

УДК 544.653

ОСОБЕННОСТИ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕНИЯ (VII) В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Ковалева Светлана Владимировна¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Шабанова Ирина Анатольевна¹,
timobix555@yandex.ru

Коршунов Андрей Владимирович²,
korshunov@tpu.ru

¹ Томский государственный педагогический университет,
Россия, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность. Рений и его сплавы являются тугоплавкими, жаропрочными, жаростойкими и коррозионностойкими материалами, которые используются в авиа- и ракетостроении, электротехнике, при производстве катализаторов. Рений относится к редким и рассеянным элементам, что обуславливает необходимость совершенствования технологических процессов по его извлечению из природного сырья и отработанных материалов, а также повышения точности аналитических методик его определения. Электрохимические методы являются оптимальными с точки зрения затратности, экспрессности и доступности для анализа и переработки ренийсодержащего сырья. В связи с этим изучение закономерностей протекания электродных процессов с участием рения и его соединений является актуальным.

Цель: установить последовательность протекания катодного восстановления перренат-ионов в щелочных электролитах.

Объекты: растворы перрената аммония, растворы гидроксида натрия.

Методы: постоянноточная и переменноточная полярография, циклическая вольтамперометрия, накопительный потенциостатический электролиз.

Результаты. Определён интервал потенциалов катодного восстановления ионов ReO_4^- ($1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-2}$ М) в щелочной среде (1...10 М NaOH) на ртутных электродах, составляющий $-1,25$... $-1,75$ В (нас. х.с.э.). По результатам определения температурной зависимости величины предельного тока восстановления и зависимости тока от высоты столба капающего электрода установлен существенный вклад каталитической и адсорбционной составляющих в суммарное значение катодного тока. С использованием циклической вольтамперометрии установлена последовательность и предложена схема восстановления ReO_4^- в щелочных электролитах, включающая электродные, химические и адсорбционные стадии. При интерпретации результатов использованы данные по потенциостатическому электролизу и вольтамперометрии химически синтезированного оксида ReO_2 . Показана важность учёта полученных результатов при определении рения с использованием электрохимических методов анализа.

Ключевые слова:

Перренат-ионы, щелочные электролиты, полярография, циклическая вольтамперометрия, ртутный электрод, катодный процесс.

Введение

Рений и его сплавы являются тугоплавкими, жаропрочными, жаростойкими и коррозионностойкими материалами, которые используются в авиа- и ракетостроении, электротехнике, при получении перспективных катализаторов [1, 2]. Использование наночастиц Re в составе сенсоров позволяет с высокой чувствительностью анализировать объекты окружающей среды, продукты питания, биологические материалы [3–5]. В связи с тем, что рений относится к редким и рассеянным элементам, важной проблемой является совершенствование методов определения содержания Re на всех стадиях переработки ренийсодержащего сырья и извлечения металла из отработанных материалов. Одними из наиболее перспективных методов получения, анализа и переработки ренийсодержащих материалов являются электрохимические методы [6–10]. В связи с этим исследование электрохимических процессов с участием рения является актуальным.

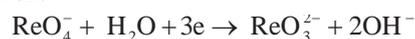
Несмотря на большое число работ, посвящённых изучению электродных процессов с участием рения и его соединений, однозначного понимания механизма этих процессов нет до сих пор. Прежде всего, это связано с большим числом степеней окисления (от -1 до $+7$), в которых рений может находиться в составе соединений, а также влиянием большого числа факторов (рН, присутствие комплексообразователей, материал электродов, температура и др.) на стабильность промежуточных продуктов, образующихся в ходе окислительно-восстановительных реакций [11]. Из ранних работ по полярографии рения известно [12–14], что при использовании кислотных фоновых электролитов (0,1...4 М HCl, HClO₄) процесс восстановления ReO_4^- отображается на полярограммах в виде волны ($E_{1/2} = -0,35$... $-0,45$ В, нас. к. э.) и протекает как необратимая трёхэлектронная электродная реакция с образованием соединений Re (IV). В зависимости от концентрации ReO_4^- на полярограммах в области предельного тока может проявляться мак-

симум, а также вторая волна при более отрицательных потенциалах, что свидетельствует о влиянии превращений с участием промежуточных продуктов восстановления на электродный процесс [12, 13, 15]. Кроме того, в хлорнокислых растворах протекание катодного процесса осложняется восстановлением перхлорат-ионов до хлорид-ионов, катализируемым соединениями рения [16].

При более высоких концентрациях фоновых растворов кислот (4...10 М HCl, HClO₄) происходит изменение механизма стадии разряда перренат-ионов. В этих условиях катодное восстановление на Hg-электродах отображается на полярограммах в виде одной волны ($E_{1/2} = -0,2...-0,4$ В) и протекает как необратимый одно- [17] или двухэлектронный процесс [15, 16] с образованием комплексов Re (VI) и Re (V), соответственно. При этом достигаются более высокие значения предельных токов, чем в разбавленных фоновых растворах, за счет каталитических (кинетических) эффектов, обусловленных протеканием химических реакций с участием метастабильных промежуточных продуктов Re (V) или Re (VI) [17]. Экспериментальными доказательствами проявления каталитических (кинетических) эффектов являются высокие значения температурных коэффициентов предельного тока (до 5,6 %/град. в 10 М HClO₄), а также появление максимума в области предельного тока при относительно высоких (>1·10⁻⁴ М) концентрациях ReO₄⁻ [17]. В условиях стационарного электролиза сернокислых растворов ReO₄⁻ при -0,3 В установлено [18], что промежуточный продукт Re (VI) диспропорционирует с образованием ReO₂ и перренат-ионов. Авторы [19, 20] полагают, что аналогичный механизм катодного процесса с образованием промежуточных продуктов Re (VI) и Re (V) реализуется и в более разбавленных фоновых растворах кислот (HClO₄, H₂SO₄), а также в растворах 2 М NaOH.

Результаты исследования катодного восстановления ионов ReO₄⁻ на ртутных электродах, полученные при использовании нейтральных и щелочных фоновых растворов, менее однозначны. В растворах KCl, NaOH в зависимости от концентрации перренат-ионов на полярограммах зафиксированы одна ($c < 5 \cdot 10^{-4}$ М ReO₄⁻) или две волны ($E_{1/2}^1 \approx -1,1...-1,4$ В, $E_{1/2}^2 \approx -1,6...-1,7$ В). По мнению авторов [12–14, 21–24], катодное восстановление протекает как восьмиэлектронная электродная реакция с образованием ренид-ионов Re⁻. Вместе с тем данные кулонометрических измерений при аналогичных условиях характеризуют процесс как 1-электронный [13]. Ренид-ионы предположительно входят в состав комплексов [HRe(OH)(H₂O)₃]⁻, [H₂Re(OH)₂(H₂O)]⁻ [14], хотя доказательств их образования ни в одной из работ не приведено. В ряде фоновых растворов солей (LaCl₃) катодный процесс отображается в виде многоступенчатой волны (для 3-х ступеней $E_{1/2} = -1,15; -1,4$ и $-1,57$ В) за счет наложения химических реакций с участием промежуточных продуктов восстановления и каталитического выделения водорода. При этом расчетное

число электронов, участвующих в катодном процессе, достигает 8...11 [13]. Напротив, в работах [21, 25, 26] показано, что в растворах NaOH (2...10 М) катодное восстановление перренат-ионов ($E_{1/2} = -1,1...-1,4$ В) протекает как 3-электронный процесс с образованием соединений Re (IV). По мнению авторов [25], каталитические эффекты при восстановлении ReO₄⁻ в щелочной среде проявляются за счет превращений промежуточных продуктов:



Диспропорционирование ионов ReO₃²⁻ способствует повышению концентрации перренат-ионов в приэлектродном слое раствора и обуславливает существенное возрастание предельного тока.

