

## Расчет термодинамических свойств перренатов металлов и их использование при моделировании подготовки проб к химическому анализу

О.В. Мельчакова<sup>1</sup>, \*П.В. Зайцева<sup>1</sup>, А.В. Майорова<sup>1,2</sup>,  
Т.В. Куликова<sup>1,2</sup>, Н.В. Печищева<sup>1</sup>, К.Ю. Шуняев<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН,

Российская Федерация, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

\*Адрес для переписки: Зайцева Полина Владимировна, E-mail: zaitcevapolina@gmail.com

Поступила в редакцию 8 сентября 2019 г., после исправлений – 3 декабря 2019 г.

С помощью полуэмпирических методов оценены термодинамические свойства перренатов металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ba, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Pb, Sr, Zn, Al, Cr и Fe) в кристаллическом состоянии: стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_{298}^{\circ}$ ), стандартная энтропия ( $S_{298}^{\circ}$ ) и температурная зависимость теплоемкости ( $C_p(T)$ ) в диапазоне температур 298.15 – 1200 К. Методы, основанные на методе групповых составляющих, были использованы для оценки  $\Delta H_{298}^{\circ}$  (эмпирический метод Ле Вана, инкрементный метод и метод Мостафа) и  $S_{298}^{\circ}$  (инкрементный метод Кумока и правило Неймана – Коппа). Для расчета коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в уравнении  $C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T + 10^{-5} \cdot c \cdot T^{-2}$  были использованы аддитивный метод, эмпирические формулы Абашидзе и Цагарейшвили и метод Мостафа. Значения величин, полученные различными методами, были усреднены и использованы в термодинамическом моделировании. С использованием программного комплекса HSC 6.1, дополненного рассчитанными и усредненными термодинамическими свойствами перренатов металлов, выполнено термодинамическое моделирование процесса спекания ренийсодержащих материалов. Рассмотрено спекание проб, содержащих рений, с оксидом магния в отсутствие и присутствии окислительной добавки ( $\text{NaNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). Показано, что добавление окислительной добавки приводит к минимизации газообразных потерь рения в процессе спекания. Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными, что говорит о применимости рассчитанных нами термодинамических свойств перренатов металлов. Рассчитанные термодинамические свойства перренатов металлов могут быть использованы для различных термодинамических расчетов как в аналитической химии, так и в металлургии.

**Ключевые слова:** перренаты, термодинамические свойства, термодинамическое моделирование, спекание, окислительная добавка, рений

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 4, pp. 570-579

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.015

## Thermodynamic properties calculation of perrhenates and their application in the simulation of sample pretreatment for the chemical analysis

O.V. Melchakova<sup>1</sup>, \*P.V. Zaitceva<sup>1</sup>, A.V. Maiorova<sup>1,2</sup>,  
T.V. Kulikova<sup>1,2</sup>, N.V. Pechishcheva<sup>1</sup>, K.Yu. Shunyaev<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian academy of Sciences,  
101, Amundsen street, Ekaterinburg, 620016, Russian Federation,

<sup>2</sup>Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,  
19, Mira street, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation

\*Corresponding author: Zaitceva Polina Vladimirovna, E-mail: zaitcevapolina@gmail.com

Submitted 09 September 2019, received in revised form 03 December 2019

Thermodynamic properties, namely standard molar enthalpy of formation ( $\Delta H_f^\circ$ ), standard molar entropy ( $S_{298}^\circ$ ), and temperature dependence of heat capacity ( $C_p(T)$ ) of crystalline metal perrhenates, were assessed by the semi-empirical methods. In this work,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $S_{298}^\circ$  and coefficients  $a$ ,  $b$  and  $c$  for  $C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}$  equation were calculated using several methods and averaged. These thermodynamic properties were calculated for the following perrhenates metals: Li, N, K, Rb, Cs, Cu, Ba, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Pb, Sr, Zn, Al, Cr и Fe. The calculated values of the thermodynamic properties were in good accordance with the known literature data. New data were applied to the thermodynamic simulation of rhenium-containing sample pretreatment processes for the chemical analysis. The thermodynamic simulation of the sintering sample with the magnesium oxide with/without oxidizing agents was carried out using HSC 6.1 software with new data about the perrhenates. According to the calculated results, the addition of the oxidizing agent ( $\text{NaNO}_3$  or  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) to the magnesium oxide was needed and its presence ensured the rhenium transition into the solution without losses. In this case, rhenium was present at the temperature of the sintering predominantly as  $\text{NaReO}_4$  or  $\text{KReO}_4$ . Calculation results and estimation of perrhenates thermodynamic properties could be used for the thermodynamic simulation of different processes as well as in analytical chemistry and in metallurgy.

**Keywords:** perrhenates, thermodynamic properties, thermodynamic simulation, sintering, oxidizing agent, rhenium

## ВВЕДЕНИЕ

Рений, благодаря своим уникальным свойствам, находит широкое применение в аэрокосмической, нефтеперерабатывающей, электронной и электротехнической промышленности. Так как рений относится к редким рассеянными элементам, то важно добиться максимально полного его извлечения из любых видов сырья и продуктов их переработки. Для контроля этого процесса необходимо уделять особое внимание аналитическим методикам определения рения в продуктах различных производств. Химическая подготовка проб является наиболее сложным и длительным этапом серийных анализов с использованием инструментальных методов аналитического контроля и предусматривает перевод анализируемого объекта в раствор одним из способов: кислотное разложение, спекание, сплавление, электрохимическое растворение и т.д. При этом рений переходит в раствор в виде перренат-ионов, но на этом этапе возможны его потери в виде летучих оксидов, галогенидов и оксигалогенидов [1].

Экспериментальный выбор условий подготовки проб к анализу трудоемок и времязатратен. Сочетание теоретического и экспериментального подходов позволит не только сократить время и расход материалов на разработку методики, но и установить условия вскрытия проб (например, способ разложения, масса пробы, плавление, температура сплавления или спекания и т.д.), обеспечивающие количественный перевод рения в раствор и отделение его от матрицы пробы.

Теоретический подход к определению условий подготовки проб в данной работе реализован с помощью термодинамического моделирования, которое заключается в анализе поведения многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы на основе расчета ее полного равновесного химического состава в экстремуме термодинами-

ческого потенциала (максимизация энтропии или минимизация энергии Гиббса) при учете большинства потенциально возможных в равновесии компонентов [2]. Термодинамическое моделирование выполнено с помощью программного комплекса HSC 6.1 [3]. В термодинамической базе этого комплекса имеются свойства оксидов, пероксидов и сульфидов рения [4 – 7]. Данные о перренатах натрия, калия, лития и рубидия неполны, а о перренатах  $\text{CuReO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2$  отсутствуют.

