

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

Белов Д.В. Email: Belov1134@scientifictext.ru

*Белов Денис Владимирович – кандидат химических наук, доцент,
кафедра фармацевтической химии и фармакогнозии,
Нижегородская государственная медицинская академия,
г. Нижний Новгород*

***Аннотация:** в статье поставлена задача - рассмотреть вопросы физической химии рения и его простых соединений. В статье обобщен новый материал по исследуемой теме. Описываются физические и химические свойства кислородных соединений рения и его галогенидов. Рассказано об истории открытия рения и его огромном значении в различных отраслях науки и техники. Проведен термодинамический анализ возможности самопроизвольного протекания некоторых реакций в водном растворе с привлечением метода электронно-ионного баланса. Приводится пример термодинамического расчета. На основе проведенного термодинамического расчета делается вывод о возможности самопроизвольного протекания рассмотренных химических и электрохимических реакций.*

***Ключевые слова:** рений, оксиды рения, галогениды рения, энергия Гиббса, химическое равновесие.*

SOME PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF MAIN COMPOUNDS OF RHENIUM. THERMODYNAMIC ANALYSIS OF COMPLEX REACTIONS Belov D.V.

*Belov Denis Vladimirovich – Candidate of chemical sciences, associate professor,
DEPARTMENT OF PHARMACEUTICAL CHEMISTRY AND PHARMACOGNOSY,
NIZHNY NOVGOROD STATE MEDICAL ACADEMY, NIZHNY NOVGOROD*

***Abstract:** the problem to consider the questions of physical chemistry of rhenium and his simple connections is set in the article. In the article new material is generalized on the investigated topic. Physical and chemical properties of oxygen connections of rhenium and his halogenides are described. It is told about history of opening of rhenium and his enormous value in the different branches of science and technique. The thermodynamics analysis of possibility of the spontaneous flowing of some reactions is conducted in water solution with bringing in of method of electron-ion balance. An example of thermodynamics calculation is made. On the basis of the conducted thermodynamics calculation drawn conclusion about possibility of the spontaneous flowing of the considered chemical and electrochemical reactions.*

***Keywords:** rhenium, rhenium oxides, rhenium halides, Gibbs energy, chemical equilibrium.*

УДК 544.3, 541.1, 54-3, 661.876.7

Введение.

Существование этого элемента было предсказано Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1871 году. Он предсказал обнаружение элемента «тримарганец», проведя аналогию со свойствами элементов в данной группе периодической системы. Это самый редчайший и рассеянный из элементов со стабильными изотопами. Все элементы, открытые позднее, не имели стабильных изотопов. Этот элемент является типичным металлом. Его содержание в земной коре составляет несколько миллиграммов на тонну. Уникальные свойства этого элемента создают все необходимые условия для его влияния на мировую экономику и развитие высокотехнологичных отраслей промышленности и науки. Этот металл является стратегическим сырьем оборонной промышленности. Его «суперсплавы» применяются в ракетостроении, самолетостроении, электронике и электротехнике, ядерной энергетике, нефтехимической промышленности. Он играет огромную роль в создании кислотоупорных и жаропрочных сплавов. Этот металл незаменим в производстве ракетно-космической техники. Его используют для изготовления частей ракетных сопел, носовых насадок ракет, теплозащитных экранов многоразовых космических аппаратов, деталей термоионных двигателей. Этот элемент реализует в своих соединениях восемь валентных состояний, что объясняет большое разнообразие его химических соединений.

В истории науки было много сообщений об открытии недостающего элемента, предсказанного Д. И. Менделеевым. В разные годы и разными учеными сообщалось об открытии ими нового элемента. Ему давали названия «уралий», «дэвий», «плюраний». Однако все эти сообщения не были признаны мировой научной общественностью и стали в итоге историей [6, 7].

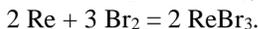
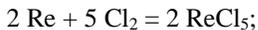
В июне 1925 года на заседании Прусской академии наук профессор Вальтер-Карл-Фридрих Ноддак (Noddack) (1893–1960) с супругой Идой Такке (Tacke) (1896–1978) и ассистентом Отто Бергом (1873–1939) сделали доклад об открытии элементов с порядковыми номерами 43 и 75, из которых первый был назван «мазурием» (лат. *Masurium*) в честь Мазурской области – родины Ноддака, а второй – «рением» (лат. *Rhenium*) в честь исторической области в Германии по среднему течению Рейна (лат. *Rhenus*) – родины Иды Такке. Открытие элементов производилось рентгеноспектральным методом в уральской руде и минерале колумбите. Впоследствии после длительных и бурных споров именно за ними был признан приоритет в открытии элемента № 75, и именно им в итоге досталась ветвь с пальмы первенства [6, 7].

В данной статье речь пойдет о химии рения и его соединений.

