

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ РЕНИЯ В ОБЕЗВОЖЕННОМ МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

Е.Н. Прямилова, аспирант, О.В. Чернышова, доцент,

Д.В. Дробот, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: san13greal@yandex.ru.

Исследованы процессы анодного растворения рения в метаноле в присутствии хлорида лития. Разработаны и введены в исследовательский процесс оригинальная электрохимическая ячейка и электрохимический комплекс «ЭХК-1012», включающий программно-аппаратное обеспечение и позволяющий контролировать и поддерживать постоянным потенциал (или ток, в зависимости от задачи), *in situ* контролировать концентрацию металла (рения) в растворе в зависимости от времени проведения процесса. Предложен вариант последовательности стадий формирования алкокси-производных рения.

The process of rhenium anodic dissolution in methanol in the presence of lithium chloride was investigated. The unique construction of an electrochemical cell, firmware and the experimental technique for the investigation of anodic dissolution of rhenium and other d-elements in the water-free alcohols ROH (R = Me, Et, i-Pr, etc.), enabling to control and maintain constant potential (or current, if required), as well as to control in situ the concentration of the metal against the process duration were developed and introduced into the research process. A possible mechanism, by which rhenium derivatives are formed, was suggested.

Ключевые слова: алкоксипроизводные, рений, электрохимический синтез, d-элементы.

Key words: alkoxoderivatives, rhenium, electrochemical synthesis, d-elements.

Введение

В последние годы рений, его сплавы с тугоплавкими металлами, простые и сложные оксиды все более востребованы в различных областях техники: сплавы Re – Mo применяются в авиа- и космическом машиностроении, биметаллические ренийсодержащие катализаторы высокоактивны и селективны в процессах получения моторных топлив из возобновляющихся источников сырья (биомасса).

Одним из перспективных методов получения ренийсодержащих материалов с заданным набором функциональных свойств является алкоксотехнология, основная идея которой состоит в гидролитическом или термическом разложении моно- и гетерометаллических алкокси-производных рения и d-металлов. В настоящей работе использован электрохимический метод синтеза алкоксидов, заключающийся в анодном растворении рения под действием электрического тока в спирте в присутствии электропроводящей добавки [1]. Электрохимический способ синтеза алкоксидов обладает рядом преимуществ: он позволяет контролировать и поддерживать электрохимические параметры в широком диапазоне, наиболее удобен с технологической точки зрения, позволяет не вводить в систему посторонних примесей.

Состав и строение продукта электролиза в обезвоженном метаноле MeOH определяются такими факторами, как природа и концентрация фонового электролита, плотность тока, напряжение, температура, отсутствие или наличие мембраны, потенциал электрода. Именно они обуславливают процессы, протекающие в объеме

электролита и на поверхности электродов. Варьирование условий проведения электролиза в метаноле позволило ранее [2–4] получить структурно-родственные комплексы состава $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$, $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$. Установлено, что образованию соединения рения(V), $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, способствуют осуществление электролиза без разделения катодного и анодного пространств и повышенные значения катодной плотности тока. Изменение электрохимических параметров процесса, реализуемого без разделения катодного и анодного пространств, позволило также получить кристаллы переменного состава $\text{Re}_4\text{O}_{6-y}(\text{OMe})_{12+y}$, производное Re(V) и Re(VI). Аналогичные явления наблюдаются при анодном растворении рения в этаноле и изопропанолe [5]. При электролизе с разделенным катодным и анодным пространствами (т.е. в условиях, подавляющих катодное восстановление производных рения) получен комплекс рения(VI) $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$. Таким образом, проведение процесса с разделением катодного и анодного пространств и без него позволяет получать комплексы с различным отношением металл : лиганд.

Поскольку литературные данные по составу оксометилата рения, полученного методом электрохимического синтеза, существенно разнятся, представлялось целесообразным выявить зависимость состава образующихся продуктов от условий синтеза.