Для термодинамического моделирования требуются следующие термодинамические свойства: стандартная энтальпия образования ( $\Delta H_f^\circ$ ), стандартная энтропия ( $S_{298}^\circ$ ) и зависимость теплоемкости от температуры ( $C_p(T)$ ). Экспериментальные методы определения вышеперечисленных свойств трудоемки и длительны. Поэтому в данной работе для определения термодинамических величин были использованы расчетные методы, которые на основании эмпирических закономерностей позволяют вычислить искомые величины, близкие к экспериментальным значениям. Оценка применимости рассчитанных термодинамических свойств выполнена на примере термодинамического моделирования процесса спекания медных и медно-молибденовых концентратов с использованием оксида магния и окислительной добавки ( $\text{NaNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) в условиях термического нагрева.

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРРЕНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Расчет термодинамических свойств перренатов металлов выполнили с использованием «инкрементных» методов расчета, которые также называют «методами групповых составляющих». Для ограниченного числа перренатов щелочных металлов опубликован ряд термодинамических данных, однако для двух- или трехзарядных катионов металлов

эти данные практически отсутствуют. Поскольку общее число опубликованных термодинамических данных невелико, каждая величина рассчитывалась с использованием нескольких методов и усреднена. В результате определены термодинамические свойства:  $\text{LiReO}_4$ ,  $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{KReO}_4$ ,  $\text{RbReO}_4$ ,  $\text{CsReO}_4$ ,  $\text{AgReO}_4$ ,  $\text{CuReO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$ ,  $\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$ ,  $\text{Cr}(\text{ReO}_4)_3$  и  $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ . Соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4$  и  $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$  не рассматривались, так как они при температурах эксперимента разлагаются [8].

### Стандартная энтальпия образования

Значения стандартной энтальпии образования перренатов металлов рассчитаны с использованием следующих методов:

1. *Эмпирический метод Ле Вана*. Стандартная энтальпия образования ионных солей рассчитывается согласно эмпирическому уравнению [9, 10]:

$$\Delta H_{298}^\circ = n \cdot A + m \cdot C + (2 \cdot m)^2 + n^2, \quad (1)$$

где  $n$  и  $m$  – число анионов и катионов в молекуле, соответственно;  $A$  – постоянная для аниона,  $A(\text{ReO}_4^-) = -659.4$  кДж [10];  $C$  – постоянная для катиона, взятая из [10].

**Таблица 1**

Сравнение рассчитанных полуэмпирическими методами (1 – 5) и опубликованных значений термодинамических свойств ( $\Delta H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$ ) перренатов металлов в кристаллическом состоянии

**Table 1**

Comparison of calculated by semi-empirical methods (1 – 5) and published values of thermodynamic properties ( $\Delta H_{298}^\circ$  and  $S_{298}^\circ$ ) of the crystalline perrenates

Перренат	Стандартная энтальпия образования, $\Delta H_{298}^\circ$ , кДж/моль				Стандартная энтропия, $S_{298}^\circ$ , Дж/(моль·К)		
	1	2	3	Литература	4	5	Литература
$\text{LiReO}_4$	-1087.84	-994.73	-1065.52	-1035.54 [16] -1050 [17]	122.65	130.1	-
$\text{NaReO}_4$	-1083.66	-1009.14	-1014.23	-1053.11 [16] -1057.09 [17, 18]	140.11	150.2	151.5 [17, 18]
$\text{KReO}_4$	-1083.66	-1051.89	-1051.88	-1097 [18] -1100.392 [19] -1108.7 [20]	151.84	162.8	167.82 [18] 164.7 [21] 167.9 [22]
$\text{RbReO}_4$	-1079.47	-*	-1039.11	-1252.74 [23] -1129.68 [16] -1102.9 [17, 18] -1108.2 [20]	160.39	171.6	167.4 [17, 18] 182.5 [20]
$\text{CsReO}_4$	-1079.47	-1065.76	-1067.71	-1261.52 [23] -1156.88 [16] -1103.7 [17]	151.84	183.2	205.0 [17]
$\text{AgReO}_4$	-728.02	-753.36	-711.82	-736 [17, 19]	164.4	174.3	153.10 [17, 19]
$\text{CuReO}_4$	-849.35	-731.51	-474.02	-	150.18	158.3	-
$\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$	-2163.13	-2007.51	-2078.66	-2465.36 [23]	277.71	284.8	-
$\text{Fe}(\text{ReO}_4)_2$	-1652.68	-1490.20	-1671.61	-1697.03 [16]	268.16	273.5	-
$\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$	-2138.02	-1962.71	-2066.03	-	247.15	263.2	-
$\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2$	-1665.23	-1557.49	-1414.88	-	262.22	277.6	-
$\text{Co}(\text{ReO}_4)_2$	-1623.39	-1452.89	-1621.41	-	260.12	268.8	-
$\text{Mg}(\text{ReO}_4)_2$	-2020.87	-1762.10	-2006.93	-	234.29	247.7	-
$\text{Mn}(\text{ReO}_4)_2$	-1803.30	-1630.09	-1795.16	-	268.92	277.7	-
$\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2$	-1631.76	-	-1611.11	-	273.52	293.8	-
$\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2$	-2142.21	-1998.09	-2105.58	-	261.8	274.2	-
$\text{Zn}(\text{ReO}_4)_2$	-1719.62	-1564.93	-1736.78	-	251.04	265.4	-
$\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$	-2832.57	-2363.12	-2870.81	-	336.53	450.8	-
$\text{Cr}(\text{ReO}_4)_3$	-2644.29	-2231.18	-2607.77	-	351.67	372.6	-
$\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$	-2338.86	-2150.81	-2440.51	-	354.81	374.4	-

Примечание: расчеты выполнены для  $\Delta H_{298}^\circ$  согласно: 1 – эмпирическому методу М.Л. Вана [10], 2 – инкрементному методу [11], 3 – методу Мостафа [12]; для  $S_{298}^\circ$  согласно: 4 – инкрементному методу Кумока [13, 14], 5 – правилу Неймана – Коппа [15]; \* – опубликованные данные не найдены или отсутствуют справочные данные для расчета; подчеркнуты значения, полученные экспериментальным путем.