Свойства простого вещества. По внешнему виду рений напоминает платину, но обычно его получают в виде порошка серого цвета. Это наиболее тугоплавкий металл после вольфрама ($t_{пл.}$ 3186°C, $t_{кип.}$ 5596°C). Он обладает парамагнитными свойствами. В природе рений встречается в виде соединений со степенью окисления +4 (например, ReS_2 , $CuReS_4$).

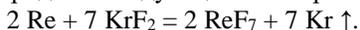
Металлический компактный рений стабилен в естественных условиях при комнатной температуре. Окисление рения начинается при 600°C, а в атмосфере кислорода при нагревании выше 400°C он сгорает с образованием белого дыма – летучего оксида рения (VII). Рений устойчив в восстановительных (водород) и нейтральных газовых средах (азот). Порошкообразный рений абсорбирует водород [16].

Рений энергично взаимодействует с галогенами. Взаимодействие металлического рения с элементарным фтором и хлором начинается выше 100°C, с бромом – выше 300°C. При этом не образуются соединений рения высшей валентности. Реакции происходят следующим образом:

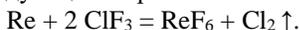


Рений взаимодействует с серой, фосфором и мышьяком при повышенных температурах с образованием сульфидов, фосфидов и арсенидов. Образование ReS_2 при взаимодействии рения с серой начинается около 400°C при избыточном давлении [8, 9].

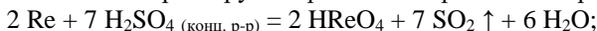
Фторид криптона в среде газообразного HF при нормальных условиях фторирует рений до высшего фторида по следующей схеме реакции:



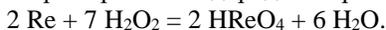
Фторирование межгалогенными соединениями не приводит к образованию высшего фторида. Процесс осуществляют при температуре 300°C. Реакцию между рением и трифторидом хлора можно представить следующим образом:



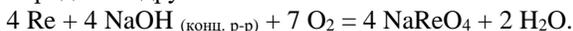
Рений обладает высокой коррозионной стойкостью во влажных средах, не растворяется при комнатной температуре в растворе соляной, серной и фтористоводородной кислот. Однако горячие серная и 30 %-ная азотная кислоты реагируют с рением с образованием рениевой кислоты по схемам:



Типичные окислители легко переводят рений в $HReO_4$. Металлический рений хорошо растворяется в растворе перекиси водорода с образованием рениевой кислоты по уравнению:



В концентрированных растворах щелочей порошкообразный рений растворяется в присутствии кислорода или других окислителей:



Рений склонен к образованию комплексных соединений [2, 3]. Галогенидные комплексные соединения шести-, пяти-, четырех- и трехвалентного рения обладают различной устойчивостью в воздушной среде и в водных растворах. Устойчивость комплексных соединений рения в различных валентных состояниях повышается в присутствии неорганических и органических лигандов, стабилизирующих соответствующие валентные состояния.

Чистый металлический рений получают восстановлением перренатов, чаще всего перрената аммония, в атмосфере водорода:



Возможно также получение металлического рения электролизом перрената калия в растворе H_2SO_4 , а также путем термической диссоциации кластера Re_3Cl_9 на вольфрамовой нити.

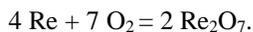
Химические свойства кислородных соединений рения. Устойчивыми соединениями рения являются соединения в степенях окисления Re^{+4} , Re^{+6} и особенно Re^{+7} [5–9].

Гептаоксид дирения Re_2O_7 . Оксид рения(VII). Это высший и наиболее устойчивый из оксидов рения. Представляет собой желтые гигроскопические кристаллы ($t_{\text{пл.}}$ 301–304 °С). Это очень летучее вещество. Механизм испарения, а также механизм гидролиза Re_2O_7 объясняется строением молекулы. При испарении в газовой фазе образуются молекулы Re_2O_7 с тетраэдрической координацией рения: $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3$.

Гидролиз оксида протекает с образованием молекул $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2$, построенных из соединенных вершинами тетраэдрического фрагмента $[\text{ReO}_4]$ и октаэдрического $[\text{ReO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

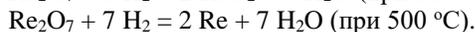
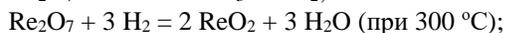
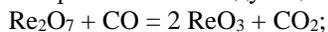
Вещество хорошо растворяется в этиловом спирте, ацетоне. Не растворяется в четыреххлористом углероде и абсолютном эфире.

Re_2O_7 получают нагреванием порошка рения в атмосфере кислорода при температуре близкой к 450–500 °С:

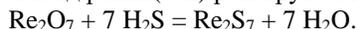


Другими методами получения являются дегидратация рениевой кислоты в вакууме и действие кислорода на низшие оксиды и сульфиды рения при повышенных температурах.