Методика эксперимента

В работе использовали: Re металлический (в штабиках, $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ см), 99.99% (ТУ 48–19–

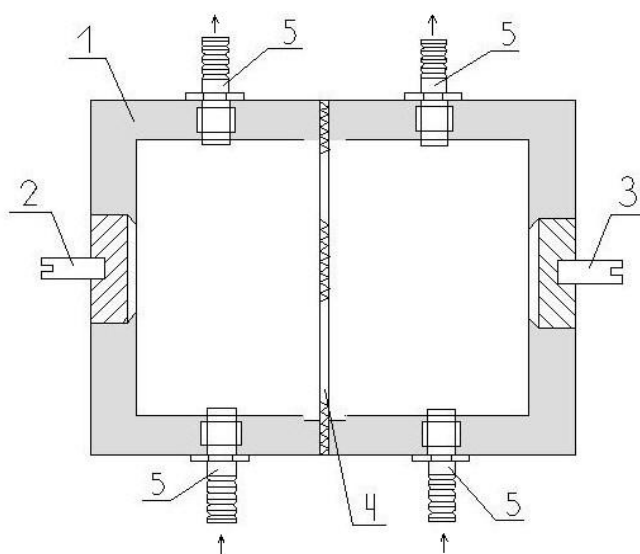
92–88), метиловый спирт (Merck KGaA, чистота $\geq 99.5\%$, вода $\leq 0.1\%$), LiCl «хч». Метиловый спирт обезвоживали кипячением в присутствии метилата магния, хлорид лития обезвоживали нагреванием в вакууме [6]. Вследствие чувствительности алкоксипроизводных рения к влаге и кислороду воздуха все операции, связанные с синтезом и анализом алкоксипроизводных, проводили в «сухом» боксе в атмосфере азота.

Исследование электрохимического растворения рения в метаноле проводили на электрохимическом технологическом комплексе

«ЭХК–1012» (разработан ООО ИП «Тетран»), реализующем некомпенсационный способ измерения потенциала (рис. 1а). «ЭХК–1012» – прибор, предназначенный для изучения электрохимических процессов, происходящих в растворах и расплавах электролитов, и проведения технологических процессов с заданными значениями тока и потенциала [7]. Для реализации электрохимических синтезов при больших значениях напряжения (до 600 В) использовали программируемый лабораторный источник тока GEN600–1.3 фирмы TDK-LAMBDA.



а



б

Рис. 1. Установка для проведения электрохимического синтеза алкоксипроизводных рения (а) и электрохимическая ячейка для синтеза алкоксипроизводных (б): 1 – корпус ячейки; 2 – титановый катод; 3 – анод (Re); 4 – мембрана МК-40; 5 – штуцер.

Анодное растворение металлического рения в метаноле с добавкой LiCl проводили в двухкамерной проточной ячейке (рис. 1б). Проток электролита (показан стрелками на рис. 1б) в установке обеспечивается перистальтическим насосом. Корпус проточной ячейки выполнен из фторопласта. В корпусе просверлены каналы для циркуляции электролита, установлены штуцеры для подключения силиконовых трубок. Камеры ячейки разделены катионообменной мембраной МК-40. Объем ячейки – электролизера составляет 20 мл, суммарный объем электролита – 100 мл. В электрохимическую ячейку заливали 100 мл CH_3OH с предварительно растворенным в нем хлоридом лития ($C_{\text{LiCl}} = 0.05\text{--}0.06$ моль/л).

Растворы анолита и католита анализировали на содержание рения фотометрическим методом [8]. Состав образующихся комплексов в растворах устанавливали методами ИК- и ЭПР-

спектроскопии. ИК-спектры суспензий в вазелиновом масле между пластинами KBr в области $4000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Разрешение прибора составляет 2 см^{-1} , точность определения волнового числа – 0.1 см^{-1} . Исследования растворов соединений рения методом ЭПР-спектроскопии осуществляли на спектрометре Radiopan SE-X 2542.

Результаты и их обсуждение

На основании предварительных опытов выбрали технологические параметры процесса: потенциал растворения рения $E = 3.0\text{ В}$, точность поддержания потенциала $\Delta E = \pm 0.1\text{ В}$, температура – $20\text{--}25^\circ\text{C}$, скорость потока – 0.4 л/ч . Следует отметить, что температуру варьировали в диапазоне $15\text{--}50^\circ\text{C}$, скорость потока электролита – в интервале $0.1\text{--}0.9\text{ л/ч}$. Как видно из приведенных на рис. 2 поляризацион-

ной и деполяризационной кривых, полученных на «ЭХК-1012», на деполяризационной кривой

экстремумы отсутствуют, что свидетельствует о протекании на электроде единственной реакции.