Из анализа литературных данных следует, что стадии катодного восстановления перренат-ионов в условиях полярографического определения недостаточно обоснованы. Единого мнения о промежуточных продуктах восстановления ReO₄⁻ нет до сих пор. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление последовательности протекания процесса восстановления перренат-ионов на ртутном катоде в щелочных фоновых электролитах.

Материалы и методы исследования

В работе использовали перренат аммония NH₄ReO₄ квалификации «х.ч.». Исходный раствор 0,01 М реагента готовили путем растворения навески в бидистиллированной воде, рабочие растворы с различной концентрацией в интервале 10⁻⁵...10⁻³ М получали путем разбавления исходного раствора. В качестве фонового электролита использовали NaOH квалификации «х.ч.», растворы NaOH в интервале концентраций 1...10 М готовили путем растворения навески реагента в бидистиллированной воде. Деаэрирование растворов перед электрохимическими измерениями проводили при помощи пропускания тока азота высокой чистоты.

Электродные процессы в ренийсодержащих растворах изучали с использованием методов постоянно- и переменноточковой полярографии с использованием каплюющего ртутного электрода, а также циклической вольтамперометрии со стационарным электродом Hg-капля. Поляризацию электродов в условиях линейно изменяющегося потенциала и при наложении переменного синусоидального напряжения проводили с использованием универсального полярографа ПУ-1, укомплектованного поларографическим датчиком ПД-2. Регистрацию вольтамперограмм и потенциостатический электролиз растворов со стационарным электродом проводили при помощи потенциостата ПИ-50-1.1. В работе использовали трехэлектродную термостатированную ячейку. В качестве материала рабочих электродов использовали ртуть марки Р-О, вспомогательным электродом являлся платиновый электрод $S=4$ см², электродом сравнения служил насыщенный хлоридсер-

бренный электрод (нас. х.с.э.). Влияние температуры на скорость электродных процессов изучали в интервале 20...50 °С с использованием универсального жидкостного термостата UTU-2. Расчеты параметров электродных процессов проводили на основе экспериментальных полярограмм и вольтамперограмм с использованием методов [27].

Результаты и их обсуждение

В условиях постояннотоковой полярографии с использованием капающего Hg-электрода процессу восстановления ReO_4^- в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$ М соответствует одна полярографическая волна (один максимум на переменноточковых полярограммах), среднее значение потенциала полуволны составляет $E_{1/2} = -1,47$ В (рис. 1, а). Повышение концентрации ReO_4^- до $1 \cdot 10^{-3}$ М (фоновый электролит 1 М NaOH) приводит к смещению $E_{1/2}$ до $-1,4$ В, при этом максимум тока на переменноточковых полярограммах смещается от $-1,56$ до $-1,52$ В. Особенностью результатов, полученных с использованием переменноточковой полярографии, является различие максимальных значений фарадеевской и ёмкостной составляющих катодного тока. Из сопоставления величин $E_{1/2}$ и потенциалов максимума тока на ПТП, а также характера их изменения в зависимости от концентрации ионов ReO_4^- в растворе следует, что процесс катодного восстановления перренат-ионов в условиях эксперимента является необратимым и диффузия деполаризатора к поверхности электрода не является лимитирующей стадией.

Форма полярографической волны (максимума тока), а также значения предельного тока зависят от концентраций деполаризатора и фонового электролита. При $c(\text{ReO}_4^-) > 5 \cdot 10^{-4}$ М форма полярографической волны искажается: при потенциалах достижения предельного тока на полярограммах наблюдается появление максимума (рис. 1, а), приводящего к снижению точности измерения предельного тока и воспроизводимости полярограмм. При этом на переменноточковых полярограммах в ряде случаев проявляется дополнительный максимум, а также осцилляции тока (рис. 1, б) вследствие образования водорода на поверхности электрода. Наблюдаемые особенности протекания процесса при повышении концентрации деполаризатора в растворе свидетельствуют о том, что процесс разряда осложняется адсорбцией на поверхности электрода и каталитическими эффектами. Аналогичные особенности характерны для восстановления соединений германия (II) и теллура (IV) [28].

Для установления роли массопереноса и адсорбции при протекании катодного процесса изучено влияние высоты ртутного столба капающего электрода на величину предельного тока полярографической волны [27]. По результатам варьирования высоты столба в интервале 30...80 см показано, что величина предельного тока восстановления в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ М ReO_4^- (фоновый электролит 1 М NaOH) линейно возрастает с увеличением высоты ртутного столба (рис. 2, а). Такой вид зависимости при относительно высоких концентрациях перренат-ионов в растворе свидетельствует об

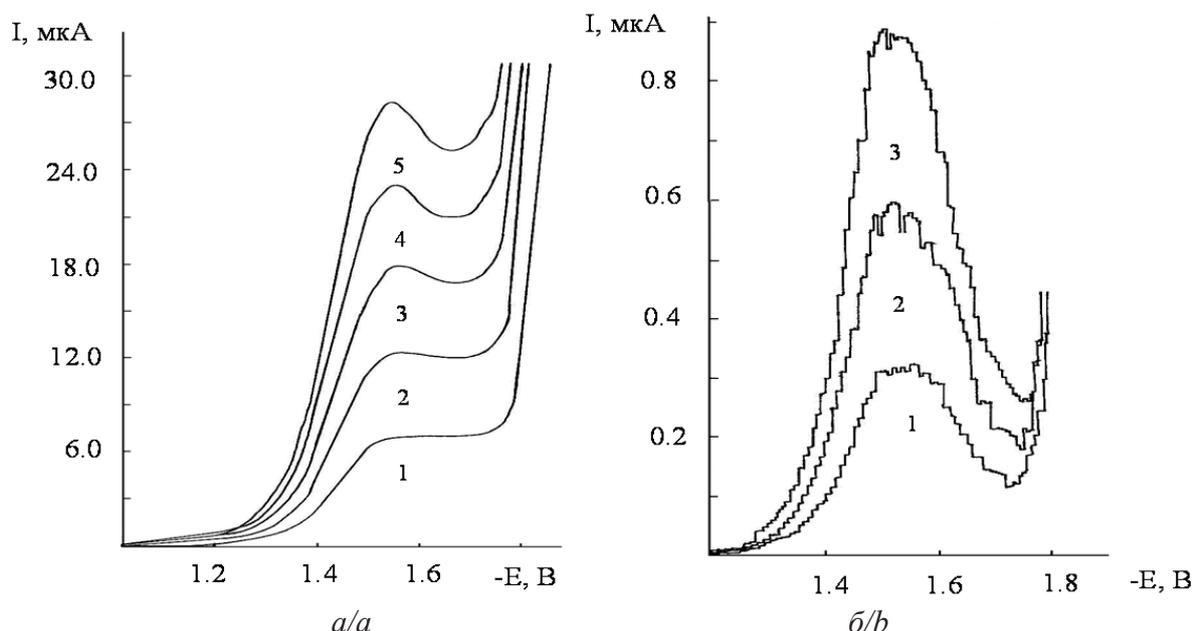


Рис. 1. Постоянно- (а) и переменноточковые (фарадеевская составляющая тока) (б) полярограммы восстановления ионов ReO_4^- на ртутном капающем электроде в фоновом электролите 1 М NaOH при различных концентрациях ReO_4^- , М: 1) $2 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $6 \cdot 10^{-4}$; 4) $8 \cdot 10^{-4}$; 5) $1 \cdot 10^{-3}$ (параметры капающего электрода: скорость истечения Hg 6,9 мг/с, период капания 3,2 с)

Fig. 1. Direct (a) and alternating current (active component) (b) polarograms of reduction of ReO_4^- ions at dropping Hg-electrode in 1 М NaOH at different perchrenate concentrations, М: 1) $2 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $6 \cdot 10^{-4}$; 4) $8 \cdot 10^{-4}$; 5) $1 \cdot 10^{-3}$ (Hg flow rate 6,9 mg/s; dropping period 3,2 s)