Re_2O_7 хорошо растворяется в горячей воде с образованием рениевой кислоты. При взаимодействии с восстановителями, такими, как CO и SO_2 , при повышенных температурах оксид рения(VII) восстанавливается до низших оксидов. Водород восстанавливает его до ReO_2 при 300 °С и до металлического рения при 800 °С по следующим уравнениям реакций:



Оксид рения(VII) реагирует с сухим H_2S с образованием гептасульфида дирения:



Триоксид рения ReO_3 . Оксид рения(VI). Представляет собой красное мелкокристаллическое вещество с металлическим блеском. Окраска модификации во многом зависит от метода получения. Например, известна модификация оксида синего цвета [8, 14].

Оксид рения(VI) получается при неполном сгорании в воздухе металлического рения или других его соединений, например, сульфидов. Впервые соединение было получено при нагревании смеси оксида рения(VII) и мелко раздробленного рения в отсутствие кислорода при 250–300 °С в атмосфере азота по следующей реакции:



Оксид рения(VI) образуется при диспропорционировании оксида рения(VII) и оксида рения(IV) по реакции:

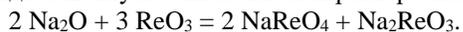


Данная реакция является обратимой, т. е. нагревание ReO_3 в вакууме до 400 °С вызывает образование смеси оксидов рения (VII) и (IV).

Оксид рения(VI) может быть получен восстановлением Re_2O_7 . При проведении данной реакции можно заметить образование синего окрашивания, что обусловлено, вероятно, образованием нестойкого смешанного оксида типа $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot \text{ReO}_3$ или $\text{ReO}_2(\text{ReO}_4)_2$.

ReO_3 образуется при разложении (нагревание до 145 °С) аддукта оксида рения(VII) с диоксаном состава $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 3 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

В естественных условиях ReO_3 устойчив до 110 °С, при повышенной температуре окисляется до Re_2O_7 . Оксид рения(VI) довольно устойчив в воде, в разбавленных растворах кислот и щелочей. Водород восстанавливает ReO_3 до металла. При сплавлении с Na_2O образуются перренат и ренит натрия, что свидетельствует о кислотном характере оксида:



При действии на ReO_3 горячим раствором NaOH происходит диспропорционирование на NaReO_4 и ReO_2 .

Пентаоксид дирения Re_2O_5 . Оксид рения(V). Был получен при действии на раствор соли рения(VII) раствором FeSO_4 , подкисленным серной кислотой по уравнению:



При высоких концентрациях рения наблюдалось выпадение темно-синего осадка, отвечающего формуле Re_2O_5 . Оксид рения(V) был получен также электрохимическим восстановлением перренат-иона в кислом растворе.

Оксид рения(V) разлагается при нагревании (250°C) с образованием оксида рения(IV) по уравнению:



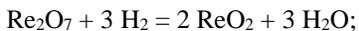
Нагревание пентаоксида рения до 200°C приводит к реакции диспропорционирования:



Оксид рения(V) разлагается водой на ReO_2 и HReO_4 .

Диоксид рения ReO_2 . Оксид рения(IV). Соединение может быть получено несколькими способами:

- восстановлением высших оксидов в атмосфере водорода при 300°C :



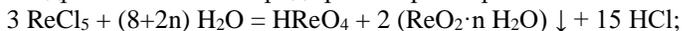
- гидролизом хлорренатов по реакции:



- гидролизом тетраоксида рения:



- гидролизом пентахлорида рения при нагревании:



- разложением в воде некоторых комплексных соединений рения:



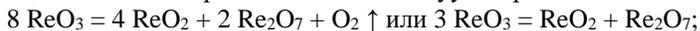
- длительным нагреванием рения с оксидом рения(VII) при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ или с оксидом рения(VI) при 500°C :



- длительным нагреванием оксида рения(VII) при 600°C :



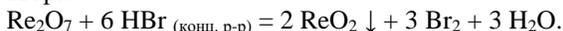
- длительным нагреванием ReO_3 в вакууме при 300°C :



- разложением перрената аммония при 600°C в инертной среде:



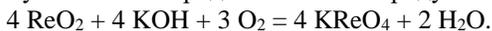
- восстановлением гептаоксида в среде концентрированной бромоводородной кислоты при нагревании раствора:



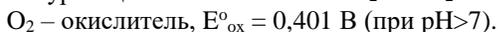
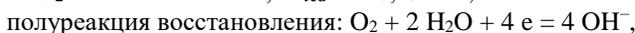
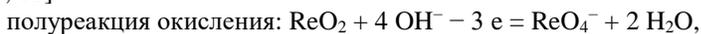
При синтезе ReO_2 в водных растворах обычно образуется гидратированный оксид рения(IV) формульного состава $\text{ReO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Он представляет собой порошок темно-коричневого цвета, темнеющий в процессе обезвоживания. При нагревании до 650°C в вакууме гидрат полностью обезвоживается. Безводный оксид рения(IV) – темно-бурое, почти черное твердое вещество, имеющее синеватый оттенок. Обладает способностью абсорбировать многие газообразные вещества. Он проявляет слабые парамагнитные свойства [1, 7].

