(VII), могут содержать неспаренные электроны и, следовательно, давать сигналы ЭПР, только соединения рения(VI) (конфигурация $5d^1$) должны давать сигналы, обнаруживаемые при температурах выше нескольких десятков градусов по Кельвину [1]. Так, наиболее высокая температура, при которой наблюдался ЭПР рения(V), 20° К [2] и рения(IV) 4,2° К [3]. Гарифьянов [3а] показал, что только ЭПР комплексов рения(VI) наблюдается при температуре жидкого азота и даже при комнатной температуре. Для этого необходимо, чтобы комплексы обладали достаточно низкой симметрией, при которой кристаллическое поле снимает орбитальное вырождение основного состояния [1]. В водных растворах для рения(VI) харак-

[1] Общая активность образцов составляла 3—5 *мкюри*.

терно наличие «иловой» связи Re=O, которая и обеспечивает необходимое понижение симметрии.

В настоящем сообщении приводятся данные о получении рения(VI) в растворах, содержащих рений(V), H_2SO_4 и HCl, и идентификации шестивалентного рения методами ЭПР и спектрофотометрии.

В качестве соединений рения(V) использованы оксопентахлоридный комплекс в виде $ReOCl_5^{2-}$ и тиомочевинные комплексы состава $ReOThio_4X_3$, (где X = Cl^-, Br^-, F^-, H_4^-SO).

Измерение оптических спектров проводили на спектрофотометре СФ-4А, а спектров ЭПР — на спектрометре Varian-V-4503-13 А с рабочей частотой ~9000 *Мгц* и частотой модуляции магнитного поля 100 *кгц* соответственно при температуре жидкого азота. Напряженность магнитного поля измеряли с помощью протонного датчика.

Изучение системы $[ReOCl_5]^{2-}$—H_2SO_4—HCl. Ранее [4—6] были изучены изменения спектров светопоглощения растворов системы H_2ReOCl_5—H_2SO_4—HCl (при соотношении концентрированных H_2SO_4 и HCl от 1 до 1700) и Cs_2ReOCl_5—H_2SO_4 (при соотношении H_2SO_4 и HCl от 2000 до 4000) для ультрафиолетовой и видимой областей спектра. Уже при малых значениях H_2SO_4/HCl происходит изменение спектров: исчезает спектр, характерный для $[ReOCl_5]^{2-}$-иона (λ_{max} при 240, 410, 480 и 750 *нм*), и появляется новый, характерный для рения(VI) (λ_{max} при 275, 420 и 560 *нм*). Оптимальным условиям образования рения(VI) отвечает соотношение H_2SO_4/HCl от 14 до 70. При высоких значениях H_2SO_4/HCl наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения и некоторое изменение их формы, что может быть связано, как показано в работе [6], с образованием хлоридно-сульфатных комплексов рения(VI).

Для этой же системы было проведено измерение спектров ЭПР (рис. 1). Так же, как и для оптических спектров, некоторые небольшие изменения в спектрах ЭПР наблюдаются лишь при очень больших избытках H_2SO_4 по отношению к HCl. Из сопоставления данных двух методов и данных о природе соединения рения(VI), изложенных в работе [5], можно прийти к выводу, что спектр ЭПР, приведенный на рис. 1, *1*, характеризует оксопентахлоридный комплекс рения(VI) состава $[ReOCl_5]^-$. Спектр ЭПР его в 3-сантиметровом диапазоне волн довольно сложен. Сверхтонкое расщепление от ядер ^{185}Re, ^{187}Re очень велико и условие сильных полей для СТС компонент не соблюдается. Для интерпретации спектра и определения спинга-мильтониана был записан спектр Re(VI) в 8-миллиметровом диапазоне ($A/H_{рез} \approx 0{,}0485$). Спектр в *Q*-диапазоне имеет число и форму линий, которые следует ожидать для одного соединения рения(VI) с аксиальной анизотропией *g*-фактора и сверхтонкой структурой (рис. 2), что согласуется с предположением, что рений(VI) находится в октаэдрическом поле с сильной аксиальной компонентой вдоль оси Re=O, соответствующей составу комплекса $[ReOCl_5]^-$. Параметры спектра ЭПР рения(VI) в замороженном растворе следующие: $g_{\parallel} = 2{,}01$, $g_{\perp} = 1{,}76$, $A_{\parallel} = 682$ *э*, $A_{\perp} = 400{,}4$ *э*. Величины параметров подтверждают наличие в растворах хлоридного комплекса рения(VI). Следует отметить также, что спектры ЭПР растворов устойчивы во времени.

На основе образования в рассмотренных условиях $[ReOCl_5]^-$-иона, характеризующегося специфическим спектром ЭПР, возможно количественное определение рения этим методом.

Изучение систем $ReOThio_4X_3$—H_2SO_4—HCl. При синтезе тиомочевинных комплексов рения(V) в HCl были получены кристаллы состава $ReOThio_4Cl_3$. Их растворы в конц. H_2SO_4 характеризуются спектрами ЭПР, приведенными на рис. 3, из которых видно, что при изменении соотношения Thio/H_2SO_4 существенных изменений не наблюдается. По сравнению же со спектром ЭПР $[ReOCl_5]^-$ (см. рис. 2) в спектрах рис. 3 появились новые полосы и, кроме того, спектр смещен в область более высоких полей, что связано с увеличением *g*-фактора (а это в свою очередь вызвано координацией рения через

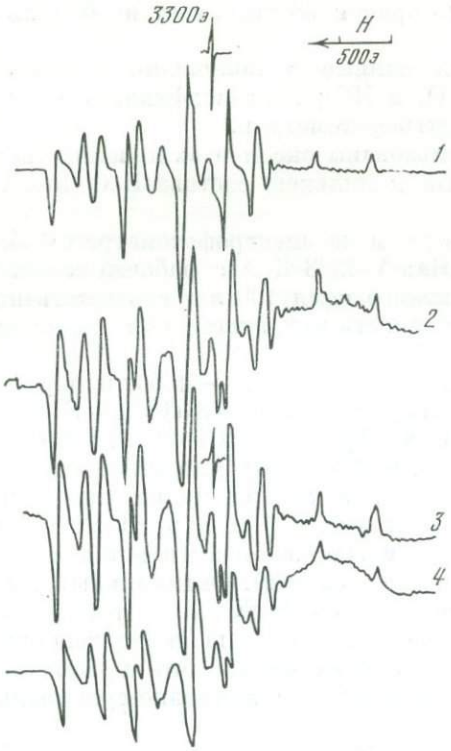


Рис. 1

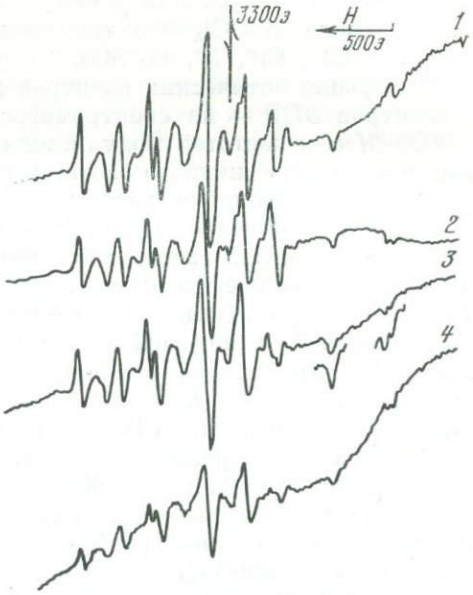


Рис. 3

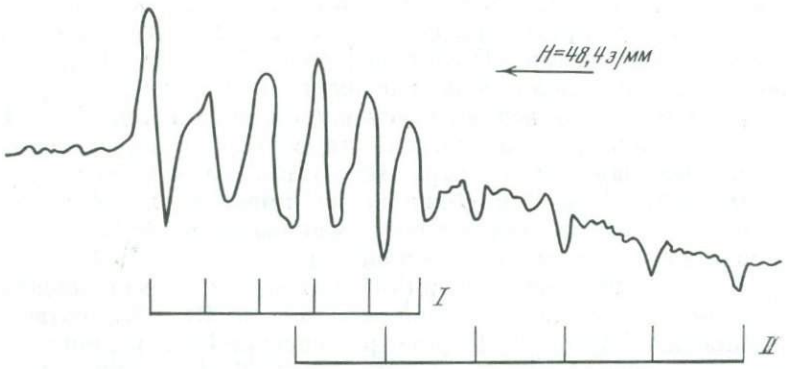


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР системы $[ReOCl_5]^{2-}$—H_2SO_4—HCl

H_2SO_4]/[HCl]: *1* — 6,4 ([Re] = $1{,}46 \cdot 10^{-2} M$); *2* — 100 ([Re] = $1{,}2 \cdot 10^{-3} M$); *3* — 400 ([Re] = $1 \cdot 10^{-3} M$) *4* — 1000 ([Re] = $4 \cdot 10^{-3} M$)

