

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química



BIBLIOTECA FAC. DE QUIMICA

“QUIMICA DEL RENIO”

TRABAJO MONOGRAFICO
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO
P R E S E N T A

Takahashi Matsunobu Mitsunari Juan Manuel

MEXICO, D. F.

345

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA 11-1-1975
PROC 326



Jurado asignado originalmente
según el tema.

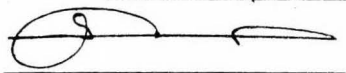
PRESIDENTE. ANTONIO CAMPERO CELIS.
V O C A L . ALBERTO OBREGON PEREZ.
SECRETARIO. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO.
1er. SUPLENTE. EMILIO BARRAGAN HERNANDEZ.
2do. SUPLENTE. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ.

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Ciencias
Químicas.

Sustentante : Takahashi Matsunobu Mitsunari Juan Manuel.



Asesor del tema: Ing. Alberto Obregón Pérez.



Con cariño y respeto:

A MIS PADRES:

Dr. Mitsuo Takahashi y Chisato M. de
Takahashi.

por su esfuerzo y dedicación.

A MIS HERMANOS:

por el apoyo que me brindaron.

A FAMILIARES Y AMIGOS:

por haberme alentado a lograr mis estudios.

A MIS MAESTROS:

con agradecimiento y respeto.

I N D I C E

INTRODUCCION.

CAPITULO I : GEOQUIMICA.	1
CAPITULO II : GENERALIDADES Y COMPUESTOS.....	7
CAPITULO III : ANALISIS.....	14
A).-Métodos de separación.....	14
B).-Métodos para la determinación de Re.....	15
C).-Proceso de detección de Re en minerales.....	16
Determinaciones varias.....	17
Separaciones de Re.....	20
Cromatografía.....	21
CAPITULO IV : OBTENCION.....	22
CAPITULO V : USOS.....	26
Electrodeposiciones de Re.....	26
Aleaciones.....	28
Re como catalizador.....	30

CONCLUSIONES.

I N T R O D U C C I O N

Renio, fué aislado en 1925 por W.Noddack y I.Tacke, se le considera de los últimos elementos naturales que han sido aislados, el renio fué detectado inicialmente en platino y en minerales de columbita, y más tarde en la molibdenita, el nombre del renio se debe al lugar de origen de Noddack (provincia de Rhine-land).

El renio es considerado un elemento raro, detectado en varios minerales, pero principalmente en la molibdenita de los depósitos de cobre, otras fuentes se consideran incosteables.

Su existencia fué vaticinada en 1870 por Mendeléeff, como el elemento no.75 de la tabla periódica, cuyas características son: presenta una gravedad específica de = 20.5, y un punto de fusión de = 3,180°C, siendo las propiedades básicas del elemento: su alta temperatura de fusión, por lo tanto, resistencia a las altas temperaturas, ductilidad, y propiedades catalíticas. Todas éstas propiedades singulares, ha hecho que el Re haya sido objeto de mayor número de estudios para ampliar el no. de sus aplicaciones. La producción comercial significativa fué hecha en los Estados Unidos de Norteamérica, en Utah en 1954, de las minas de cobre de la Kennecott Copper Corporation. Pero fué producido por vez primera en Alemania en 1930, de los depósitos de cobre; Siendo en el año de 1933 la primera patente Americana para la producción del renio.

Los usos principales de éste elemento son: depositación de Re sobre una superficie metálica para aumentar la resistencia al uso, como aleación proporcionando nuevas propiedades, en sistemas eléctricos, y como catalizador.

El renio exhibe valencias que van de: -1 a +7, siendo las más comunes: -1, +1, +4, +6 y +7. El comportamiento del renio puede ser comprendido, considerando su posición en la tabla periódica, siendo clasificado en el grupo VII-b, junto con Mn y Tc, y como es de esperarse presenta propiedades similares a los elementos de su grupo, y su comportamiento en tratamientos metalúrgicos, es similar en algunos casos a los metales refractarios comunes, y en otros casos a los metales del grupo VIII.

En la actualidad se calcula una producción de Re de: 20,000-30,000 lb/año, considerando sólo a unos países.

CAPITULO I : GEOQUIMICA.

Las definiciones de Geoquímica, difieren unas a otras, y son presentadas: F.W. Clarke (1) la define como sigue: cada roca puede ser contemplada, para propósitos presentes, como un sistema químico, en la cual por varias acciones, pueden ser ocasionados cambios químicos, el estudio de éstos cambios químicos se relaciona con la Geoquímica. De acuerdo a Clarke, la Geoquímica incluye los cambios metamórficos de las rocas, deben ser incluidas en las propiedades geoquímicas el desarrollo de los principales minerales y la diferenciación de magmas por cristalización. M. King Hubbert (1), trató sobre los principios generales de la clasificación de las ciencias, apuntó el hecho de que todas las ciencias, terminan al fin con idénticas materias, y difieren una de otra por el tratamiento. Las ciencias fundamentales, necesitan de otras menos fundamentales, para complementarlas en los métodos y datos. V.I. Vernadsky (1), la Geoquímica y la Mineralogía, se distinguen una de otra por la elección del tema de estudio, esto puede ser una base para definir a la ciencia en cuestión. A.E. Fersman (1) define a la Geoquímica en los siguientes incisos: a).-La distribución cuantitativa de los elementos químicos en la corteza terrestre y su localización, b).-Las combinaciones de los elementos en la corteza terrestre y la influencia de los procesos químicos, c).-La migración de los elementos y las leyes de cada migración, d).-el comportamiento de los elementos químicos en la corteza terrestre, así como sus compuestos. Esto puede expresarse más simplemente: la Geoquímica estudia la historia de los elementos químicos en la corteza terrestre y sus comportamientos, bajo diferentes condiciones termodinámicas y físico químicas. V.M. Goldschmidt (1), define en forma precisa a la Geoquímica, formulando sus tareas: a).-establecer la relación de la abundancia de los elementos en la corteza. b).-estudiar la distribución de los elementos en las esferas geoquímicas de la Tierra, en los minerales y rocas de la Litosfera y en productos naturales de varios tipos. c).-detectar las leyes que gobiernan la relación de abundancia y la distribución de los elementos.

La Geoquímica, puede ser dividida en 4 ramas: Biogeoquímica, Atmogeoquímica, Hidrogeoquímica y Litogeoquímica.

RENIO. - Notable por su baja abundancia cósmica, el conocimiento de su comportamiento geoquímico se debe a Noddack y Noddack (1) y (2), la abundancia de Re en metacritos y rocas ígneas, se presenta en la tabla # 1. En muchos aspectos el Mn y el Re, se asemejan en propiedades químicas, pero su localización difiere grandemente.

Tabla # 1.

Rocas meteoríticas.....	0.0082	g/ton.	Re.
Troilitas.....	0.001	"	"
Fase silicato de meteoritos.....	0.0008	"	"
Condritas.....	0.0023	"	"
Rocas ígneas.....	0.001	"	"

El Re no se localiza con el Mn, pero sí con el Mo, principalmente con la molibdenita, geoquímicamente el hecho más característico del renio, es su manera fuertemente dispersa de localización, presenta similitudes en propiedades químicas con los elementos cercanos a él; se presenta con mucha frecuencia o culto en la estructura de otros minerales, y muestra gran afinidad por el azufre, el contenido de renio en rocas magmáticas es de 0.0001 g/ton., en cromitas es de 0.02 g/ton., en sulfuros magmáticos primarios de la pirrotita-pentlandita es de 0.02 g/ton. Se presenta una notable concentración de Re en pegmatitas y en rocas neumatóliticas. Los autores mencionados, informan de contenidos del renio en columbatos, tantalatos y gadolinita, cuyo contenido promedio es 0.015 g/ton. Las rocas hidrotermales son bajas en renio, esto concuerda con los autores; el ciclo del Re por la acción de los agentes atmosféricos, es tratado de explicar en esta forma: el renio se encuentra en solución, como perrenato soluble, los hidrolizados están prácticamente libres de Re, el contenido reportado por Noddack y Noddack es menor de 0.001 g/ton., el contenido en agua de mar es muy bajo, y los evaporados contienen menos de 0.001 g/ton., y aumenta el contenido en sedimentos bituminosos, compuestos azufrados y metales pesados.

Goldschmidt(1), encontró 0.01% de Re en molibdenita en un depósito en Alemania, considerándolo como un sub-producto durante el proceso metalúrgico. Se consideró encontrarse con más frecuencia al renio en molibdenita, y aunque se le considera un elemento raro, puede considerarse su abundancia en el mismo rango del Pt, resultados del análisis de la molibdenita, son mostrados.

Tabla # 2.

USA.		Utah	0.036, 0.039 % Re
Arizona	0.122, 0.07, 0.106, 0.20 %Re	Virginia	0.010 "
Colorado	0.001 "	Washington	0.026 "
Maine	0.087 "	Wisconsin	0.096 "
Montana	0.030 "	Australia	0.021 "
Nevada	0.202, 0.210 "	Canadá	0.018 "
Nuevo México	0.102, 0.113 "	Chile	0.050, 0.074 "

Continuación de la tabla # 2.

Italia		URSS	
Calabria	0.001 % Re	Uzbekistan	0.023 % Re
Predazzo	0.004 "	Armenia	0.025 "
Sardinia	0.004 "	Kazakhstan	0.01,0.06 "

Estos datos de la tabla # 2, pueden servir de base para una estimación, en lo que respecta a las fuentes de origen del renio, relacionado como un sub-producto de la molibdenita; los principales minerales reníferos son: la molibdenita, Vulfenita y powelita, existiendo otros depósitos de minerales, cuyo contenido en renio es insignificante. El Departamento de minas de Nueva Gales del Sur presenta un reporte de los depósitos reníferos, y como se lleva a cabo la producción del Re, y sus consideraciones en éste aspecto explicados en los siguientes incisos: a).- como sub-producto de la molibdenita, en depósitos de cobre, b).- en depósitos donde la molibdenita es el mineral principal, pero tales depósitos son contados y ninguno hasta la fecha ha contado con suficiente cantidad de molibdenita, para garantizar el establecimiento de una planta de extracción. La concentración de Re en molibdenitas de depósitos de cobre, tiene un rango de 200 a 2000 ppm., mientras que la molibdenita de procedencia primaria tiene 10 ppm. Este Dpto. de minas inició estudios en las localizaciones de la molibdenita, empezando con un programa general de muestreo, los depósitos principales que fueron objeto de estudio son: Yetholme, Distrito de Whipstick, Wog Wog etc. (3).

Yetholme.- Depósito compuesto de Volastonita-granate, formado como resultado del metamorfismo de sedimentos de conglomerados calcáreos y volcánicos por intrusión del granito Bathurst. La molibdenita distribuida irregularmente, formando un depósito, separada del granito, aún cuando se encuentre dentro de éste los análisis primarios reportaron de 64 a 300 ppm., análisis posteriores dieron un resultado de 383 ppm., y en el programa del Dpto. de minas de Nueva Gales del Sur un promedio de 606 ppm. Ésta diferencia debida probablemente a la diferencia en el muestreo, se estima que exista en el depósito de 5,000 a 10,000 libras de Re aproximadamente.

Distrito de Whipstick.- Depósito cuyo contenido principal se caracteriza por cuarzo-granate-feldespato, análisis llevados a cabo muestran una amplia variación en contenido del renio, para poder evaluar en forma real la cantidad existente en éste depósito.