Помимо оксида рения(IV), относящегося к типу MoO_2 , был получен ромбический ReO_2 желтого цвета. Эта модификация диоксида может быть получена нагреванием перрената аммония при высоких температурах или длительной (в течение нескольких недель) выдержкой смеси рения и оксида рения(VII) в вакууме при 1050°C .

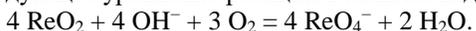
При сплавлении оксида рения(IV) со щелочами или в их высококонцентрированных растворах в присутствии кислорода конечными продуктами реакции являются перренаты, например:



Проведем термодинамический анализ возможности самопроизвольного протекания данной реакции в водном растворе с привлечением метода электронно-ионного баланса. Запишем полуреакции процессов окисления и восстановления с соответствующими им величинами стандартных электродных потенциалов [10, 11]:



После приведения подобных слагаемых с учетом общего количества электронов (12 e) получим следующее уравнение реакции в ионном виде:



Это уравнение можно представить в молекулярном виде:



Величина изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^\circ_{298}$) позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса и его самопроизвольности в стандартных условиях и при $T, P = \text{const}$. Отрицательное значение $\Delta_r G^\circ_{298}$ указывает на возможность прямого направления самопроизвольного протекания химической реакции. Рассчитать изменение энергии Гиббса для электрохимических систем и окислительно-восстановительных реакций (*RedOx*-реакций), протекающих в водном растворе, можно по следующему уравнению:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = - n_e \cdot F \cdot (E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}}),$$

где: n_e – число электронов, переданное от окислителя к восстановителю в *RedOx*-реакции; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль; E°_{ox} – стандартный электродный потенциал окислителя, В; E°_{red} – стандартный электродный потенциал восстановителя, В.

Окислительно-восстановительные потенциалы являются количественной характеристикой окислительной и восстановительной силы веществ. Эти стандартные величины измеряются в стандартных условиях (25°C или 298,15 К, $P=1$ атм, активности компонентов обеих полуреакций равны 1) относительно потенциала водородного электрода, значение которого принято равным 0 В.

Рассчитаем разность стандартных электродных потенциалов соответствующих полуреакций:

$$E^\circ_{\text{ox}} - E^\circ_{\text{red}} = 0,401 - (-0,594) = 0,995 \text{ В}.$$

Далее рассчитаем изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = - 12 \cdot 96485 \cdot 0,995 \cdot 10^{-3} = - 1152 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$, следовательно, при $T=298,15$ К реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении.

Величину изменения стандартной энергии Гиббса химической реакции ($\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж) можно рассчитать, используя величины стандартных энергий Гиббса образования соответствующих веществ ($\Delta_f G^\circ_{298}$, кДж/моль). В качестве стандартных принимаются следующие условия: простые вещества берутся в стандартном состоянии в наиболее устойчивой форме, при $P, T = \text{const}$.

Запишем уравнение:

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \sum v_j \Delta_f G^\circ_{298}(j) - \sum v_i \Delta_f G^\circ_{298}(i),$$

где $\sum v_j \Delta_f G^\circ_{298}(j)$ – сумма энергий Гиббса образования продуктов реакции, $\sum v_i \Delta_f G^\circ_{298}(i)$ – сумма энергий Гиббса образования исходных веществ, v_i и v_j – соответствующие стехиометрические коэффициенты перед исходными (i) и конечными (j) веществами (соответствуют количествам веществ, участвующих в реакции в молях).

Произведем термодинамический расчет $\Delta_r G^\circ_{298}$ для изучаемой реакции $4 \text{ReO}_2 + 4 \text{KOH} + 3 \text{O}_2 = 4 \text{KReO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, учитывая, что соответствующие значения $\Delta_f G^\circ_{298}$ для продуктов и реагентов, берутся из справочной литературы, а $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{г}) = 0$.

$$\Delta_r G^\circ_{298} = [4 \Delta_f G^\circ_{298}(\text{KReO}_4, \text{тв}) + 2 \Delta_f G^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}, \text{ж})] - [4 \Delta_f G^\circ_{298}(\text{ReO}_2, \text{тв}) + 4 \Delta_f G^\circ_{298}(\text{KOH}, \text{тв}) + 3 \Delta_f G^\circ_{298}(\text{O}_2, \text{г})];$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = [4 \cdot (-995) + 2 \cdot (-237)] - [4 \cdot (-347) + 4 \cdot (-379) + 3 \cdot 0] = - 1550 \text{ кДж}.$$

Таким образом, термодинамический расчет показал, что реакция, идущая между теми же веществами, находящимися в твердой фазе, также принципиально осуществима и протекает самопроизвольно, поскольку $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$.