Рис. 2. Спектр ЭПР $[ReOCl_5]^-$ в растворе H_2SO_4 и HCl при их соотношении, равном 14; [Re] = $1{,}46 \cdot 10^{-2}$ *M*

I — положение перпендикулярной ориентации;
II — параллельной ориентации

Рис. 3. Спектры ЭПР растворов $ReOThio_4Cl_3$ в H_2SO_4 в зависимости от соотношения Thio/H_2SO_4:

1 — 1 : 50; *2* — 1 : 100; *3* — 1 : 300; *4* — 1 : 600

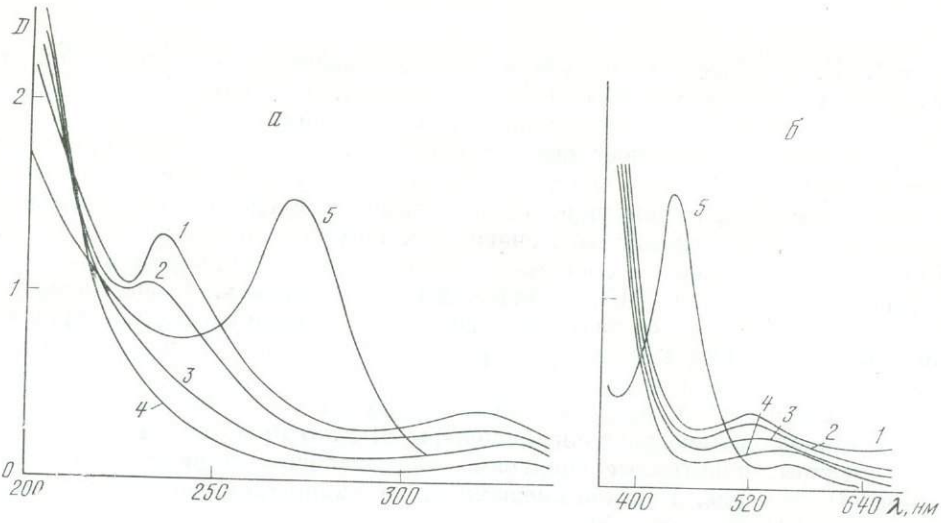


Рис. 4. Спектры светопоглощения $ReOThio_4Cl_3$ в H_2SO_4

а — в УФ-области спектра, $l = 5 \cdot 10^{-3}$ *см*; *б* — в видимой области спектра, $l = 1{,}08 \cdot 10^{-1}$ *см*; $[Re] = 1{,}4 \cdot 10^{-2} M$; концентрация H_2SO_4, *N*: *1* — 2; *2* — 15; *3* — 25; *4* — 30; *5* — 36

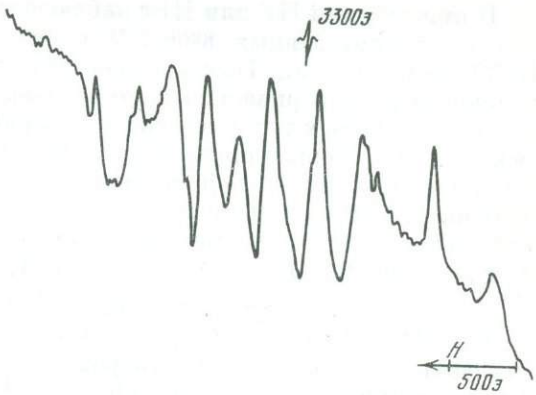


Рис. 5. Спектр ЭПР раствора $ReOThio_4Br_3$ в конц. H_2SO_4 в присутствии HBr

атом серы). Все это свидетельствует о присутствии в исследуемых растворах хлоридно-тиомочевинных комплексов рения(VI).

Появление спектра ЭПР в растворах 30—36*N* H_2SO_4 сопровождается существенным изменением оптических спектров: на фоне уже описанных полос, характерных для тиомочевинных комплексов Re(V) [7], появляются интенсивные полосы при 430 и 275 *нм*, присущие спектру оксопентахлоридного комплекса рения (VI). Из приведенных данных следует, что в зависимости от концентрационных условий реакции в растворах образуются смешанные хлоридно-тиомочевинные комплексы рения(VI), а также их смеси с хлоридным комплексом Re(VI).

При синтезе тиомочевинных комплексов рения(V) в H_2SO_4 были получены кристаллы состава $ReOThio_4(HSO_4)_3$. Растворы этой соли в 2—36*N* H_2SO_4 не дают спектров ЭПР, что свидетельствует об отсутствии в них заметных количеств рения(VI). Изменение спектров светопоглощения в этих растворах характеризуется смещением интенсивных полос светопоглощения при 520 и 320 *нм* до 570 и 340 *нм*, а также исчезновением полосы при 235 *нм* и появлением новой интенсивной полосы при 209 *нм*, что связано с последовательным замещением тиомочевины во внутренней сфере комплекса и образованием сульфатного комплекса рения(V).

Существенные изменения происходят в растворах при добавлении концентрированной HCl к раствору соли в концентрированной H_2SO_4. При достижении в растворах соотношения $H_2SO_4/HCl = 3 : 1$ в спектрах светопоглощения исчезают полосы, характерные для тиомочевинных комплексов рения(V), и появляются полосы, интенсивность которых достигает максимальной при 275, 420 и 560 *нм* (рис. 4). Эти растворы характеризуются и спек-

трами ЭПР, которые в зависимости от концентрационных соотношений тиомочевины и HCl идентичны либо оксохлоридному комплексу рения(VI) (см. рис. 1), либо смешанным хлоридно-тиомочевинным (см. рис. 3).

При изучении взаимодействия солей $ReOThio_4F_3$ и $ReOThio_4Br_3$ с растворами 2—36N H_2SO_4 было найдено, что по мере увеличения концентрации кислоты происходит (как уже описано выше) последовательное изменение спектров светопоглощения тиомочевинных комплексов рения(V) (λ_{max} 235, 340 и 520 *нм*) и появление спектров, соответствующих сульфатному комплексу рения(V). Сигналов ЭПР в растворах не наблюдалось. Существенные изменения в оптических спектрах растворов солей и появление спектров ЭПР наблюдались только в конц. H_2SO_4 при добавлении небольших количеств HCl, HF или HBr и их смесей.

В зависимости от природы добавляемых кислот или их соотношения в смесях наблюдались различные спектры ЭПР. В присутствии HCl появлялись спектры, идентичные спектрам либо оксопентахлоридного комплекса рения(VI) (см. рис. 1), либо смешанным хлоридно-тиомочевинным комплексам рения(VI) (см. рис. 3).

В присутствии HF или HBr наблюдались спектры ЭПР, заметно отличающиеся от приведенных выше. Так, на рис. 5 приведен спектр раствора $ReOThio_4Br_3$ в конц. H_2SO_4 в присутствии HBr. Можно предположить образование в рассматриваемой системе новых комплексов рения(VI) — бромидно-тиомочевинных или бромидных. В приведенном спектре наблюдается уширение линий перпендикулярной ориентации, что, по-видимому, связано с наличием дополнительной сверхтонкой структуры от ядер брома. И действительно, наличие фторидных и бромидных комплексов рения(VI) было доказано нами при изучении методами ЭПР и спектрофотометрии систем $ReOF_5^{2-}$ —H_2SO_4—HF и $ReOBr_5^{2-}$ —H_2SO_4—HBr [8].

Таким образом, изучение систем $ReOX_5^{2-}$—H_2SO_4—HX и $ReOThio_4X_3$—H_2SO_4—HX (где X = Cl^-, F^-, Br^-) методом ЭПР позволило выявить существование устойчивых в растворах различных галогенидных и галогенидно-тиомочевинных комплексов рения(VI). Часть из них использована для разработки количественных методов определения рения.

В работе принимали участие И. А. Дудникова, О. Д. Прасолова и Е. И. Пластинина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Б. Лоу.* Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., ИЛ, 1962.
2. *A. Carrington, D. Y. E. Yngram, D. Schonland, M. C. R. Simons.* J. Chem. Soc., 1956, 4710.
3. *W. Low, P. M. Lewellyn.* Phys. Rev., 110, 842 (1958).
3а. *И. С. Гарифьянов.* ЖЭТФ, 45, 1819 (1963).
4. *Л. В. Борисова, И. Н. Маров, Ю. Н. Дубров, А. Н. Ермаков.* Ж. неорг. хим., 16, 3026 (1971).
5. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова.* ДАН СССР, 215, 589 (1974).
6. *Л. В. Борисова, И. И. Антипова-Каратаева, А. Н. Ермаков.* Тезисы докладов на XV Международной конференции по координационной химии. М., «Наука», 1973, стр. 79.
7. *Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков.* Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974.
8. *Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков.* ДАН СССР, 223, 609(1975).