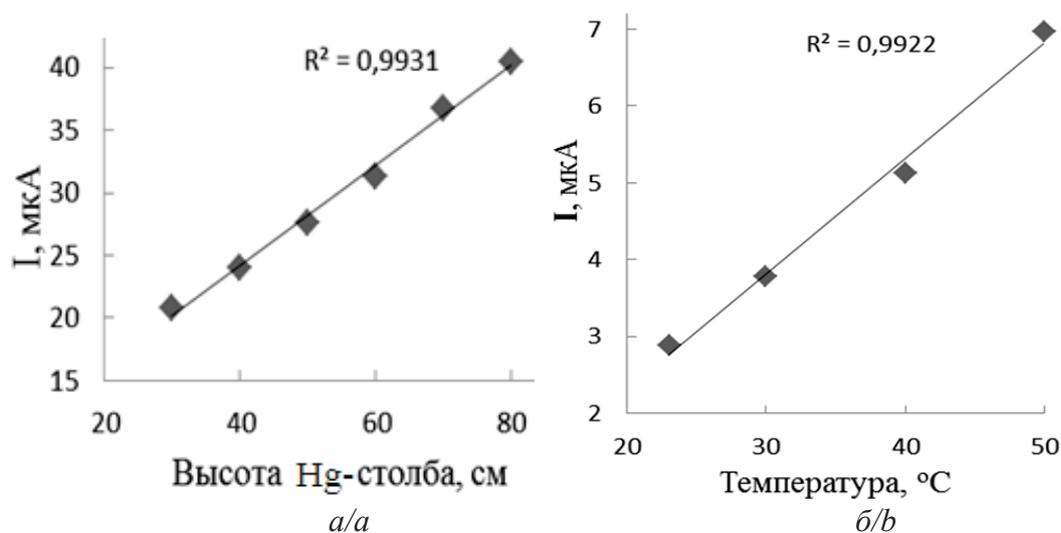


Рис. 2. Зависимости величин предельного тока восстановления ионов ReO_4^- от высоты столба ртутного каплющего электрода (а) и от температуры (б) в растворах перрената аммония, М: а) $1 \cdot 10^{-3}$; б) $1 \cdot 10^{-4}$ (фоновый электролит 1 М NaOH)

Fig. 2. Dependences of the limiting polarographic current of ReO_4^- reduction on the height of dropping Hg-electrode column (a) and on temperature (b) at perrhenate concentrations, М: а) $1 \cdot 10^{-3}$; б) $1 \cdot 10^{-4}$ (supporting electrolyte 1 М NaOH)

ограничении скорости катодного процесса адсорбцией одного из продуктов восстановления [27]. Кроме того, об образовании слоя на поверхности электрода свидетельствует эффект понижения величины предельного тока в области $\approx -1,7$ В (вогнутая форма полярографической волны; рис. 1, а) и визуально наблюдаемое изменение окраски поверхности стационарного ртутного электрода за счет формирования плёнки нерастворимых соединений рения.

Влияние каталитического тока на суммарную величину катодного тока оценивали по температурной зависимости предельного тока восстановления перренат-ионов. Из полученных результатов следует (рис. 2, б), что предельный ток при повышении температуры от 23 до 50 °С возрастает на величину 5,2 %/градус. Известно, что в случае диффузионного торможения электродного процесса значение температурного коэффициента тока составляет в среднем 1,7 %/градус в интервале 20...50 °С [27]. Полученная экспериментальная величина температурного коэффициента свидетельствует о том, что предельный ток катодного процесса в условиях классической полярографии определяется каталитическими процессами с участием промежуточных продуктов восстановления ReO_4^- . Следовательно, использование величин предельного тока для определения кинетических параметров и механизма катодного процесса восстановления перренат-ионов не является корректным, в особенности для растворов с концентрацией ReO_4^- $c > 5 \cdot 10^{-4}$ М.

Для уточнения области потенциалов формирования пленки нерастворимых продуктов восстановления перренат-ионов на поверхности электрода, а также потенциалов начала выделения водорода были проведены эксперименты в условиях потен-

циостатического электролиза растворов с использованием стационарного ртутного катода. Потенциалы электролиза варьировали в интервале $-1,0 \dots -1,7$ В с шагом 0,05 В, продолжительность электролиза составляла 2 мин. Концентрация перренат-ионов в растворах составляла $12 \cdot 10^{-2}$ М (фоновый электролит 1 М NaOH), в контрольном эксперименте использовали чистый фоновый электролит. Контрольные эксперименты показали, что в исследуемом интервале потенциалов в фоновом электролите на поверхности электрода пленка нерастворимых соединений не формируется и образование водорода не происходит. В присутствии перренат-ионов при потенциалах $-1,4 \dots -1,5$ В (близки к $E_{1/2}$ полярографической волны; рис. 1, а) на поверхности электрода наблюдается формирование нерастворимой коричневой пленки продуктов восстановления, а также выделение водорода (рис. 3). При этом интенсивность формирования поверхностной пленки и выделения водорода существенно возрастает при более отрицательных потенциалах электролиза. Стационарный потенциал Hg-электрода, покрытого пленкой продукта восстановления перренат-ионов, в цепи без тока составляет в среднем $-1,15$ В. По величине $E_{\text{ст}}$ и максимумам токов окисления/восстановления идентифицирован состав нерастворимой плёнки на поверхности электрода, которая представляет собой оксид (гидратированный) ReO_2 .

Более детальное изучение окислительно-восстановительных процессов с участием перренат-ионов и продуктов их восстановления проведено с использованием стационарного Hg-электрода в условиях циклической вольтамперометрии (ЦВА) (рис. 4). Регистрация вольтамперограмм без постоянного обновления поверхности электрода (в отличие от классической полярографии) при отно-