Wog Wog.- Depósito formado por intrusión del granito Bega, el muestreo mostró alto contenido de Re,

Se reportan depósitos conteniendo renio, así como algunas consideraciones geoquímicas, en los siguientes artículos:

Elementos raros en cobre de Zechstein. Se reportan 3 perfiles geoquímicos abarcando series de 2.5 metros de espesor, de margas y calizas, conteniendo cobre. Contenido promedio: Cu 0.95%, Re 0.56%, Se 1.5% y Mo 9.1%. (1).

Distribución geoquímica de U, Se, Re, en los depósitos de Leszczyn. Presentan éstos depósitos un contenido alto, cuyo promedio es : U 11.3, Se 1.31, y Re 1.06 ppm., (2).

Minerales localizados en España conteniendo: As, Ga, Ge, In, Mn, Re y U. Elementos presentes en lignitas y antracitas, se aprecia un paralelismo entre U y Re contenido mínimo de As y Ga, el Ge en buena cantidad, Mn contenido menor del 0.01%, In con una concentración aceptable. (3).

Re en molibdenitas de los depósitos de Kazakhstan. El incremento en el contenido en renio, va en relación directa de depósitos de alta temperatura a depósitos de temperatura media. Se encontraron elevadas cantidades de renio en las molibdenitas, y fueron del orden de 250 y 350 ppm., incrementándose la cantidad del renio en depósitos más antiguos. (4).

Re en aguas del Océano Pacífico. Cuya concentración promedio fué de : 0.0084 microgramos/litro, \pm 17% error, concentración medida por el análisis de activación neutrónica. También se reporta al renio, contenido en una planta de la variedad *macrocystis integrifolia*, cuya concentración fué : 0.022 microgramos por litro. (5).

Depósitos sulfurosos de Dzhezkazgan. Estos depósitos consisten de la composición de varios minerales: calcocita, bornita, y en menor grado la galena - bornita, y la calcopirita-galena-espalerita. Los minerales sulfurosos del depósito contienen 30 ppm. de renio, y en la bornita y calcocita contienen 90 ppm. Hay indicios de una alta capacidad de migración del Re. Una cantidad considerable de renio en éste depósito se encuentra en forma de dzhezkazganita dispersada. El renio puede haber emigrado a la zona de oxidación en forma de ácido perrenico ó de ReO_3Cl . (6).

Re y Os no-radiogénico en molibdenitas Australianas. Se analizaron muestras de molibdenitas, bornitas, pirita, calcopirita y galena. El contenido de renio en muestras Australianas, es de aproximadamente 7.4 ppm. y el de Os no-radiogénico de 0.005 ppm. Estimaciones llevadas a cabo por el análisis de activación neutrónica. (7).

Depósitos cuya localización se encuentra en el Mar Mediterraneo. el contenido del depósito es: banatita, calcopirita, pirita, diginita y galena. El renio estuvo presente en molibdenita, cuyo contenido es: 0.13%. (8).

Distribución de elementos raros en aguas. En terminales de agua corriente y océanos, tienen la más alta incidencia los elementos con coeficientes altos de migración. Las cuencas de tipo carbonato, en la distribución de elementos tienen el máximo carácter contrastante. Las cuencas continentales y las cuencas salinas, son ricas en Li, Rb, B, F, K, I, esto fué atribuido al carácter de sus aguas. (9).

Trazas de elementos en depósitos de molibdeno. Depósito situado en Transbaikalia, mineralizaciones típicas del depósito tales como Cu-Mo. Muestras de molibdenita, pirita y calcopirita fueron analizadas para Re, Se, Te, para determinar sus características geoquímicas y de distribución. Entre los contenidos de Re y Se en molibdenita, una dependencia definida fué encontrada, es decir existen molibdenitas con un contenido máximo de Re y mínimo de Se, y viceversa. No se afecta el contenido de Re en molibdenita, por la presencia del Cu. (10).

Renio en depósitos de cobre en Alemania. El porcentaje de renio en cobre y en rocas carbonatadas fué: 1 ppm. y 3.6 ppm. Hubo relación directa en la presencia de Cu y Re. Varios elementos son extraídos de la metalurgia del cobre, por lo que se tiene una utilización casi total del Cu. (11).

Distribución de elementos en meteoritos. Elementos que son divididos en 3 grupos: a). -Re, Os, Ir, b). -Rh, Ru, Pt, c). -Pd, cuya proporción en contenido es de: 1:10:10 y 1-3:10:10 respectivamente. Se hace notar la presencia de Re y Pt en los meteoritos. (12).

Elementos raros en minerales de Cu-Mo de Armenia. Las relaciones fueron: $\text{Re}(\text{ppm})/\text{Mo}(\%)$, $\text{Se}(\text{ppm})/\text{Cu}(\%)$ y $\text{Se}(\text{ppm})/\text{Te}(\text{ppm})$, los promedios son: 4.7-5.4, 8.4-24.7 y 19.9-27.6, respectivamente. En el depósito de Kazhadansk el promedio de Re en molibdenita: 256-638 ppm. (13).

Amplia distribución de Re en minerales sulfurosos diseminados. Depósito de Dzhezkazgan, se hace notar un factor interesante, la casi completa ausencia de molibdenita en los minerales, la proporción Re/Cu 1:100 variando en un amplio rango, estimación tomada de una muestra calcocita-bornita, y una relación más baja en calcocita. La presencia de un mineral denominado dzhezkazganita el cual es rico en renio, cuya estructura es comparada a la bornita, calcocita y galena. El Re es típico de éste depósito. (14).

Depósitos de Dzhezkazgan y Udokan. Depósitos cupríferos y arenosos. El Re es un elemento tipomórfico de los depósitos de cobre, el enlace Re-Mo típico de los depósitos endogénicos. Con el grado de alteración epigenética, disminuye proporcionalmente la concentración de renio. (15).

Contenido de Re y U en rocas sedimentarias de la depresión del Ebro. De varias localidades en España, muestras de lignitas arrojaron un resultado de : 0.03-2.44 ppm. de Re y 4-75 ppm. de U, aproximadamente. (16).

Re y Se en molibdenitas de Bohemia. Contenido estimado varía en las siguientes cifras: 0.00008-0.143 y 0.0066-0.030 % respectivamente. Re y Se en la molibdenita ocurren como la sustitución isomorfa de Mo y S, respectivamente. (17).

Molibdenita Argentina. Molibdenitas y mineralizaciones neumatolíticas -- presentaron un contenido en renio de: 2-24 ppm. y una molibdenita Argentina -- de carácter mesotérmico arrojó un resultado de: 170 ppm. de Re. (18).

Re en molibdenitas del Japón. Análisis a 200 molibdenitas del Japón y 13 molibdenitas de otros países, fueron hechas por espectrofotometría y análisis por activación neutrónica. Se encontró un contenido de Re que varía ampliamente y es del orden de : 0.01-3700 ppm. (19).

Re y U en rocas sedimentarias .La cuenca de Granada. Son reportados por análisis de activación neutrónica y radiometría, la relación de 66 muestras de U y Re , se encontró renio asociado con arcillas, pero no en todos los casos.

Los resultados obtenidos son: U=88 ppm y Re=0.50 ppm. en muestras de lignita con arcilla. (20).

CAPITULO II : GENERALIDADES Y COMPUESTOS DE RENIO.

Grupo de clasificación VII-a, cuyos elementos componentes son: Mn, Tc, Re, Metálicos, todos ellos tienen un total de 7 electrones S y d disponibles, dentro de sus compuestos importantes, están los óxidos, son estables y su estado +7, está claramente caracterizado en el perrenato; en principio Tc y Re difieren del Mn, en estabilidad del estado +2 y otros estados de baja oxidación. (4)

TABLA # 3

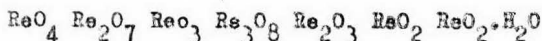
Propiedades atómicas del grupo VII-a.

	<u>Mn</u>	<u>Tc</u>	<u>Re</u>	<u>Prop. físicas.</u>	<u>Mn</u>	<u>Tc</u>	<u>Re</u>
No. atómico	25	43	75	Densidad g/cc	7.4	11.5	20.5
Config. electrónica	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$	Vol. atómico	7.4	8.6	8.8
Radio metálico (A.)	1.26	1.36	1.37	p. fusión °	1260°C	2150°C	3170°C

Estados de oxidación de -1 a +7. Este metal se asemeja al Pt, y presenta propiedades intermedias entre W y Os, soluble en ác. nítrico, formando ác. perrénico, por el ác. sulfúrico es ligeramente atacado y por otros es nulo su ataque.

La estabilidad del estado septavalente, es una de las características principales de la Química del Re. El Re difiere del Mn, en su gran afinidad por el S, sulfuros de Renio muy estables.

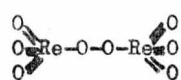
OXIDOS.



Los primeros dos óxidos son formados por calentamiento del metal en oxígeno, el Re_2O_7 delicuesce en el aire para formar ác. perrénico, Re_2O_7 , ReO_3 y ReO_2 son la forma definida de éstos óxidos. El ReO_3 es obtenido por la interacción de Re y Re_2O_7 a 250°, o del heptóxido con ReO_2 a 300°, y también por descomposición térmica del heptóxido con dioxano. El Re_3O_8 es formado por la reducción del heptóxido en SO_2 y da una solución violeta en ác. sulfúrico concentrado. El óxido ReO_2 se forma cuando el $NaReO_4$ es calentado a 300°, o por calentamiento del heptóxido y Re a 650°, o calentamiento del trióxido.

Las coloraciones de los óxidos son: El heptóxido-amarillo, los tri-óxidos van del rojo-rojo púrpura, Re_3O_8 -azul, los demás óxidos son de color negro.

El óxido de Re se volatiliza antes que el óxido de molibdeno, Re se inflama en oxígeno, a 300° formando un tetróxido y un heptóxido. El dióxido de Re, tiene la misma estructura del dióxido de manganeso, es decir, - hay una cierta relación entre los elementos de éste grupo Mn, Tc, Re. (5).

La reducción de Re_2O_8 ——— Re_2O_7 la estructura probable del óxido, sería o denominado tetróxido de renio - ésta:  ReO_4 . Óxido estable, SO_2 lo colorea violeta a temperatura ambiente.

Algunos autores suponen que el tetróxido es solo una modificación diferente del heptóxido, H. V. A. Briscoe (6), no pudieron confirmar la existencia del tetróxido y agregaron que el heptóxido es el estado más oxidado; el óxido del renio no reacciona con KI y esto lo diferencia del óxido de osmio. Hay varias formas de obtención del heptóxido o anhídrido perrénico, Re fundido en oxígeno, u óxidos de más bajo estado de oxidación, son calentados en oxígeno. O. Hönlischmid y R. Sachtelen lo prepararon reduciendo con hidrógeno, el perrenato de potasio a la temperatura de 400° extracción con agua, secado en nitrógeno y fusión en oxígeno, el heptóxido aparece como sublimado amarillo, gravedad específica 8.2 a 20° absorción de luz a 4700 \AA , fusión a 220° liq. amarillo y que tiende a solidificarse, óxido volátil, empieza a sublimarse a 150° , peso molecular 490 de acuerdo a la fórmula, el heptóxido es fácilmente soluble en agua, alcohol y un poco menos en éter. La solución acuosa del heptóxido puede tener ác. perrénico y de $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4$. La movilidad de los aniones ReO_4^- es 60, el ác. perrénico es monobásico, la acidez de éste es un poco menos que el ác. perclórico o permangánico. La composición de las sales está de acuerdo con la fórmula.