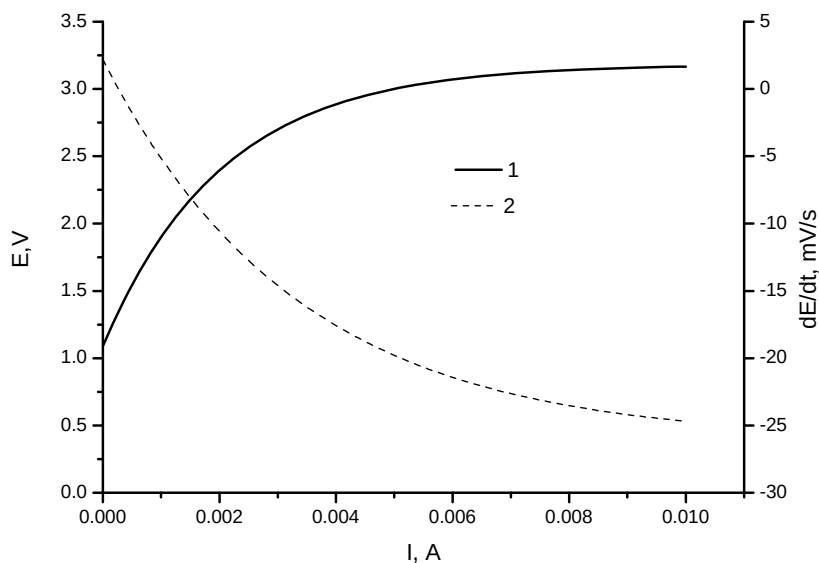


Рис. 2. Поляризационная (1) и деполяризационная (2) кривые при произвольной скорости потока электролита.

Эксперимент I провели при выше указанных технологических параметрах, напряжение $U < 24$ В. Выбранные параметры обеспечивают протекание единственной реакции на аноде при максимально возможной скорости и производительности процесса, ограничиваемой техническими характеристиками «ЭХК-1012». Далее устанавливали влияние напряжения на состав образующихся продуктов синтеза: эксперимент II проводили при $U = 20$ В, эксперимент III – при $U = 30$ В и эксперимент IV – при $U = 50$ В.

Эксперимент I. $E = 3.0 \pm 0.1$ В. В процессе анодного растворения наблюдали изменение окраски электролита от бесцветной до бледно-

желтой, причем цвет раствора в катодном пространстве был более насыщенным, чем в анодном. Концентрация рения в анолите 0.38 г/л, в католите – 0.42 г/л. Согласно данным, полученным методом ИК-спектроскопии, в спектрах католита и анолита присутствуют полосы поглощения в области $890\text{--}950\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи $\text{Re}=\text{O}$ [5] (рис. 3). После концентрирования раствора анолита интенсивность указанной полосы возрастает (рис. 4). Кроме того на полученных спектрах наблюдаются слабовыраженные плечи в диапазоне $468\text{--}584\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей $\text{Re} - \text{OR}$.

