

УДК 546.719'161.

ФТОРИДЫ РЕНИЯ

Э. Г. Раков, А. С. Дудин, А. А. Опаловский

Проведен обзор свойств простых и комплексных фторидов рения, сформулированы важнейшие направления исследований в области фторидов рения.

Библиография — 152 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1945
II. Простые фториды рения	1945
III. Оксофториды рения	1955
IV. Комплексные фториды и оксофториды рения	1950
V. Заключение	1953

I. ВВЕДЕНИЕ

Электронная конфигурация атома рения (d^5s^2) и положение в периодической системе определяют его необычность среди других переходных металлов. Он способен образовывать соединения со степенью окисления от -1 до $+7$ (включая нулевую — в карбонилах), многие из которых термически устойчивы. Для соединений рения характерны координационные числа от 4 до 9. Рений — единственный металл, образующий устойчивый гептафторид. Относительная близость сродства рения к кислороду и к фтору обусловливает большое число образуемых им оксофторидов и оксофторанионов.

По температуре плавления (3190° ¹) рений уступает лишь вольфраму (3420° ¹) и углероду, что открывает широкие возможности для его практического применения. Из-за ничтожно малого содержания рения в рудах и концентратах^{2, 3} в технологии этого металла особое место занимают процессы получения сплавов и покрытий; одним из наиболее прогрессивных методов производства последних считается восстановление газообразных фторидов водородом⁴⁻⁷. Разработка этого метода посвящены десятки исследований, рассмотрение которых является самостоятельной задачей.

Таким образом, фториды рения интересны как с точки зрения химии, так и с позиций технологии. Однако единственной работой, обобщающей свойства фторидов рения, является обзор⁸, который нуждается в дополнениях и уточнениях.

Задача данного обзора — систематизация методов получения и свойств фторидов рения, а также определение главных направлений исследований в этой области.

II. ПРОСТЫЕ ФТОРИДЫ РЕНИЯ

Известны гепта-, гекса-, пента- и тетрафториды рения. Высший фторид, ReF_7 , впервые был получен из элементов^{9, 10}. Для выделения чистого гептафторида рения образующуюся при фторировании смесь

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства ReF_7 и ReF_6 ^{10, 14}

Параметр	Значение	
	ReF_7	ReF_6
Температура плавления, °С	48,3±0,1	18,5±0,1
Температура кипения, °С	73,7±0,2	33,7±0,1
Температура фазового перехода, °С	—110	—3,45±0,10
Теплота образования в газообразном состоянии при 298,2 К, ккал/моль	—337±3 ¹⁵	—324±3 ¹⁶
Теплота фазового перехода, ккал/моль	—	2,02±0,01
Теплота плавления, ккал/моль	1,3±0,2	1,09±0,01
Теплота испарения, ккал/моль	7,6±0,2	6,76±0,05
Теплоемкость газа при 298,2 К, кал/моль·град	31,6±0,3	28,6±0,3
Энтропия газа при 298,2 К, кал/моль·град	84,7*	86,9±0,5
Плотность кристалла, г/см ³	4,32 (куб.) 4,68 (ромб.)	4,06 (куб.); 4,68 (ромб.)
Плотность жидкости, г/см ³	3,65 (52° С)	3,58±0,02 (22° С)

* Эта величина, по-видимому, занижена.

ТАБЛИЦА 2

Частоты колебаний в спектрах ReF_7 (см^{-1})

КР (газ) ²⁰	ИК (газ) ²⁰	КР (жидкость) ²¹	КР (раствор в HF) ²¹	Отнесение ^{22, 23}
736	—	736 о. с.*	741 о. с.	$\nu_1=\nu_2$
—	703	—	—	ν_5
645	—	650 сл.	650 сл.	
597	—	590 ср.	594 ср.	ν_8
489	—	—	488 с.	ν_{10}
—	—	385 с.	—	
352	353	351 ср.	360	$\nu_4=\nu_9$
—	299	—	—	ν_7
—	217	—	—	ν_6

* Обозначения: о. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая.

Частоты ν_3 и ν_{11} оценены величинами 800 и 241 см^{-1} ²³.

ReF_6 с ReF_7 нагревали при 400° С и давлении фтора $\sim 3 \text{ атм}$. В работе¹¹ рекомендованы для этого более жесткие условия — давление фтора ~ 50 —60 атм, температура 150—500°. При синтезе ReF_7 с успехом применяли раствор KrF_2 в безводном HF¹². Небольшие количества гептафторида с незначительным содержанием ReF_6 ($\sim 1\%$) могут быть получены методом взрывания рениевой проволоки в атмосфере фторирующих реагентов¹³.