El punto de fusión del heptóxido es abatido por el agua y es fácil de oxidar al tetróxido, cuando es calentado en oxígeno a 300° , forma un dióxido, y a los 800° el Re metálico. Hölemann (6) observó que un metal y un óxido son formados durante la electrólisis de una solución neutra y ácida de ác. perrénico, con electrodos de Pt, y una solución violeta es formada -

con solución fuertemente ácida y con cátodo de Hg y solución neutra y alcalina y ácida, amalgama de Re, es formado y un óxido negro. Briscoe y colaboradores prepararon dióxido de Re y por reducción del heptóxido de Re con renio, prepararon el Re_2O_5 , el pentóxido rojo-púrpura, estable al aire. - Sublima al vacío cerca de 300° ; el trióxido es hexavalente, y los compuestos característicos del renio indicaron un estado heptavalente.

Los Ferrenatos. Son análogos a los permanganatos, por lo general - son solubles en agua, muy estables, sufren reducción con hidrógeno; perrenato de sodio NaReO_4 , es obtenido neutralizando una solución de ác. perrénico con NaOH 0.1N, usando indicador, las sales funden a 300° en oxígeno - formando un líquido menos colorido, el cual no se descompone a 600° . 250 g. se disuelven en un litro a 20° . Tollert (6) encontró la solubilidad en - 89.7% de alcohol 22.42 g. por litro a 19.5° .

El perrenato de potasio, KReO_4 , es obtenido en forma similar, sólo - que usando KOH , polvo blanco, cristales romboides, en una atmósfera de - oxígeno funde a 350° , 12.1 g. se disuelven en un litro de agua a 20° , la - presencia de sales disminuye la solubilidad. Aumentando la temperatura, - de $0-100^\circ$ se incrementa la solubilidad de 0.35 a 9.44%. No es reducido - por ác. sulfuroso, se puede reducir con Zn y ác. clorhídrico, formando metal y óxido, otra reducción por amalgama de sodio.

Otras sales como RbReO_4 y CsReO_4 , son separados en forma similar, - presentando menor solubilidad que las sales citadas; el perrenato de amonio se disuelve en relación de 120 g. por litro a 20° , la sal es completamente descompuesta al ser calentada en oxígeno. El perrenato de cobre $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, obteniendo de una solución de carbonato de cobre en ác. perrénico. Tetraminoperrenato de cobre, que se representa $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ de fácil des - composición al ser calentada. El perrenato de plata AgReO_4 , se forma cuan - do una solución de nitrato de plata es agregada a una solución de ác. pe - rrénico, se disuelve en agua 3.2 g. por litro a 20° , sal de pureza de alto grado, al ser calentadas tienden a descomponerse.

Perrenato de Bario $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$, obtenida tratando ác. perrénico neu - tralizado con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.1 N, usando indicador, solubilidad de 2.45 g. por litro de alcohol al 89.7% a 18.5° . Perrenato de neodimio, $\text{Nd}(\text{ReO}_4)_3$, cuya preparación es a partir de su hidróxido en ác. perrénico.

Otros que han sido preparados son el perrenato mercuríco $\text{Hg}(\text{ReO}_4)_2$, y el perrenato de Talio TlReO_4 . El perrenato de cobalto $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, - rosa oscuro, formado de manera similar; el tetraminoperrenato de cobalto - $\text{Co}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$, el cual se descompone al calor; perrenato de níquel, de - color verde pálido, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se obtiene en la misma forma. El hexa minoperrenato de níquel $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6\text{NH}_3$ y éste compuesto forma a 100° tetra minoperrenato de Ni, $\text{Ni}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ el cual se descompone a altas tempera- turas.

Acido Rénico y sus sales: Renatos. H_2ReO_4 sus sales análogas a - los manganatos, la solución amarilla del ácido y sus sales, son muy inestables, pierden coloración al ser calentadas, el color de las soluciones ácidas en éstos ácidos y compuestos es amarillo pálido pero; el ReO_3 es rojo, el anhídrido rénico. La solución amarilla de las sales tiende al color café, al aire, probablemente debida a la formación de un dióxido tiende la - solución a decolorarse. Si la solución amarilla alcalina es secada sobre óxido fosfórico al vacío, una sustancia cristalina es formada, probablemente el renato de sodio o potasio K_2ReO_4 , Na_2ReO_4 .

Si por la misma solución se pasa H_2S , un precipitado negro es formado, el sulfuro de renio.

Una solución de ác. perrénico neutralizado con agua de barita, un - indicador rojo neutro y la solución evaporada sobre cloruro de calcio, en vacío y con una corriente de nitrógeno, dióxido de renio negro es formado. El producto disuelto en ác. nítrico al 5% y anteriormente tratado a 300° , - y lejía de sosa hasta reacción alcalina, el líquido sobrenadante permanece amarillo, mostrando que el renato de bario es muy poco soluble en agua, - BaReO_4 . La solución de renato alcalina con nitrato de plata, nos da un - precipitado blanco de renato de plata Ag_2ReO_4 , soluble en ácido nítrico.

Halogenuros. Renio calentado en cloro, forma dos cloruros volátiles, que son el hexacloruro de renio ReCl_6 sublima a 150° y son hidrilizados por agua, y el heptacloruro de renio ReCl_7 , verde y mas volátil. El - bromuro de renio y el yoduro de renio con vapor de bromo y yodo, respectivamente. H.V.A. Briscoe y colaboradores (6), observaron que el tetracloruro ReCl_4 es el producto primario del calentamiento de Re en cloro. No encontraron evidencia del hexacloruro y heptacloruro.

Prepararon clororenato de potasio K_2ReCl_6 y encontraron que da precipitados con Ag, mercurio, Tl, (soluciones salinas) y no con otras soluciones, tales como Li, Mg, Zn, Mn, Co, Ni, Fe, etc. es decolorado por Zn en solución ácida.

El clororenato de cesio Cs_2ReCl_6 y clororenato de plata son inestables, Ag_2ReCl_6 . W. Manchot (6) y colaboradores, dijeron que la reducción del clororenato por Zn y ácido, provee evidencia de la existencia de Re trivalente. Soluciones ácidas de clororenato, no decoloran al azul índigo la auto-oxidación ocurre en soluciones alcalinas. Krauss y Steinfeld (6) cuando una mezcla de perrenato de potasio y yoduro es tratada con HCl, gravedad específica 1.18 y la mezcla a ebullición, hasta que la acción del yodo ha cesado, el $K_3(ReCl_6)$ es formado y es descompuesto por exceso de agua a temperatura ambiente, en forma similar con el compuesto $Tl_3(ReCl_6)$ inestable. Otra sal $K_4Re_2Cl_{11}$ es formada en circunstancias similares, también la sal de $Tl_4Re_2Cl_{11}$. Si se emplea renato de potasio, bromuro y HBr, se forma K_2ReBr_6 , y el Tl_2ReBr_6 de una mezcla de renato de talio y HBr.

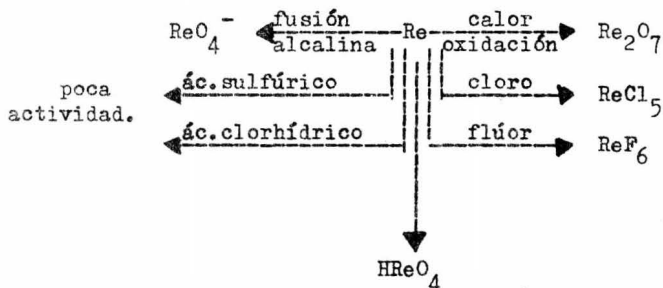
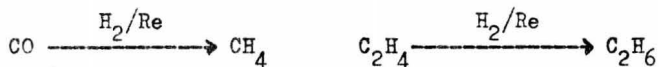
Briscoe y colaboradores (6) prepararon K_2ReI_6 , calentando perrenato de potasio y yoduro de potasio en exceso, HI, al punto de ebullición de éste y separados de la solución colorida como cristales; a 300° la reacción K_2ReI_6 se descompone $2KI + Re + 2I_2$. El Re se combina a presión con fluor, para producir un sólido amarillo pálido ReF_7 , el fluoruro metálico binario. Y a 125° bajo presión atmosférica el producto es ReF_6 , cuyo punto de fusión es 19° y puede ser reducido a ReF_4 , cuyo punto de fusión es 124.5° .

Sulfuros.—Se encuentra el heptasulfuro: Re_2S_7 , el trisulfuro: ReS_3 , y su obtención es la sig.: los óxidos de renio son reducidos con CO, y posteriormente calentados, luego se trata con H_2S , dando un precipitado de color gris, conteniendo a los sulfuros, y calentados con CO_2 se obtienen los sulfuros: heptasulfuro y trisulfuro, inestables, la temperatura del proceso se llevo a cabo de $400-600^\circ$. El ReS_2 se forma a temperaturas superiores a los 600° , el cual es de color negro y es estable.

Otros compuestos.— Diselenuro de renio, $ReSe_2$, cuya preparación es: calentando el heptaselenuro en vacío. El sulfoperrenato de potasio y el oxisulfoperrenato de potasio, $KReS_4$ y $KReO_3S_4$, son obtenidos a partir del perrenato de potasio y H_2S , reposo y se remueven residuos de H_2S , y luego se -

cristaliza y se seca ,produciéndose una masa café oscura que es muy soluble en agua,y es la mezcla de los sulfoperrenatos, y si al residuo acuoso es - tratado con sulfato de talio 0.05 N,se obtiene un precipitado café de sulfoperrenato de talio: $TlReS_4$, y si se agrega un exceso del sulfato de talio- se obtiene el trioxisulfoperrenato de talio: $TlReO_3S$. El renio presenta re - sistencia a la acción de los ácidos halogenados, al Cs líquido y vapores del Cs.No forma hidruros, carburos ó nitruros estables;aunque el renio no reacci - ona con el nitrógeno,se puede preparar el nitruro de renio por la reducción del perrenato de amonio.

Reacciones del Re :



ESTADOS DE OXIDACION. TABLA no. 4 (6).

<u>carga</u>	<u>Renio</u> -1 a + 7.
-1	$\text{Re}(\text{CO})_5^-$
0	$\text{Re}(\text{CO})_{10}$
+1	$\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$
+2	$\text{Na}_3\text{Re}(\text{CN})_5$
+3	Re_2Br_6
+4	ReF_4
+5	ReBr_5
+6	ReO_3
+7	ReO_3F

(6) = referencia bibliográfica

Los principales haluros de renio con carga de

+3	: $\text{ReCl}_3, \text{ReBr}_3, \text{ReI}_3$
+4	: $\text{ReF}_4, \text{ReBr}_4, \text{ReI}_4$
+5	: $\text{ReF}_5, \text{ReCl}_5, \text{ReBr}_5$
+6	: $\text{ReF}_6, \text{ReCl}_6$
+7	: ReF_7

CAPITULO : III .-ANALISIS.

Algunas consideraciones generales en los métodos de separación, determinación y algunos aspectos en la cromatografía.