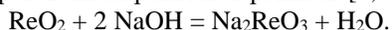
Аналогичным образом можно провести термодинамический анализ возможности протекания любой реакции, в том числе окислительно-восстановительной.

При сплавлении оксида рения(IV) в вакууме при 350–400 °С в атмосфере азота образуются ренаты и рениты:

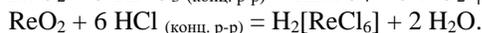
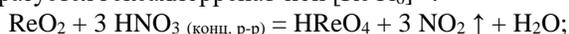


В случае избытка щелочи при сплавлении получают также и гипорениты, например, Na_3ReO_4 , которые неустойчивы во влажном воздухе.

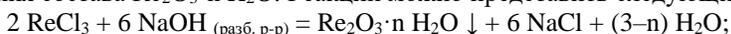
В концентрированных растворах щелочей (50%-й водный раствор) оксид рения(IV) также растворяется с образованием ренатов и ренитов [5, 7]:



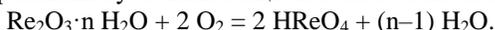
При взаимодействии с азотной и соляной кислотами, перекисью водорода, с хлорной и бромной водой ReO_2 легко окисляется до рениевой кислоты. При растворении ReO_2 в концентрированном растворе HCl образуется гексахлоренат-ион $[\text{ReCl}_6]^{2-}$:



Триоксид рения Re_2O_3 . *Оксид рения(III)*. Согласно литературным данным Re_2O_3 существует только в виде тригидрата. Его получают осторожным добавлением к холодному подкисленному раствору $ReCl_3$ водного раствора щелочи в отсутствие кислорода воздуха и других окислителей. Или осторожным гидролизом $ReCl_3$ в атмосфере водорода. При этом выделяется черный осадок гидроксида трехвалентного рения состава $Re_2O_3 \cdot n H_2O$. Реакции можно представить следующим образом:



Оксид $Re_2O_3 \cdot n H_2O$ растворим в горячих водных растворах концентрированных кислот (HCl или HBr). В нормальных условиях вещество легко окисляется до $HReO_4$:



Оксид рения(III) разлагается при $500^\circ C$ в вакууме на диоксид рения, металлический рений и воду по следующей схеме:



Монооксид рения ReO . *Оксид рения(II)*. Вещество получают восстановлением рениевой кислоты металлическим кадмием в разбавленном растворе соляной кислоты в вакууме. Полученное твердое аморфное вещество черного цвета отвечает формуле $ReO \cdot H_2O$. Реакцию можно представить следующим образом [9]:



Данное вещество трудно поддается дегидратации. Оксид рения(II) не взаимодействует с кислотами и основаниями, медленно окисляется кислородом воздуха, но легко растворяется в концентрированной азотной кислоте и в бромной воде.

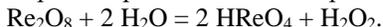
Оксид рения Re_2O . *Оксид рения(I)*. Получают восстановлением рениевой кислоты металлическим цинком в разбавленном растворе соляной кислоты в вакууме. Состав полученного соединения отвечает формуле $Re_2O \cdot 2 H_2O$. Реакцию можно представить следующим образом:



В момент получения вещество представляет собой черный осадок, растворимый в азотной кислоте и в бромной воде, не взаимодействующий со щелочным раствором хромата калия и раствором сульфата железа(II). В атмосфере кислорода оксид рения(I) быстро окисляется до оксидов высшей валентности.

Пероксид рения Re_2O_8 . Представляет собой белое неустойчивое соединение, расплывающееся в естественных условиях ($t_{пл.} 150-155^\circ C$). Получается при сгорании металла в быстром токе кислорода при $150^\circ C$ [12, 16].

Пероксид рения легко подвергается гидролизу с образованием пероксида водорода:



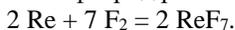
Пероксид рения легко взаимодействует с такими восстановителями как сероводород:



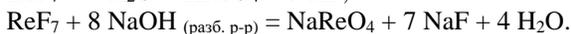
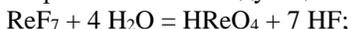
Химические свойства галогенидов рения. В литературе описаны следующие галогениды: фториды рения ReF_7 , ReF_6 , ReF_5 ; хлориды рения $ReCl_6$, $ReCl_5$, $ReCl_4$, Re_3Cl_9 ; бромиды рения $ReBr_5$, $ReBr_4$, Re_3Br_9 ; иодиды рения ReI_4 , Re_3I_9 , ReI_2 , ReI [7, 14, 16].

Фториды рения в низших степенях окисления неизвестны, поскольку фтор, будучи энергичным окислителем, способствует стабилизации только высоких степеней окисления рения.