По физическим свойствам гептафторид близок к ReF_6 и другим гексафторидам металлов (табл. 1)¹⁴. Высокотемпературная модификация ReF_7 — кубическая, параметры решетки 6,26 Å при 25° и 6,14 Å при —90°^{14, 17}. Сведения о низкотемпературной модификации в литературе отсутствуют. Давление пара ReF_7 описывается уравнениями^{10, 14}:

$$\lg p, [\text{атм}] = 10,1624 - 1,4703 \lg T - 2205,8/T (258,68 \leqslant T \leqslant 321,45 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = -24,4643 + 9,90825 \lg T - 244,28/T (321,45 \leqslant T \leqslant 347,76 \text{ К})$$

Колебательные спектры ReF_7 (табл. 2) интерпретированы в предположении, что молекула имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды¹⁸; это подтверждено спектрами ЯМР¹⁹ F¹⁹.

Авторы работы ²⁴ методом газовой электронографии подтвердили принадлежность молекулы ReF_7 к точечной группе симметрии D_{5h} и вычислили среднее межъядерное расстояние $\text{Re}-\text{F}$ (1,835 Å). Они же показали неполную адекватность этой модели и нашли, что осевые расстояния превышают экваториальные на 0,062 Å. Молекула ReF_7 имеет отличный от нуля дипольный момент ^{25, 26}, что несомненно с простой симметрией D_{5h} . Тем не менее принято считать, что искажения невелики, и в предположении этой симметрии вычислены силовые постоянные ^{22, 23, 27} и термодинамические свойства ^{14, 22, 28}.

В работах ^{28, 29} охарактеризованы фотоэлектронные спектры ReF_7 и определены потенциалы ионизации. В диапазоне 14,1—17,0 эВ обнаружены полосы, предположительно обусловленные вкладом молекулярных орбиталей p_{π} -типа; наиболее интенсивна полоса при 14,6 эВ.

Химические свойства ReF_7 изучены слабо. Он быстро гидролизуется водой до HF и HReO_4 . До 500° ReF_7 не реагирует с кислородом ¹⁰. По мнению авторов ³⁰, ReF_7 по реакционной способности в окислительно-восстановительных процессах близок к ReF_6 . Однако термодинамические расчеты ³¹ показывают, что ReF_7 является существенно более сильным окислителем, чем ReF_6 . Это подтверждается, например, тем, что при одинаковых температурах ReF_7 взаимодействует с металлическим рением, а ReF_6 — нет ¹⁰.

Попытки получить комплексные соединения Re(VII) контактированием ReF_7 со фторидами щелочных металлов под давлением не увенчались успехом ¹⁰, однако с нитрил- и нитрозилфторидом ReF_7 образует соединения NOReF_8 и NO_2ReF_8 ³². В ³³ нагреванием ReF_7 с пентафторидом сурьмы выделены соединения $[\text{ReF}_6]^+[\text{SbF}_6]^-$ и $[\text{ReF}_6]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$. Силовые постоянные связи в катионе $[\text{ReF}_6]^+$ оказались значительно выше, чем для ReF_6 и WF_6 , что указывает на высокую электроотрицательность Re(VII) .

Растворимость ReF_7 в безводном HF при 25° составляет 0,26 моля в 1000 г HF ²¹. Растворы слабо ионизированы.

Гексафторид рения охарактеризован значительно более полно. Впервые он был получен из элементов при 120—125° ^{34—36}. Обычно он образуется в смеси с ReF_6 ⁹ и может быть очищен восстановлением последнего металлическим рением при 400° ¹⁰ или перегонкой в токе сухого водорода ³⁷. Кроме того, ReF_6 может быть также получен обработкой металла ClF_3 ³⁸ или O_2F_2 ³⁹.

Изучена кинетика взаимодействия рения и сплава $\text{W}-\text{Re}$ со фтором ^{40, 41}. Интересно, что в отличие от реакций фторирования окислов переходных металлов, энергия активации которых близка к 25 ккал/моль ⁴², металл фторируется с существенно более низкой энергией активации. Термодинамические параметры фторирования (по устаревшим исходным данным) привели авторы работы ⁴³.