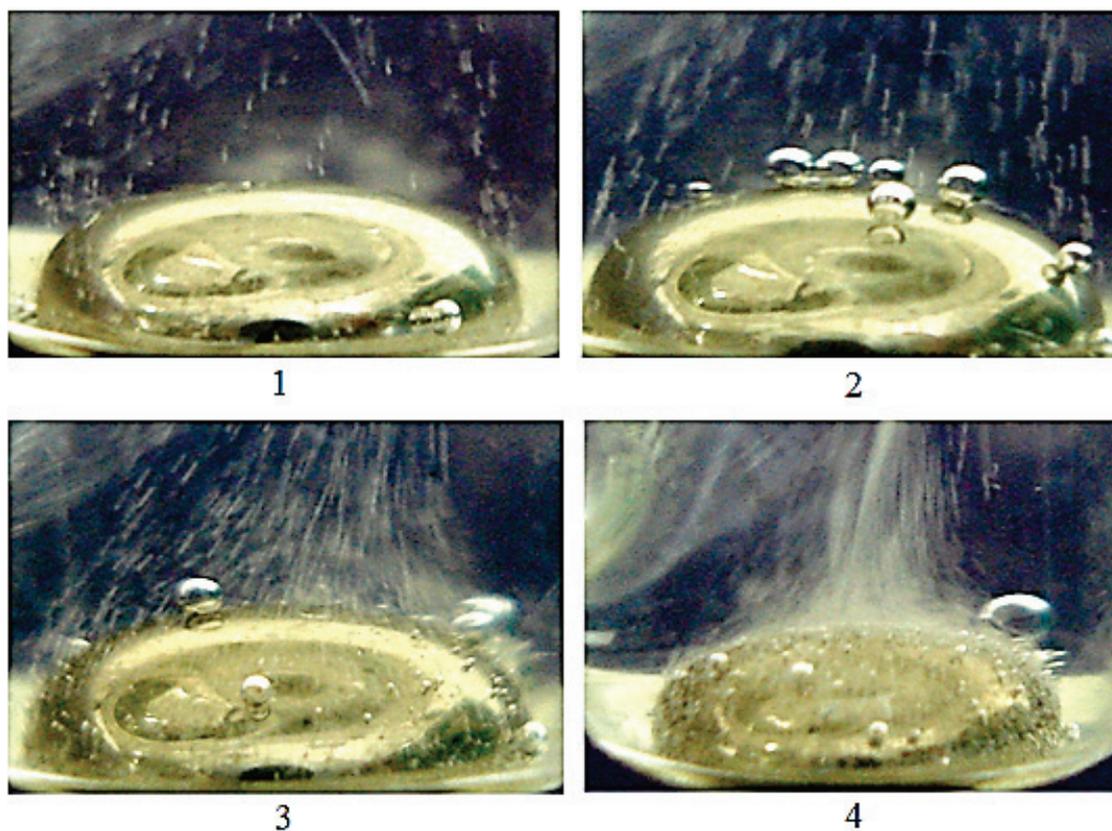


Рис. 3. Фотографии поверхности стационарного ртутного электрода при различных потенциалах потенциостатического электролиза растворов $1 \cdot 10^{-2} \text{ M ReO}_4^-$ (фоновый электролит 1 M NaOH), В: 1) $-1,4$; 2) $-1,5$; 3) $-1,6$; 4) $-1,7$

Fig. 3. Photographs of the surface of stationary Hg-electrode at different potentials of potentiostatic electrolysis of $1 \cdot 10^{-2} \text{ M ReO}_4^-$ solutions (supporting electrolyte 1 M NaOH), V: 1) $-1,4$; 2) $-1,5$; 3) $-1,6$; 4) $-1,7$

сительно высокой скорости развертки потенциалов позволила разграничить области потенциалов, в которых происходят процессы восстановления/окисления с изменением состояния деполаризатора. В зависимости от конечного отрицательного потенциала на катодном участке ЦВА проявляются один (рис. 4, а) или два максимума ($E_{к,1} = -1,47 \text{ В}$; $E_{к,2} \approx -1,62 \text{ В}$) и область образования водорода (рис. 4, б); на анодном участке наблюдается два максимума тока при $E_{а,1} = -0,95 \text{ В}$ и $E_{а,2} = -0,78 \text{ В}$ (рис. 4, а).

Пропорциональная зависимость величины тока электродного процесса от концентрации ReO_4^- соблюдается только для первого катодного максимума при $E_{к,1}$. Кроме того, для этого максимума характерна прямая пропорциональная зависимость величины тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала $I_{к,1} = f(v^{1/2})$, а также обратно-пропорциональная зависимость $I_{к,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ [29]. Взаимное расположение первого катодного и анодного максимумов (рис. 4, а), а также соотношение соответствующих значений токов подтверждает вывод о необратимости восстановления перренат-ионов, сделанный на основе данных полярографического эксперимента. Характер зависимости величин тока при потенциалах $E_{к,1}$ и $E_{а,1}$ от концентрации ReO_4^- свидетельствует о том, что анодному окислению подвергается нестабильное соединение

рения, концентрация которого значительно уменьшилась за время регистрации ЦВА.

Ключевой особенностью катодного процесса является то, что второй максимум тока при $E_{к,2}$ на ЦВА проявляется только при повторной регистрации вольтамперограммы без обновления поверхности электрода (рис. 4, б). При этом величина катодного тока при $E_{к,2}$ возрастает с каждым последующим катодно-анодным циклом при одной и той же концентрации раствора и достигает определенного предельного значения после 5...8 циклов. Потенциалы $E_{к,2}$ и начала выделения водорода с каждым повторением катодно-анодного цикла незначительно смещаются в направлении положительных потенциалов, тогда как положение $E_{к,1}$ практически не изменяется (рис. 4, б). Из анализа влияния условий регистрации ЦВА на особенности протекания наблюдаемых электродных процессов следует, что промежуточный продукт первоначального восстановления перренат-ионов, протекающего в области потенциалов первого максимума тока ($E_{к,1}$), участвует в последующей химической реакции. При этом на поверхности электрода накапливается нерастворимое соединение (ReO_2), которое подвергается дальнейшему восстановлению при более отрицательных потенциалах ($E_{к,2}$). Присутствие пленки оксида рения на поверхности электрода способствует снижению перенапряжения

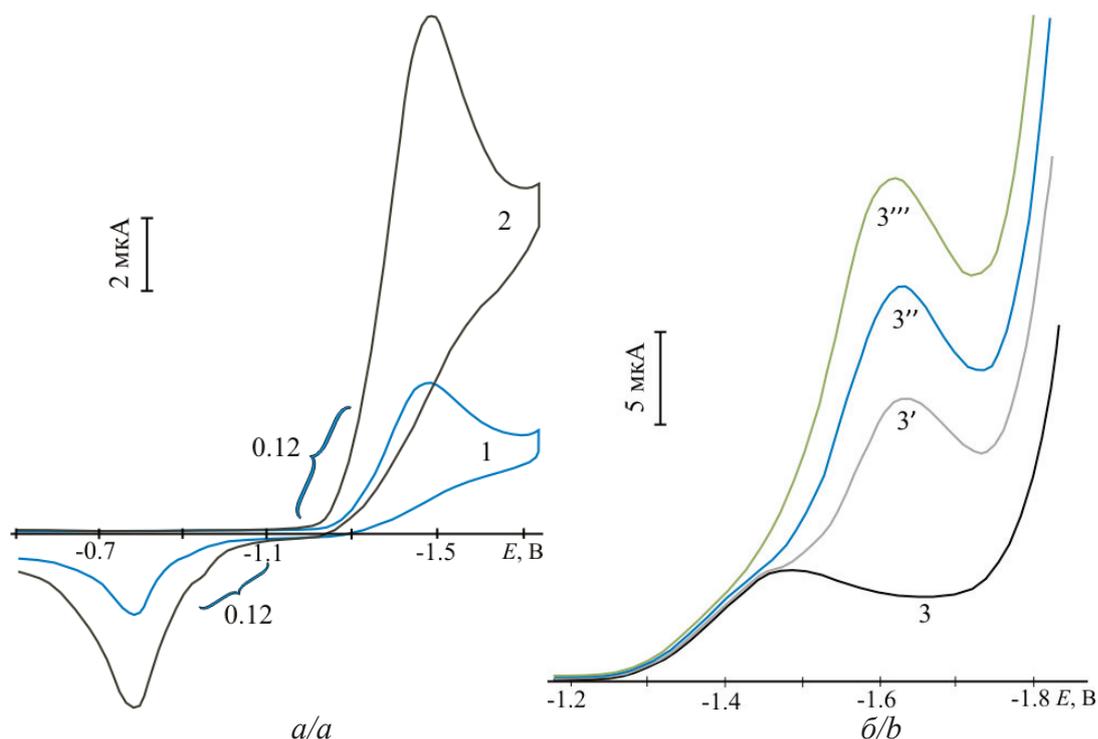


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (катодно-анодные) стационарного ртутного электрода в деаэрированных растворах с различной концентрацией NH_4ReO_4 , M: 1) $1 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $8 \cdot 10^{-4}$ (3'–3''' – повтор регистрации без обновления электрода, фоновый электролит 1 M NaOH, скорость развертки потенциалов 50 мВ/с, значения тафельских коэффициентов b приведены на рисунке)

Fig. 4. Cyclic voltammograms (cathodic-anodic) of the hanging Hg-drop electrode in deaerated solutions with different perrhenate concentrations, M: 1) $1 \cdot 10^{-4}$; 2) $4 \cdot 10^{-4}$; 3) $8 \cdot 10^{-4}$ (3'–3''' – repeated cycles at the same Hg-drop; supporting electrolyte 1 M NaOH; sweep rate 50 mV/s; the Tafel coefficients are shown in the Figure)

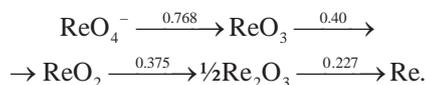
выделения водорода. Эти выводы хорошо согласуются с данными полярографического эксперимента о формировании нерастворимой пленки на поверхности катода и влиянии каталитических токов на величину предельного тока полярографической волны.