2. **Инкрементный метод.** В работе [11] для определения стандартной энтальпии образования используют уравнение:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = (n + m) \cdot (X_n - X_m)^2 + n \cdot Y_n + m \cdot Y_m + L \cdot W_m / W_n, \quad (2)$$

где  $n$  и  $m$  – число анионов и катионов в молекуле, соответственно;  $L$  – число связей;  $X_n$ ,  $Y_n$ ,  $W_n$  – эмпирические параметры аниона,  $X_n(\text{ReO}_4^-) = 8.085$ ,  $Y_n(\text{ReO}_4^-) = 152.815$ ,  $W_n(\text{ReO}_4^-) = 46.546$  [11];  $X_m$ ,  $Y_m$ ,  $W_m$  – эмпирические параметры катиона, взятые из [11].

3. **Метод Мостафа.** Для технологических расчетов Мостафа предложил и обосновал расчет стандартной энтальпии образования по уравнению [12]:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum n_j \Delta_{Hj}, \quad (3)$$

где  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты  $j$ -го атома соединения;  $\Delta_{Hj}$  – энтальпийный инкремент  $j$ -го атома или иона, взятые из [12].

Рассчитанные значения стандартной энтальпии образования перренатов металлов согласуются между собой и с опубликованными экспериментальными значениями (табл. 1), а среднее значение по трем

методам (табл. 2) отличается от опубликованных для перренатов Li, Na, Ag менее чем на 2 %, а для перренатов K, Rb, Cs, Fe – от 3 до 5 %.

### Стандартная энтропия

Нами были использованы следующие методы для расчета  $S_{298}^{\circ}$  перренатов:

1. **Инкрементный метод Кумока** [13, 14]. В.Н. Кумок разработал оригинальную систему ионных энтропийных инкрементов, согласно которой стандартную энтропию неорганических кристаллических веществ рассчитывают по формуле:

$$S_{298}^{\circ} = \Delta S_m \cdot m + \Delta S_n \cdot n, \quad (4)$$

где  $m$ ,  $n$  – число катионов и анионов в молекуле;  $\Delta S_m$  и  $\Delta S_n$  – энтропийные инкременты катиона и аниона, приведены в [14] ( $\Delta S_n = \Delta S_{298}^{\circ}(\text{ReO}_4^-) = 115.6$  Дж/(моль×К)).

2. **Правило Неймана-Коппа.** В соответствии с правилом стандартную энтропию соли рассчитывают как сумму стандартных энтропий оксидов, ее составляющих [15]. Так, для перренатов металлов выражения для расчета в зависимости от заряда

Таблица 2

Рассчитанные термодинамические свойства перренатов металлов в кристаллическом состоянии

Table 2

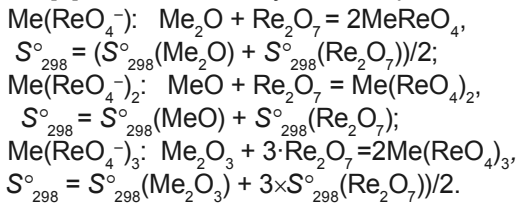
Calculated thermodynamic properties of metal perrhenates in the crystal state

Перренат	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	Температурный диапазон $T_1 - T_2$ , К	Значения коэффициентов (Дж/(моль·К)) уравнения $C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}$		
				$a$	$b$	$c$
LiReO <sub>4</sub>	- 1049.36	126.4	298.15 – 709	124.881	42.337	- 18.511
NaReO <sub>4</sub>	- 1035.68	145.2	298.15 – 687	125.434	43.356	- 11.176
KReO <sub>4</sub>	- 1062.48	157.3	298.15 – 828	129.076	42.184	- 9.061
RbReO <sub>4</sub>	- 1059.29	166.0	298.15 – 871	126.434	46.723	- 6.499
CsReO <sub>4</sub>	- 1070.98	167.5	298.15 – 889	126.754	45.296	- 7.079
AgReO <sub>4</sub>	- 731.07	169.4	298.15 – 728	121.695	54.040	- 11.117
CuReO <sub>4</sub>	- 684.96	154.2	298.15 – 653	122.961	45.607	- 13.305
Ba(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 2083.10	281.3	298.15 – 1072	238.236	67.089	- 28.665
Fe(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1604.83	270.8	298.15 – 1200**	231.372	75.120	- 32.235
Ca(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 2055.59	255.2	298.15 – 1207	237.443	63.270	- 30.387
Cd(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1545.87	269.9	298.15 – 897	232.877	64.280	- 28.271
Co(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1565.90	264.5	298.15 – 1089	237.082	66.026	- 29.443
Mg(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1929.97	241.0	298.15 – 1203	233.753	66.279	- 32.090
Mn(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1742.85	273.3	298.15–1200**	234.619	66.658	- 30.108
Pb(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1621.43	283.7	298.15 – 835	229.922	80.534	- 27.867
Sr(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 2081.96	268.0	298.15 – 1157	234.430	70.048	- 27.868
Zn(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	- 1673.78	258.2	298.15 – 974	232.993	69.737	- 15.555
Al(ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- 2688.83	393.7	298.15 – 1200**	341.421	98.177	- 50.783
Cr(ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- 2494.41	362.1	298.15 – 1200**	339.732	99.309	- 40.733
Fe(ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- 2310.06	364.6	298.15 – 1200**	336.682	114.741	- 43.988

Примечания: \* –  $T_2$  соответствует температуре плавления перрената металла [26]; \*\* – опубликованные температуры плавления не найдены.



катиона металла, где стандартные энтропии оксидов взяты из [7], выглядят следующим образом:



Рассчитанные значения стандартной энтропии перренатов металлов согласуются между собой и с опубликованными экспериментальными значениями [16 – 23] (табл. 1). Среднее значение по двум методам (табл. 2) отличается от опубликованных для перренатов Na, K, Rb, Cs, Ag на 4 – 10 %.

### ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Температурную зависимость теплоемкости  $C_p(T)$  кристаллических веществ в диапазоне температур от 298 К до температуры плавления представляют эмпирическим уравнением Майера-Келли [23], если в рассматриваемом диапазоне температур вещество не претерпевает фазовых превращений:

$$C_p = a + 0.001 \cdot b \cdot T + 10^5 \cdot c \cdot T^{-2}, \quad (5)$$

где  $a, b, c$  – постоянные величины.