Основные физические свойства ReF_6 приведены в табл. 1. Низкотемпературная ромбическая модификация ReF_6 (типа VF_3 , пространственная группа $Pnma$) при —22° имеет следующие параметры решетки: $a = 9,61$; $b = 8,76$; $c = 5,06$ Å; $Z = 4$. Высокотемпературная модификация изоструктурна кубической фазе MoF_6 ($Z = 2$), и при 10°С имеет параметры решетки $6,26 \pm 0,02$ Å ¹⁷; кубические кристаллы стекловидны. Магнитный момент ReF_6 составляет всего лишь 0,25 μ_B ⁸.

Давление пара ReF_6 описывается уравнениями ^{10, 14}:

$$\lg p, [\text{атм}] = 9,8264 - 2303,6/T - 0,8327 \lg T \quad (262,68 \leq T \leq 269,70 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 6,2421 - 1765,4/T - 0,1790 \lg T \quad (269,7 \leq T \leq 291,65 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 16,3273 - 1956,7/T - 3,599 \lg T \quad (291,65 \leq T \leq 321,21 \text{ К})$$

ТАБЛИЦА 3

Частоты колебаний в спектрах ReF_6 ($\text{с} \cdot \text{м}^{-1}$)

ИК (газ) ⁴⁵⁻⁴⁸	КР (газ) ⁴⁶⁻⁴⁸	КР (раствор в HF) ⁴⁹	Отнесение	ИК (газ) ⁴⁵⁻⁴⁸	КР (газ) ⁴⁶⁻⁴⁸	КР (раствор в HF) ⁴⁹	Отнесение
755	755	756	v_1	257	257	—	v_4
715	715	—	v_3	246	246	—	v_5
596	596	578	v_2	193	193	—	v_6

Результаты работ ^{10, 14} согласуются с более ранними измерениями ⁴⁴. Частоты колебательного спектра ReF_6 приведены в табл. 3. Все исследователи сходятся во мнении, что ReF_6 имеет конфигурацию правильного октаэдра. Аномалии в частотах связаны с эффектом Яна — Теллера ⁵⁰⁻⁵². Результаты электронографических измерений ⁵³ показывают, что межатомные расстояния в октаэдре равны $1,832 \pm 0,004$ Å. Силовые константы ReF_6 приведены в ⁵⁴.

Электронная структура ReF_6 описана в ^{28, 29, 55-59}. Авторами ^{28, 29} измерены фотоэлектронные спектры и проведена корреляция потенциалов ионизации WF_6 и ReF_6 ; показано, что полосы в районе 15,1—17,2 эВ соответствуют p_x -орбиталям, в районе 18,0—20,1 эВ — p_y -орбиталям, а полоса с максимумом 11,43 эВ обусловлена дополнительным электродом ReF_6 , находящимся на $2t_{2g}$ -орбитали.

По химическим свойствам ReF_6 напоминает другие гексафториды металлов ^{60, 61}. Он чрезвычайно склонен к гидролизу, а при контакте с атмосферной влагой диспропорционирует с образованием хлопьевидной черной двуокиси рения ⁶². Следы влаги превращают ReF_6 в ReOF_4 ⁶³. При гидролизе водой иногда наблюдалось образование зеленого неустойчивого раствора, быстро темнеющего и теряющего прозрачность. По данным ⁶⁴, зеленая окраска раствора связана с образованием неустойчивого аниона ReOF_5^- .

Являясь координационно-ненасыщенным соединением, ReF_6 образует комплексы со фторидами щелочных металлов ⁶⁵, дает ионные соединения с NOF и NO_2F ⁶⁶. В ряду гексафторидов ReF_6 занимает промежуточное положение между наиболее реакционноспособным PtF_6 и кинетически наиболее устойчивым SF_6 , приближаясь по своим свойствам к MoF_6 ^{30, 61}. Подобно MoF_6 ^{67, 68} и WF_6 ^{4, 69}, ReF_6 восстанавливается водородом до металла ^{4, 7}. При 200° реакция заканчивается образованием ReF_4 ^{70, 71}, при 250° и большом избытке водорода она протекает с выходом металла до 75% ⁷.

Энергия Гиббса реакции восстановления ReF_6 водородом, а также совместного восстановления ReF_6 и высших фторидов ряда элементов III—IV группы вычислена авторами ³¹. Совместное восстановление ReF_6 с BF_3 , NbF_5 , MoF_6 , WF_6 водородом вероятно при комнатной температуре, а с SiF_4 , TiF_4 , TaF_5 — при температуре выше 500—650 К. Восстановительным действием по отношению к ReF_6 обладает SO_2 ; при 400° он превращает ReF_6 в ReF_4 ⁷¹. Многие элементы, как следует из термодинамических расчетов, способны восстанавливать ReF_6 до металла, причем к наиболее сильным восстановителям относятся Zr , Ti , Si ³¹.