О РЕНИЕНОСНОСТИ МЕДНЫХ И МЕДНО-МОЛИБДЕНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА

Ш. Е. ЕСЕНОВ, С. К. КАЛИНИН, С. Ш. СЕЙФУЛЛИН, Э. Е. ФАЙН

Среди месторождений полезных ископаемых Казахстана особый практический интерес представляют медные и медно-молибденовые. Поэтому было проведено изучение содержания рения в большом количестве проб руд и минералов из месторождений указанных типов [1—7].

Для определения рения применен спектрографический метод, позволивший с большой надежностью осуществить массовое изучение руд. Была разработана количественная методика с использованием спектральных аппаратов высокого разрешения. Чувствительность прямого определения составляет 0,00003%; средняя относительная квадратичная ошибка при трехкратном фотографировании спектра каждой пробы 9% [8, 9]. Результаты анализа части исследованных проб приведены в таблице.

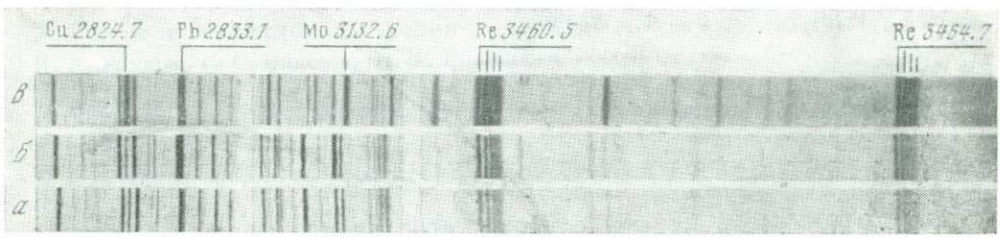
Соотношение между медью, молибденом и рением в сульфидных рудах различных месторождений

Месторождение	Проба	Re/Cu	Re/Mo
Бощекуль	Богатая молибденовая руда		1 : 500
Коунрад	То же		1 : 150
Джезказган	Богатая борнит-галенит-халькозиновая руда	1 : 1200	1 : 1,1
	Точечная проба из борнит-халькозинового гнезда	1 : 110	1 : 0,6
	Богатая халькозиновая руда	1 : 18600	1 : 0,5
Кенен	Борнитовая и халькопиритовая вкрапленность	1 : 4700	1 : 16

Наибольший практический интерес представляют месторождения медно-порфировых руд (Коунрад, Бощекуль) и медистых песчаников (Джезказган). Другие типы медных и полиметаллических месторождений Казахстана (медно-колчеданные, скарновые, жильные) рения практически не содержат.

Наряду со значительными различиями медно-молибденовых и медных руд джезказганского типа в отношении распространенности рения наблюдается и определенное сходство между ними. Оно заключается в тесной связи рения и молибдена во всех рудах, высоком соотношении между этими двумя элементами и резком преобладании меди.

Отношение Re/Mo в молибденитах Коунрада и Бощекуля достигает 1 : 150 ÷ 1 : 500, а в сульфидах меди и железа 1 : 30 ÷ 1 : 150. В медных



Участки спектра типичных проб

а — сульфидная руда Джезказгана, содержащая 0,0008% Re; *б* — сульфидная руда Кенен (0,00036% Re); *в* — то же (0,00015% Re)

месторождениях Джезказганской группы оно является еще более высоким и составляет 1 : 0,3 ÷ 1 : 75. Для сравнения отметим, что в типичных молибденовых высокотемпературных месторождениях это отношение находится обычно в пределах 1 : 100000 ÷ 1 : 1000000.

Источником рения являются месторождения медистых песчаников джезказганского типа, расположенные в западной части Центрального Казахстана. Рений обнаружен во вкрапленных рудах собственно Джезказгана [1—4], месторождений Джартасской группы (Джартасс, Соркудук), Джиландинской (Сары-Оба, Карашошак, Кишшакпай, Итауз) и Терсакканской (Кенен, Кокпекты), протянувшихся на расстояние более 400 *км*. Сходство указанных месторождений в отношении рения иллюстрируется участками спектра руд двух из названных объектов (см. рисунок). Характерным для северных месторождений являются более низкие отношения Re/Mo в некоторых из них по сравнению с Джезказганом.

Названные месторождения приурочены к районам, примыкающим к крупным глубинным разломам (Идыгейский, Восточно-Улутауский и др.). Это позволяет выдвинуть предположение о глубинном характере источника рудного вещества. Наличия рения во внутренних зонах земли можно ожидать на основе многочисленных данных анализа железных метеоритов, где концентрация рения на два порядка выше его среднего содержания в земной коре. Пути миграции рения, благодаря высокой летучести и растворимости ряда его соединений, могут быть весьма протяженными, благодаря чему наблюдается его накопление на сравнительно больших расстояниях от магматического очага, по мере удаления от которого отмечается увеличение отношения рения к менее подвижному молибдену.

Коэффициент концентрации рения в отдельных точечных пробах месторождений Джезказган, Коунрад и Бощекуль достигает 1000000—5000000. Это позволяет благоприятно оценивать возможности дальнейшего значительного расширения сырьевой базы рения. Данные о распространении рения могут быть также использованы при решении ряда геохимических и металлогенических проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Т. А. Сатпаева, С. К. Калинин, Э. Е. Файн.* Вестн. АН Каз. ССР, № 5, 52 (1959).
2. *Ш. Е. Есенов, Т. А. Сатпаева, С. К. Калинин, Э. Е. Файн, К. Д. Джаминов, С. Ш. Сейфуллин, В. И. Штифанов.* Сб. «Металлургия рения». М., «Наука», 1970, стр. 20.
3. *Ш. Е. Есенов, С. Ш. Сейфуллин, К. Д. Джаминов.* Изв. АН Каз. ССР, серия геол., **1972**, 1.
4. *С. К. Калинин, Э. Е. Файн.* Геология рудных месторождений, **13**, 57 (1971).
5. *Г. Н. Щерба, С. К. Калинин, К. А. Мухля, Э. Е. Файн.* Геохимия, № 9, 1072 (1968).
6. *Э. Е. Файн.* Вестн. АН Каз.ССР, № 4, 45 (1967).
7. *В. В. Иванов, Е. М. Поплавко, В. Н. Горохова.* Геохимия рения. М., «Наука», 1969.
8. *С. К. Калинин, Э. Е. Файн.* Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969.
9. *Э. Е. Файн.* Спектрографическое определение рения в рудах и минералах. Алма-Ата, «Наука», 1971.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Тенденции в развитии производства и применения рения 5
В. А. Бардин, В. Л. Покровская, О. В. Попов, В. С. Матвеев

Современное состояние металлургии рения 9
В. И. Бибикова, К. В. Марунова, В. А. Бардин

Современное состояние и перспективы развития аналитической химии рения 15
Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Диамагнитные соединения рения со связью металл—металл повышенной кратности 27
В. Г. Лебедев, А. С. Котельникова, Т. В. Мисаилова

Особенности стереохимии соединений рения с кратными связями металл—металл 31
П. А. Козьмин, М. Д. Суражская

Получение и свойства различных форм трехокиси и двуокиси рения 39
М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова

О комплексных цианидах рения и их активирующей способности в эмульсионной полимеризации 42
А. Н. Сергеева, О. Е. Сколоздра, Ю. А. Ластухин

Физико-химическое исследование галогенпроизводных рения и изучение их взаимодействия с галогенидами других металлов 45
Д. В. Дробот, Л. Г. Михайлова, Л. П. Рыжова

Хлориды и оксихлориды рения 48
И. А. Глухов, С. С. Елисеев, Н. А. Ельманова

Кинетика реакции взаимодействия гексахлоррената с молибдатом в кислой среде 51
Е. Н. Семеновская, В. А. Гордина

Кинетика ионного обмена рения и молибдена на смоле АМ 54
В. И. Бибикова, А. В. Передереев, З. А. Семенова

Ионообменное извлечение рения из растворов с использованием пористых сорбентов 60
Э. И. Крюкова, К. Б. Лебедев, Л. И. Меклер, А. А. Егизаров

Извлечение рения из сернокислых растворов и его отделение от молибдена на анионообменниках различного типа 63
А. Г. Холмогоров, Н. В. Падерина, Л. М. Кучинская, Т. Н. Юркевич

Анионообменное разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) из растворов этанол—кислота и этанол—щелочь . . . 66
Д. С. Гайбакян, Д. Х. Худавердян

Выделение малых количеств рения из растворов сложного состава . 69
Б. И. Поляков

Извлечение рения из азотнокислых ренийсодержащих растворов . . . 70
В. И. Бибикова, С. М. Барышникова

Изучение возможности выделения рения из азотно-сернокислых растворов методом отгонки через паро-газовую фазу 74
Т. Я. Быстрова, Д. И. Закарчевный, А. А. Кальков, Л. А. Терехов

Усовершенствование экстракционной схемы извлечения рения из промывной кислоты, полученной из газов медного производства 77
М. А. Виноградова, Е. Г. Фоминых, Р. П. Кефилян, Л. В. Загорулько, Б. С. Задова