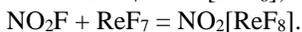
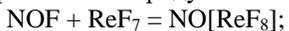
Гептафторид рения ReF_7 , *фторид рения(VII)*. Летучее вещество желтого цвета ($t_{пл.} 48,3^\circ C$; $t_{кип.} 73,7^\circ C$). Высший фторид рения впервые был получен из элементов при нагревании в вакууме по схеме:



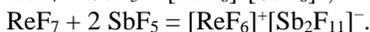
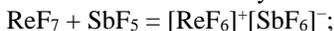
Гептафторид рения быстро подвергается гидролизу и легко вступает в реакцию с разбавленным раствором $NaOH$ по следующим схемам реакций:



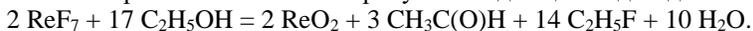
Гептафторид рения восстанавливается водородом до тетрафторида, до $500^\circ C$ не вступает во взаимодействие с кислородом. В отличие от ReF_6 при одинаковых температурах гептафторид взаимодействует с металлическим рением, а гексафторид не взаимодействует. ReF_7 не образует комплексных соединений с фторидами щелочных металлов, однако легко реагирует с нитрил- и нитрозилфторидом с образованием продуктов желтого цвета по уравнениям реакций [13]:



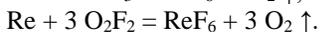
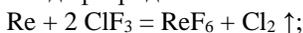
Аналогично были получены аддукты гептафторида рения с пентафторидом сурьмы:



Гептафторид рения окисляет некоторые кислородсодержащие органические соединения. Например, этиловый спирт окисляется в его присутствии до ацетальдегида по следующему уравнению реакции:



Гексафторид рения ReF₆, фторид рения(VI). Представляет собой бледно-желтое вещество ($t_{\text{пл.}} 18,5^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 33,7^\circ\text{C}$). Впервые соединение было получено из элементов прямым синтезом при 120–125 °С. Однако с высоким выходом его можно получить обработкой металлического рения трифторидом хлора или диоксидфторидом по соответствующим уравнениям реакций:



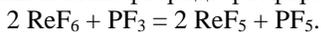
Гексафторид рения чрезвычайно склонен к гидролизу, во влажном воздухе быстро диспропорционирует с образованием черного диоксида рения ReO_2 . Восстанавливается водородом до металлического рения при температуре выше 250 °С. Реакция с SO_2 при 400 °С заканчивается образованием тетрафторида рения ReF_4 :



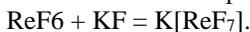
Вступает во взаимодействие с водой по следующей схеме:



Взаимодействие гексафторида рения с трифторидом фосфора приводит к образованию пентафторида рения и пентафторида фосфора:



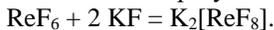
В отличие от гептафторида образует комплексы с фторидами щелочных металлов по следующей схеме:



Соли состава $\text{Me}[\text{ReF}_7]$ (где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) образуются также по реакции:



Аналогично образуются соли состава $\text{ReF}_6 \cdot 2 \text{ReF}$:



Соединения состава $\text{Me}[\text{ReF}_7]$ имеют желтую окраску, а состава $\text{Me}_2[\text{ReF}_8]$ – розовые. По отношению к нагреванию октафтороренаты щелочных металлов гораздо устойчивее гептафтороренатов [7, 13, 14].

Гексафторид рения аналогично гептафториду реагирует с нитрил- и нитрозилфторидом, а также образует ионные аддукты с фторидами сурьмы и мышьяка.

Пентафторид рения ReF₅, Фторид рения(V). Представляет собой желто-зеленые кристаллы ($t_{\text{пл.}} 48^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 221,3^\circ\text{C}$). В газообразном состоянии пентафторид рения окраски не имеет. Данное соединение может быть получено наряду с ReF_4 и ReOF_4 при взаимодействии карбонила вольфрама с избытком ReF_6 . Кроме того, ReF_5 получается при восстановлении ReF_6 водородом, кремнием или металлическим вольфрамом. ReF_5 образует с KF комплексный фторид $\text{K}[\text{ReF}_6]$.

Пентафторид рения мгновенно подвергается гидролизу водой с образованием $\text{ReO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Тетрафторид рения ReF₄, Фторид рения(IV). Представляет собой темно-синие кристаллы ($t_{\text{пл.}} 125^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 735^\circ\text{C}$ с разложением). Соединение получают при восстановлении гексафторида рения элементарным рением, водородом или SO_2 . Тетрафторид образуется при диспропорционировании пентафторида рения.

Кристаллический тетрафторид рения способен сублимироваться при температуре выше 300 °С. Легко подвергается гидролизу по реакции:



Тетрафторид рения образует с фторидом калия комплексное соединение зеленого цвета, имеющее молекулярную формулу $\text{K}_2[\text{ReF}_6]$ [13].