С карбонилами рения, вольфрама и молибдена ReF_6 дает ReOF_4 , а при избытке карбонила вольфрама — также ReF_5 ⁷². Детальное исследование реакции ReF_6 с $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в среде жидкого HF позволило идентифицировать два соединения, которым с учетом данных рентгеноструктурного анализа приписаны формулы $\text{Re}(\text{CO})_5\text{F} \cdot \text{ReF}_5$ и $[\text{Re}(\text{CO})_5]^+[\text{Re}_2\text{F}_{11}]^-$ ⁷³.

ТАБЛИЦА 4
Физические свойства ReF_5 ^{14, 72}

Параметр	Значение
Температура плавления, °С	48,0
Температура кипения, °С	221,3*
Теплота испарения, ккал/моль	12,0 (221,3° С)
Теплоемкость газа при 298,2 К, кал/моль·град	25
Энтропия газа при 298,2 К, кал/моль·град	80,7
Энтропия испарения, кал/моль·град	24,2 (221,3° С)
Точка Кюри — Вейса, К	580

* Температура кипения определена экстраполяцией, так как выше 180° С ReF_5 необратимо диспропорционирует на ReF_4 и ReF_6 ⁷².

Фторирование раствора $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в 1,1,2-трихлорфторэтане дифторидом ксенона также приводит к образованию первой из этих солей⁷⁴.

В растворе HF гексафторид рения восстанавливается $\text{N}_2\text{H}_6\text{F}_2$ до $\text{N}_2\text{H}_6\text{ReF}_6$ и $\text{N}_2\text{H}_6(\text{ReF}_6)_2$ ⁷⁵, в растворе SO_2 и IF_5 — иодидами щелочных металлов соответственно до M_2ReF_6 и MReF_6 ($\text{M}=\text{Na, K, Rb, Cs}$)^{76, 77}. Восстановителями ReF_6 являются также NO (образуется NOReF_6)⁶⁶, BCl_3 (образуется ReCl_5)¹⁶ и др.³⁰. В растворе IF_5 элементарный иод окисляется гексафторидом рения до I_2^+ .

В безводном HF ReF_6 хорошо растворим (1,75 моль в 1000 г HF)⁴⁹. Молярная электропроводность этого раствора составляет 0,70 $\text{Ом} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}$, степень ионизации ReF_6 в растворе $\sim 0,2\%$.

Пентафторид рения может быть получен наряду с ReF_4 и ReOF_4 при взаимодействии карбоната вольфрама с избытком ReF_6 ⁷². Кроме того, ReF_5 получается при восстановлении ReF_6 водородом, кремнием⁷⁸, металлическим вольфрамом или рением⁷⁹⁻⁸⁰, а также PF_3 ³⁰.

Некоторые физические свойства ReF_5 представлены в табл. 4. Кристаллизуется ReF_5 в орторомбической сингонии с параметрами решетки: $a=5,70$; $b=17,23$; $c=7,67 \text{ \AA}$ ⁸¹.

Давление пара ReF_5 описывается уравнением⁴⁴:

$$\lg p, [\text{атм}] = 9,024 - 3037/T \quad (321,15 \leq T \leq 413,15 \text{ К})$$

Авторы⁸² рассчитали частоты колебаний двух возможных структурных форм ReF_5 , а также термодинамические свойства в интервале температур 298—3200 К. В справочниках^{14, 83} приведены оценочные значения S_{298}^0 и C_p^0 (298,2) для газообразного ReF_5 , равные соответственно 81 и 25 кал/моль·град; 84,1 и 28,55 кал/моль·град⁸³.

Изучение масс-спектра ReF_5 ⁸⁴⁻⁸⁶ показало, что в газовой фазе он ассоциирован и при температурах, близких к комнатной, существует в форме димеров и тримеров.

Химические свойства ReF_5 почти не изучены. Известно, что он взаимодействует с CCl_4 ⁷² и моментально гидролизуется водой с образованием ионов $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, F^- , ReO_4^- и ReF_6^{2-} ⁸. Как и ReF_6 , ReF_5 является координационно-ненасыщенным соединением, однако известные комплексные фториды Re^V немногочисленны⁸.

Тетрафторид рения получается при восстановлении ReF_6 металлическим рением, водородом, SO_2 , либо при диспропорционировании ReF_5 ^{72, 79}. Кристаллический ReF_4 сублимирует выше 300°⁷².