Экстракция рения некоторыми серу-, селен- и фосфорсодержащими реагентами 80
К. А. Большаков, Н. М. Синицын, В. Ф. Травкин

Промышленная переработка рениевых реэкстрактов 83
Б. И. Поляков, В. К. Румянцев

Экстракционно-электрохимический способ извлечения рения из разбавленных сернокислых растворов 85
Б. А. Пурин, Я. К. Лицис

Применение электродиализа для получения и очистки соединений рения 87
К. В. Марунова, М. А. Степанова

Извлечение рения из обогащенных растворов методом электродиализа 89
Н. Я. Любман, А. И. Усков, К. Б. Лебедев, О. М. Грузо, М. А. Богомол, Л. И. Меклер

Влияние pH электролита на химический состав осадков рения, получаемых при катодном восстановлении ионов рения из сернокислых растворов 92
Г. С. Синякова, Б. А. Пурин, Д. Р. Арш

Влияние иона аммония на процесс электроосаждения рения 95
Я. К. Лицис, Б. А. Пурин

О роли водорода в формировании структуры электролитических осадков рения 97
Г. А. Вартанова, Ю. И. Суров, К. Ю. Ловпаче, Е. Б. Белоусов, С. Х. Финкельштейн

Электроосаждение рения и его сплавов на ртутном катоде 100
Е. Ф. Сперанская, И. А. Беленко

Гальванические покрытия никелевой проволоки сплавами рения . 103
Е. К. Артамонова, В. М. Машкова, Л. В. Мельникова, З. М. Соминская

Получение компактного рения электролизом расплавленных солей
А. Н. Барабошкин, О. Н. Виноградов-Жабров 108

Поведение рения, молибдена, вольфрама и их сплавов при анодном растворении в щелочном электролите 110
З. М. Соминская, Е. К. Артамонова, Т. В. Перлина, В. Б. Добрынина, Т. В. Ходакова, В. А. Ярцев

Поведение рения и его сплавов с молибденом при анодном растворении в щелочном электролите 114
Б. И. Поляков, Е. А. Гуревич, В. К. Румянцев, Г. А. Цыганов, А. А. Кальков

Анодное окисление металлического порошкообразного рения 116
И. Х. Мулдагалиева, З. Б. Рождественская, О. А. Сонгина

Очистка перрената натрия методом зонной плавки 118
С. В. Постникова, Н. С. Цориева

Получение рения высокой чистоты методом зонной перекристаллизации 121
В. М. Амоненко, В. М. Ажажа, Г. П. Ковтун, В. А. Еленский

Исследование условий кристаллизации слитков рения при вакуумной плавке 124
К. С. Ковалев, А. М. Суворов, В. М. Колтыгин, Т. Б. Данилина

Нанесение рения на компактные и пористые материалы 126
М. И. Ермолаев, Ю. Я. Гукова

Исследование температуры поверхности расплава некоторых сплавов молибдена и вольфрама с рением 129
А. В. Елютин, Е. А. Юдин, В. А. Каплевский

Использование электролитического рения для производства некоторых сплавов на основе вольфрама и молибдена 131
Е. А. Юдин, О. П. Колчин, А. В. Елютин, Т. Б. Данилина, Л. В. Мельникова

Регенерация ренийсодержащих отходов и получение высокочистых рениевых продуктов через семиокись рения 138
А. Г. Васильева, А. Д. Микляев, И. И. Василевская, В. Д. Трушин, В. И. Бибикова, Л. А. Нисельсон

АНАЛИЗ

Использование соединений пятивалентного рения в аналитической химии 141
Л. В. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков

Рентгеноспектральный анализ рения 150
И. Д. Шевалеевский, Л. В. Борисова

Определение рения, кальция, калия и молибдена в растворах с применением электродиализа 153
В. А. Заринский, Л. В. Борисова, О. Д. Прасолова

Изучение реакций рения с тиосемикарбазидом, тритионатом и 2,2′-дипиридилом 155
А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, В. И. Таций

Изучение ограничений при пламеннофотометрическом определении микропримесей щелочных элементов в рении и его соединениях 160
Н. И. Тарасевич, В. Е. Чеботарев, И. И. Бочкарева

Изучение влияния добавок хлоридов металлов при спектральном определении микропримесей вольфрама и молибдена в рении и его соединениях 164
Н. И. Тарасевич, А. Д. Хлыстова, Е. И. Шувалова, Р. Р. Апель

Экстракционно-фотометрическое определение микропримесей мышьяка и фосфора в рении и сплаве молибден—рений 167
Т. М. Малютина, В. А. Орлова, Т. И. Кириллова

Высокочувствительные кинетический и фотометрический методы определения рения в горных породах и побочных продуктах металлургического производства 170
А. Д. Миллер, Ю. И. Гроссе

К вопросу о формах нахождения рения в продуктах Джезказганской обогатительной фабрики 173
Н. В. Сухорукова, Н. Л. Бабенко, М. А. Соколов

Количественные методы определения рения с использованием производных пиразолона 177
В. К. Акимов, А. И. Бусев, И. А. Емельянова, Л. Я. Клиот

Исследование состояния ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах методами тонкослойной хроматографии, хроматографии на бумаге и электрохроматографии 179
Д. С. Гайбакян, Х. С. Бабаян, Ж. В. Саркисян, С. Б. Оганесян

Определение микроколичеств рения в пиролюзите 182
А. М. Демкин, Ю. Б. Герлит, Л. В. Борисова, И. Г. Берикашвили, А. Н. Ермаков

Возможности электронного парамагнитного резонанса при изучении соединений рения 184
И. Н. Маров, Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков

О ренieносности медных и медно-молибденовых месторождений Казахстана 189
Ш. Е. Есенов, С. К. Калинин, С. Ш. Сейфуллин, Э. Е. Файн

УДК 669.849

Тенденции в развитии производства и применения рения. Бардин В. А., Покровская В. Л., Попов О. В., Матвеев В. С. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приводятся данные по увеличению производства и потребления рения за рубежом, рассматривается структура потребления рения. Отмечается рост использования рения в биметаллических катализаторах риформинга нефтепродуктов. Рассматривается состояние сырьевой базы рения за рубежом. Единственным экономически выгодным источником рения являются молибденовые концентраты, получаемые из руд медно-порфировых месторождений. В связи с дальнейшим увеличением спроса на рений изыскание возможностей расширения сырьевой базы рения следует рассматривать уже как задачу сегодняшнего дня.
Библ. 25 назв.

УДК 669.849

Современное состояние металлургии рения. Бибикова В. И., Марунова К. В., Бардин В. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Дается обзор существующих способов извлечения рения из различных видов сырья. Показано, что наиболее эффективным способом извлечения рения из сернокислых растворов является ионный обмен, в некоторых случаях — экстракция. Рассматриваются различные способы регенерации рения из отходов сплавов в зависимости от вида отходов и требуемой чистоты продукции: вакуумная плавка с электронно-лучевым нагревом, окислительный обжиг, анодное растворение. Показано, что для получения солей рения высокой чистоты особенно эффективно применение методов электродиализа и ионного обмена. Рассматриваются различные способы получения семиокиси рения и металла. Для получения литого металлического рения высокой чистоты рекомендуется вакуумная плавка с электронно-лучевым нагревом, для получения монокристаллов рения — бестигельная зонная плавка с электронно-лучевым нагревом.
Библ. 15 назв.

УДК 546.719

Современное состояние и перспективы развития аналитической химии рения. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены новые данные о состоянии рения в растворах, имеющих важное аналитическое и технологическое значение. Сделан обзор различных химических и физических методов определения рения, разработанных за последние годы. Отмечен рост использования физических методов для определения рения. Рассмотрены некоторые проблемы аналитической химии рения.
Таблиц 3. Библ. 30 назв.

УДК 546.719

Диамагнитные соединения рения со связью металл—металл повышенной кратности. Лебедев В. Г., Котельникова А. С., Мисаилова Т. В. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Описаны методы получения новых димерных соединений рения со связью Me—Me повышенной кратности, в том числе соединений хлорформиатного ряда состава $Me_2[Re_2Cl_6(HCOO)_2]$, где Me = NH_4^+, K^+, Cs^+ и др. Приводится сравнительная характеристика хлорформиатных и хлорацетатных соединений рения. Приведена общая схема синтеза ряда производных дихлормоноацетата рения с различными органическими растворителями. Обсужден механизм образования соединений рения этого класса.
Таблиц 1. Библ. 7 назв.

УДК 548.736

Особенности стереохимии соединений рения с кратными связями металл—металл. Козьмин П. А., Суражская М. Д. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Кратко описаны 25 соединений рения с двойной, тройной и четверной связью металл—металл. Показано, что существует зависимость между кратностью связи Re—Re и ее длиной. При одной и той же кратности длина связи Re—Re не меняется при замене лигандов, сильно связанных с атомами металла. В присутствии слабо связанных лигандов двойная и четверная связь Re—Re незначительно удлиняется. Рениевые комплексы, в которых имеется сильная кратная связь металл—металл, являются химически весьма устойчивыми.
Таблиц 1. Иллюстраций 4. Библ. 28 назв.