Una prueba satisfactoria para pequeñas cantidades de renio, está basada en la formación de un compuesto café-amarillento producto de haberlo puesto en contacto con HCl y cloruro estañoso en tiocianato de potasio. A los minerales conteniendo renio se disuelven en ácido nítrico, pero si presentan insolubilidad se fusionan con carbonato de sodio y nitrato de sodio, la fusión imparte al renio una coloración amarilla, y si se encuentra al renio en la forma elemental se escogerá un ataque por oxidación.

a). -METODOS DE SEPARACION. Debido a ciertas propiedades del renio que son aprovechadas para separarlo de otros elementos presentes. (8).

1). -De metales usando H_2S . A la solución ácida libre de nitratos, es transferida a un matraz (250 ml.) y se agregan 25 ml. de ácido sulfúrico 1:1, luego por dilución, enfriamiento y la solución es saturada con H_2S , posteriormente se tapa el recipiente y puesto a baño maría hasta que el precipitado coagule, se enfría y se separa el precipitado, y es lavado con agua, se usa el sulfuro de sodio para extraer a los elementos contaminantes, tales como el Mo, Sn, Sb.

2). -Proceso de destilación. En el recipiente para destilación se coloca la solución conteniendo al renio, agregándole ácido sulfúrico 150 ml. y 10 ml de ácido fosfórico, y es unido al recipiente de destilación otro recipiente conteniendo 300 ml. de HCl 1:1. Se calienta al recipiente para la destilación a temperaturas de 160-180°, paralelamente al recipiente que contiene al HCl y los vapores de éste, son arrastrados por una corriente de aire a la solución que contiene al ácido sulfúrico; la operación es continua hasta que se hayan destilado los 300 ml. de HCl, y el renio en el destilado es recuperado ajustando la acidez y saturando la solución con H_2S .

3). -Método de la 8-hidroxiquinolina. A una mezcla de sulfuros es tratada con NaOH, H_2O_2 , ácido sulfúrico y unos cristales de persulfato de amonio hasta lograr la decoloración, siguiendo con 15 ml. de 8-hidroxiquinolina al 8% en ácido acético 2N, y 25 ml. de acetato de amonio para precipitar al Mo, que es lavado con agua caliente, y el renio es recuperado por la adición de ácido sulfúrico y saturación con H_2S .

4). -Método de la alfa-benzoinoxima. Se ajusta la solución con ácido sulfúrico al 15%, se enfría y se agrega una solución de alfa-benzoinoxima al 5%, -

hasta que no se forma más precipitado, luego agua de bromo hasta coloración amarilla, seguida de 5 ml. más de solución de oxima y el precipitado es lavado con solución fría de alfa-benzoinoxima al 2%, siendo el renio recuperado empleando H_2S .

B. MÉTODOS PARA LA DETERMINACION DE RENIO. Métodos gravimétricos, volumétricos y colorimétricos. (8). Métodos gravimétricos:

a).-Con acetato de nitrón. El renio es precipitado por el reactivo, éste procedimiento se lleva a cabo en la forma siguiente: el precipitado de sulfuro obtenido en la separación con H_2S , es disuelto por calentamiento con amoníaco 1:1 y H_2O_2 al 30%, gota a gota hasta que la solución se decolora, ésta solución se evapora a unos cuantos mililitros y se ajusta su acidez con ácido acético diluido, se filtra y el filtrado es calentado a $60^\circ C$ y el renio es precipitado con la solución de acetato de nitrón al 2%, se enfria en hielo y el precipitado es lavado con solución de acetato de nitrón al 0.3% y agua helada. Secar a $105-110^\circ C$ y pesar como $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$, el cual contiene 33.06 % de renio y cuyo factor es : 0.3306.

b).-Con cloruro de tetrafenilarsonio. Este reactivo precipita al renio, en soluciones moderadamente ácidas y fuertemente básicas. Existen iones interferentes. El procedimiento es el sig.: la solución conteniendo renio es tratada con 3 a 4 gramos de NaCl y calentada a $60^\circ C$, luego se agrega la solución reactiva al 5%, se agita para provocar la precipitación, se enfria y se filtra siendo el precipitado lavado con agua, y se seca a $110^\circ C$, y se pesa como : $(C_6H_5)_4AsReO_4$ el cual contiene 29-40% de Re.

c).-Método volumétrico : Una solución de ác. sulfúrico al 5% conteniendo ác. perrénico se electroliza a $70^\circ C$, por 3 horas con una corriente de 2.3-2.5 volts, siendo el renio depositado sobre el cátodo, y el depósito es disuelto con H_2O_2 al 10% eliminando el exceso por medio de calentamiento, y el ácido perrénico es determinado por titulación con NaOH 0.01N y rojo de metilo como indicador.

d).-Método colorimétrico: el destilado obtenido durante el proceso de destilación, conteniendo ác. perrénico en HCl 1:1 se le agrega agua de bromo dando una coloración amarilla, con ésto se oxida algún dióxido de azufre presente, luego se agregan 10 ml. de tiocianato de potasio al 20% y 15 ml. de solución de cloruro estañoso al 20%, reposando por 30 minutos, dando coloración si existe trazas de molibdeno. La coloración debido al renio varia del rosa al rojo y es calculado en absorciómetro.

La curva estandar puede prepararse con soluciones conteniendo perrrena - to de potasio puro. Si existen factores limitantes para el uso de los absor - ciómetros se pueden usar los tubos de Nessler, la serie de estandars son pre - parados de soluciones conteniendo cantidades conocidas de perrenato de pota - sio.

C.-Proceso de detección de Re en minerales.

Detección de Re en molibdenita: 10-20 gramos de mineral es disuelto en - ácido nítrico, hasta completar la descomposición, y que no se desprendan más - vapores rojos, luego se evapora a unos cuantos mililitros y se filtra para re - mover el ác. molíbdico. Al filtrado se alcaliniza con NaOH y puesto a ebullición removiéndose algunos hidróxidos presentes, y la solución es acidificada - con ác. acético diluido, y los residuos de molibdeno precipitados con la 8 - hidroxiquinolina. Al precipitado se le enfría y previamente filtrado; ex - tracción con 25 ml. de cloroformo para extraer el exceso de la 8-hidroxiqui - nolina, se ajusta con ác. sulfúrico 2N y saturado con H_2S obteniéndose los - sulfuros, lavados con agua acidulada y disueltos en NH_3 y H_2O_2 , el perrenato - de amonio puede determinarse su presencia como sigue:

- a).-adición de ác. nítrico y acetato de nitrón produce un precipitado cris - talino de perrenato de nitrón.
- b).-adición de HCl, $SnCl_2$ y KSCN produciendo un color rosa a rojo.
- c).-adición de ác. sulfúrico 1:1, seguido por $SnCl_2$ (5 ml.) al 20% y HCl con - centrado, mas una solución de dimetilglioxima al 1%, generando una coloración amarillo-anaranjado.
- d).-se acidifica con HCl y la adición del cloruro de fenilarsonio, producien do un precipitado cristalino de perrenato de fenilarsonio.
- e).-la adición de 1 gota de $KMnO_4$ diluido y unas gotas de cloruro de cesio, produce un precipitado cristalino de color rosa, llamado perrenato de cesio.

Determinación de renio en columbita de la India. La muestra fué irradiada durante 6 días, con un flujo de 6.6×10^{11} neutrones/cm²/seg. y fusionada con Na₂O₂ y se agregó agua caliente y se centrifugó, se agregó NaOH 4N y NaOH-C₅H₅N, a la fase C₅H₅N se agregó hidróxido de fierro y circonio, y a la fase combinada se le agregó HCl, y se trató posteriormente con H₂S y lavado con sosa para formarse un precipitado, mismo que fué disuelto con NaOH-H₂O₂, agregándose NaMoO₃, y operaciones repetidas de purificación, el renio fué precipitado como perrenato, y su actividad fué medida en un contador. (21).

Determinación fotométrica de Re. El perrenato de potasio forma un complejo con la violeta de metilo (I) a pH: 3-7 y el complejo se caracteriza a 610 y 543 milimicrones, el solvente usado fué el benceno, la absortividad molar fué de 9.4×10^4 ; El procedimiento se llevó a cabo en la sig. forma: 2 ml. de I y 2 ml. de la solución Buffer se agregaron a la muestra conteniendo de 1-20 microgramos de renio, y aforar con 10 ml. de agua y 10 ml. de benceno, calculando la absorbancia a 610 milimicrones. (22).

Determinación de renio en aleaciones. Las aleaciones fueron disueltas en hidróxidos alcalinos, siendo los perrenatos extraídos con metil, etilcetona, y la absorbancia determinada a 522 milimicrones, el color fué desarrollado por la alfa furildioxima. (24).

Determinación fotométrica de Re. Basado en la reacción de los perrenatos con la sin-fenil-2 piridil cetoxima (I) y solución de SnCl₂ en medio ácido, y el complejo fué calculado a 510 milimicrones, encontrándose un contenido de renio de 0.02-0.40 mg. de Re/10 ml. de solución para la operación. (26).

Determinación de Al en Re metálico. Disolver 0.1-0.5 gramos de renio con la mínima cantidad de ácido nítrico 1:3 y evaporar la solución, disolviendo el residuo con agua y se le agrega hidróxido de amonio hasta pH=3, y ftalato de potasio y extracciones repetidas con hidroxiquinolina en CCl₄ para extraer Fe y Al, en esto agregamos dietilditiocarbamato de sodio, seguida de más extracciones, se filtra la capa orgánica en algodón y se trasvasa a un tubo y se compara la fluorescencia bajo luz U.V. con una escala estandar preparada similarmente con teniendo: 0.0-1.0 de Al. (27).

Determinación de Re en minerales. La sig. mezcla: 0.1-2.0 gramos del mineral, 0.1 gramo de KMnO₄ y 3.0 gramos de MgO es calentada por 2 horas (650-700°) se enfría y se agrega agua, se pone a ebullición de 5-10 minutos, se filtra y se agrega al filtrado 10 ml. de ácido sulfúrico 10 N y se diluye a 100 ml. con agua y se toma una alícuota de 25 ml. y se le agrega 1 ml. de solución de rodamina-al 0.2% y se extrae con benceno calculándose su fluorescencia. (28).

Determinación colorimétrica de renio. Una muestra de molibdenita se le agrega 1 gramo de BaCO_3 y es tostada por 40-45 minutos, aplicando corriente de oxígeno (20 cm.³ de oxígeno x minuto) y recoger el heptóxido volatilizado en 30 ml. de NaOH al 2% y diluir a 250 ml. y se le agrega a una alícuota conteniendo 10 microgramos de renio 6.25 ml. de HCl concentrado, diluir con 15 ml. de agua, - y agregar KSCN y SnCl_2 . La determinación del color es a los 90 minutos. (29).

Determinación espectrográfica del renio. Las muestras son pulverizadas y se les agrega buffers tales como: PbO_2 ó grafito pulverizado, el ánodo es un electrodo de grafito. El espectro de emisión del renio 3460.5 Angstroms. (30); y usando líneas intensas para renio : 3460.4, 3454.0 y 3451.8 angstroms y corriente óptima de 9 amperes, se determinó al renio de 0.001-0.002%. (31).

Determinación de trazas contaminantes en Re. Se disuelve 1 gramo de renio metálico en HF y HNO_3 , 10 gotas de H_2SO_4 y se evapora a sequedad, el residuo es disuelto en 2.5 ml. de NaOH 6N y neutralizando con ác. sulfúrico al 50%, y se agrega a la solución 10 ml. de 1-(2piridilazo-2naftol)(I) para precipitar a los quelatos de Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn, siendo determinados por fluorescencia.