Рентгенограмма ReF_4 проиндцирована⁸ на основе тетрагональной ячейки с параметрами $a = 10,12$ и $c = 15,95$ Å.

Оценочные значения термодинамических функций газообразного ReF_4 представлены в^{14, 82}.

Тетрафторид рения легко гидролизуется водой по реакции⁸:



Существование фторидов рения со степенью окисления ниже +4 ставится под сомнение многими авторами, однако Малм и Селиг¹⁰ сообщили о получении фторида $\text{ReF}_{3,5}$. Кроме того, авторам¹³ при взрывании рениевой проволоки в атмосфере SF_6 и PF_5 удалось, как они считают, выделить $\text{ReF}_{2,99 \pm 0,17}$ и $\text{ReF}_{2,05 \pm 0,16}$. По нашему мнению, нет оснований принимать эти продукты за индивидуальные соединения.

III. ОКСОФТОРИДЫ РЕНИЯ

Возможные простые оксофториды рения (V)–(VII) представлены в табл. 5. Наиболее надежно охарактеризованы ReO_3F , ReO_2F_3 , ReOF_5 и ReOF_4 ⁸. Кроме того, выделен и описан ReOF_3 ⁷².

Триоксофторид рения впервые был получен по реакции ReO_3Cl с безводным HF ⁸⁷. Его можно синтезировать также при взаимодействии KReO_4 с IF_5 ⁸⁸; Re_2O_7 с ReF_7 ⁸⁹; Re_2O_7 или KReO_4 с избытком безводного HF ⁹⁰. ReO_3F плавится при 147° и кипит при 164° со слабым разложением⁸⁷.

ТАБЛИЦА 5
Оксофториды рения

Степень окисления рения		
V	VI	VII
ReOF_3 (ReO_2F)	ReOF_4 (ReO_2F_2)	ReOF_5 ReO_2F_3 ReO_3F

В то же время в работе⁸⁹ отмечается, что ReO_3F относится к наиболее термически устойчивым оксофторидам рения.

Изучение микроволнового спектра газообразного ReO_3F показало, что длина связи $\text{Re}—\text{O}$ составляет 1,692 Å, $\text{Re}—\text{F}$ — 1,859 Å, а угол $\text{Fe}—\text{Re}—\text{O}$ равен $109,5^\circ$ ⁹¹. Расчетный дипольный момент составляет 0,85.

Изучение ИК- и электронных спектров газообразного ReO_3F ⁹², а также КР- и ЯМР-спектров его растворов в безводном HF ⁹⁰ позволило отнести молекулу ReO_3F к группе симметрии C_{3v} . Так, в ИК- и КР-спектрах были обнаружены все шесть частот колебаний, ожидаемых для этой структуры^{93–94}; вычислены силовые константы матрично изолированной в аргоне молекулы ReO_3F . В работах^{28, 29} измерены фотоэлектронные спектры газообразного ReO_3F и определены потенциалы ионизации, первый из которых равен 12,37 эВ. Расчетные термодинамические функции газообразного триоксофторида рения приведены в^{14, 95}.

Что касается химических свойств ReO_3F , можно лишь отметить, что он легко гидролизуется во влажной атмосфере с образованием HF и HReO_4 .

Диокситрифторид рения, ReO_2F_3 , получен (с примесью ReOF_5) при фторировании окислов рения или KReO_4 в проточной⁹⁶ и в статической⁸⁹ системах. Он получается также при действии смеси O_2 и F_2 на металлический рений⁴⁴. Чистый ReO_2F_3 удается выделить при взаимодействии смеси Re_2O_7 и KBr (1 : 1) с трифторидом брома⁹⁴. Некоторые физические свойства ReO_2F_3 приведены в табл. 6.

Давление пара ReO_2F_3 описывается уравнением^{14, 44}

$$\lg p, [\text{атм}] = 7,48 - 3437/T \quad (363 \leq T \leq 443 \text{ K})$$

ТАБЛИЦА 6
Физические свойства ReO_2F_3 ⁸

Параметр	Значение
Температура плавления, °С	90
Температура кипения, °С	185,4
Теплота испарения, ккал/моль	15,7
Энтропия испарения, кал/(моль·град)	34,3

ТАБЛИЦА 7
Физические свойства ReOF_5 и ReOF_4 ^{8, 14}

Параметр	Значение	
	ReOF_5	ReOF_4
Температура плавления, °С	40,8	108
Температура кипения, °С	73,0	171
Температура фазового перехода, °С	30	—
Теплота образования в кристаллическом состоянии при 298,2 К, ккал/моль	—294*	—
Теплота фазового перехода, ккал/моль	1,339	—
Теплота плавления, ккал/моль	1,220	—
Теплота испарения, ккал/моль	7,720	14,59
Теплота сублимации, ккал/моль	10,280**	17,82
Теплоемкость газа при 298,2 К, кал/моль·град	28,0	21,7
Энтропия газа при 298,2 К, кал/моль·град	85,6	78,7
Энтропия фазового перехода, кал/моль·град	3,868	—
Энтропия плавления, кал/моль·град	3,886	—
Энтропия испарения, кал/моль·град	22,3	32,7
Точка Кюри — Вейса, К	—	307

* По данным ¹⁰⁰.