УДК 546.719 + 541.451

Получение и свойства различных форм трехокиси и двуокиси рения. Ермолаев М. И., Гукова Ю. Я. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ»., М., «Наука», 1976.

Исследовано окисление рения в различных газовых средах и температурных режимах, установлено температурное распределение возгонов трехокиси и семиокиси рения и найдены оптимальные условия синтеза кристаллической трехокиси рения высокой степени чистоты. Определена стабильность трехокиси в равновесных и неравновесных условиях с целью выращивания пленок, использования в качестве исходного продукта для получения чистой двуокиси рения, очистки металлического рения и ренирования поверхностей. Приводятся характеристики специфической реакции семиокиси рения со спиртами, в результате которой получены гидратная и аморфная формы трехокиси. Исследована химическая устойчивость всех форм трехокиси и двуокиси рения в органических и неорганических растворителях.
Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 5 назв.

УДК 546.719.32.267-386

О комплексных цианидах рения и их активирующей способности в эмульсионной полимеризации. Сергеева А. Н., Сколоздра О. Е., Ластухин Ю. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

По видоизмененным методикам получены комплексные соли $K_3Re(CN)_8 \cdot H_2O$, $K_3ReO_2(CN)_4$, $K_3Re(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Идентификация синтезированных комплексов проведена методами химического анализа, рентгенографии и ИК-спектроскопии. Установлено активирующее действие полученных комплексов в процессе окислительно-восстановительной эмульсионной полимеризации стирола. Они являются восстановителями редокс-систем при их сравнительно малых концентрациях.

Таблиц 4. Иллюстраций 2. Библ. 14 назв.

УДК 546.719 + 546.21 + 546.131

Физико-химическое исследование галогенпроизводных рения и изучение их взаимодействия с галогенидами других металлов. Дробот Д. В., Михайлова Л. Г., Рыжова Л. П. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучен процесс бромирования двуокиси рения в интервале температур 120—230° С. Найдена зависимость процента бромирования и процента использования брома от температуры. Статическим методом с применением мембранного нуль-манометра изучено давление насыщенного пара окситетрабромида рения. По тензиметрическим данным вычислены термодинамические характеристики процесса испарения $ReOBr_4$. Приведены диаграммы плавкости систем ReO_3Cl—$SnCl_2$, ReO_3Cl—$NdCl_3$ и $ReOCl_4$—$ReOBr_4$. Компоненты систем взаимодействуют по эвтектической схеме.

Иллюстраций 3. Библ. 5 назв.

УДК 546.719.131 + 546.786-386; 541.123.2

Хлориды и оксихлориды рения. Глухов И. А., Елисеев С. С., Ельманова Н. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Исследованиями установлено, что хлоридпроизводные и окисные соединения молибдена, вольфрама и рения вступают между собой в химические реакции при температурах, не превышающих 200° С, причем взаимодействие между ними всегда начинается с реакций обмена хлора на кислород, после чего могут протекать реакции диссоциации, диспропорционирования и окисления-восстановления.

Изучены системы ReO_3—$Mo(W)OCl_4$ (I), ReO_3—$ReCl_5$ (II), MoO_3—$ReCl_5$ (III). Установлено, что образующийся оксихлорид $Re(VI)$—ReO_2Cl_2 в системах (I) и (II) термически неустойчив. Изученные обменные реакции могут быть использованы для направленного синтеза ряда хлорпроизводных поливалентных металлов, в том числе и рения.

Библ. 10 назв.

УДК 541.49 : 546.776.719

Кинетика реакции взаимодействия гексахлорената с молибдатом в кислой среде. Семеновская Е. Н., Гордина В. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ»., М., «Наука», 1976.

Изучена кинетика реакции взаимодействия гексахлорената калия [Re(IV)] с молибдатом натрия [Mo(VI)] в кислой среде. Реакция имеет первый порядок по концентрации Re(IV), скорость реакции постоянна и линейно зависит от концентрации Re(IV). Зависимость скорости реакции от концентрации молибдена указывает на сложный характер взаимодействия между реагентами. Предложен механизм протекания процесса. Показана возможность определения Re(IV) в избытке Mo(VI) кинетическим методом.

Иллюстраций 3. Библ. 4 назв.

УДК 669.849 : 669.28

Кинетика ионного обмена рения и молибдена на смоле АМ. Бибикова В. И., Передереев А. В., Семенова З. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены результаты исследований, проведенных в статических условиях из нейтральных растворов, содержащих рений и молибден. Опыты проводились на смоле различной крупности (от 0,4 до 1,6 *мм*). Рассчитаны коэффициенты диффузии рения и молибдена в зависимости от размеров зерен смолы. Изучено влияние щелочности раствора на степень вымывания молибдена. Составлена диаграмма, позволяющая определить необходимый расход щелочи для полного вымывания молибдена.

Таблиц 3. Иллюстраций 4. Библ. 3 назв.

УДК 669.849

Ионообменное извлечение рения из растворов с использованием пористых сорбентов. Крюкова Э. И., Лебедев К. Б., Меклер Л. И., Егизаров А. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Проведен выбор пористого сорбента. Предложен анионит АН-21Х20 с 0,8—1,0 вес.ч. изооктана, который обладает повышенной емкостью и высокой кинетикой при элюировании.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библ. 11 назв.

УДК 669.849.3 : 661.183.12

Извлечение рения из сернокислых растворов и его отделение от молибдена на анионообменниках различного типа. Холмогоров А. Г., Падерина Н. В., Кучинская Л. М., Юркевич Т. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Исследованы условия сорбции рения ионообменными волокнами на основе целлюлозы и поливинилспиртовых материалов. Их ПДОЕ по рению составляет 7,1—13,5 вес.%, а обменная

емкость до проскока 80—85% от ПДОЕ. Но из-за отсутствия спецаппаратов для применения ионообменных волокон они пока не рекомендуются для промышленного использования. Испытаны иониты АН-50, АН-61, ВП-1п, амф. 15Х8п для разделения молибдена и рения. Перспективными сорбентами для разделения Mo и Re являются АН-61 и амф.-15Х8п. С применением ИК-спектроскопии показано, что более полному разделению Re и Mo на анионитах непористой структуры способствует высокая (не менее 14% ДВБ) сшивка сорбента.
Иллюстраций 3. Библ. 12 назв.

УДК

Анионообменное разделение рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) из растворов этанол—соляная кислота и этанол—щелочь. Гайбакян Д. С., Худавердян Д. Х. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Для ионообменного разделения рения, молибдена, ванадия и вольфрама испытан сильноосновной анионит АВ-17 в Cl-форме. Изучена величина сорбции ионов в среде водно-смешанных растворов этанола, содержащих различные количества соляной кислоты и гидроокиси натрия в статических и динамических условиях. Полученные результаты обсуждаются в свете теории смешанных и неводных растворов.
Иллюстраций 2. Библ. 8 назв.

УДК 661.877

Выделение малых количеств рения из растворов сложного состава. Поляков Б. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Проведены исследования по выделению малых количеств рения из сложных растворов с использованием процессов соосаждения на неорганическом носителе — гидроокиси свинца. Найдено, что при pH 9—10 из чистых искусственных растворов возможно выделение рения на 99% при его начальном содержании в растворе 900 *мг/л*. Присутствие в растворе молибдена и других примесей не оказывает существенного влияния на величину соосаждения рения.
Таблиц 1. Библ. 5 назв.

УДК 669.849

Извлечение рения из азотнокислых ренийсодержащих растворов. Бибикова В. И., Барышникова С. М. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены результаты исследований по равновесию жидкость—пар в четверной системе $HReO_4$—H_2SO_4—HNO_3—H_2O и в тройной системе $HReO_4$—HNO_3—H_2O. Для определения наиболее рациональной в практическом отношении области тройной диаграммы и выбора направления сечений было изучено изменение состава жидкой фазы в процессе непрерывного кипения растворов. На основании проведенных физико-химических исследований в системе $HReO_4$—HNO_3—H_2O и учитывая некоторые известные свойства рениевой кислоты, были выбраны оптимальные условия получения семиокиси рения. На лабораторной установке как из искусственных, так и из реальных растворов получена семиокись рения высокой степени чистоты.
Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библ. 11 назв.

УДК 669.849

Изучение возможности выделения рения из азотно-сернокислых растворов методом отгонки через паро-газовую фазу. Быстрова Т. Я., Закарчевный Д. И., Кальков А. А., Терехов Л. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изложены результаты исследований по денитрации промышленных ренийсодержащих азотно-сернокислых растворов с последующим выделением рения методом отгонки через паро-газовую фазу. На основании полученных данных предложена технология извлечения рения из растворов.
Иллюстраций 3. Библ. 4 назв.