Los límites de detección: $10^{-5}\%$. (32).

Determinación espectrofotométrica de Re. Es usado el ác. tiosalisílico en presencia de SnCl_2 y HCl 0.4-1.2N para la determinación. En presencia de Fe 6W, el ác. ascórbico es usado. El molibdeno es separado por extracción con 8-hidroxiquinolina/cloroformo; las aleaciones de Mo y W son disueltas en KOH, siendo el precipitado de KReO_4 filtrado y lavado con KOH y disuelto en 100 ml. de agua, agregar 3.5 ml. de HCl 5N, 10 ml. ác. tiosalisílico 0.001M/ác. acético y 1 ml. de SnCl_2 /HCl 2.2 N. Se toma una alícuota (1-5 ml.) y diluir a 25 ml. calculando la absorbancia a 460 nanómetros. (33).

Determinación de impurezas. Se determinan como impurezas : Mo, Cu, Mn, Fe, Co y Ni éste método está basado en la formación de complejos con la tioxina (8-mercapto quinolina) y siendo extraídos con cloroformo. Cu y Mo fueron determinados en HCl 2.5N, siendo 1-5 microgramos/ml. las cantidades mínimas determinables. (34).

Efecto del Mo en la determinación del Re. Una mezcla en forma de sulfatos de Re y Mo, es formada con H_2SO_4 30 N aprox. y conteniendo sulfato ferroso como reductor. La concentración total del Re y Mo = 0.0924 M. (35).

Determinación de Re en molibdenitas. Muestras sujetas a una irradiación de 10 minutos (flujo: 10^{13} neutrones/cm.²seg.) teniendo límites de detección de 1.5 y 15 ppm. para Re y W, respectivamente. Usando una irradiación de 20 horas y un flujo de 2×10^{12} neutrones/cm.²seg. otros elementos pueden ser estimados. (36).

Determinación fotométrica. Muestras conteniendo microgramos de renio; para eliminar interferencias los complejos de SCN^- son tratados con alcohol isoamílico en medio ácido, y los complejos de los metales interferentes son tratados con KHF_2 al 10%. La absorbancia es calculada a 440 nanómetros. (37).

Determinación de renio. La reducción de TeO_4^- a Te libre, empleando SnCl_2 en ácido clorhídrico 2N, fué usada para la determinación fotométrica de Re, y el Mo en cantidades mínimas no interfiere, pero en cantidades mayores de Mo, el Re fué preliminarmente precipitado y diluido en CCl_4 . (38).

Determinación de Re en aleaciones de tungsteno. Para determinar Re (5-30%) en aleaciones de tungsteno, se disuelve 0.1 gramo de muestra en 5 ml. de H_2O_2 , 25 ml. de ácido tartárico al 20% y diluir a 100 ml. Se toma una alícuota que contenga de 200-2000 microgramos de Re, y se agrega: 1 gramo de ácido tartárico, 40 ml. de agua, 16 ml. HCl 5N, 5 ml. de dimetilglioxima al 1% en metanol y 4 ml. de SnCl_2 2.5 M. Reposo por 2 horas y se calcula la absorbancia a 445 nm. con respecto a un testigo. (39).

Determinación gravimétrica de Re(IV). El método es desarrollado usando diantipiril-metano ó diantipiril-propil-metano, basado sobre la precipitación y peso del renio como: $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2(\text{ReBr}_6)$, $(\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2$ y $(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2(\text{ReCl}_6)$. A una solución conteniendo renio es agregado 5 ml. de reactivo y AcOH al 50% se reposa, y el precipitado es filtrado y lavado, se seca a 100-110° y se pesa. (40).

Determinación fotométrica de renio. La determinación de renio como perrenato en soluciones acuosas de acridina puede llevarse a cabo, siendo la absortividad molar aparente para éstos complejos = 7.5×10^4 a 505 nm. (41).

Determinación de Re, Ir, W, Au. Los elementos fueron separados de ciertos materiales y determinados, teniendo los sig. límites de detección: 10^{-11} g. para Au, 10^{-10} g. para Ir y La, y 10^{-9} g. para Re, W, As, Ir y Sc. (42).

Determinación fotométrica de Re. El perrenato forma un complejo colorido usando violeta de cristal, el pH óptimo es 2.5-3.8, siendo la absortividad molar de 4.4×10^4 a 610 nm. Método basado en las diferencias de absorbancias obtenidas para determinar simultaneamente Re y U al pH de la fase acuosa de 4.1. (43)

Determinación de Re. El renio como perrenato de amonio, es determinado del complejo formado con naranja de antipirina 0.01 M y solución acidificada de sulfato de sodio 0.1M/ CHCl_3 . (44).

Determinación espectrofotométrica de Re. En W y Mo siendo las determinaciones: de 750 y 560 ppm. respectivamente. (45).

Métodos de separación.

Separación del Re y Mo por precipitación con 8-hidroxiquinolina y extracción del hidroxiquinolato de Mo con cloroformo, el pH óptimo para la extracción es de 4.5 (46).

Separación por intercambio iónico. Usando un intercambiador catiónico y un medio conteniendo diversas concentraciones de $H_2C_2O_4$, ácido tartárico y ácido cítrico siendo el molibdeno pobremente adsorbido, se consideró que el mejor medio para la separación de Re-Mo es el ácido acético (1-2N). (47).

Separación por intercambio iónico de Re del Mo y Tc. El Re(VII) es eluido con tiocianato de amonio 0.5M-HCl 0.5 M, y el Mo(VI) es removido con nitrato de amonio 2.5 M, y el Tc (VII) es eluido con HNO_3 4M. (48).

Separación de Re y Mo. El Mo es extraído con acetato de amilo en HCl, permaneciendo el Re(IV) en la fase acuosa, y ésta fué hecha alcalina con NaOH y el Re(IV) es oxidado a Re(VII) con agua oxigenada, siendo evaporada el exceso del agua oxigenada, luego se acidificó la solución y el renio fué determinado colorimétricamente. (49), (50), (55).

Separación de Re y Mo. Pueden ser separadas cantidades de Re y Mo con cloruro de amonio al 5% y acidificada con HCl, el electrolito a pH=2.5 y una densidad de corriente de 100 mA/cm^2 . El Mo es depositado en el cátodo y el Re permanece en la solución. (51).

Extracción de Re y U. U(VI) y Re(VII) forman complejos con violeta de cristal (I) en soluciones conteniendo BzOH, y exhibiendo fuerte absorbancia a 610 nm., siendo los complejos: $(HL)(UO_2(BzO)_3)$ y $(HL)(ReO_4)(BzO)$, donde L=(I). A la solución conteniendo U+Re se agrega 2 ml. de NaOBz al 0.5%, 0.5 ml. de HCl 1 N y 1 ml. de (I) al 0.04%, dilución a 10 ml., se agita y se agrega tolueno, reposo de 30 seg. y la absorbancia es determinada a 610 nm. El renio es separado y determinado similarmente. (53).

Separación del Re de Mo y W. La muestra es descompuesta en HNO_3 y evaporar a sequedad, agregar HCl conc. para completar la descomposición y evaporación, enfriar y agregar NaOH al 50%, puesto a ebullición y si hay exceso de Fe ó -- Cu se filtra, luego enfriar y extraer con acetona, lavado a la capa de acetona con NaOH al 20% y se agrega CCl_4 , luego se agrega agua y se evapora la capa acuosa, luego más agua y reposo, filtrar y ácido sulfúrico y tiocianato de sodio al 40%, luego soluc. de $SnCl_2$ al 3.5% y diluir con agua, prosiguiendo posteriormente a la determinación colorimétrica. (54).

Cromatografía de intercambio iónico Método elaborado para la determinación de soluciones conteniendo Re, Rb y Cs, el método está basado en el desplazamiento del H^+ por el catión y la solución efluente es titulada por alcalimetría. (56).

Cromatografía en placa fina. 4 grupos fueron separados por placa fina de sílica gel, secada por 2 horas a 110° , los iones separados son: As(III), Sb(III), Pb(II) y Sn(II), con acetato de amilo, sulfuro de amonio y ác. rubeánico al 1% en alcohol; otro grupo separado es: Cr(VI), V(V) y Ti(IV) separado con acetato de amilo-EtOAc-HOAc y H_2O_2 y el otro grupo es: Mo(VI), W(VI) y Re(VII) separado con acetato de amilo, $SnCl_2$ y NH_4SCN . (57).

Cromatografía en placa fina. El Re(VII), Mo(VI), V(V) y W(VI) son adsorbidos sobre Al_2O_3 , cuyos agentes desarrollantes son: Me_2CO para el Re(VII) cuyos valores son: $R_f=0.25$, y Me_2CO-H_2O para el Mo(VI). Una mezcla desarrollante para el Re(VII) en presencia de éstos iones es: BuOH- Me_2CO-NH_4OH (9:8:3). (58). Algunos valores del R_f del renio(VII) en metanol, propanol, etanol, son: 0.26, 0.08 y 0.28. (59).

Cromatografía en placa fina. El Re(VII) en placa fina de Al_2O_3 y cuya mezcla desarrollante fué: BuOH-MeOH- H_2O (70:20:10), y revelado con $PbCl_2$ al 10% en HCl y KSCN en agua. (60).

Separación cromatográfica. El Re (VII, V, IV) y Sn(IV) son separados por intercambio iónico, en HCl 4 N y 0° , observando que la baja temperatura inhibe la descomposición del renio(V); fueron detectados el Re(VII) y (V) con $SnCl_2$ y el NH_4SCN en HCl, y el Re(IV) con azul de metileno. (61).

Separación cromatográfica. placa fina de dietilaminoetil-celulosa(I) y usando una mezcla binaria de : HSCN (0.1-2.1 M) con MeOH, AcOH, cetonas ó dioxano. Se propicia la adsorción de los metales con la adición de solventes, y se lleva a cabo la formación de complejos estables de tiocianato. (62).

Separación cromatográfica. La separación de Mo, W y Re de una solución de HCl 3 N que contiene ác. tartárico y Bu_3PO_4 . Donde el Mo fué eluido con HCl 0.1 N y ác. tartárico 0.2M y el Re eluido con solución de NH_4OH 1:10. (63).

Cromatografía en placa fina. La solución conteniendo renio es aplicada en pequeña cantidad sobre la placa de Al_2O_3 colocada en un ángulo de 30° en el tanque para cromatografía, siendo la mezcla desarrollante NaOH 3N-MeOH, bajo éstas condiciones el R_f del Re=0.8 y revelado con $SnCl_2/HCl$ y KSCN. (64).

Quercetina como revelador. La placa fina de sílica gel fué revelada con la solución de quercetina 0.01 M. Las relaciones fueron: Re-W-Mo usando butanol-HCl 6N; Ti-Zr-Th-U usando butanol-HCl. (65).

CAPITULO IV : OBTENCION DE Re.

El renio se localiza con más frecuencia en depósitos de cobre, asociado con molibdenitas, variando en un rango amplio las concentraciones del mismo.

El Re fué producido comercialmente en Alemania, en pequeña escala en el año de 1930 de los depósitos de cobre. La primera patente Americana para la producción del renio fué obtenida en 1933; Melaven y Bacon (7), desarrollaron un método para la recuperación de renio, de polvos residuales de la molibdenita, logrando en varios años de trabajo, unas 300 libras de Re en la forma de perrenato de potasio; gracias a los esfuerzos de todos los investigadores, se logró un gran avance en la tecnología del renio. En años recientes grandes cantidades de renio son aprovechadas comercialmente.