** Значение при температуре ниже 30° С; при температуре выше 30° С теплота сублимации составляет 8,940 ккал/моль.

В работе ⁹⁷ найдено, что молекула ReO_2F_3 неполярна и скорее всего принадлежит к симметрии D_{3h} с атомами кислорода в транс-положении. Более поздние исследования ⁹⁴ показали, что в газовой фазе ReO_2F_3 в основном — мономер и что структура его представляет собой тригональную бипирамиду, но с атомами кислорода в цис-положении (симметрия C_{2v}). Исследование димера $(\text{ReO}_2\text{F}_3)_2$ в газовой фазе ²⁶ позволило установить относительно высокую устойчивость системы, образованной с помощью двух кислородных мостиков. Высокая вязкость ReO_2F_3 говорит об ассоциации в жидкой фазе ⁸.

Химические свойства диоксотрифторида рения почти не изучены. Он устойчив в стекле вплоть до температуры кипения. Как и другие оксифториды Re(VII) , он немедленно гидролизуется до HF и HReO_4 .

Оксопентафторид рения ReOF_5 образуется по тем же реакциям, что и ReO_2F_3 , однако получается в меньшем количестве по отношению к последнему ⁸⁶. Разность в летучестях ReO_2F_3 и ReOF_5 позволяет легко разделить эти два вещества сублимацией. По физическим свойствам ReOF_5 напоминает ReF_6 и ReF_7 (табл. 7 ^{8, 14, 44}).

Давление пара описывается уравнениями ^{14, 44}:

$$\lg p, [\text{атм}] = 6,700 - 2250/T \quad (273 \leq T \leq 303 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 5,739 - 1958,9/T \quad (303 \leq T \leq 314 \text{ К})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 4,846 - 1678,6/T \quad (314 \leq T \leq 346 \text{ К})$$

Анализ ЯМР-¹⁹, ИК- и КР-спектров^{98, 99} дает основания отнести молекулу ReOF_5 к группе симметрии C_{4v} . Так, для газообразного ReOF_5 были обнаружены все 11 частот, требуемые для этой конфигурации: 989,8; 738,6; 643; 309; 652; 234; 334; 713; 260; 365 и 125 cm^{-1} .

Расчетные термодинамические функции газообразного ReOF_5 приведены в¹⁴; на основе их в³¹ вычислены параметры реакции восстановления ReOF_5 водородом и показано, что уже при комнатной температуре возможно получение металла. Первый потенциал ионизации газообразного ReOF_5 , определенный из фотоэлектронного спектра, равен 13,53 eV ^{28, 29}.

По химическим свойствам ReOF_5 напоминает ReF_6 ¹⁰¹; в то же время он легче восстанавливается до шестивалентного состояния органическими соединениями, чем ReO_2F_3 , и при гидролизе дает HF и HReO_4 . При взаимодействии ReOF_5 с NOF и NO_2F образуются ионные соли NOReOF_6 и NO_2ReOF_6 ³².

Оксотетрафторид рения может быть получен по реакциям $\text{W}(\text{CO})_6$ с ReF_6 ⁷², ReF_6 с SiO_2 ¹⁰², ReF_6 с ReO_3 ²⁹, ReF_6 с водным раствором HF ^{89, 102}, а также фторированием металлического рения или ReO_3 при соотношении фтора и кислорода соответственно 4:1 и 2:1⁶⁹. Некоторые физические свойства ReOF_4 представлены в табл. 7.

Кристалл ReOF_4 имеет моноклинную решетку, пространственная группа $C2/c$ ^{103, 104}. Величины a , b и c равны 19,01; 5,57 и 14,72 \AA ; угол $\beta=114^\circ$; $Z=16$; длина связи $\text{Re}-\text{O}$ равна 1,65; $\text{Re}-\text{F}$ (концевой) — 1,86; $\text{Re}-\text{F}$ (мостиковый) — 1,99 и 2,30 \AA . Расчетная плотность 5,28 g/cm^3 . Магнитный момент ReOF_4 согласуется с ожидаемым для Re(VI) ⁸.