Аналогично рассчитанным выше термодинамическим величинам зависимости теплоемкости от температуры были найдены тремя методами:

1. *Аддитивный метод* с использованием данных о теплоемкостях простых оксидов [10]. Коэффициенты  $a, b, c$  для оксидов металлов и оксида рения ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ ) взяты из справочника [7]:

$$\begin{aligned} C_p(\text{MeReO}_4) &= (a(\text{Me}_2\text{O}) + a(\text{Re}_2\text{O}_7))/2 + \\ &+ 0.001 \cdot T \cdot (b(\text{Me}_2\text{O}) + b(\text{Re}_2\text{O}_7))/2 - \\ &- 10^5 \cdot T^{-2} \cdot (c(\text{Me}_2\text{O}) + c(\text{Re}_2\text{O}_7))/2; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p(\text{Me}(\text{ReO}_4)_2) &= a(\text{MeO}) + a(\text{Re}_2\text{O}_7) + \\ &+ 0.001 \cdot T \cdot (b(\text{MeO}) + b(\text{Re}_2\text{O}_7)) - \\ &- 10^5 \cdot T^{-2} \cdot (c(\text{MeO}) + c(\text{Re}_2\text{O}_7)); \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} C_p(\text{Me}(\text{ReO}_4)_2) &= a(\text{MeO}) + a(\text{Re}_2\text{O}_7) + \\ &+ 0.001 \cdot T \cdot (b(\text{MeO}) + b(\text{Re}_2\text{O}_7)) - \\ &- 10^5 \cdot T^{-2} \cdot (c(\text{MeO}) + c(\text{Re}_2\text{O}_7)); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p(\text{Me}(\text{ReO}_4)_3) &= (a(\text{Me}_2\text{O}_3) + 3 \cdot a(\text{Re}_2\text{O}_7))/2 + \\ &+ 0.001 \cdot T \cdot (b(\text{Me}_2\text{O}_3) + 3 \cdot b(\text{Re}_2\text{O}_7))/2 - \\ &- 10^5 \cdot T^{-2} \cdot (c(\text{Me}_2\text{O}_3) + 3 \cdot c(\text{Re}_2\text{O}_7))/2. \end{aligned}$$

2. Для ряда перренатов температуры плавления не определены, поэтому для оценки  $C_p(T)$  по уравнению (5) были использованы эмпирические формулы, предложенные Абашидзе и Цагарейшвили [24] для расчета коэффициентов в выражении для температурной зависимости теплоемкости:

$$\begin{aligned} a &= N \times 5.5; \quad b = N/8 \times t; \quad c = 0.9 \times 10^5 \times \\ &\times (a + 37.25 \times N/t - 4.184 \times C_{p,298}^\circ), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $t$  – характеристическая температура вещества.

Характеристическую температуру вещества  $t$  определили по величине  $C_{p,298}^\circ$  с использованием таблицы функции  $C_p/N = f(T/t)$ , приведенной в работе [24].

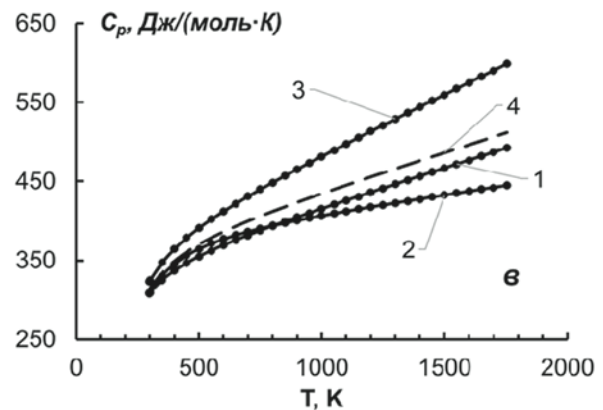
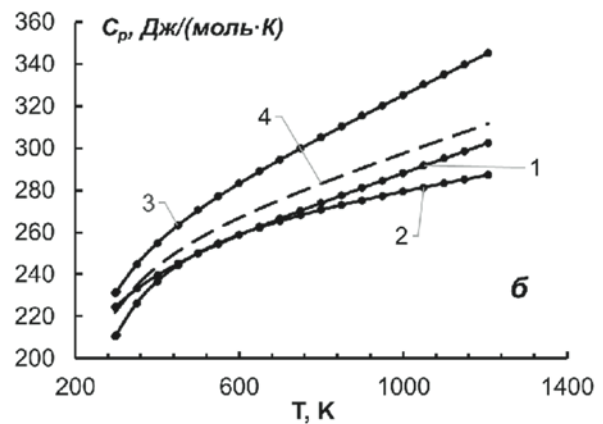
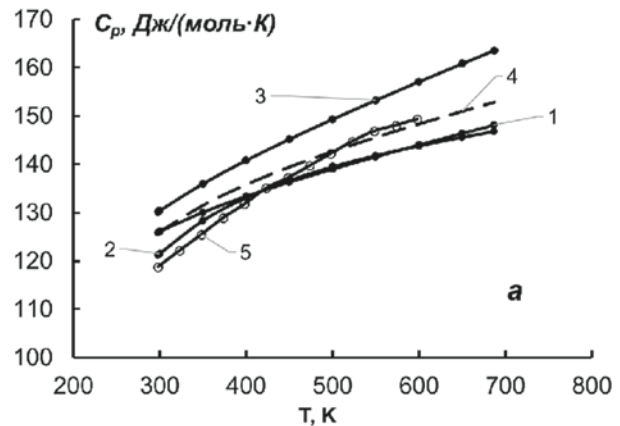


Рис. 1. Зависимости теплоемкостей  $C_p$ , (Дж/(моль·К)) кристаллических перренатов  $\text{NaReO}_4$  (а),  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  (б) и  $\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$  (в) от температуры  $T$  (К), рассчитанные по: 1 – аддитивному методу [10], 2 – методу Абашидзе и Цагарейшвили [24], 3 – методу Мостафа [25], 4 – усредненным коэффициентам [данная работа], 5 – экспериментальные данные для  $\text{NaReO}_4$  [27].

Fig. 1. Function heat capacity  $C_p$ , (J/(mol·K)) of perrhenates in solid state  $\text{NaReO}_4$  (a),  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  (b) and  $\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$  (v) against temperature  $T$  (K) calculated using: 1 – additive method [10], 2 – method of Abashidze and Tsagarejshvili [24], 3 – Mostafa's method [25], 4 – averaged coefficients [the present work], 5 – experimental data for  $\text{NaReO}_4$  [27].