La fuente principal del Re son los depósitos de cobre, se ha estimado en los E.U. una producción potencial de 15,000 lbs/año y relacionando estimaciones de otros países se tiene de 20,000-30,000 lbs/año.

Se cita la sig. estimación: en 1960 unas 200 lbs., 1966 unas 2,000 lbs., 1968 unas 6,000 lbs. y en 1970 de 10,000 lbs.

Operación comercial: el tostado de la molibdenita a 500-600°, formándose el óxido molibídico y el heptóxido de el renio, el cual se encuentra en la corriente del gas efluente; si existen condiciones adecuadas, ocurre del 80-90 % de la volatilización del heptóxido de renio, producto de una oxidación casi completa durante el proceso.

Esta volatilización, puede incrementarse por una agitación vigorosa y una atmosfera oxidante. En las operaciones de tostado de la molibdenita, los gases son dirigidos a un colector de residuos y permitir que los sólidos sean removidos de la corriente de gas, antes de liberarla a la atmósfera.

Zimmerly y Malouf (7) encontraron que el heptóxido de renio es altamente soluble en soluciones acuosas, y por lo tanto, puede ser recuperado atrapando a los gases del conducto. Los gases pueden ser recirculados a través de los conductos, donde los óxidos son adsorbidos por soluciones acuosas, la eficiencia de éste proceso, depende directamente del equipo empleado.

La recirculación de gases se aplica por las sig. razones: aumento de la cantidad de renio recuperado, se economiza el agua y limita la cantidad de otros sólidos. El proceso de separación se lleva a cabo por intercambio iónico, donde el renio es obtenido en forma de perrenato, mismo que puede purificarse, éste proceso presenta también modificaciones y variantes.

Recuperación selectiva de Re. Las soluciones de Mo son adsorbidas por el carbón activado, y eluidas por soluciones alcalinas, el renio es obtenido de la solución eluida como perrenato de potasio. La columna presenta las siguientes dimensiones: 2 metros de altura y un diámetro de 0.5 metros, y la cantidad de carbón activado es: 200 Kgs., 1500 l. de ácido sulfúrico 0.1 N, y la vel. de flujo de: 3 mts./hora. Se usó solución alcalina de NaOH 0.2 N. (66).

Tostado de minerales. Método de recuperación del Re_2O_7 . La molibdenita, secada, y lixiviada con HCl al 5% a 90° durante: 1-3 horas, posterior lavado con agua, y vuelta a secar. Es llevada al horno y se desulfuriza a 400°, y tostado a 550-600° para obtener el mínimo de sulfuros, y los compuestos del renio son obtenidos en los gases del tostado. (67).

Preparación de compuestos de Re. Nuevos compuestos de Re son formados, al hacer reaccionar complejos de haluro de perrenilo con alcoholes ó aminas, tales como el $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{ReO}_4$ y el ReO_3Cl . (68).

La fundición de cobre. El cobre es procesado por medio de la fundición y se llevan a cabo extracciones de metales comerciales: Cu=98.5, Zn=92.62, Pb=92.9, Re=62.4 y Cd=65.6%. (69).

Recuperación de Re de aleaciones. El heptóxido de renio, el cual es volátil en temperaturas de 450-950°, puede ser separado de varios metales por condensación de gases efluentes, por medio de soluciones acuosas. Este tratamiento incluye condensadores y atmósfera oxidante (H_2O_2), y al producto condensado es tratado con NH_4OH para obtener el perrenato de amonio, el cual se procesa y se purifica. La recuperación del Re es del orden de = 96-98 %. (70).

Separación de perrenatos de una solución acuosa. Es un método de separación de Re de desechos industriales, se utiliza un intercambiador aniónico, las columnas de amberlita y solución de tiourea en HCl 0.7 N para la elución, y se forma durante la elución: $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{-HReO}_4$, y para remover el perrenato del eluido se agrega una solución de fosfato. Se comparó la extracción de una solución acuosa y una solución de desechos industriales. (71).

Pérdidas de Re durante el procesamiento. Partículas estudiadas en el microscopio electrónico, mostrando su pequeño tamaño, por lo que se consideró que las pérdidas son debidas al tamaño de las partículas (ultrafinas) y a la naturaleza coloidal de las mismas, y caracterizándose por ser hidrofílicas. (72).

Hornos Doerschel, horno comparativo y polvos de fundición conteniendo 170, 56-86 y 110-250 gramos de Re/ton., fueron tratados con soluciones acuosas, dando los primeros un rendimiento de 86-96% y los segundos 45%. Y las soluciones acuosas: 15-60 mg Re/l. (74).

Soluciones conteniendo Re. Los experimentos de una planta piloto presentaron un método, para la extracción de Re de soluciones conteniendo Mo, nitratos y sulfatos. El Re fué extraído con triocetilamina al 7-8% en kerosina y un pH: 1-2, y agregada suficiente cantidad de fosfato para disolver algún precipitado y reextraído con solución de amonio. La extracción fué del 95-97% de Re. (73, 81)

Re recuperado de muestras variadas. Las muestras conteniendo: 8-10, 100-110 y 55-60 g. Re/ton. fueron granuladas y puestas a cloración con una mezcla de: 5% de cloro y 95% de nitrógeno, la temperatura: 220-700°, el tiempo de cloración de 1 hora aproximadamente, los polvos de los extractores fueron recuperados y la extracción de Re se llevó a cabo con una recuperación del 70 y 90%. (75).

Proceso de reducción. El sig. sistema: $2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7 \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + 2 \text{Re}^0 + 8 \text{H}_2\text{O}$; temperatura = 325°, se obtuvo renio metálico de alta pureza por éste proceso. (76).

Purificación del Re metálico. Purificado por cloración, utilizando un tubo de cuarzo colocado en un horno, y a temperatura de 700°, lográndose volatilizar el ReCl_5 , y posterior oxidación a ReOCl_4 , destilación é hidrólisis a HReO_4 y en presencia de amonio y H_2O_2 para lograr la formación de perrenato de amonio, el cual por reducción forma un Re ultrapuro. (77).

Re en la producción de Cu. En los colectores de polvos de plantas procesadoras de Cu, se hace circular una solución de ác. sulfúrico al 50%, atrapando los sólidos suspendidos y SO_2 , y se sulfhidra para precipitar a los sulfuros, el p.p. conteniendo sulfuro de renio, es lavado y mezclado con sosa, filtrado, y éste es oxidado con H_2O_2 , se filtra y se agrega cloruro de calcio, cloruro de bario ó BaOH para precipitar impurezas, y a la solución conteniendo perrenatos es acidificada con HCl y con H_2S para obtener: Re_2S_7 , prosiguiéndose una reducción para obtener Re metálico. (78), (90).

Minerales conteniendo: Mo, S, Cu, Fe, Re y SiO_2 , son mezclados con CaCO_3 y puestos a tostar a temp. de 550° por 3.5 horas, y el Re es lixiviado con solución de diluida de carbonato de sodio a 90°, y extracción del renio por una solución: mezcla de amina 1, alcohol isoamílico 7, xileno 30, kerosina 62% en vol., el % de recuperación del renio es del 90%. (79).

Re en fragmentos metálicos. El Mo y W conteniendo 3-25% de Re fué electrolizado como ánodo y en solución de KOH al 12.5%, en una celda de vidrio a 100°, cuya corriente fué de: 3v y 100 amperes, y reemplazando a la potasa, en caliente es filtrado a los contaminantes, y se enfría para precipitar al perrenato de potasio. Es un proceso que opera continuamente. (80).

Muestras conteniendo Re. Las muestras son calentadas a 1000° y corriente de -- oxígeno, formándose el Re_2O_7 , mismo que es removido por destilación, colectado y disuelto en agua, neutralizándolo con NH_4OH , produciéndose el NH_4ReO_4 . El 95 % de Re es recuperado, y las contaminaciones en cantidades despreciables de: Mo, Cu, Fe, Ca y Ni. (82, 83, 86).

Muestras conteniendo: Cu, Pb, Zn, Cd, Re y Tl, en la fundición de cobre, fueron tratadas con agua a 70° y pH: 3, y para disolver el residuo sólido se usó una solución de Na_2S al 10% convirtiendo el PbSO_4 en PbS , luego la solución es lixiviada y pasada a través de carbón para retener al Re, el cual fué eluido con solución de carbonato de sodio al 10% y acidificado con HCl a pH: 4-5, y luego fué adsorbido por una resina de intercambio iónico y eluido con NH_4OH 1 N, obteniéndose el perrenato de amonio, la extracción del renio: 90%. (84).

Uso de soluciones acidificadas de urea. El renio en la forma de perrenato, fué lavado de la resina intercambiadora, usando urea al 2% en HCl 0.7 M, y fué agregado al eluido Na_2S al 10%, para separación de Re como sulfuro. (85).

Molibdenita conteniendo Re. La molibdenita es puesta en horno y los gases efluentes son atrapados por el sistema colector, y son condensados y precipitados los sólidos contenidos en los gases, y los compuestos de renio fueron separados y determinados por técnica convencional. (87).

Re en aguas de desecho en la producción del Mo, método que se basa en el uso de resinas intercambiadoras de iones (AV-17), fuertemente básica, a pH: 7-10 y una solución de NH_4SCN al 3% fué usada para eluir al Re de la resina. (88).

Re en minerales de Sorsk. Tostado de minerales en hornos, trapeado de gases efluentes y sucesivas extracciones. Temperatura del tostado = $550-640^{\circ}$, tiempo de: 2 horas, y las soluciones utilizadas para la extracción: $\text{OP}(\text{OBu})_3$ al 96% en kerosina. La relación de la extracción fué del 90-95%. (89).

Refinación del Re en hornos electrónicos, temperatura de proceso: 2000° y un vacío de 1×10^{-4} atm. y el tiempo requerido para la evaporación de impurezas es como sigue: para $K=1 \times 10^{-4}$, $\text{Fe}=0.07$, $\text{Ca}=3.9$, $\text{Mo}=58$ seg. y $W=33$ minutos. (91).

CAPITULO V : USOS.

De los usos más comunes son : en el campo de la electrónica, en implementos eléctricos, y aleaciones principalmente con W y con Mo.

Las aleaciones del renio han sido objeto de estudios, y se ha demostrado ventajas y mejoras, por lo que se han aplicado a infinidad de campos. Dentro de las características que manifiesta una aleación de Re son: mejoramiento en ductilidad, mejor comportamiento a altas temperaturas, además presenta mayor resistencia eléctrica, térmica y mecánica, y a la corrosión. El Re puro ha reemplazado al W en filamentos, porque es menos afectado por las impurezas y disminuye el riesgo de aumento en resistencia del filamento, y por consiguiente menor sobrecalentamiento.

Otra aplicación común del renio, es en implementos en hornos de alta temperatura, y la ventaja de poder usar al Re en atmósferas de hidrógeno é inertes, y su resistencia adecuada a la corrosión.

El Re y sus compuestos exhiben una actividad catalítica, y son usados en diversos procesos, presentan un alto grado de selectividad, particularmente en reacciones de hidrogenación.