Пентахлорид рения ReCl₅, Хлорид рения(V). Представляет собой черно-коричневое вещество ($t_{\text{пл.}} 260^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 360^\circ\text{C}$ с разложением). Также существует в виде димера состава $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$. Оно образуется при взаимодействии металлического рения с избытком хлора при нагревании до температуры 500–600 °С. При нагревании пентахлорида рения с кислородом он превращается в оксохлориды по следующей схеме:



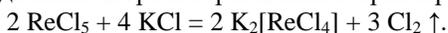
При гидролизе пентахлорид рения диспропорционирует с образованием рениевой кислоты и диоксида рения. Уравнение реакции:



Взаимодействие с разбавленным раствором NaOH при нагревании приводит к перренату натрия и ReO_2 по уравнению:



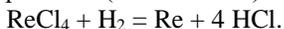
Сплавление пентахлорида рения с хлоридом калия приводит к образованию желто-зеленого комплексного соединения гексахлорорената калия $K_2[ReCl_6]$. Однако при длительном нагревании возможно выделение хлора и образование тетрахлорорената калия:



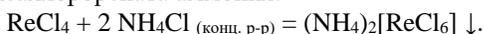
Тетрахлорид рения $ReCl_4$. Хлорид рения(IV). Представляет собой кристаллическое вещество коричневого или черного цвета с зеленым оттенком, разлагающееся при температуре выше $300^\circ C$. Тетрахлорид рения не растворим в бензоле и тетрахлориде углерода, плохо растворим в ацетоне и этаноле. Для соединений рения переходной валентности характерны реакции диспропорционирования. Так, нагревание тетрахлорида в токе азота при $300^\circ C$ приводит к образованию смеси трихлорида и пентахлорида рения по схеме [4, 9, 16]:



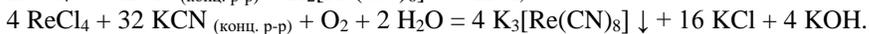
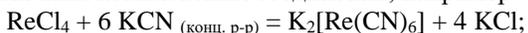
Из тетрахлорида рения можно восстановить водородом металлический рений. Реакция проходит при нагревании ($250 - 300^\circ C$):



Тетрахлорид рения способен образовывать комплексные соединения с одновалентными катионами. Например, взаимодействием с концентрированным раствором хлорида аммония получают раствор гексахлорорената аммония:



Тетрахлорид рения взаимодействует с концентрированным раствором цианида калия с образованием различных комплексных соединений, например:

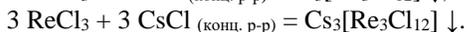
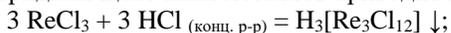


Трихлорид рения $ReCl_3$. Хлорид рения(III). Представляет собой темно-красные или фиолетовые кристаллы. В твердом состоянии и в парах при $300^\circ C$ существует в виде тримера молекулярного состава Re_3Cl_9 , сублимирующегося при $500^\circ C$ с разложением. Свежеприготовленный раствор трихлорида рения не образует осадка с $AgCl$. Это свидетельствует о ничтожно малой диссоциации этой соли в водном растворе. Кроме того, из водного раствора $ReCl_3$ практически полностью экстрагируется диэтиловым эфиром. Получают $ReCl_3$ диспропорционированием хлорида рения(IV) при $300^\circ C$ в атмосфере азота или разложением хлорида рения(V) при температуре выше $300^\circ C$ по следующим реакциям:

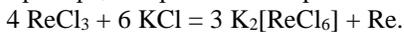


Хлорид рения(III) разлагается при нагревании. Если реакцию проводить в вакууме при температуре $400-600^\circ C$, соль разлагается до металла. Взаимодействие с водородом при $300^\circ C$ также приводит к образованию металла. Хлорид рения(III) легко взаимодействует со щелочами и подвергается гидролизу. В инертной атмосфере реакция заканчивается образованием оксида рения(III) [15, 16].

Взаимодействие хлорида рения(III) с концентрированным раствором хлороводородной кислоты и хлоридами щелочных металлов приводит к образованию комплексных хлоридов рения:



При сплавлении хлорида рения(III) с хлоридами щелочных металлов происходит реакция диспропорционирования с образованием гексахлороренитов и металлического рения по следующей схеме:

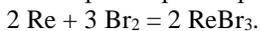


Гексахлороренит калия представляет собой зеленовато-желтые кристаллы октаэдрической формы. Соединение устойчиво в водных растворах, подкисленных хлороводородной кислотой. Достаточно легко подвергается гидролизу с образованием, например, $K_2[Re(OH)Cl_5]$.