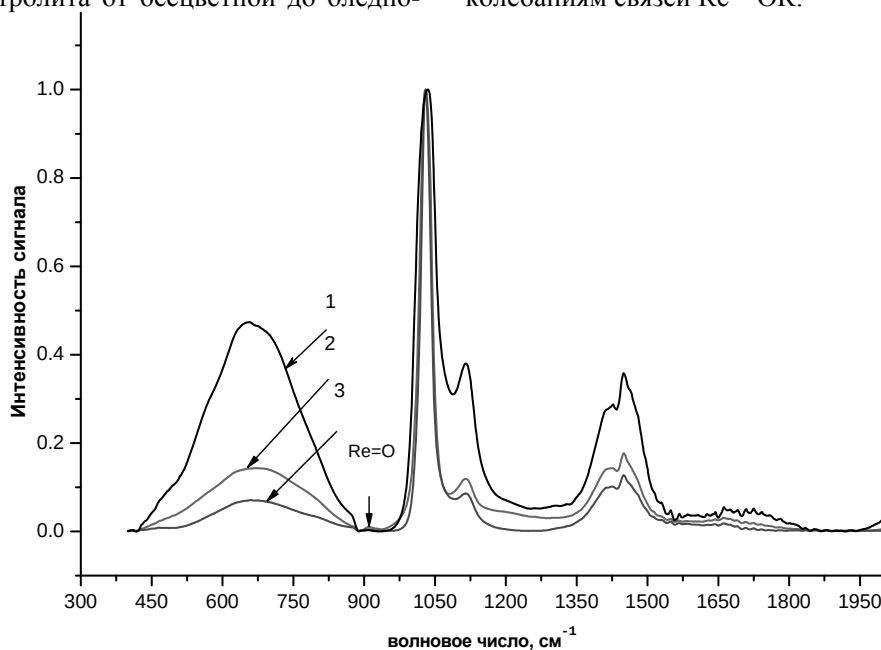


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходного электролита (1), анолита (2) и католита (3) (эксперимент I).

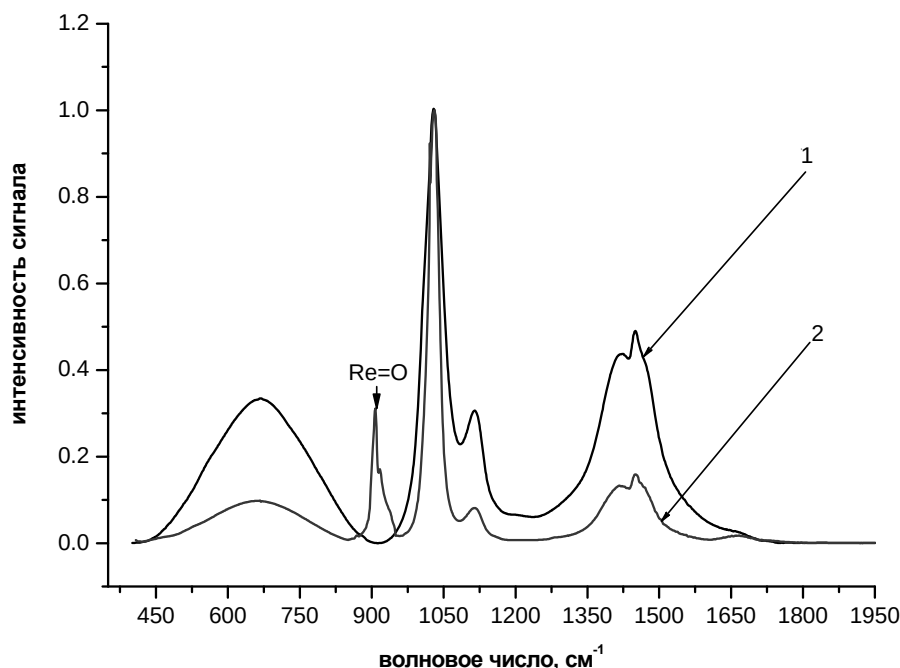


Рис. 4. ИК-спектры поглощения исходного электролита (1) и концентрированного раствора анолита (2) (эксперимент I).

В спектре ЭПР анолита сигнал не регистрируется, что свидетельствует об отсутствии в растворе катионов рения(VI). Это понятно, если предположить, что первым этапом электрохимического процесса является образование катиона рения(VII). Высказанное предположение косвенно подтверждается выполненными нами расчетом.

Закон Фарадея при 100% - ном выходе по току:

$$m = \mathcal{E} \cdot Q,$$

где m – масса растворившегося рения 0.04 г; $\mathcal{E}$ – электрохимический эквивалент; Q – количество пропущенного электричества 145.45 А·с.

$$\mathcal{E} = M / (n \cdot F),$$

где M – молярная масса рения 186.2 г/моль; n – степень окисления иона; F – число Фарадея 96500 г/(А·с).