Для интерпретации окислительно-восстановительных процессов с участием перренат-ионов в условиях ЦВА проанализированы восходящие участки катодных и анодных максимумов тока с использованием уравнения Тафеля [29]. Соответствующие тафельские коэффициенты $b = dE/(d \lg I)$ приведены на рис. 4, а. Из полученных данных следует, что первоначальное восстановление ReO_4^- (первый катодный максимум) протекает как одноэлектронный процесс ($b_{k,1} = 0,12$), второй катодный максимум связан с восстановлением адсорбированного промежуточного продукта ($b_{k,2} = 0,28$), анодное окисление протекает как одноэлектронный процесс ($b_{a,1} = 0,12$) и окисление промежуточного адсорбированного соединения ($b_{a,2} \approx 0,3$), образующегося при $E_{k,2}$ (рис. 4). Обратная пропорциональная зависимость величины тока первого катодного максимума от скорости развертки потенциалов $I_{k,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ свидетельствует о протекании химической реакции [29] в приэлектродном слое раствора непосредственно после принятия ионом

ReO_4^- одного электрона. В результате этой реакции образуется ReO_2 , адсорбирующийся на поверхности электрода и подвергающийся дальнейшему катодному восстановлению, продукт которого окисляется при обратной (анодной) развертке потенциалов. В соответствии с данными о числе электронов, участвующих в электродных реакциях, а также составе нерастворимых промежуточных продуктов, изменение степеней окисления Re происходит в соответствии со схемами:

- катодные процессы:
 - ✓ $\text{Re}^{+7} + e \rightarrow \text{Re}^{+6}$ (электродная реакция);
 - ✓ $3\text{Re}^{+6} \rightarrow 2\text{Re}^{+7} + \text{Re}^{+4}$ (химическая реакция);
 - ✓ $\text{Re}^{+4} + e \rightarrow \text{Re}^{+3}$ (электродная реакция);
- анодные процессы:
 - ✓ $\text{Re}^{+6} - e \rightarrow \text{Re}^{+7}$ (электродная реакция);
 - ✓ $\text{Re}^{+3} - e \rightarrow \text{Re}^{+4}$ (электродная реакция).

Для обоснования предложенной схемы изменения степеней окисления рения в условиях ЦВА необходимо оценить устойчивость редокс-форм в среде растворов. С этой целью были проведены расчёты стандартных потенциалов ренийсодержащих редокс-пар для различных значений pH по данным [30]:



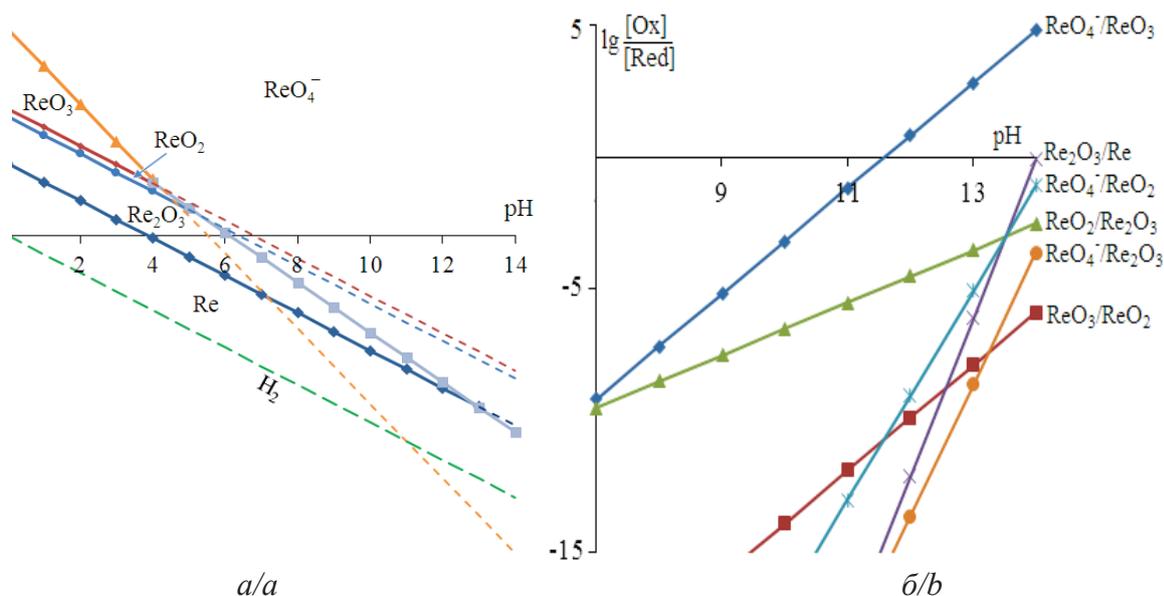


Рис. 5. Диаграмма $E_{(\text{с.н.в.})}$ -pH для системы $\text{Re}-\text{H}_2\text{O}$ (а) и зависимости логарифмов отношения равновесных активностей различных редокс-пар рения от pH при фиксированном потенциале $E_{(\text{с.н.в.})} = -0,6 \text{ В}$ (б) ($c_0(\text{ReO}_4^-) = 0,01 \text{ М}$; 25°C ; расчёты проведены по данным [30])

Fig. 5. Potential-pH diagram (a) for $\text{Re}-\text{H}_2\text{O}$ system and logarithmic dependences (b) of equilibrium activities of different Re redox-couples on pH at $E_n = -0,6 \text{ V}$ ($c_0(\text{ReO}_4^-) = 0,01 \text{ M}$; 25°C ; calculations were performed using the data [30])

В соответствии с расчётной диаграммой E -pH (рис. 5, а) термодинамически устойчивыми формами рения в деаэрированных водных растворах при отсутствии комплексообразователей являются перренат-ионы, оксиды (гидратированные) Re (VI), Re (IV), Re (III) и металлический рений.

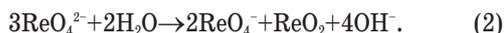
Образование ренид-ионов Re^- при катодном восстановлении в водных растворах до настоящего времени не является однозначно установленным фактом [31], поэтому область устойчивости этих ионов на диаграмме не отмечена. В кислой среде при положительных потенциалах (ст.в.э.) термодинамически устойчивыми являются соединения со степенями окисления рения от +3 до +7, а также металлический рений (рис. 5, а). В нейтральной и щелочной средах в области положительных потенциалов устойчивой является только окисленная форма ReO_4^- . В области отрицательных потенциалов вплоть до потенциала восстановления воды термодинамически возможным является восстановление перренат-ионов до всех указанных выше восстановленных форм (рис. 5, а). При этом преобладающими по величине равновесных активностей при $\text{pH} \geq 13$ и потенциале $-0,6 \text{ В}$ (ст.в.э.) являются восстановленные формы ReO_2 и Re_2O_3 в равновесии с ReO_3 и ReO_4^- (рис. 5, б); при $\text{pH} < 9$ преобладающей восстановленной формой становится металлический рений в равновесии с Re_2O_3 . Следовательно, в условиях проводимого эксперимента при электролизе растворов ReO_4^- с $\text{pH} \geq 13$ в области потенциалов, предшествующих потенциалу выделения водорода, в составе продуктов катодного восстановления должны преобладать оксиды Re_2O_3 и ReO_2 . Наименьшее значение равновесной

активности ReO_3 среди других продуктов восстановления ReO_4^- (рис. 5, б) объясняется высокой скоростью диспропорционирования производных Re (VI) [18]. Таким образом, предложенная схема изменения степеней окисления рения при восстановлении на ртутном катоде в сильнощелочной среде согласуется с термодинамическими расчетами.