УДК 661.877

Усовершенствование экстракционной схемы извлечения рения из промывной кислоты, полученной из газов медного производства. Виноградова М. А., Фоминых Е. Г., Кефилян Р. П., Загорулько Л. В., Задова Б. С. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Экстракционный процесс извлечения рения из промывной кислоты с применением триалкиламина (ТАА) в осветительном керосине с добавкой жирных технических спиртов разработан в Гинцветмете в 1965—1966 гг. Выполнены работы по усовершенствованию отдельных узлов схемы с целью повышения технико-экономических показателей процесса, а именно: подобраны менее растворимые в водной фазе составляющие экстрагента; изучены растворимости в системах NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O и NH_4ReO_4—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4OH, на основании которых уточнены оптимальные параметры процесса реэкстракции и получения перрената аммония.
Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 2 назв.

УДК 546.719 : 547.233

Экстракция рения некоторыми серу-, селен- и фосфорсодержащими реагентами. Большаков К. А., Синицын Н. М., Травкин В. Ф. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучены основные закономерности процессов экстракции рения(VII) из солянo- и сернокислых сред некоторыми серу-, селен- и фосфорсодержащими реагентами. Установлена зависимость извлечения рения от природы и концентрации экстрагента в органической фазе, от природы и концентрации кислоты в водной фазе, а также от температуры экстракции. Экстракция рения(VII) растет в ряду $R_2S < R_2SO_2 < ReSO$ и при переходе от R_3PSe к R_3PS и далее R_3PO,

а также при переходе от соляно- к сернокислым растворам. Различными физико-химическими методами изучен механизм экстракции рения(VII) некоторыми из исследованных экстрагентов. Проведено сравнение эффективности указанных выше реагентов при их использовании для экстракции рения из кислых растворов.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библ. 8 назв.

УДК 661.877

Промышленная переработка рениевых реэкстрактов. Поляков Б. И., Румянцев В. К. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

При экстракции тугоплавких металлов, в частности рения, из растворов, имеющих сложный состав и содержащих значительное количество солей, вместе с рением одновременно экстрагируются сульфаты и нитраты аммония, которые затем переходят также в реэкстракт. Переработка таких реэкстрактов осуществляется по сложной многооперационной технологической схеме, приводящей к значительным потерям рения. С целью сокращения числа операций предложена технологическая схема, основанная на методе термической обработки реэкстрактов, которая позволила осуществить получение чистых конденсатов, не содержащих посторонних примесей.

Иллюстраций 1. Библ. 7 назв.

УДК 621.357.1 : 669

Экстракционно-электрохимический способ извлечения рения из разбавленных сернокислых растворов. Пурин Б. А., Лицис Я. К. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

В основе разработанного способа лежат физико-химические процессы экстракции и реэкстракции в электрическом поле вместе с процессами электролиза и высоковольтного электродиализа в многофазной системе. Для извлечения рения в электрохимических экстракторах были применены жидкие мембраны из алифатических спиртов и аминов, экстрагирующих перренат-ионы из кислых сред. Введение в жидкие мембраны 8-меркаптохинолина(тиооксина) или его производных дало возможность увеличить чистоту получаемых продуктов.

Иллюстраций 1. Библ. 4 назв.

УДК 669.849

Применение электродиализа для получения и очистки соединений рения. Марунова К. В., Степанова М. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены результаты исследований электродиализа ренийсодержащих растворов с целью получения перрената аммония высокой чистоты. Показана возможность использования электродиализа с ионообменными мембранами в качестве эффективного способа как получения соединений рения высокой чистоты, так и их глубокой очистки.

Иллюстраций 1. Библ. 5 назв.

УДК 669.849

Извлечение рения из обогащенных растворов методом электродиализа. Любман Н. Я., Усков А. И., Лебедев К. Б., Грузо О. М., Богомол М. А., Меклер Л. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Проведены полупромышленные испытания электродиализного метода переработки ренийсодержащих элюатов, которые показали возможность осуществления процесса выделения рения из промывной серной кислоты в непрерывном замкнутом цикле. Метод принят к внедрению.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библ. 2 назв.

УДК 621.377.7

Влияние pH электролита на химический состав осадков рения, получаемых при катодном восстановлении ионов рения из сернокислых растворов. Синякова Г. С., Пурин Б. А., Арш Д. Р. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Проведено исследование химического состава осадков рения в зависимости от условий электролиза и кислотности раствора, а также установлена связь между величиной начального pH в объеме раствора и pH прикатодного пространства, образующегося в процессе электролиза. Электролитические осадки рения из сернокислых растворов имеют сложный переменный состав, зависящий от условий электролиза, состава раствора и pH прикатодного пространства. В условиях сильного защелачивания прикатодного слоя происходит осаждение осадков черного цвета с преимущественным содержанием окислов. Сложный состав оказывает последующее влияние на свойства рениевых покрытий.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библ. 12 назв.

УДК 621.377.7

Влияние иона аммония на процесс электроосаждения рения. Лицис Я. К., Пурин Б. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Исследован процесс электроосаждения рения из сернокислых электролитов с добавкой сульфата аммония методом снятия поляризационных кривых на дисковом и цилиндрическом электродах в потенциокинетическом и гальваностатическом режимах. Показано, что в процессе разряда перренат-ионов при малых концентрациях серной кислоты предельный ток по ионам водорода является предельным током диффузии. Установлено, что ионы аммония уменьшают предельный ток разряда ионов водорода на рении. Высказано предположение, что влияние иона аммония на процесс разряда ионов водорода на рении обусловлено изменением pH прикатодного слоя в процессе электролиза и адсорбцией аммония на поверхности электрода.

Иллюстраций 3. Библ. 7 назв.

УДК 621.357.7

О роли водорода в формировании структуры электролитических осадков рения. Вартанова Г. А., Суров Ю. И., Ловпаче К. Ю., Белоусов Е. Б., Финкельштейн С. Х. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Рентгенографическим и масс-спектроскопическим методами изучались электроосадки рения на меди. Сопоставлением кривой газоотделения с изменением параметров кристаллической решетки и полуширины дифракционных линий (00.2) и (00.4) при нагреве до различных температур установлена тесная связь между наводораживанием и структурой электролитических осадков рения.

Иллюстраций 3. Библ. 11 назв.

УДК 621.357.7

Электроосаждение рения и его сплавов на ртутном катоде. Сперанская Е. Ф., Белецко И. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения рения и его сплавов с металлами группы железа на ртутном катоде из различных по составу электролитов. Исследованы свойства образующейся амальгамы рения и сложных амальгам, содержащих наряду с рением соответствующий металл группы железа, методом анодного окисления в щелочных растворах, а также методом рентгеноструктурного анализа.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 10 назв.

УДК 621.357.7

Гальванические покрытия никелевой проволоки сплавами рения. Артамонова Е. К., Машкова В. М., Мельникова Л. В., Сомин ская З. М. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Разработаны условия электролитического получения прочносцепленных покрытий никелевой проволоки сплавами рений—никель, рений—кобальт и рений—никель—кобальт точного состава с различным содержанием компонентов. Исследовано влияние состояния поверхности перед нанесением покрытия и диффузионного отжига покрытий проволоки на прочность сцепления покрытия с основой. Проведено металлографическое исследование для оценки качества покрытий; определена микротвердость покрытий сплавами различного состава.

Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 7 назв.

УДК 621.357.7

Получение компактного рения электролизом расплавленных солей. Барабошкин А. Н., Виноградов-Жабров О. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучено влияние условий электролиза на структуру и свойства катодных осадков рения, полученных электроосаждением из хлоридных расплавов. Установлено, что структура и текстура в основном определяются температурой процесса. Микротвердость осадков уменьшается с повышением температуры электролиза от 900 *кг/мм²* при 700° С до 300 *кг/мм²* при 900° С.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библ. 7 назв.

УДК 669.849

Поведение рения, молибдена, вольфрама и их сплавов при анодном растворении в щелочном электролите. Сомин ская З. М., Артамонова Е. К., Перлина Т. В., Добрынина В. Б., Ходакова Т. В., Ярцев В. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучено анодное поведение рения, вольфрама, молибдена и их сплавов в различных растворах: сернокислых, аммиачных и щелочных. Более детально исследован щелочной электролит, для которого получена зависимость стационарных потенциалов и анодной поляризации от концентрации едкого натра, перренат-, молибдат- и вольфрамат-ионов. Исследовано влияние изменения концентраций указанных соединений при длительном анодном растворении рения, вольфрама, молибдена и их сплавов на анодный выход по току и полноту окисления этих металлов.

Таблиц 1. Иллюстраций 5. Библ. 3 назв.

УДК 661.849

Поведение рения и его сплавов с молибденом при анодном растворении в щелочном электролите. Поляков Б. И., Гуревич Е. А., Румянцев В. К., Цыганов Г. А., Калькова А. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Одним из обязательных условий более широкого применения рения в технике является наличие простых и эффективных способов регенерации его из различных отходов. Перспективным методом является анодное растворение рения и его сплавов в щелочном электролите. Проведены исследования по анодному поведению рения. Разработаны условия, обеспечивающие высокую скорость растворения рения и его сплавов.