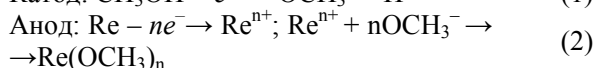
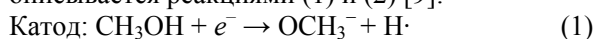
$$n = M \cdot Q / (m \cdot F) =$$

$$= 186.2 \cdot 145.45 / (0.04 \cdot 96500) = 7.02$$

Наличие на ЭПР спектре католита слабо выраженных пикообразных участков, по нашему мнению, указывает на присутствие в растворе рения(VI). Отсутствие явных пиков, возможно,

обусловлено низкой концентрацией рения: в анолите – 0.42 г/л, в католите – 0.38 г/л, а также образованием биядерных или тетраядерных молекул, не обладающих парамагнитными свойствами.

Растворение рения при постоянном потенциале $E = 3.0 \pm 0.1$ В, вероятнее всего, описывается реакциями (1) и (2) [9]:



Влияние напряжения – эксперименты II – IV: II (U = 20 В), III (U = 30 В), IV (U = 50 В).

Проведенные эксперименты показали, что величина напряжения влияет на химическую форму получаемых продуктов синтеза. Так, данные табл. 1 свидетельствуют об исчезновении полосы в области 890-950 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $\text{Re}=\text{O}$ в растворах католита и анолита, которая, однако, присутствует на спектре анолита после проведения процесса при напряжении 30 В.

Таблица 1. Отнесение частот (см^{-1}) в ИК-спектрах поглощения анолита и католита (эксперименты II – IV)

	II		III		IV	
	Католит	Анолит	Католит	Анолит	Католит	Анолит
$\nu(\text{O-H})$	3327-3469	3327-3469	3223-3483	3223-3483	3236-3476	3294-3409
$\nu(\text{C-O})$	1031-1130	1031-1130	1033-1137	1033-1137	1034-1140	1034-1140
$\nu(\text{C-H})$	2819-2990	2819-2990	2821-2994	2821-2994	2822-2987	2822-2987
$\nu(\text{Re}=\text{O})$	–	–	–	909	–	–
$\nu(\text{Re} - \text{O}_{\text{мостик}})$	833	833	(812-862)	812-862	(718)	718
$\nu(\text{Re} - \text{O}(\text{R}))$	466-546	466-546	462-468	462-468	(477)	458-579

Очевидно, что с ростом напряжения происходит изменение форм нахождения рения в электролите. Подтверждением тому служат и

существенные различия в концентрации рения в продуктах электролиза в зависимости от условий проведения процесса (табл. 2).

Таблица 2. Параметры экспериментов и результаты анализа полученных растворов

Эксперимент	Параметры электролиза	Концентрация рения в катодите, г/л	Концентрация рения в анолите, г/л	Наличие связей в ИК-спектре (катодит)	Наличие связей в ИК-спектре (анолит)
I	$E = 3.0 \pm 0.1$ В $U < 24$ В	0.42	0.38	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .
II	$E = 3.0 \pm 0.1$ В $U = 20$ В	0.04	0.55	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re-OR Re – O _{мостик} .
III	$E = 3.0 \pm 0.1$ В $U = 30$ В	0.30	3.27	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re=O, Re-OR Re – O _{мостик} .
IV	$E = 3.0 \pm 0.1$ В $U = 50$ В	0.08	0.85	Re-OR Re – O _{мостик} .	Re-OR Re – O _{мостик} .

Малая концентрация рения в катодите в сравнении с его концентрацией в анолите (эксперименты II – IV), свидетельствует о том, что рений в крайне малом количестве проникает в катодное пространство через катионообменную мембрану, т.е. присутствует в растворе в основном в анионной форме либо в форме нейтральной частицы состава $M_xO_y(OR)_n$, $M_xO_y(OR)_nHal_m$. Соотношение же концентраций рения в анодном и катодном пространстве уменьшается по мере увеличения напряжения (эксперименты II – IV) и составляет 13.8, 10.9 и 10.6, соответственно. Максимальные значения концентрации рения в III-м эксперименте, указывающие на более высокую скорость анодного растворения, возможно, обусловлены снижением вклада адсорбционного влияния образующихся частиц. Такой вывод, безусловно, требует дальнейшего изучения.