На основании полученных результатов установлена последовательность протекания окислительно-восстановительных процессов в щелочных растворах перрената аммония на ртутном электроде, заключающаяся в следующем. В условиях катодной поляризации отрицательнее потенциала $-1,15 \text{ В}$ (стационарный потенциал ртутного электрода в исследуемой системе) происходит одноэлектронный процесс восстановления ионов ReO_4^- :



Производные Re (VI) в щелочной среде крайне неустойчивы, поскольку при $\text{pH} > 11$ стандартный потенциал Re (VII)/ Re (VI) принимает более отрицательные значения, чем потенциал восстановления воды (рис. 5, а). Очевидно, что потенциал восстановления перренатов на ртутном электроде также определяется существенным смещением стандартного потенциала этой редокс-пары в область отрицательных потенциалов с ростом pH раствора (рис. 5, а). Интересно отметить, что аналогичная одноэлектронная стадия восстановления ReO_4^- до ReO_4^{2-} установлена с использованием полярографии в неводной среде, в которой ренаты (VI) более устойчивы [32]. В приэлектродном слое раствора ионы ReO_4^{2-} подвергаются быстрому диспропорционированию в соответствии со схемой:



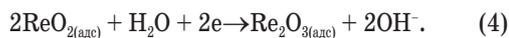
Протекание химической стадии (2) после предшествующей электродной реакции (1) подтверждается обратно пропорциональной зависимостью величины тока первого катодного максимума от скорости развертки потенциалов $I_{k,1}/v^{1/2} = f(v^{1/2})$ [29], а также по существенному снижению величины $I_{k,1}$ при многократном повторении циклов в интервале потенциалов $-1,1 \dots -1,5$ В за счет формирования на поверхности электрода нерастворимой пленки ReO_2 . В растворах с низкой концентрацией ReO_4^- ($c < 5 \cdot 10^{-4}$ М) каталитический эффект реакции (2) незначителен, поэтому зависимость величины предельного тока от концентрации деполаризатора в условиях классической полярографии близка к линейной. Вклад каталитического тока в суммарное значение предельного тока восстановления перренат-ионов экспериментально подтвержден высоким значением температурного коэффициента тока (5,2 %/градус). В растворах с более высокой концентрацией начинает проявляться каталитический эффект за счет частичной регенерации исходной окисленной формы ReO_4^- по реакции (2), что обуславливает завышенные значения предельного тока.

При протекании реакции (2) образуются частицы нерастворимого оксида ReO_2 , которые адсорбируются на поверхности катода:



Стадия адсорбции (3) идентифицирована по линейной зависимости величины предельного тока восстановления от высоты столба капающего электрода (рис. 2, а). Нужно отметить, что присутствие оксидов ReO_3 и ReO_2 в составе катодных осадков зафиксировано при восстановлении перренатов как в кислой, так и в щелочной среде на твердых электродах [33, 34].

При потенциалах отрицательнее $-1,45$ В происходит восстановление адсорбированного оксида Re (IV):



Этот процесс отображается на ЦВА в виде второго катодного максимума при $-1,62$ В (рис. 4, б), на полярографической волне аналогичный максимум проявляется при высоких концентрациях ReO_4^- в области потенциалов достижения предельного тока (рис. 1, а). В щелочной среде оксид Re_2O_3 устойчив в области отрицательных потенциалов (рис. 5). Формирование пленки нерастворимого продукта $\text{Re}_2\text{O}_{3(\text{адс})}$ приводит к уменьшению свободной поверхности электрода и электропроводности системы, что обуславливает снижение предельного тока восстановления ReO_4^- в области $-1,7$ В (вогнутый участок полярографической волны; рис. 1, а).

При потенциалах отрицательнее $-1,75$ В в условиях классической полярографии и ЦВА наблюдается существенное возрастание катодного тока за счет выделения водорода (рис. 1, а; 4, б). На чистой поверхности ртути этот процесс протекает

при более отрицательных потенциалах. Причиной существенного смещения потенциала в направлении положительных потенциалов является снижение перенапряжения выделения водорода на пленке оксидов Re, этот эффект описан в литературе [35]. В условиях продолжительного стационарного электролиза растворов с высокой концентрацией ReO_4^- частицы оксидов Re образуются при менее отрицательных потенциалах ($-1,4$ В), в точках контакта оксидов с поверхностью электрода происходит локальное образование пузырьков водорода (рис. 3).

Анодное окисление ReO_3 и Re_2O_3 до ReO_2 в условиях ЦВА протекает при потенциалах положительнее $-1,15$ В (рис. 4, а). Положение максимумов анодного тока, а также значение стационарного потенциала Hg-электрода хорошо воспроизводятся в независимом эксперименте с использованием оксида Re (IV), синтезированного путем восстановления ReO_4^- металлическим цинком. Дальнейшее повышение потенциала электрода приводит к окислению твердого ReO_2 , процесс окисления при этом протекает в широком интервале потенциалов вплоть до потенциала окисления ртути и проявляется на вольтамперограммах в виде нескольких плохо воспроизводимых максимумов. Очевидно, такая особенность процесса окисления ReO_2 определяется его электропроводностью в условиях анодной поляризации, сплошностью оксидной пленки и её контактом с поверхностью Hg-электрода.

Выводы

1. Процесс восстановления перренат-ионов ($1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2}$ М) в щелочной среде ($1 \dots 10$ М NaOH) в условиях классической полярографии с использованием капающего ртутного электрода протекает в интервале потенциалов $-1,20 \dots -1,75$ В (нас. х.с.э.) и отображается на полярограммах в виде одной волны (постоянноточковая полярография, $E_{1/2} = -1,40 \dots -1,47$ В) или максимума (переменно-точковая полярография, $E_{\text{max}} = -1,52 \dots -1,56$ В) катодного тока. Процесс является необратимым с суммарным числом участвующих электронов, равным двум. В области относительно высоких концентраций $c(\text{ReO}_4^-) > 1 \cdot 10^{-4}$ М величина катодного тока включает каталитическую и адсорбционную составляющие.
2. На основании данных циклической вольтамперометрии со стационарным ртутным электродом установлено, что начальной стадией катодного восстановления ReO_4^- является одноэлектронная электродная реакция, которая далее сопровождается химической реакцией диспропорционирования нестабильного промежуточного продукта Re (VI) с образованием устойчивых форм ReO_4^- и ReO_2 . Нерастворимый оксид ReO_2 образует на поверхности электрода пленку и подвергается дальнейшему восстановле-

нию с образованием Re_2O_3 . Формирование поверхностной плёнки оксидов Re является причиной снижения перенапряжения выделения водорода. По результатам ЦВА предложена схема последовательности катодного восстановления ионов ReO_4^- в интервале потенциалов $-1,20 \dots -1,75$ В, согласующаяся с данными классической полярографии и термодинамическими расчетами:



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Heat-Resistant Materials / Ed. by J.R. Davis. – Ohio, US: ASM International, Materials Park, 1997. – 597 p.
2. Highly active and selective supported rhenium catalysts for aerobic oxidation of n-hexane and n-heptane / G. Mishra, E. Alegria, A. Pombeiro, L. Martins // *Catalysts*. – 2018. – V. 8. – № 3. DOI: 10.3390/catal8030114.
3. Carbon aerogel supported palladium-ruthenium nanoparticles for electrochemical sensing and catalytic reduction of food dye / B. Thirumalraj, C. Rajkumar, S.-M. Chen, P. Veerakumar, P. Perumale, S.-B. Liu // *Sensors and Actuators B*. – 2018. – V. 257. – P. 48–59.
4. Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications / P. Veerakumar, C. Rajkumar, S.-M. Chen, B. Thirumalraj, K.-C. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 271. – P. 433–447.
5. Well-dispersed rhenium nanoparticles on three-dimensional carbon nanostructures: Efficient catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds / P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K.-C. Lin, S.-B. Liu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 506. – P. 271–282.
6. Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Up-to-date methods for the determination of rhenium // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 67. – № 9. – P. 741–753.
7. Kolpakova N.A., Gol'ts L.G. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2007. – V. 62. – № 4. – P. 377–381.
8. Оськина Ю.А., Горчаков Э.В., Колпакова Н.А. Определение рения вольтамперометрическим методом // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 8. – С. 687–691.
9. Ghasemi R., Valefi Z. Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy // *J. Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 732. – P. 470–485.
10. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A., Bolshih A.O. The improvement of rhenium recovery technology from W-Re alloys // *Journal of Physics: Conf. Series*. – 2018. – V. 1134. – P. 012032(1–6).
11. Lever A.B.P. Electrochemical parametrization of rhenium redox couples // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – V. 30. – № 9. – P. 1980–1985.
12. Lingane J. Polarographic investigation of rhenium compounds. I. Reduction of perrhenate ion at the dropping mercury electrode // *J. Am. Chem. Soc.* – 1942. – V. 64. – № 4. – P. 1001–1007.
13. Rulfs Ch.L., Elving Ph. Oxidation levels of rhenium. 1. Polarographic and coulometric reduction of perrhenate // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – V. 73. – № 7. – P. 3284–3286.
14. Polarographic study of manganese, technetium and rhenium / R. Colton, J. Dalziel, W.P. Griffith, G. Wilkinson // *J. Chem. Soc.* – 1960. – V. 1. – P. 71–78.
15. Rulfs C.L., Boyd G.E. Recent developments in the analytical chemistry of rhenium and technetium // *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 1970. – V. 1. – № 3. – P. 334–375.
16. Hindman J.C., Wehner P. Electrolytic reduction of perrhenate. I. Studies in perchloric, ethanesulfonic, trifluoroacetic and hydrochloric acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – V. 75. – № 12. – P. 2869–2872.
17. Chen H.-Y., Neeb R. Untersuchungen zum polarographischen Verhalten des Rheniums // *Fresenius Z. Anal. Chem.* – 1985. – V. 320. – P. 247–251.
18. Shropshire J.A. Electrochemical reduction of perrhenate in sulfuric acid solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1968. – V. 16. – P. 275–278.
19. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. A study of the electrochemical behaviour of perrhenate ion in aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* – 1970. – V. 25. – P. 473–479.
20. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. The polarographic reduction of perrhenate ion. Part II // *J. Electroanal. Chem.* – 1971. – V. 30. – P. 93–99.
21. Magee R.J., Scott I.A.P., Wilson C.L. Some aspects of the polarographic behaviour of technetium and rhenium // *Talanta*. – 1959. – V. 2. – P. 376–379.
22. Geyer V.R. Zur polarographischen Reduktion des Rheniums // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1950. – B. 263. – S. 47–62.
23. Пахомова К.С., Волкова Л.П. Полярографическое определение микрограммовых количеств рения // *Завод. лаб.* – 1959. – Т. 25. – № 11. – С. 1291–1292.
24. Затулина О.С., Дьякова А.П., Ломакина Т.П. Осциллополярографические характеристики перренат-иона // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* – 1974. – Т. 17. – № 11. – С. 1728–1729.
25. Рубинская Т.Я., Майрановский С.Г. О восстановлении перренат-иона на ртутном капельном электроде в щелочных и нейтральных средах // *Электрохимия*. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1403–1408.
26. Восстановление рения (VII) и его определение в концентрированных растворах щелочей методом хроноамперометрии с линейной разверткой потенциала / А.Б. Исмагулова, В.А. Заринский, Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков, А.М. Демкин // *Ж. Аналит. Химии*. – 1979. – Т. 34. – № 9. – С. 1783–1786.
27. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. – М.: Мир, 1965. – 559 с.
28. Гладышев В.П., Ковалева С.В., Сариева Л.С. Изучение особенностей поведения элементов, обладающих низкой растворимостью в ртуть, методом переменноточковой полярографии // *Ж. Аналит. Химии*. – 1982. – Т. 37. – № 10. – С. 1762–1766.
29. *Instrumental Methods in Electrochemistry* / D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L.M. Peter, J. Robinson. – Oxford: Woodhead Publishing, 2001. – 442 p.
30. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 242 с.

31. The hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence / R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M.E. Rincón, G. Orozco // *Electrocatalysis*. – 2015. – V. 6. – № 3. – P. 263–273.
32. Astheimer L., Schwochau K. Electrochemical reduction of MnO_4^- , TcO_4^- and ReO_4^- in organic solvents // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – V. 3. – № 8. – P. 1131–1134.
33. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Cifuentes L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 109. – P. 283–290.
34. Communication – a mechanistic study on electrodeposition of rhenium from acidic solution of ammonium perrhenate / H. Cao, D. Chai, L. Wu, G. Zheng // *J. Electrochem. Soc.* – 2017. – V. 164. – № 13. – P. D825–D827.
35. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current / A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, L. Cifuentes // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 178. – P. 739–747.

Поступила 14.03.2019 г.

Информация об авторах

Ковалева С.В., доктор химических наук, профессор кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Шабанова И.А., кандидат педагогических наук, доцент кафедры химии и методики обучения химии биолого-химического факультета Томского государственного педагогического университета.

Коршунов А.В., доктор химических наук, профессор отделения естественных наук Школы базовой инженерной подготовки Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 544.653

PECULIARITIES OF CATHODIC REDUCTION OF RHENIUM (VII) IN ALKALINE ELECTROLYTES

Svetlana V. Kovaleva¹,
svetkovaleva@rambler.ru

Irina A. Shabanova¹,
timobix555@yandex.ru

Andrey V. Korshunov²,
korshunov@tpu.ru

¹ Tomsk State Pedagogical University,
60, Kievskaya street, Tomsk, 634061, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

Relevance. Rhenium and its alloys are refractory, heat-resistant, high-temperature, and corrosion-resistant materials which are used in aircraft and rocket engineering, electrical engineering, in production of catalysts. Rhenium belongs to rare elements, this necessitates the improvement of technological processes for its extraction from natural raw materials and waste materials, as well as improving the accuracy of analytical methods for its determination. Electrochemical methods are optimal in terms of cost, expressiveness and availability for analysis and processing of rhenium-containing raw materials. In this regard, the study of the regularities of the electrode processes involving rhenium and its compounds is relevant.

The aim of the research is to establish the sequence of cathodic reduction of perrhenate ions in alkaline electrolytes.

Objects: ammonium perrhenate solutions, sodium hydroxide solutions.

Methods: direct and alternating current polarography, cyclic voltammetry, accumulative potentiostatic electrolysis.

Results. The authors have determined the interval of potentials of cathodic reduction of ReO_4^- ions ($1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-2}$ M) in alkaline medium (1 ... 10 M NaOH) at mercury electrodes is $-1,25$... $-1,75$ V (sat. Ag/AgCl/KCl). A significant contribution of catalytic and adsorption current components to the total value of cathodic current was established on the basis of temperature dependence of limiting current and current dependence on height of dropping Hg-electrode column. A sequence for reduction of ReO_4^- in alkaline electrolytes was established using cyclic voltammetry, and a scheme of the cathodic process was proposed which includes electrode, chemical and adsorption stages. Experimental data on potentiostatic electrolysis and on voltammetry of chemically synthesized ReO_2 were used to interpret the polarographic results. The paper demonstrates the importance of the obtained results for analytical determination of rhenium.

Key words:

Perrhenate ions, alkaline electrolytes, polarography, cyclic voltammetry, mercury electrode, cathodic process.