Depósitos de Re sobre Cu, por reducción del ReF_6 con hidrógeno, depósito de alta pureza, con temperaturas de 250° , y una relación en volumen de $\text{H}:\text{ReF}_6$ de 25:1. Eficiencia del depósito: 70-75%. El Re presenta buena resistencia al uso. (92), (110).

Cobertura de Re. NH_4ReO_4 : 10, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: 200 g/l, é hidróxido de amonio 28 % en peso, a temperatura de 60° y densidad de corriente: 30 amp./dm² y 12 v, la muestra fué cubierta en 60 minutos, cuyo depósito fué brillante, uniforme, y un pH de 4.8-6.5. (93), (102).

Electrodeposición de Re. Depósito de renio, empleando una solución de perrenato (50 g/l) y conteniendo H_2SO_4 25-100 g/l, éste ácido incrementa la eficiencia del depósito. La eficiencia máxima: 30.1%. (94).

Los efectos del sulfato de tetraetilamonio(I) y cisteína, en los depósitos de renio. Para una concentración de (I) mayor de 0.01M y densidad de corriente alta, la eficiencia disminuyó, y no se afectó la eficiencia de corriente a bajas densidades de corriente. El efecto de la cisteína: a concentraciones bajas la eficiencia disminuye, pero a altas concentraciones de cisteína se mejora el depósito, se asume que la cisteína actúa como un conductor protónico a potenciales: -0.758 a -1.098. (96).

Electrodepósitos de Re sobre Nb y Mo. Las condiciones óptimas para el proceso son : densidad de corriente de 20 amp./dm.², temperatura de : 70°, el tiempo de duración de : 30 minutos, y la solución compuesta de : 10 g. de $KReO_4$ + 50g/l de H_2SO_4 . (97).

Electrodepósito de Re y Re-Ni. El contenido del electrolito : 200 g./l de sulfato de amonio, ajuste con ác. sulfúrico a pH=3 y $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ + $KReO_4$. La electrólisis fué conducida con una corriente catódica de : 1-20 amp./dm.² y una temperatura que va de 20-70°. Se observó que los depósitos de Ni-Re no tuvieron signos de corrosión en una atmósfera altamente contaminada. La dureza de los depósitos fueron: Re puro = 1100-1700 Kg/mm.² ; aleación de Ni =2000 Kg.x mm.² (99), (107), (105).

Electrodepósito de Re y Mo, con Ni de soluciones conteniendo citrato de amonio y sulfato de sodio, con una densidad de corriente = 2 amp./dm.², a temperatura de 40° y un pH=2.5 , tiempo de la depositación : 45 minutos y concentración de Ni=0.69 mole/l, Mo=0.2 mg./l y Re=5 mg./l. (101).

Electrodepósito de Re por reducción de su trióxido con hidrógeno y temperaturas de 350-370°. (108).

El Re fué electrodepositado de una fusión conteniendo cloruros y hexaclororrenato de potasio, con una densidad de corriente de 0.02-0.1 amp./cm.² y condiciones térmicas de 700 a 900°. (109),

Re depositado de la reducción con hidrógeno de sus compuestos: ReO_3Cl y el $ReOCl_4$, cuyas temperaturas fueron de 300-600°. (103).

Electrodepósito de Re y Re-W. Las condiciones fueron: electrodepósito a 70° y una densidad de corriente de: 50-200 amp./dm.² y un cátodo de Ti. (104).

Alambres de W cubiertos con Re depositado por reducción química, cuyo espesor del depósito varía entre : 0.1-1 mm., los alambres fueron compactados bajo presiones de 10-50 lbs./pulg.², y tratando con hidrógeno para homogenizar al Re y al W. (106).

Re depositado sobre SiO_2 , cuyo propósito es el de interconexión de capas de Au y el óxido de sílice, ocupando la capa externa el Au debido a su conductividad y resistencia a la corrosión, y la inferior la del óxido de sílice, siendo la intermedia la del depósito de renio. Cabe mencionar que el Re no forma aleaciones con el Au ni con el Si. (111).

Cátodos de larga duración. Cátodo desarrollado en la cual los materiales de tungsteno, fueron cubiertos de Re, lo que hace que los materiales presenten una mayor resistencia al ataque de ciertos compuestos. (112).

A continuación se citan aplicaciones de las aleaciones del Re:

Las aleaciones de W, dúctiles a altas temperaturas con la adición del Mn y del Re. Mn=0.1%, Re=0.75%. (113).

Manufactura de memorias magnéticas ó desarrollos electromagnéticos, utilizando materiales magnéticos y conductores tales como: Pd, Pt, Re y Rh, y materiales no magnéticos: MgO y SnO. (114).

Aleaciones de W-Re y Mo-Re : éstas aleaciones pueden ser empleadas como cubiertas intermedias, cuando se presente el problema de que una cubierta protectora interaccione con el metal base, a altas temperaturas. (115).

Efecto del Re sobre acero inoxidable, acero inoxidable sujeto a aguas conteniendo 600 p.p.m. de cloruros y altas temperaturas, observándose que la adición de Re en aceros, hizo que éstos presentaran mayor resistencia a la corrosión, que los aceros comunes. (116).

Aleación Ni-Ti fusionada y solidificada con Re, para darle nuevas características a la aleación. (117).

Termopares de W-Mo-Re y W-Re. Usados en procesos a altas temperaturas, la vida útil calculada al termopar: 25 horas a 1473°K. (118), (120).

Uso del Re en la metalurgia. Mo-Re(53-47%): obtenido al tratar polvo de Mo con ác. perrénico y neutralizado con hidróxido de amonio, para formar polvos de Mo cubiertos de perrenato de amonio, secados y puestos a reducción con hidrógeno, observándose que éstos polvos tratados ofrecen: homogenización, resistencia, ductilidad y más aplicaciones. (119).

Aleación de oro blanco con : Cu, Zn, Co, Ni y Re, preferentemente usado en joyería. Variando las proporciones de los componentes dependiendo de los usos a que se destine. (121).

Filamentos de : tungsteno, platino, tántalo, niobio y renio, presentan características especiales cada uno, de ahí, su aplicación orientada por cada una de las características. (122).

Aleación de Ag-Re, del 5-15% de renio, se observó que ésta aleación es una excelente conductora de corriente, superior a la plata pura. Se emplearon técnicas metalúrgicas estandar. (123). Otras aleaciones tales como: Re-W, Re-Ag, empleadas como conductoras de corriente, y como contactos eléctricos. (124).

Aleación ThO₂-Re-W, usada para finísimos alambres empleados para filamentos, éstos empleados en lámparas y tubos, presentando excelentes características a altas temperaturas. (125).

Aleación Ni-Re-Mo, adecuada resistencia a la corrosión, la proporción fué de : Re:0.8; Mo:29; Ni:variable. (126).

Hierro colado con Re, cuyas proporciones fueron: hierro colado y adición de 0.1 - 0.5% de Re, proporción usada para darle mayor durabilidad a los materiales fabricados. (127).

Filamento W-Re, empleado en un sistema del detector de conductividad térmica, cuyas temperaturas de operación son altas. (128).

Nb-Re-Ta aleación. Técnicas para soldar: W y Mo y metales similares con la aleación citada son aplicadas, no produjeron marcada mejoría en características al soldarse, y por depositación se eliminaron las porosidades. (129).

W-25Re para componentes en válvulas expuestas a temperaturas máximas de 1900° F, mostrando su gran utilidad y resistencia a las altas temperaturas. Otras combinaciones son:

(Ta-8W-Hf-Re), (Ta-8W-0.7Hf-Re-0.025C), (Ta-8W-Hf-Re-0.012C-0.012N), (W-29Re-18Mo) y se hicieron sus evaluaciones como componentes de válvulas. (130).

Materiales para bobinas, fueron usados: Cu, Be, Cr, Nb, Mo, Ta, W, Al y Re. Mejores materiales en la elaboración de bobinas es requerida, de ahí la elección de los metales anteriores. (131).

El uso de renio como catalizador:

Ciclohexano sobre $Al_2O_3.HF + Pd$ y Re, en presencia de SO_2 para producir benceno. (132).

Re al 1% empleado en cracking de los principales hidrocarburos; para impregnar Re al catalizador base, se empleó una solución de perrenato de amonio, y secado a 1020°F. (133), (134).

Catalizadores conteniendo renio son empleados ampliamente en la hidrogenación de olefinas. (135).

Catalizador de Re-Ag-K- Al_2O_3 , aplicado a un material, cuyo origen fué de una fracción de destilación del crudo, y las condiciones de la reacción fueron: temp. = 500°, P = 40 Kg/cm², y el producto fué: propano, butano, hidrógeno, CO_2 y otros. (136).

La actividad catalítica del Ni aumentada agregando Co, Mo, Re, y fué estudiado en la hidrogenación del aceite de algodón. (137).

Conversión catalítica de hidrocarburos empleando como catalizador: ReS, MoS_3 , NiS y CoS sobre Al_2O_3 . (138).

Nafta libre de azufre empleando un catalizador de Pt-Re/ Al_2O_3 . (139).

Catalizador Re-Al para la isomerización de n-alcenos, lográndose una máxima isomerización a 400°, pero la actividad catalítica disminuyó con el tiempo. (140).

Catalizador Pt-Re/Al₂O₃ empleado para catalizar nafta, obteniéndose gasolinas con no. de octano=64.6 y 100. (141).

Catalizador Pt-Re(0.01-0.01)% en peso. Catalizador de alta actividad, y usado en reacciones para nafta, lográndose producir gasolinas con no. de octano = 98. (142).

Regeneración de catalizadores del tipo: Pt-Re/Al₂O₃, con presiones parciales: 0.1-2.5, 1.0-2.5 y 2.5-7.5 lb./pulg.², luego se agrega HCl, y los metales oxidados, son reducidos con H de 600-1000 °F. (143).

Empleo del catalizador Pt-Re con la nafta para producir gasolinas con no. de octano alto, nafta tratada a: 316-593° y presión de : 2.41-8.03 Kg/cm.², siendo regenerado el catalizador a 538-593° con gas inerte y O₂. (144).

Hidrogenación catalítica de hidrocarburos aromáticos conteniendo compuestos sulfurosos, empleando un catalizador de : Ni-Re. Benceno+tiofeno sujetos a hidrogenación catalítica, cuyas condiciones de reacción son : 100 Kg/cm.², tiempo de 60 minutos y temp. de=200°, produciéndose : ciclohexano. (145).

Catalizador Pt-Re/Al₂O₃ empleado para la deshidrogenación de n-dodecano, y las condiciones fueron: 466° y 0.7 atm. de presión. (146).

Catalizador Pt-Re/Al₂O₃-SiO₂ empleado en gasolinas pesadas para mejorar el no. de octano. (147). Este catalizador fué empleado también para la conversión de parafinas a olefinas, actuó mejor que un catalizador convencional. (148).

Desulfuración de hidrocarburos empleando catalizador de Re ó Tc y Mo/ SiO₂, y un reactor para desulfuración, lográndose una reducción final de S hasta de una parte por millón. (149).

Hidrogenación de hidrocarburos aromáticos: catalizador de Pt-Re-Li-Sn relación usada para hidrogenar benceno a ciclohexano; y catalizador Pt-Re-Sn para refinar gasolinas; y Pd-Re-Sn-Cl para el cracking de gas-oil a gasolinas. (150).

C O N C L U S I O N E S .