Исходя из выше сказанного, возможные стадии растворения рения описываются реакциями

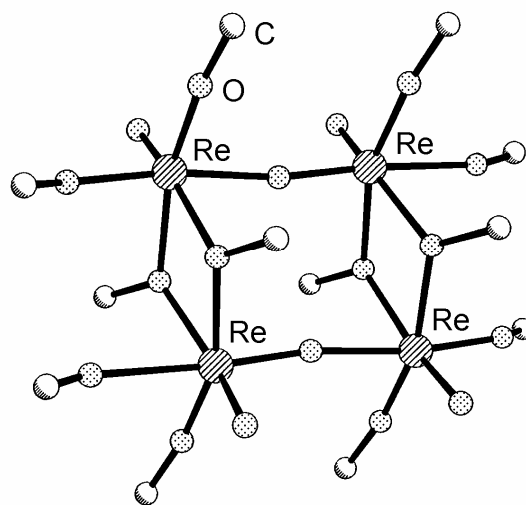
$$A: Re - ne^- + nOCH_3^- \rightarrow Re(OCH_3)_n \quad (3)$$

$$A: Re - (n+m)e^- + mCl^- + nOCH_3^- \rightarrow Re(OCH_3)_nCl_m \quad (4)$$

Продуктами электрохимического синтеза алкоксипроизводных рения, вероятнее всего, являются комплексы состава $Re_4O_6(OMe)_{12}$ (рис. 5) и $Re_4O_2(OMe)_{16}$, в которых рений присутствует в степени окисления +6 и +5, соответственно.

Таким образом, в зависимости от величины напряжения при фиксированном потенциале $E = 3.0 \pm 0.1$ В образуются комплексы рения различного состава. При напряжении $U < 24$ В и в катодите, и в анолите по всей видимости, присутствует комплекс рения(VI) состава $Re_4O_6(OMe)_{12}$, в котором на один атом рения приходится один концевой оксолиганд (связь Re=O). При $U = 30$ В в анолите присутствует тот же комплекс, но в

катодной части рений восстанавливается до степени окисления +5, причем в катодите скорость процесса восстановления рения(VI) до рения(V) превышает скорость образования исходного комплекса. При $U = 20$ и 50 В во всем объеме электролита рений связан в комплекс рения(V) $Re_4O_2(OMe)_{16}$, в котором отсутствуют концевые оксолиганды.

Рис. 5. Структура алкоксосоединения $Re_4O_6(OMe)_{12}$ [4].

Выводы

Показано, что механизм анодного растворения рения зависит от параметров процесса электрохимического синтеза. В результате образуются различные продукты синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00328-а).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Shcheglov P.A., Drobot D.V. Reviews, Rhenium alkoxides // *Rus. Chem. Bul., Int. Ed.* 2005. V. 54. № 10. P. 2247–2258.
2. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксопроизводные рения (синтез, свойства и применение): дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 198 с
3. Seisenbaeva G.A., Shevelkov A.V., Tegenfeldt J., Kloo L., Drobot D.V., Kessler V.G. Homo- and hetero-metallic rhenium oxomethoxide complexes with a $M_4(\mu-O)_2(\mu-OMe)_4$ planar core – a new family of metal alkoxides displaying a peculiar structural disorder. Preparation and X-ray single crystal study // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001. № 19. P. 2762–2768.
4. Кесслер В.Г., Шевельков А.В., Хворых Г.В., Сейсенбаева Г.А., Турова Н.Я., Дробот Д.В. Электрохимический синтез и физико-химические свойства оксометилата рения(V) $Re_4O_2(OMe)_{16}$ // *Журн. неорган. химии.* 1995. Т. 40. № 9. С. 1477–1479.
5. Петракова О.В. Ультрадисперсные материалы на основе рения (синтез предшественников, свойства и применение материалов): дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2010. 139 с.
6. Игумнов М.С., Дробот Д.В., Чернышов В.И. Новые вехи прикладной электрохимии редких и благородных металлов // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. XLV (Новые идеи и гипотезы). № 1. С. 64–71
7. Голодников Г.В., Мандельштам Т.В. Практикум по органическому синтезу / Под ред. проф. К.А. Оглоблина. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. 376 с.
8. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. 502 с.
9. Banaś J., Stypuła B., Banaś K., Światowska-Mrowiecka J., Starowicz M., Lelek-Borkowska U. Corrosion and passivity of metals in methanol solutions of electrolytes // *J. Solid State Electrochem.* 2008. V. 13. № 11. P. 1669–1679.