3. *Метод Мостафа*. Для технологических расчетов Мостафа предложил и обосновал расчет стандартной теплоемкости образования по уравнению [25]:

$$C_p = \sum_j n_j \Delta_{dj} + \left( \sum_j n_j \Delta_{bj} \cdot 10^{-3} \right) T + \left( \sum_j n_j \Delta_{cj} \cdot 10^6 \right) \frac{1}{T^2} + \left( \sum_j n_j \Delta_{dj} \cdot 10^{-6} \right) T^2, \quad (8)$$

где  $T$  – температура, К;  $n_j$  – стехиометрические коэффициенты  $j$ -го атома соединения;  $\Delta_{aj}$ ,  $\Delta_{bj}$ ,  $\Delta_{cj}$ ,  $\Delta_{dj}$  – инкременты  $j$ -го атома или иона, взятые из [25].

Расчет температурной зависимости теплоемкости выполнен в диапазоне температур от 298 К до температуры плавления перрената металла [26]. Рассчитанные зависимости использованы нами для изучения термохимических процессов при спекании или сплавлении ренийсодержащего рудного сырья, если не была найдена температура плавления перрената, то температурный диапазон мы ограничивали 1200 К.

С использованием приведенных выше методов были рассчитаны коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  для уравнения (5), а усредненные значения приведены

в табл. 2. На рис. 1 в качестве примера приведены  $C_p = f(T)$  для  $\text{NaReO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$  и  $\text{Al}(\text{ReO}_4)_3$ . Для перренатов однозарядных катионов металлов  $\text{MeReO}_4$  полученные зависимости близки между собой. Например, для  $\text{NaReO}_4$  (рис. 1, а) рассчитанная по усредненным коэффициентам зависимость  $C_p = f(T)$  близка к экспериментальной [27] (погрешность расчета до 5 %).

Для перренатов двухзарядных и трехзарядных катионов металлов ( $\text{Me}(\text{ReO}_4)_2$  и  $\text{Me}(\text{ReO}_4)_3$ ), соответственно при температуре выше 1000 – 1200 К наблюдаются значительные расхождения между расчетными зависимостями (рис. 1, б и в). До 1000 – 1200 К рассчитанные зависимости согласуются, что достаточно для применения их в термодинамических расчетах в температурном диапазоне 298 – 1200 К.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ РУДНОГО СЫРЬЯ

Ранее экспериментально оптимальным способом подготовки образцов проб молибденовых и медных руд и концентратов к дальнейшему атомно-эмиссионному с индуктивно связанной плазмой определению рения нами был выбран способ спекания

Таблица 3

Индивидуальные вещества, учитываемые при расчетах спекания медного и медно-молибденового рудного сырья с оксидом магния и окислительными добавками [3]

Table 3

Individual substances taken into account in the calculation of sintering of copper and copper-molybdenum ores raw materials with magnesium oxide and oxidizing addition [3]

Газообразные (верхний индекс – g)	Конденсированные (верхний индекс – c)
Al, AlCuS, AlO, AlO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlS, AlS <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> S	Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Ca, CaO, CaS	CaSi, CaSi <sub>2</sub> , Ca <sub>2</sub> Si, CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> , CaFe(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CaMgSiO <sub>4</sub> , CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaMoO <sub>3</sub> , CaMoO <sub>4</sub> , CaO, CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> , CaO·MgO·SiO <sub>2</sub> , CaSO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , CaS
Cu, CuO, CuS, Cu <sub>2</sub> S	Cu, CuFeO <sub>2</sub> , CuMoO <sub>4</sub> , CuO, Cu <sub>2</sub> O, CuSO <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuS, Cu <sub>2</sub> S
Fe, FeO, FeO <sub>2</sub> , FeS	Fe, FeSi, FeSi <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> Si, FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeMoO <sub>4</sub> , FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO·SiO <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , FeSiO <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , FeS, FeS <sub>2</sub>
Mg, MgO, MgS	Mg, Mg <sub>2</sub> Si, MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgMoO <sub>4</sub> , MgMoO <sub>3</sub> , MgO, MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSO <sub>4</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , MgS
Mo, MoO, MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , MoS, MoS <sub>2</sub>	Mo, MoSi <sub>2</sub> , Mo <sub>3</sub> Si, MoO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> , MoS <sub>3</sub> , Mo <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
N, N <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , NS	-
O, O <sub>2</sub>	-
Re, ReO, ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Re <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Re, ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NaReO <sub>4</sub> <sup>*</sup> , KReO <sub>4</sub> <sup>*</sup> , Al(ReO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>*</sup> , Ca(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>*</sup> , CuReO <sub>4</sub> <sup>*</sup> , Fe(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>*</sup> , Mg(ReO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>*</sup> , ReS <sub>2</sub> , ReS <sub>3</sub> , Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> , ReSi, ReSi <sub>2</sub> , Re <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>
S, S <sub>2</sub> , SO, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	S
Si, SiO, SiO <sub>2</sub> , SiS, SiS <sub>2</sub>	Si, SiO <sub>2</sub> , SiS, SiS <sub>2</sub>
Na, NaNO <sub>2</sub> , NaNO <sub>3</sub> , NaO, Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
K, KO, K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , KS, K <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	K, KAlO <sub>2</sub> , KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KFeO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> , K <sub>4</sub> FeO <sub>3</sub> , KO <sub>2</sub> , KO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , K <sub>2</sub> S

Примечание: \* – термодинамические данные рассчитаны в данной работе.

с оксидом магния в присутствии окислительной добавки ( $\text{NaNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) [28]. Для объяснения роли окислительной добавки при спекании, а также с целью оценки применимости рассчитанных нами