Las propiedades químicas del renio se asemejan a la del manganeso, sin embargo su localización en la naturaleza difiere grandemente. Es un elemento poco abundante, presenta cierta semejanza en propiedades con los elementos vecinos - en la tabla periódica, y muestra gran afinidad con el azufre. Los principales minerales reníferos son : la molibdenita, vulfenita, y se considera que la molibdenita con alto contenido en renio, está asociada con la calcopirita.

La concentración de renio, en operaciones de recuperación, puede aumentarse, por lo que debe considerarse el equipo adecuado para abatir los costos, es decir contar con equipo adecuado para el control de gases efluentes, debido a la alta volatilización de renio.

Sus usos principales han sido mencionados, y en general caen dentro del - campo electrónico, en sistemas de control eléctrico a altas temperaturas, electrodepósitos de renio, aleaciones mejoradas, y su prometedora actividad catalítica, exhibiendo un alto grado de selectividad principalmente en reacciones de hidrogenación. Sus compuestos más comunes son : los óxidos, de los cuales el heptóxido es el compuesto más característico del renio; luego tenemos a los perrenatos muy solubles en agua; los halogenuros, los sulfuros, y el renio metálico.

Estimaciones hechas de las reservas de la molibdenita (MoS_2), son del orden de : 4.5 billones de libras, y haciendo una relación en peso de 0.05% de renio contenido en éste material, tendríamos una estimación aproximada de : 2.5 millones de libras.

Datos referentes a la producción de Re: van de una escala mínima, como en 1960 de 200 lbs., de 2,000 lbs. en 1966, 6,000 lbs. en 1968 y de 10,000 lbs. en el año de 1970, tendiendo a una mayor escala de producción de éste mineral.

El Re de alta pureza cuesta aproximadamente : \$ 580-650 la libra, siendo los productos manufacturados de un alto precio. Las láminas de Re cuestan : \$ 800 la libra, y el costo de las aleaciones depende de la composición, pero se tiene una estimación base en aleaciones de W-25%Re de \$ 400 la libra, y de la aleación W50%-Re50% de \$ 1,200 la libra. (7).

B I B L I O G R A F I A

- 1.-Chem. abs., 69, 53556s, (1968).
- 2.-Chem. abs., 69, 79288f, (1968).
- 3.-Chem. abs., 69, 88654z, (1968).
- 4.-Chem. abs., 70, 5910b, (1969).
- 5.-Chem. abs., 70, 14292d, (1969).
- 6.-Chem. abs., 70, 70301t, (1969).
- 7.-Chem. abs., 70, 89512j, (1969).
- 8.-Chem. abs., 71, 93466k, (1969).
- 9.-Chem. abs., 71, 15906q, (1969).
- 10.-Chem. abs., 71, 115157q (1969).
- 11.-Chem. abs., 72, 81627w (1970).
- 12.-Chem. abs., 72, 102743y (1970).
- 13.-Chem. abs., 74, 89646p (1971).
- 14.-Chem. abs., 74, 114262v (1971).
- 15.-Chem. abs., 74, 114260t (1971).
- 16.-Chem. abs., 75, 89947h (1971).
- 17.-Chem. abs., 75, 120237c (1971).
- 18.-Chem. abs., 75, 131576p (1971).
- 19.-Chem. abs., 75, 153901t (1971).
- 20.-Chem. abs., 75, 100045k (1971).
- 21.-Chem. abs., 60, 1104a (1964).
- 22.-Chem. abs., 60, 1106h (1964).
- 23.-Chem. abs., 60, 2323b (1964).
- 24.-Chem. abs., 60, 7444d (1964).
- 25.-Chem. abs., 60, 12655a (1964).
- 26.-Chem. abs., 61, 29g (1964).
- 27.-Chem. abs., 61, 2462f (1964).
- 28.-Chem. abs., 61, 2475c (1964).
- 29.-Chem. abs., 61, 15344f (1964).
- 30.-Chem. abs., 72, 85949a (1970).
- 31.-Chem. abs., 72, 85950u (1970).
- 32.-Chem. abs., 72, 96321r (1970).
- 33.-Chem. abs., 72, 106803r (1970).
- 34.-Chem. abs., 72, 139252p (1970).
- 35.-Chem. abs., 73, 116047g (1970).
- 36.-Chem. abs., 73, 31286j, (1970).
- 37.-Chem. abs., 74, 9329z, (1971).
- 38.-Chem. abs., 74, 9331u, (1971).
- 39.-Chem. abs., 74, 19066a, (1971).
- 40.-Chem. abs., 74, 49343f, (1971).
- 41.-Chem. abs., 74, 119676t (1971).
- 42.-Chem. abs., 74, 134614q (1971).
- 43.-Chem. abs., 75, 94310z, (1971).
- 44.-Chem. abs., 75, 71064h, (1971).
- 45.-Chem. abs., 75, 147483s (1971).
- 46.-Chem. abs., 60, 2312a, (1964).
- 47.-Chem. abs., 60, 11356c, (1964).
- 48.-Chem. abs., 61, 4940b, (1964).
- 49.-Chem. abs., 61, 8878g, (1964).
- 50.-Chem. abs., 61, 11309b, (1964).
- 51.-Chem. abs., 72, 18104h, (1970).
- 53.-Chem. abs., 72, 28137k, (1970).
- 54.-Chem. abs., 73, 126574r (1970).
- 55.-Chem. abs., 75, 58264d, (1971).
- 56.-Chem. abs., 61, 3685c, (1964).
- 57.-Chem. abs., 72, 38474g, (1970).
- 58.-Chem. abs., 73, 31195d, (1970).
- 59.-Chem. abs., 73, 31199h, (1970).
- 60.-Chem. abs., 73, 105113z (1970).
- 61.-Chem. abs., 73, 115981v (1970).
- 62.-Chem. abs., 73, 136988t (1970).
- 63.-Chem. abs., 74, 91445r, (1971).
- 64.-Chem. abs., 74, 94094m, (1971).
- 65.-Chem. abs., 75, 44504v, (1971).
- 66.-Chem. abs., 66, 68038m, (1967).
- 67.-Chem. abs., 67, 75528v, (1967).
- 68.-Chem. abs., 67, 66179e, (1967).
- 69.-Chem. abs., 67, 56280z, (1967).
- 70.-Chem. abs., 68, 5696v, (1968).
- 71.-Chem. abs., 69, 98065x, (1968).

- 72.-Chem.abs., 69, 98065x, (1968).
73.-Chem.abs., 69, 69059t, (1968).
74.-Chem.abs., 69, 21260z, (1968).
75.-Chem.abs., 69, 21250w, (1968).
76.-Chem.abs., 70, 90119t, (1969).
77.-Chem.abs., 70, 13619d, (1969).
78.-Chem.abs., 70, 59883p, (1969).
79.-Chem.abs., 71, 73010d, (1969).
80.-Chem.abs., 70, 25230h, (1969).
81.-Chem.abs., 71, 52438j, (1969).
82.-Chem.abs., 71, 15300n, (1969).
83.-Chem.abs., 71, 15265e, (1969).
84.-Chem.abs., 71, 93743y, (1969).
85.-Chem.abs., 73, 113294z (1970).
86.-Chem.abs., 73, 27845y, (1970).
87.-Chem.abs., 73, 37682g, (1970).
88.-Chem.abs., 74, 101175u (1971).
89.-Chem.abs., 75, 153985y (1971).
91.-Chem.abs., 74, 90293c, (1971).
92.-Chem.abs., 66, 107465v (1967).
93.-Chem.abs., 66, 16020e, (1967).
94.-Chem.abs., 66, 15914n, (1967).
96.-Chem.abs., 67, 60264g, (1967).
97.-Chem.abs., 68, 74572p, (1968).
98.-Chem.abs., 68, 15404n, (1968).
99.-Chem.abs., 71, 108327s (1969).
100.-Chem.abs., 73, 58663s, (1970).
101.-Chem.abs., 72, 38142x, (1970).
102.-Chem.abs., 75, 89617a, (1971).
103.-Chem.abs., 74, 114983f (1971).
104.-Chem.abs., 74, 82383s, (1971).
105.-Chem.abs., 75, 93865x, (1971).
106.-Chem.abs., 75, 24545f, (1971).
107.-Chem.abs., 75, 70629j, (1971).
108.-Chem.abs., 74, 90662x, (1971).
109.-Chem.abs., 74, 106599v (1971).
110.-Chem.abs., 75, 125569x (1971).
111.-Chem.abs., 74, 36223s, (1971).
112.-Chem.abs., 74, 7781s, (1971).
113.-Chem.abs., 66, 40317c, (1967).
114.-Chem.abs., 67, 95331d, (1967).
115.-Chem.abs., 67, 24665e, (1967).
116.-Chem.abs., 68, 107273x (1968).
117.-Chem.abs., 68, 24234j, (1968).
118.-Chem.abs., 69, 53982c, (1968).
119.-Chem.abs., 70, 117495b (1969).
120.-Chem.abs., 70, 70393z, (1969).
121.-Chem.abs., 72, 24087w, (1970).
122.-Chem.abs., 73, 60345h, (1970).
123.-Chem.abs., 73, 40030y, (1970).
124.-Chem.abs., 74, 117417k (1971).
125.-Chem.abs., 74, 145564z (1971).
126.-Chem.abs., 74, 145709a (1971).
127.-Chem.abs., 74, 72675w, (1971).
128.-Chem.abs., 74, 38089b, (1971).
129.-Chem.abs., 75, 102859c (1971).
130.-Chem.abs., 75, 100671m (1971).
131.-Chem.abs., 75, 92562j, (1971).
132.-Chem.abs., 66, 54768n, (1967).
133.-Chem.abs., 66, 30774k, (1967).
134.-Chem.abs., 66, 14430q, (1967).
135.-Chem.abs., 74, 22412r, (1971).
136.-Chem.abs., 68, 51175m, (1968).
137.-Chem.abs., 69, 75672d, (1968).
138.-Chem.abs., 69, 68772h, (1968).
139.-Chem.abs., 70, 69954b, (1969).
140.-Chem.abs., 70, 67479b, (1969).
141.-Chem.abs., 71, 41019x, (1969).
142.-Chem.abs., 71, 14827c, (1969).
143.-Chem.abs., 72, 102392h (1970).
144.-Chem. abs., 72, 81888d, (1970).
145.-Chem. abs., 73, 66136n, (1970).
146.-Chem. abs., 74, 78103h, (1971).
147.-Chem. abs., 74, 44084n, (1971).

148.-Chem.abs.,74,22412r,(1971).

149.-Chem.abs.,75,99710q,(1971).

150.-Chem.abs.,75,99705s,(1971).

Bibliografía de libros:

- (1) Rankama y Sahama,1-7,654-656,The University of Chicago Press,Londres(1950).
- (2) Smales y Wager, Intersciences Publishers Inc. Londres,(1960).
- (3) Watson D.P.,#46,Department of Mines,New South Wales, (1970).
- (4) Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis,XII ,515-542,Intersciences,(1973).
- (5) A Comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, XII ,465-481, Longmans,Green and Co.Ltd. (1965).
- (6) Heslop y Robinson,Inorganic Chemistry,674-685,Elsevier publishing Co. (1967).
- (7) Encyclopedia of Chemical Technology, XVII,411-422,John Wiley & Sons,Inc.(1968).
- (8) Schoeller W.R. The analysis of minerals and ores of the rare elements.318-324,

- (9) Partington J.R.Tratado de Química Inorgánica,651,861,Ed.Porrúa,(1952).