Таблиц 6.

УДК 669.849

Анодное окисление металлического порошкообразного рения. Мулдагалиева И. Х., Рождественская З. Б., Сонгина О. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучено анодное окисление рения в кислых и щелочных растворах методом анодной вольтамперметрии на полярографе с применением сложного пастового электрода, а также методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых. Выявлен различный механизм окисления в этих растворах.

Иллюстраций 2. Библ. 7 назв.

УДК 669.849

Очистка перрената натрия методом зонной плавки. Постникова С. В., Цориева Н. С. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Представлены результаты поисковых исследований по изучению возможности получения порошка рения высокой чистоты из его солей, предварительно очищенных методом зонной плавки. Изучено поведение примесей железа и меди при зонной плавке перрената натрия. Установлено, что железо и медь эффективно оттесняются в конец слитка.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 6 назв.

УДК 669.849

Получение рения высокой чистоты методом зонной перекристаллизации. Амоненко В. М., Ажажа В. М., Ковтун Г. П., Еленский В. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучена очистка электролитического рения методом зонной перекристаллизации. Показано, что зонная перекристаллизация является эффективным методом очистки рения. Изучено поведение примесных элементов в процессе зонной плавки. Установлено, что достижение более глубокой очистки рения ограничивается присутствием в исходном материале примесей тантала, кремния, углерода.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библ. 8 назв.

УДК 669.849

Исследование условий кристаллизации слитков рения при вакуумной плавке. Ковалев К. С., Суворов А. М., Колтыгин В. М., Данилина Т. Б. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Применяемые в настоящее время металлокерамические заготовки для получения полуфабрикатов из чистого рения не отвечают требованиям современной техники. В работе изучались особенности технологических процессов выплавки слитков из рения путем электронно-лучевой плавки и вакуумной дуговой плавки. Выяснены некоторые закономерности кристаллизации рения в различных условиях плавки. Результаты проведенной работы положены в основу полупромышленной технологии получения деформированных полуфабрикатов из рения.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библ. 5 назв.

УДК 546.719

Нанесение рения на компактные и пористые материалы. Ермолаев М. И., Гукова Ю. Я. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Рассматриваются способы ренирования компактных поверхностей металлических и неметаллических материалов восстановлением твердой и газообразной трехокиси рения водородом. Исследованы способы пропитки спиртовыми растворами гидратированной трехокиси рения пористых материалов с целью ренирования по объему. Приводятся данные о физико-химических свойствах ренированных материалов.

Иллюстраций 3. Библ. 6 назв.

УДК 669.849

Исследование температуры поверхности расплава некоторых сплавов молибдена и вольфрама с рением. Елютин А. В., Юдин Е. А., Каплевский В. С. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Поскольку прямых методов определения температуры расплава в процессе электронно-лучевой плавки не существует, нами использован косвенный метод определения температуры, основанный на сопоставлении расчетной и фактической скорости испарения металлов и сплавов. Определена эффективная температура расплава сплавов МР-10, МР-20, МР-47 и ВР-27. Установлено влияние мощности на температуру поверхности расплава.

Таблиц 1. Иллюстраций 2. Библ. 3 назв.

УДК 669.849

Использование электролитического рения для производства некоторых сплавов на основе вольфрама и молибдена. Юдин Е. А., Колчин О. П., Елютин А. В., Данилина Т. Б., Мельникова Л. В. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Использование вакуума для производства штабиков сплавов вольфрама с рением и молибдена с рением в процессе спекания в сочетании с длительной выдержкой при высоких температурах позволяет достичь глубокого рафинирования сплавов от металлических примесей и газов. Применение в качестве расходуемого электрода штабиков сплавов, спеченных в вакууме, позволило получить слитки сплавов, пригодных для изготовления полуфабрикатов требуемого сортамента.

Таблиц 3. Иллюстраций 3. Библ. 10 назв.

УДК 669.849

Регенерация ренийсодержащих отходов и получение высокочистых ренневых продуктов через семиокись рения. Васильева А. Г., Микляев А. Д., Василевская И. И., Трушин В. Д., Бибикова В. И., Нисельсон Л. А. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Разработаны условия регенерации рения из отходов сплавов с вольфрамом и молибденом методом окислительного обжига с последовательной ректификационной очисткой Re_2O_7. Предложенная технология позволяет получить семиокись рения, перренат аммония и металлический рений высокой чистоты. Разработаны условия получения семиокиси рения из перрената аммония.

Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библ. 8 назв.

УДК 546.719

Использование соединений пятивалентного рения в аналитической химии. Борисова Л. В., Пластинина Е. И., Ермаков А. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Приведены данные об использовании метода спектрофотометрического титрования для определения рения в растворах, содержащих в качестве лигандов хлорид- и роданид-ионы, а также лимонную кислоту, тиомочевину, тиосемикарбазоны метил-2-пиридилкетона и 8-хинолинальдегида. Установлены оптимальные условия образования комплексов Re(V) и Re(IV) с указанными лигандами, их оптические характеристики, составы, устойчивость и механизмы реакций взаимодействия. Метод спектрофотометрического титрования позволяет определять от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ *М* рения. Рассмотрено поведение ряда элементов в условиях определения рения, в том числе Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Fe, Co, Ni, Mo, W, V, Cu, Mn(II), окислителей Mn(VII), Cr(VI) и NO_3^--ионов.
Таблиц 2. Иллюстраций 5. Библ. 23 назв.

УДК

Рентгеноспектральный анализ рения. Шевалеевский И. Д., Борисова Л. В. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

На рентгеновском микроанализаторе JXA-5 (JEDL, Япония) проведено определение равномерности распределения рения в 500 образцах сплава Re—Ni—Fe, 50 из которых проанализированы химически. Расхождение результатов составляет в среднем 1,5%. Предложен метод химического определения рения и подготовки эталонов для рентгеноспектрального анализа. Этими же методами проанализированы продукты синтеза в системе Re—C в условиях высоких температур и давления и показано, что наряду с образованием монокарбида рения ReC в системе Re—C образуются и смеси моно- и дикарбидов.
Иллюстраций 2. Библ. 6 назв.

УДК 669.849

Определение рения, кальция, калия и молибдена в растворах с применением электродиализа. Заринский В. А., Борисова Л. В., Прасолова О. Л. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Для определения Re в смеси с Mo, Ca и K применен метод электродиализа, позволяющий отделить Re от этих элементов. Рений при этом количественно накапливается в анолите в виде рениевой кислоты и определяется по поглощению перренат-иона спектрофотометрическим методом или титрованием щелочью из растворов, содержащих $\geqslant 1$ *г/л* Re. Молибден остается в средней камере и определяется спектрофотометрически по реакции с дифенилкарбазидом. Сумма щелочей количественно накапливается в католите и определяется пламенно-фотометрически или титрованием кислотой. Метод применим к растворам с содержанием 0,45 *г/л* Re, 10 *г/л* Mo, 0,05 *г/л* Ca и 0,1 *г/л* K.
Таблиц 1. Иллюстраций 3. Библ. 4 назв.

УДК 543.43 : 546.719

Изучение реакций рения с тиосемикарбазидом, тритионатом и 2,2′-дипиридилом. Лазарев А. И., Лазарева В. И., Таций В. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Рений(<VII) в кислой среде образует окрашенные соединения с тиосемикарбазидом (ТСК), 2,2′-дипиридилом (Dipy) и тритионатом (ТТИ). Фотометрическим методом изучены условия образования комплексов в зависимости от природы, концентрации кислот, ТСК, Dipy, ТТИ, олова(II), посторонних веществ и времени. Найдены оптимальные условия их образования. На основании полученных результатов разработаны фотометрические методы определения рения с ТСК в присутствии олова(II) и без него, с ТТИ и Dipy в присутствии олова(II). Методами ионообменной хроматографии установлено, что в комплексе рения (<VII) с ТСК окрашенная часть — четырехзарядный катион, с ТТИ — анион.
Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 4 назв.

УДК 543.061 : 543.42

Изучение ограничений при пламенно-фотометрическом определении микропримесей щелочных элементов в рении и его соединениях. Тарасевич Н. И., Чеботарев В. Е., Бочкарева И. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучено влияние матрицы (перрената аммония и рениевой кислоты) на интенсивность спектральных линий щелочных металлов. Показано, что величина интенсивности излучения убывает в ряду Na—Li—K—Rb—Cs. Чувствительность прямого пламенно-фотометрического определения примесей щелочных металлов лимитируется чистотой основы, используемой для приготовления эталонов, и влиянием матрицы. Предложена методика пламенно-фотометрического определения микропримесей натрия и калия в металлическом рении, рениевой кислоте и в перренате аммония с чувствительностью 10^{-5}%.
Таблиц 3. Иллюстраций 3. Библ. 6 назв.