Давление пара ReOF_4 описывается уравнениями¹⁴:

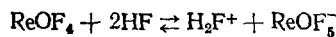
$$\lg p, [\text{атм}] = 8,92 - 3888/T \quad (323 \leq T \leq 380 \text{ K})$$

$$\lg p, [\text{атм}] = 7,21 - 3206/T \quad (381 \leq T \leq 445 \text{ K})$$

В работе¹⁰⁵ оценены структурные и спектроскопические характеристики газообразного ReOF_4 , проведено отнесение его к группе симметрии C_{2v} и на основании этого вычислены термодинамические функции при 298—2000 K¹⁰⁶. Более поздние исследования^{107, 108} ИК-спектров матрично изолированного в аргоне ReOF_4 дают основание считать, что молекула оксотетрафторида рения обладает симметрией C_{4v} . Уточненные термодинамические функции ReOF_4 представлены в⁹⁵.

Масс-спектрометрические исследования^{89, 102} показали, что в газовой фазе ReOF_4 — мономер. Потенциалы ионизации газообразного ReOF_4 , первый из которых равен 10,98 eV , приведены в²⁹. Подобно ReOF_5 , ReOF_4 может восстанавливаться водородом до металла³¹.

Химические свойства ReOF_4 мало изучены. Он бурно реагирует с водой с образованием HF , $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и HReO_4 ; взаимодействуя с CCl_4 , дает ReCl_5 ⁷². В растворе HF оксотетрафторид рения слабо ионизирован по схеме¹⁰²:



При 250° пары ReOF_4 медленно реагируют со стеклом пирекс, образуя черный нелетучий ReOF_3 ⁷².

Оксотрифторид рения — чрезвычайно гигроскопическое вещество, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=8,54$ и $b=8,21 \text{ \AA}$ ⁷². При растворении в воде ReOF_3 образует голубой раствор. Механизм процесса не установлен.

Пока в литературе нет сообщений о существовании других оксофторидов, в частности со степенью окисления рения меньше +5. Это скорее всего вызвано малой изученностью этого класса соединений. В то же

время авторы ⁸⁹ отмечают, что нелетучие остатки, образующиеся при реакциях ReO_2F_3 и Si , ReOF_4 и Si , представляют собой смесь низших оксофторидов рения, которые при нагревании до 500° диспропорционируют с выделением более устойчивого при этой температуре ReO_3F .

IV. КОМПЛЕКСНЫЕ ФТОРИДЫ И ОКСОФТОРИДЫ РЕНИЯ

Фторидные комплексы рения известны только для рения со степенью окисления (IV) — (VII). Наиболее изучены свойства солей (IV), впервые, из-за их устойчивости и относительной простоты работы с ним, во-вторых, из-за интереса к электронной конфигурации иона рения, находящегося в d^3 -октаэдрическом окружении. Комплексные оксофториды известны только для рения (V) — (VII).

Гексафторренаты (IV) могут быть получены либо восстановлением ReF_6 иодидами щелочных металлов в жидком SO_2 ¹⁰⁹, либо ионным обменом из K_2ReF_6 , который образуется при гидрофторировании гексахлор-, гексабром-, или гексаиодренатов (V)^{63, 110}, а также обработкой расплавом KHF_2 смеси $\text{KReO}_4 + \text{KI}$, или K_2ReBr_6 ⁷⁹.

Фторренаты Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ имеют структуру K_2GeF_6 , расстояние $\text{Re}-\text{F}$ в почти правильном октаэдре $\sim 2 \text{ \AA}$ ^{111, 112}. Магнитный момент кристаллических солей (3,3 μ_B при 300 К) и водных растворов (3,47 μ_B) меньше, чем чисто спиновое значение для правильного d^3 -октаэдра¹¹³.

По данным колебательных спектров ряда солей, ион ReF_6^{2-} имеет симметрию D_{4h} (силовые постоянные и средние амплитуды колебаний связи $\text{Re}-\text{F}$ приведены в^{114, 117}). Исследование электронных, ИК- и КР-спектров монокристалла Cs_2ReF_6 ^{118, 119} подтвердило эти выводы. Авторы^{120, 121} показали, что для ReX_6^{2-} -аниона ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ионность и энергия связи $\text{Re}-\text{X}$ уменьшается от фтора к иоду.