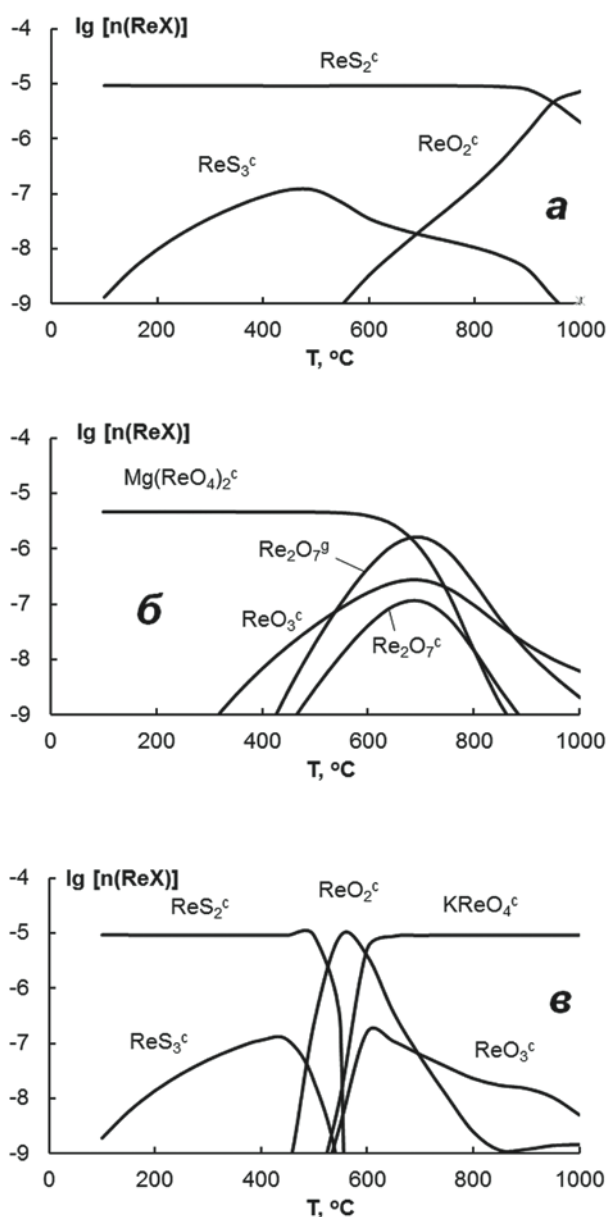


Рис. 2. Рассчитанные зависимости логарифма равновесного количества индивидуальных веществ, содержащих рений  $n(\text{ReX})$  (моль), от температуры  $T$  при спекании 0.5 г пробы с 2 г  $\text{MgO}$  (а, б) и при спекании 0.5 г пробы с 2 г  $\text{MgO}$  и 1.5 г  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (в) (верхний индекс «с» – конденсированный, верхний индекс «г» – газообразный). а, в – атмосфера азота, б – атмосфера воздуха (мольное соотношение матрица пробы плюс плавень к воздуху = 1 : 1).

Fig. 2. Calculated functions of the logarithms of the amount of the individual compounds containing rhenium  $n(\text{ReX})$  (mol) from the temperature of sintering 0.5 g sample with 2 g  $\text{MgO}$  (a, b) and for sintering 0.5 g sample with 2 g  $\text{MgO}$  and 1.5 g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  (c) (upper index c – condensed, upper index g – gas). a, c – nitrogen atmosphere, b – air atmosphere (molar ratio of sample matrix plus flux to air = 1 : 1).

термодинамических данных перренатов металлов было выполнено термодинамическое моделирование.

Исходный состав моделируемой термодинамической системы соответствует усредненному составу медного и медно-молибденового рудного сырья по основным компонентам (% мас.:  $\text{SiO}_2$  – 8.69,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1.34,  $\text{CaO}$  – 0.77,  $\text{MgO}$  – 0.44,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 25.29, S – 17.22,  $\text{Re}_2\text{O}_7$  – 0.17,  $\text{CuO}$  – 17,  $\text{MoO}_3$  – 29.09) и условиям эксперимента [26]: 0.5 г пробы и 2 г  $\text{MgO}$  или 2 г  $\text{MgO}$  с 1.5 г окислительной добавки  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Содержания всех компонентов пробы вводили в модель в молях, а учитываемые в расчетах индивидуальные газообразные и конденсированные вещества приведены в табл. 3.

В расчетах также учитывали тот факт, что нам неизвестно как взаимодействуют пробы концентратов, смешанные с плавнем, с окружающей атмосферой. Поэтому варьировали мольные соотношения проба/воздух, а также рассмотрели поведение ренийсодержащих соединений в инертной атмосфере азота. Варьируя соотношения проба/воздух, мы меняли степень взаимодействия компонентов с кислородом воздуха. Таким образом, термодинамические расчеты проведены в диапазоне температур 100 – 1000 °C с шагом 50 °C, давлении системы 0.1 МПа в атмосфере азота (мольное соотношение матрица пробы плюс плавень к атмосфере равно 1 : 1), атмосфере воздуха (1 : 1) и атмосфере воздуха (1 : 10).

Так как при спекании происходит постепенный нагрев тигля с реакционной смесью, то для корректности расчетов применяли принцип последовательных термохимических преобразований в открытой термодинамической системе: если, согласно расчетам, при повышении температуры происходят потери части компонентов в газовую фазу, то на последующих температурных точках расчета соответственно им корректируется качественный и количественный исходный химический состав системы.

Результатами термодинамического моделирования были зависимости содержания компонентов пробы от температуры спекания (примеры зависимостей приведены на рис. 2). Согласно результатам расчета (табл. 4) при спекании рудных материалов с оксидом магния в инертной атмосфере азота рений преимущественно находится в виде сульфида  $\text{ReS}^c$  и в изучаемом нами диапазоне температур потерь рения не наблюдается (рис. 2, а). В окислительной атмосфере большая часть рения находится в виде конденсированного  $\text{Mg}(\text{ReO}_4)^c$ . Заметные потери рения в виде газообразного оксида  $\text{Re}_2\text{O}_7^g$  возможны выше 550 °C в окислительной атмосфере (мольное соотношение матрица пробы плюс плавень к воздуху = 1 : 1) и выше 450 °C в сильноокислительной атмосфере (1 : 10) (рис. 2, б).

Из табл. 4 следует, что при добавлении к оксиду магния в качестве окислительной добавки пиросульфата калия или нитрата натрия в инертной, окислительной и сильноокислительной атмосферах газообразных потерь рения до 1000 °C не наблюдается.

Таблица 4

Температуры начала потерь рения и форма существования рения при термодинамическом моделировании спекания ренийсодержащих проб с оксидом магния или с оксидом магния и окислительной добавкой ( $\text{NaNO}_3$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) в диапазоне температур 100 – 1000 °С

Table 4

Rhenium losses start temperature and the rhenium form in the thermodynamic modeling of sintering with magnesium oxide or magnesium oxide and oxidizing agents ( $\text{NaNO}_3$  or  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) at temperatures within 100 – 1000 °С range

Состав плавня	Атмосфера (мольное отношение матрица пробы плюс плавень к атмосфере)					
	$\text{N}_2$ (1 : 1)		Воздух (1 : 1)		Воздух (1 : 10)	
	$T^*$ , °С	Форма существования рения	$T^*$ , °С	Форма существования рения	$T^*$ , °С	Форма существования рения
MgO	– **	$\text{ReS}_2^c$	550	$\text{Mg}(\text{ReO}_4)^c \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7^g$	450	$\text{Mg}(\text{ReO}_4)^c \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7^g$
MgO + $\text{NaNO}_3$	–	$\text{NaReO}_4^c$	–	$\text{NaReO}_4^c$	–	$\text{NaReO}_4^c$
MgO + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	–	$\text{ReS}_2^c$ <sup>500</sup> $\text{ReO}_2^c$ <sup>600</sup> $\text{KReO}_4^c$	–	$\text{KReO}_4^c$	–	$\text{KReO}_4^c$

Примечание:  $T^*$  – температура начала потерь рения в газовую фазу; \*\* – отсутствуют потери рения в газовую фазу; с – конденсированный; g – газообразный.