При нагревании трихлорида рения на воздухе или в присутствии кислорода образуются оксохлориды рения по следующей схеме:



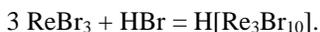
Трибромид рения $ReBr_3$. Бромид рения(III). Образует красно-коричневые кристаллы, состоящие из тримеров Re_3Br_9 . Возгоняется при температуре выше $400^\circ C$. Получают взаимодействием металлического рения с парами брома при $450^\circ C$ по уравнению:



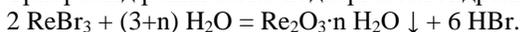
Бромид рения(III) можно также получить разложением при нагревании комплексной соли гексаброморената серебра по схеме:



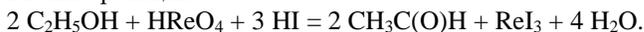
Бромид рения(III) взаимодействует с раствором концентрированной бромоводородной кислоты с образованием комплексного соединения:



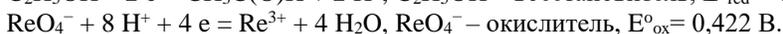
Трибромид рения легко подвергается гидролизу. Ниже представлено уравнение реакции:



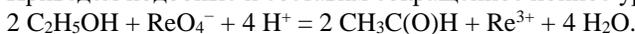
Триодид рения ReI₃. Йодид рения(III). Представляет собой черные блестящие игольчатые кристаллы. Существует в виде тримера Re₃I₉. Очень плохо растворяется в этиловом спирте, CCl₄, диэтиловом эфире. Двухчасовое нагревание при 800°C приводит к образованию металлического рения и выделению элементарного йода. Получают нагреванием ReI₄ при 350°C в запаянной ампуле. Либо взаимодействием концентрированного спиртового раствора рениевой кислоты с йодоводородной кислотой по следующему уравнению реакции:



Проведем термодинамический анализ возможности протекания данной реакции в стандартных условиях [10, 11]. Составим полуреакции окисления этанола и восстановления перренат-иона:



Приведем подобные и составим сокращенное ионное уравнение:



$$\Delta_r G^{\circ}_{298} = -n_e \cdot F \cdot (E^{\circ}_{\text{ox}} - E^{\circ}_{\text{red}}) = -4 \cdot 96485 \cdot (0,422 - 0,19) \cdot 10^{-3} = -89,54 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta_r G^{\circ}_{298} < 0$, следовательно, при $T = 298,15 \text{ К}$ реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении.

Заключение.

В данной статье рассмотрены лишь самые простые соединения рения и их взаимопревращения. Химия рения открывает огромное разнообразие соединений этого удивительного и интереснейшего элемента. Дальнейшее изучение металла и его соединений, несомненно, откроет новые перспективы их применения и позволит создавать на их основе новейшие материалы с уникальными и необычными свойствами.

Список литературы / References

1. *Баудлер М.* Руководство по неорганическому синтезу [текст] / М. Баудлер, Г. Брауэр, Ф. Губер и др.: В 6-ти томах. Т. 5. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: МИР, 1985. 350 с.
2. *Белов Д.В.* Стереохимическое строение неорганических веществ [текст] / Д.В. Белов. // Химия в школе, 2012. № 5. С. 4–9.
3. *Белов Д.В.* Химия и геометрия молекул [текст] / Д.В. Белов. // Химия в школе, 2012. № 7. С. 6–12.
4. *Борисова Л.В.* Кинетические методы определения рения [текст] / Л.В. Борисова, Е.Ф. Сперанская. М: Наука, 1994. 75 с.
5. *Борисова Л.В.* Аналитическая химия рения [текст] / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. М.: Наука, 1974. 313 с.
6. *Гринвуд Н.* Химия элементов [текст] / Н. Гринвуд, А. Эрншо. В 2-х томах. Т. 1. М.: Бином, 2008. 607 с.
7. *Друце И.* Рений [текст] / И. Друце. М.: ИЛ, 1951. 116 с.
8. *Коттон Ф.* Современная неорганическая химия [текст] / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. Часть 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 224 с.
9. *Лебедев К.Б.* Рений [текст] / К.Б. Лебедев. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. 100 с.
10. *Лидин Р.А.* Константы неорганических веществ: справочник [текст] / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. Под ред. Лидина Р.А. М.: Дрофа, 2007. 685 с.
11. *Лидин, Р.А.* Реакции неорганических веществ: справочник [текст] / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. Под ред. Лидина Р.А. М.: Дрофа, 2007. 637 с.
12. *Перфильев Ю.Д.* Матричная стабилизация неустойчивых состояний окисления элементов [текст] / Ю. Д. Перфильев, С.К. Дедушенко, В.В. Коваленко и др. // Информационный бюллетень РФФИ, 1996. Т. 4. № 3. С. 378.
13. *Раков Э.Г.* Фториды рения [текст] / Э.Г. Раков, А.С. Дудин, А.А. Опаловский. // Успехи химии, 1980. Т. XLIX. Вып. 10. С. 1945–1962.
14. *Рипан Р.* Неорганическая химия. Химия металлов [текст] / Р. Рипан, И. Четяну. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.

15. *Филянд М.А.* Свойства редких элементов [текст] / М.А. Филянд, Е.И. Семенова. Справочник. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1964. 913 с.
16. *Kemmitt R.D.W.* The chemistry of manganese, technetium and rhenium [текст] / R.D.W. Kemmitt, R.D. Peacock. Oxford Press, 1975. 223 p.