УДК 543-42

Изучение влияния добавок хлоридов металлов при спектральном определении микропримесей вольфрама и молибдена в рении и его соединениях. Тарасевич Н. И., Хлыстова А. Д., Шувалова Е. И., Апель Р. Р. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Изучено влияние 12 хлоридов различных металлов на интенсивность спектральных линий вольфрама и молибдена в дуге постоянного тока. Наиболее эффективной добавкой в наших условиях оказалось хлористое серебро. Достигнута чувствительность спектрального определения $5 \cdot 10^{-4}$ % W и $5 \cdot 10^{-6}$ % Mo в перренате аммония с добавкой хлористого серебра (2 : 1). Проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакций в кратере электрода. Методика применена для анализа металлического рения.
Таблиц 2. Иллюстраций 3. Библ. 6 назв.

УДК 543.70

Экстракционно-фотометрическое определение микропримесей мышьяка и фосфора в рении и сплаве молибден—рений. Малютина Т. М., Орлова В. А., Кириллова Т. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Разработан высокочувствительный метод последовательного экстракционно-фотометрического определения As и P в сплаве молибден—рений и металлическом рении. В основу метода положена избирательная экстракция этих элементов в виде 12-молибдоарсената и 12-молибдофосфата смесями органических растворителей. Для повышения чувствительности определения применен перспективный метод «умножающихся» реакций: определение мышьяка и фосфора производят по связанному с ними в гетерополикомплекс молибдену с использованием дитиола, который для косвенного определения мышьяка и фосфора применен впервые. Чувствительность определения составляет $5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-6}$%.

Таблиц 2. Иллюстраций 2. Библ. 4 назв.

УДК 541.128 : 543.70

Высокочувствительные кинетический и фотометрический методы определения рения в горных породах и побочных продуктах металлургического производства. Миллер А. Д., Гроссе Ю. И. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Отделение от мешающих компонентов достигается при вскрытии пробы спеканием с MgO или CaO и окончательно с помощью экстракции. Использованы два метода экстракции: 1) ионного ассоциата перренат-иона с этилродамином С (I) из кислого раствора; 2) перрената метилэтилкетоном из щелочного раствора. При содержании Re > $5 \cdot 10^{-5}$% иногда использовали флуориметрическое окончание с I. При кинетическом окончании использована реакция между теллуратом и Sn^{2+} с одновременным термостатированием проб и растворов калибровочного графика. Найдено, что винная кислота является активатором реакции и ее оптимальное количество используется для проб (и графика) с наиболее низким содержанием рения. Чувствительность метода при навеске пробы 1 *г* составляет $5 \cdot 10^{-7}$%. Калибровочные графики прямолинейны в пределах $5 \cdot 10^{-7}$—$5 \cdot 10^{-5}$%. Коэффициент вариации при анализе нескольких проб горных пород 8%.

Таблиц 2. Иллюстраций 1. Библ. 6 назв.

УДК 546.23

К вопросу о формах нахождения рения в продуктах Джезказганской обогатительной фабрики. Сухорукова Н. В., Бабенко Н. Л., Соколов М. А. Сб. «Рений. Химия технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Доказано самостоятельное существование минерала дисульфида рения в рудах Джезказгана. Исследованы возможные изменения формы существования в рудах, концентратах и отвальных хвостах Джезказганской обогатительной фабрики. Для этого из руд, концентратов и отвальных хвостов выделены цианидные комплексы рения. С помощью ИКС, ЭПР и активационного анализа установлено, что выделенные соединения имеют одинаковый состав.

Таблиц 3. Иллюстраций 1. Библ. 16 назв.

УДК 543.43

Количественные методы определения рения с использованием производных пиразолона. Акимов В. К., Бусев А. И., Емельянов И. А., Клиот Л. Я. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Получены перренаты $(R \cdot H)ReO_4$, гексахлороренаты $(R \cdot H)_2ReCl_6$ и гексаброменаты $(R \cdot H_2)ReBr_6$ антипирина (Ant), диантипирилметана (ДАМ), диантипирилметилметана (ДАММ) и диантипирилфенилметана (ДАФМ). Перренаты антипирина имеют состав $[(Ant)_2H]ReO_4$. Изучен различными методами состав, механизм образования, кислотно-основные свойства, растворимость, экстракция и спектрофотометрические характеристики соединений. На основе полученных данных предложены новые гравиметрические и фотометрические методы определения рения.

Таблиц 1. Библ. 6 назв.

УДК 669.849.3

Исследование состояния ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах методами тонкослойной хроматографии, хроматографии на бумаге и электрохроматографии. Гайбакян Д. С., Бабаян Х. С., Саркисян Ж. В., Оганесян С. Б. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

При исследовании возможности разделения ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) методом хроматографии в тонком слое окиси алюминия показано, что при использовании в качестве подвижной фазы водных растворов 0,03—0,75 *М* серной, 0,02—1,16 *М* фосфорной и 0,069—1,15 *М* сульфасалициловой кислот ионы молибдена(VI) образуют две отчетливо выраженные зоны с различными величинами R_f. В уксуснокислой среде в очень узком интервале кислотности pH (1,5—2,5) получаются две зоны ионов рения(VII) с R_f = 0,9 и 0—0,4. В уксуснокислых же растворах образование двух зон ионов рения(VII) на бумаге не наблюдается, что указывает на большую разрешающую способность носителей-сорбентов по сравнению с хроматографической бумагой.

Таблиц 1. Библ. 4 назв.

УДК 543.253 : 546.719

Определение микроколичеств рения в пиролюзите. Демкин А. М., Герлит Ю. Б., Борисова Л. В., Берикашвили И. Г., Ермаков А. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., Наука», 1976.

Проведено спектрофотометрическое, полярографическое и активационное определение рения в руде, концентрате и шламе. Спектрофотометрическое определение рения проводили роданид-

ным методом. Полярографическое определение — путем предварительного электролитического накопления рения на ртутном стационарном микроэлектроде в виде малорастворимых окислов. Активационное определение рения проводили с использованием предварительного концентрирования рения на сульфиде висмута с последующим облучением образцов нейтронами и определением микросодержаний рения с помощью спектрометра. Найденное содержание рения составляет 10^{-5}%.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библ. 7 назв.

УДК 546.70

Возможности электронного парамагнитного резонанса при изучении соединений рения. Маров И. Н., Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

Проведено измерение спектров ЭПР в ряде систем типа $[ReOCl_5]^{2-}$—H_2SO_4—HCl—H_2O. Установлено образование соединения шестивалентного рения. Рассчитаны параметры спектра ЭПР этого комплекса. Кроме того, в растворах $[ReOThiO_4]X_3$, где X = Cl^-, Br^-, F^-, HSO_4^- (в смеси HCl и H_2SO_4), найдены условия образования смешанных галогенидно-тиомочевинных комплексов рения(VI). Проведена одновременная идентификация комплексов рения(VI) методами ЭПР и спектрофотометрии. Рассмотрены возможности использования метода ЭПР для количественного определения рения в некоторых материалах.

Иллюстраций 5. Библ. 7 назв.

УДК 553.493.58

О рениеносности медных и медно-молибденовых месторождений Казахстана. Есенов Ш. Е., Калинин С. К., Сейфуллин С. Ш., Файн Э. Е. Сб. «Рений. Химия, технология, анализ». М., «Наука», 1976.

На основе данных спектрального анализа приводится характеристика рениеносности руд различных месторождений. Отмечено высокое отношение Re/Mo в минералах медно-молибденовых месторождений (Коунрад, Бощекуль) и особенно в рудах месторождений типа медистых песчаников (Джезказган), где оно составляет 1 : 0,5 ÷ 1 : 75. Приведенный материал показывает, что Центральный Казахстан является крупной геохимической рениевой провинцией.

Таблиц 1. Иллюстраций 1. Библ. 9 назв.

РЕНИЙ

Химия, технология, анализ

Утверждено к печати
Ордена Ленина
Институтом геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Редактор *В. П. Мельников.*
Редактор издательства *Р. А. Баранова.*
Художник *А. А. Кущенко.*
Художественный редактор *Н. Н. Власик.*
Технические редакторы *И. Н. Жмуркина, С. Г. Тихомирова*
Корректоры *Р. А. Тютина, И. С. Шабалина*

Сдано в набор 3/X 1975 г. Подписано к печати 15/III 1976 г.
Формат 70×108 1/16. Бумага № 1
Усл. печ. л. 17,5. Уч.-изд. л. 18,2. Тираж 2000
Т-03557. Тип. зак. 2963
Цена 1р. 27к.

Издательство «Наука»
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
38	10 св.	аксимальных	аксиальных
69	15, 16 сн.	после проведения	на осаждение
86	2 св.	8-меркаптохинолинина	8-меркаптохинолината
94	13 св.	ReO_4^{2-}	ReO_4^-
95	12 св.	состава	стекла
178	9 сн.	определения	отделения

1 р. 27 к.

1653

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·