В инертной атмосфере при начальных температурах рений присутствует в виде конденсированного сульфида  $\text{ReS}^c$ , который при температуре 500 °С полностью переходит в  $\text{ReO}_2^c$ , а затем при 600 °С в  $\text{KReO}_4^c$  (рис. 2, в). В окислительных атмосферах рений находится в виде перрената калия  $\text{KReO}_4^c$ .

При добавлении нитрата натрия к оксиду магния в качестве окислительной добавки рений полностью переходит в перренат натрия  $\text{NaReO}_4^c$ , при этом газообразных потерь рения до 1000 °С не наблюдается во всех рассматриваемых нами атмосферах (табл. 4).

При рассмотрении равновесного распределения других элементов термодинамической системы было обнаружено, что в условиях спекания проб часть элементов находится в виде нерастворимых или малорастворимых соединений (например,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ ,  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  и др.), которые при водном выщелачивании спеков будут отделены в виде осадка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью полуэмпирических методов впервые рассчитаны термодинамические свойства (стандартная энтальпия, энтропия, теплоемкость и температурная зависимость теплоемкости) для перренатов металлов (Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Cu, Ba, Fe, Ca, Cd, Co, Mg, Mn, Pb, Sr, Zn, Al и Cr) в кристаллическом состоянии.

На основе рассчитанных термодинамических данных выполнено моделирование процесса спекания ренийсодержащих проб с оксидом магния в присутствии и отсутствии окислительной добавки. Показано, что окислительная добавка (нитрата натрия или пиросульфата калия) при спекании

с оксидом магния позволяет увеличить степень извлечения рения из труднорастворимых концентратов путем его перехода в перренаты натрия или калия в зависимости от использованной добавки. Согласно эксперименту [28] температура спекания с оксидом магния и окислительной добавкой составляет 700 °С. Термодинамическое моделирование показало, что в этом интервале температур, при использовании  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  не происходит потерь рения. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными [28], что говорит о достоверности рассчитанных термодинамических свойств перренатов металлов.

Рассчитанные термодинамические свойства перренатов металлов могут быть использованы для различных термодинамических расчетов как в аналитической химии, так и в металлургии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий, при финансовой поддержке постановления №211 Правительства РФ, контракт № 02.A03.21.0006.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The work was performed within the framework of the state task of the Institute of Metallurgy of UB RAS and was financially supported by Act 211 of Russian Federation Government (contract No. 02.A03.21.006).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимова О.В., Печищева Н.В., Шуняев К.Ю. Современные методы определения рения // Журнал аналитической химии. 2012. Т. 67. № 9. С. 828 – 841.



2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgy, 1994. 352 с.

3. HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.

4. Barin I., Sauert F. Thermochemical data of pure substances. Weinheim: VCH Verlags Gesellschaft, 1989. 1739 p.

5. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М.: Изд-во Академии Наук, 1951. 252 с.

6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Изд. в 4 т.; под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978 – 1982.

7. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов [и др.] // М.: Metallurgy, 1978. 472 с.

8. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М. Metallurgy рения. М.: Наука, 2007. 298 с.

9. Van M.Le. Estimation des fonctions thermodynamiques. Estimation des enthalpies normales de formation // Bulletin De La Societe Chimique De France. 1972. № 2. P. 579 – 583.

10. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN) / Г.К. Моисеев [и др.]. Екатеринбург, УрО РАН. 1997. 231 с.

11. Ducros M., Sannier H. Méthode d'estimation des enthalpies de formation et des enthalpies libres de formation des composés inorganiques // Thermochemica Acta. 1992. V. 196, № 1. P. 27 – 43.

12. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. Prediction of standard heats and Gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577 – 4582.

13. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108 – 123.

14. Методы прикладной термодинамики в химии и металлургии / Б.К. Касенов [и др.]. Караганда: «Гласир». 2008. 332 с.

15. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и расчета термохимических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН, 2001. 135 с.

16. Расчет энтальпии образования кристаллических веществ / И.В. Казин [и др.] // Ж. физич. химии. 1984. Т. 58, № 1. С. 37 – 41.

17. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. The NBS tables of chemical thermodynamic properties // J. Physical and chemical reference data. 1982. V.11, № 2. P. 1 – 407.

18. Dean J.A. Lange's Handbook of Chemistry. Thermodynamic Properties. New York: McGraw-Hill, 1985. 1291 p.

19. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 2412 p.

20. Jonson D.A. Thermochemistry of ammonium and rubidium perhenates and effect of hydrogen bonding on the solubilities of ammonium salts // J. Chem. Soc. Dalton trans. 1990. № 11. P. 3301-3304.

21. Weir R.D., Staveley L.A.K. The heat capacity and thermodynamic properties of potassium perhenate and ammonium perhenate from 8 to 304 K // J. Chem. Phys. 1980. V.73, №3. P. 1386 – 1392.

22. Cobble J.W., Oliver G.D., Smith W.T. Thermodynamic properties of technetium and rhenium compounds. V. Low temperature heat capacity and the thermodynamics of po-

tassium perhenate and the perhenate ion // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5786 – 5787.

23. Maier G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 52, № 7. P.3243 – 3246.

24. Абашидзе Т.Д., Цагарейшвили Д.Ш. Расчет высокотемпературных теплоемкостей ионных кристаллических неорганических соединений по их стандартным теплоемкостям // Изв. АН Груз. ССР. 1982. Т.8. № 1. С. 39 – 45.

25. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions / A.T.M.G. Mostafa [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 343 – 348.

26. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.

27. Djamali E., Chen K., Cobble J.W. Standard state thermodynamic properties of aqueous sodium perhenate using high dilution calorimetry up to 598.15 K // J. Chem. Thermodynamics. 2009. V.41. P. 1035 – 1041.