REFERENCES

1. *Heat-Resistant Materials*. Ed. by J.R. Davis. Ohio, US, ASM International, Materials Park, 1997. 597 p.
2. Mishra G., Alegria E., Pombeiro A., Martins L. Highly active and selective supported rhenium catalysts for aerobic oxidation of n-hexane and n-heptane. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 3. DOI: 10.3390/catal8030114.
3. Thirumalraj B., Rajkumar C., Chen S.-M., Veerakumar P., Perumale P., Liu S.-B. Carbon aerogel supported palladium-ruthenium nanoparticles for electrochemical sensing and catalytic reduction of food dye. *Sensors and Actuators B*, 2018, vol. 257, pp. 48–59.
4. Veerakumar P., Rajkumar C., Chen S.-M., Thirumalraj B., Lin K.-C. Activated porous carbon supported rhenium composites as electrode materials for electrocatalytic and supercapacitor applications. *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, pp. 433–447.
5. Veerakumar P., Thanasekaran P., Lin K.-C., Liu S.-B. Well-dispersed rhenium nanoparticles on three-dimensional carbon nanostructures: Efficient catalysts for the reduction of aromatic nitro compounds. *J. Coll. Int. Sci.*, 2017, vol. 506, pp. 271–282.
6. Evdokimova O.V., Pechishcheva N.V., Shunyaev K.Yu. Up-to-date methods for the determination of rhenium. *J. Anal. Chem.*, 2012, vol. 67, no. 9, pp. 741–753.
7. Kolpakova N.A., Gol'ts L.G. Determination of rhenium in mineral raw materials by stripping voltammetry. *Rus. J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, no. 4, pp. 377–381.
8. Os'kina Yu.A., Gorchakov E.V., Kolpakova N.A. *Opreделение re-niya voltamperometricheskim metodom* [Determination of rhenium by voltammetric method]. *Fundamental research*, 2013, no. 8, pp. 687–691.
9. Ghasemi R., Valefi Z. Electrodeposition of rhenium-base layer as a diffusion barrier between the NiCoCrAlY coating and a Ni-based superalloy. *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 732, pp. 470–485.
10. Kuznetsova O.G., Levin A.M., Sevostyanov M.A., Bolshih A.O. The improvement of rhenium recovery technology from W-Re alloys. *Journal of Physics: Conf. Series*, 2018, vol. 1134, pp. 012032(1–6).
11. Lever A.B.P. Electrochemical parametrization of rhenium redox couples. *Inorg. Chem.*, 1991, vol. 30, no. 9, pp. 1980–1985.
12. Lingane J. Polarographic investigation of rhenium compounds. I. Reduction of perrhenate ion at the dropping mercury electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, vol. 64, no. 4, pp. 1001–1007.
13. Rulfs Ch.L., Elving Ph. Oxidation levels of rhenium. I. Polarographic and coulometric reduction of perrhenate. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, vol. 73, no. 7, pp. 3284–3286.
14. Colton R., Dalziel J., Griffith W.P., Wilkinson G. Polarographic study of manganese, technetium and rhenium. *J. Chem. Soc.*, 1960, vol. 1, pp. 71–78.
15. Rulfs C.L., Boyd G.E. Recent developments in the analytical chemistry of rhenium and technetium. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1970, vol. 1, no. 3, pp. 334–375.

16. Hindman J.C., Wehner P. Electrolytic reduction of perrhenate. I. Studies in perchloric, ethanesulfonic, trifluoroacetic and hydrochloric acids. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 12, pp. 2869–2872.
17. Chen H.-Y., Neeb R. Untersuchungen zum polarographischen Verhalten des Rheniums [Studies on the polarographic behavior of rhenium]. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1985, vol. 320, pp. 247–251. In Ger.
18. Shropshire J.A. Electrochemical reduction of perrhenate in sulfuric acid solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1968, vol. 16, pp. 275–278.
19. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. A study of the electrochemical behaviour of perrhenate ion in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1970, vol. 25, pp. 473–479.
20. Letcher D.W., Cardwell T.J., Magee R.J. The polarographic reduction of perrhenate ion. Part II. *J. Electroanal. Chem.*, 1971, vol. 30, pp. 93–99.
21. Magee R.J., Scott I.A.P., Wilson C.L. Some aspects of the polarographic behaviour of technetium and rhenium. *Talanta*, 1959, vol. 2, pp. 376–379.
22. Geyer V.R. Zur polarographischen Reduktion des Rheniums [About the polarographic reduction of rhenium]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1950, no. 263, pp. 47–62. In Ger.
23. Pakhomova K.S., Volkova L.P. Polarograficheskoe opredelenie mikrogrammovykh kolichestv reniya [Polarographic determination of micro-quantities of rhenium]. *Plant Laboratory*, 1959, vol. 25, no. 11, pp. 1291–1292.
24. Zatulina O.S., Diakova A.P., Lomakina T.P. Ostsillopolarograficheskie kharakteristiki perrenat-ionov [Oscillopolarographic characteristics of perrhenate-ion]. *Rus. J. Chem. Chem. Technol.*, 1974, vol. 17, no. 11, pp. 1728–1729.
25. Rubinskaya T.Ya., Mayranovskii S.G. O vosstanovlenii perrenat-ionov na rtutnom kapelnom electrode v shchelochnykh i neytralnykh sredakh [On reduction of perrhenate-ions at mercury dropping electrode in alkaline and neutral media]. *Rus. J. Electrochem.*, 1971, vol. 7, no. 10, pp. 1403–1408.
26. Ismagulova A.B., Zarinskii V.A., Borisova L.V., Ermakov A.N., Demkin A.M. Vosstanovlenie reniya (VII) i ego opredelenie v kontsentrirrovannykh rastvorakh shchelochey metodom khronoamperometrii s lineynoy razvertkoy potentsiala [Reduction of rhenium (VII) and its determination in concentrated alkali solutions by chronoamperometry with linear potential sweep]. *Rus. J. Anal. Chem.*, 1979, vol. 34, no. 9, pp. 1783–1786.
27. Heyrovský J., Kůta J. *Principles of polarography*. NY, Academic Press, 1965. 582 p.
28. Gladyshev V.P., Kovaleva S.V., Sariieva L.S. Izuchenie osobennostey povedeniya elementov, obladayushchikh nizkoy rastvorimostyu v rtuti, metodom peremennotokovoy polyarografii [Peculiarities of a.c. polarographic behavior of elements with low solubility in mercury]. *Rus. J. Anal. Chem.*, 1982, vol. 37, no. 10, pp. 1762–1766.
29. Pletcher D., Greff R., Peat R., Peter L.M., Robinson J. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Oxford, Woodhead Publishing, 2001. 442 p.
30. Turyan Ya.I. *Okislitelno-vozstanovitelnye reaktsii i potentsialy v analiticheskoy khimii* [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1989. 242 p.
31. Garcia-Garcia R., Ortega-Zarzosa G., Rincón M. E., Orozco G. The hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence. *Electrocatalysis*, 2015, vol. 6, no. 3, pp. 263–273.
32. Astheimer L., Schwochau K. Electrochemical reduction of MnO_4^- , TcO_4^- and ReO_4^- in organic solvents. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1976, vol. 3, no. 8, pp. 1131–1134.
33. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Cifuentes L. Analysis of the electrodeposition process of rhenium and rhenium oxides in alkaline aqueous electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, pp. 283–290.
34. Cao H., Chai D., Wu L., Zheng G. Communication – a mechanistic study on electrodeposition of rhenium from acidic solution of ammonium perrhenate. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 13, pp. D825–D827.
35. Vargas-Uscategui A., Mosquera E., Chornik B., Cifuentes L. Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulsed-current. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 178, pp. 739–747.

Received: 14 March 2019.

Information about the authors

Svetlana V. Kovaleva, Dr. Sc., professor, Tomsk State Pedagogical University.

Irina A. Shabanova, Cand. Sc., associate professor, Tomsk State Pedagogical University.

Andrey V. Korshunov, Dr. Sc., professor, National Research Tomsk Polytechnic University.