28. The rhenium determination in copper and molybdenum ores and concentrates by ICP atomic emission spectrometry / O. Evdokimova [et al.] // Current Analytical Chemistry. 2014. V. 10. P. 449 – 456.

## REFERENCES

- 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. doi: 10.1134/S1061934812090043
- Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow, Metallurgy, 1994. 352 p. (in Russian).
- HSC Chemistry 6.0. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database and Flowsheet Simulation*. Outokumpu Research Oy Information Center, Finland. 2006.
- Barin I., Sauert F. *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, VCH Verlags Gesellschaft, 1989. 1739 p.
- Jacimirskij K.B. *Termokhimiia kompleksnykh soedinenii* [Thermochemistry of complex compounds]. Moscow, Izdatelstvo Akademii Nauk, 1951. 252 p. (in Russian).
- Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv. Spravochnik. Izd. v chetyrekh tomakh; red. V.P. Glushko*. [Thermodynamic properties of individual substances. Handbook in 4 vol. edited by V.P. Glushko]. Moscow, Nauka, 1978 – 1982. (in Russian).
- Fiziko-khimicheskie svoistva okislov. Spravochnik pod redaktsiei G.V. Samsonova* [Physico-chemical properties of oxides. Handbook edited by G.V. Samsonov]. Moscow, Metallurgy, 1978. p. 472. (in Russian).
- Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M. *Metallurgiya reniia* [Metallurgy of rhenium]. Moscow, Nauka, 2007. 298 p. (in Russian).
- Van M.Le. Estimation des fonctions thermodynamiques. Estimation des enthalpies normales de formation. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, 1972, no 2, pp. 579 – 583.
- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inyh N.I. *Temperaturnye zavisimosti privedennoi energii Gibbssa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (alternativnyi bank dannykh ASTRA.OWN)* [Temperature relations of Gibbs energy of some inorganic substances (alternative database ASTRA.OWN)]. Ekaterinburg, UB RAS, 1997. 231 p. (in Russian).
- Ducros M., Sannier H. Méthode d'estimation des enthalpies de formation et des enthalpies libres de formation des

- composés inorganiques. *Thermochimica Acta*, 1992, vol. 196, no. 1, pp. 27 – 43. doi: 10.1016/0040-6031(92)85004-F.
12. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. Prediction of standard heats and Gibbs free energies of formation of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, vol. 34, pp. 4577 – 4582. doi: 10.1021/ie00039a053.
13. Kumok V.N. [The problem of coordination of methods for assessing thermodynamic characteristics]. *Sbornik Priamye i obratnye zadachi khimicheskoi termodinamiki [Collection of Direct and inverse problems of chemical thermodynamics]*. Novosibirsk, Nauka, 1987, pp. 108 – 123. (in Russian).
14. Kasenov B.K., Aldabergenov M.K., Pashinkin A.S., Kasenova Sh.B., Balakaeva G.T., Adekenov S.M. *Metody prikladnoi termodinamiki v khimii i metallurgii [Methods of applied thermodynamics in chemistry and metallurgy]*. Karaganda, Glasir, 2008. 332 p. (in Russian).
15. Moiseev G.K., Vatolin N.A. *Nekotorye zakonomernosti izmeneniia i rascheta termokhimicheskikh svoistv neorganicheskikh soedinenii [Some regularities of changes and calculation of thermochemical properties of inorganic compounds]*. Ekaterinburg, UB RAS, 2001. 135 p. (in Russian).
16. Kazin I.V., Kyskin V.I., Petrova S.M., Kaganjuk D.S. [Calculation of heat capacity of crystal substances]. *Zhurnal fizicheskoi khimii [Russian Journal of Physical Chemistry]*, 1984, vol. 58, no. 1, pp. 37 – 41. (in Russian).
17. Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. *J. Physical and chemical reference data*, 1982, vol. 11, no. 2, pp. 1 – 407.
18. Dean J.A. *Lange's Handbook of Chemistry. Thermodynamic Properties*. New York, McGraw-Hill, 1985. 1291 p.
19. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. *Thermochemical properties of inorganic substances*. 2nd ed. Berlin, Springer-Verlag, 1991. 2412 p.
20. Jonson D.A. Thermochemistry of ammonium and rubidium perchlorates and effect of hydrogen bonding on the solubilities of ammonium salts. *J. Chem. Soc. Dalton trans*, 1990, no. 11, pp. 3301 – 3304. doi: 10.1039/DT9900003301.
21. Weir R.D., Staveley L.A.K. The heat capacity and thermodynamic properties of potassium perchlorate and ammonium perchlorate from 8 to 304 K. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 73, no. 3, pp. 1386 – 1392. doi: 10.1063/1.440256.
22. Cobble J.W., Oliver G.D., Smith W.T. Thermodynamic properties of technetium and rhenium compounds. V. Low temperature heat capacity and the thermodynamics of potassium perchlorate and the perchlorate ion. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, pp. 5786 – 5787.
23. Maier G., Kelley K.K. An equation for the representation of high-temperature heat content data. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, vol. 52, no. 7, pp. 3243 – 3246. doi: 10.1021/ja01347a029.
24. Abashidze T.D., Tsagarejshvili D.Sh. [Calculation of the high-temperature heat capacity of ionic crystalline inorganic compounds on their standard heat]. *Izvestiia akademii nauk Gruzinskoi SSR [Proceedings of the Georgian SSR Academy of Sciences]*, 1982, vol. 8, no. 1, pp. 39 – 45. (in Russian).
25. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbrow S.L. Prediction of heat capacities of solid inorganic salts from group contributions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, vol. 35, pp. 343 – 348. doi: 10.1021/ie9501485.
26. Borisova L.V., Ermakov A.N. *Analiticheskaiia khimiia reniia [Analytical chemistry of rhenium]*. Moscow, Nauka, 1974. 319 p. (in Russian).
27. Djamali E., Chen K., Cobble J.W. Standard state thermodynamic properties of aqueous sodium perchlorate using high dilution calorimetry up to 598.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 2009, vol. 41, pp. 1035 – 1041. doi: 10.1016/j.jct.2009.04.004.
28. Evdokimova O., Zaytseva P., Pechishcheva N., Pupyshchev A., Shunyaev K. The rhenium determination in copper and molybdenum ores and concentrates by ICP atomic emission spectrometry. *Current Analytical Chemistry*, 2014, vol. 10, pp. 449 – 456. doi: 10.2174/157341101004140701102351.