Гексафторренаты (IV) устойчивы к гидролизу и могут быть получены перекристаллизацией из водных растворов. Растворимость падает в ряду от солей Na^+ к солям Cs^+ . Энталпия растворения кристаллического K_2ReF_6 в воде, определенная калориметрически, составила 15,05 ккал/моль; расчетная энталпия гидратации газообразного аниона ReF_6^{2-} равна 239 ккал/моль¹²². Щелочи вызывают медленное разложение иона ReF_6^{2-} до ReO_2 ; полное разложение достигается при щелочной плавке⁶³. Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{ReF}_6$ на воздухе сопровождается его гидролизом и окислением. Одним из продуктов разложения является NH_4ReO_4 ¹²³, который авторы⁷⁹ принимали за ReNF .

Гексафторренаты (V) образуются при восстановлении ReF_6 иодидами щелочных металлов в растворе SO_2 или IF_5 ^{76, 109}; NOReF_6 получен контактированием ReF_6 и оксиазота⁶⁶. При взаимодействии Cd , Cu ; Tl с раствором ReF_6 в ацетонитриле образуются сольваты $\text{Cd}(\text{ReF}_6)_2 \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$; $\text{CuReF}_6 \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{TlReF}_6 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ ¹²⁴. Структура солей аниона ReF_6^{2-} схожа с соединениями MoF_6^- и WF_6^- ¹²⁵.

Аномалии температурной зависимости магнитных свойств ряда гексафторренатов (V) были отнесены за счет антиферромагнитного взаимодействия⁷⁶. Изучение ИК-, КР- и электронных спектров солей M^+ReF_6^- позволило отнести анион ReF_6^{2-} к группе симметрии O_h и рассчитать силовые постоянные связи $\text{Re}-\text{F}$ ^{109, 126, 127}.

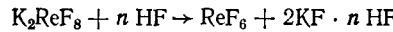
Соли типа M^+ReF_6^- энергично реагируют с водой с выделением гидратированной двуокиси рения, F^- , ReO_4^- и ReF_6^{2-} -ионов⁷⁶; однако, как и соли типа $\text{M}_2^+\text{ReF}_6^{2-}$, они разрушаются полностью только при сплавлении со щелочами.

Фторренаты (VI) получают по реакции ReF_6 с фторидами щелочных металлов. При этом в зависимости от условий образуются соли типа M^+ReF_7^- или $\text{M}_2^+\text{ReF}_8^{2-}$ ⁶⁵, которые резко отличаются по цвету, форме кристаллов и другим свойствам. Соль K_2ReF_8 кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pnma$, параметры решетки: $a=8,70\pm0,02$ Å; $b=5,91\pm0,02$ Å; $c=12,53\pm0,03$ Å, пикнометрическая плотность $4,33\pm0,03$ г/см³¹²⁸. По данным работы ¹²⁹ основной структурной единицей K_2ReF_8 является ион $[\text{ReF}_8]^{2-}$, имеющий форму скрученного куба с углом поворота 45°. Расстояние $\text{Re}-\text{F}$ равно $1,90\pm0,03$ Å. Значение магнитного момента солей K^+ , Rb^+ , Cl^- лежит между 1,6—1,7 μ_B и заметно отличается от низкого момента для ReF_6 ⁶⁵. Октафторренаты щелочных металлов термически устойчивы¹³⁰.

При действии ReF_6 на M_2ReF_8 образуются желтые соли состава MReF_7 , ($\text{M}=\text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+)⁶⁵. Термическая устойчивость гептафторренатов падает в ряду $\text{Cs}^+>\text{Rb}^+>\text{K}^+$. Магнитные измерения показали⁶⁵, что эти соли слабо парамагнитны (0,6—0,7 μ_B).

Авторы¹³¹ измерили колебательные спектры гепта- и октафторкомплексов рения (VI) и показали, что ион MF_8^{n-} представляет собой квадратную антипризму, тогда как спектры RbReF_7 и CsReF_7 схожи со спектрами ReF_7 и IF_7 , и анион ReF_7^- может быть отнесен к симметрии D_{5h} .

Гепта- и октафторренаты (VI) склонны к гидролизу, протекающему через стадию образования MReOF_5 ¹³². Устойчивость к гидролизу падает в ряду $\text{Na}^+>\text{K}^+>\text{Rb}^+>\text{Cs}^+$. В безводном HF K_2ReF_8 растворяется с разложением по реакции¹³³:



При выпаривании такого раствора в токе сухого азота ReF_6 улетучивается, частично захватывая HF.

Как уже отмечалось, ReF_7 с нитрозил- и нитрилфторидом образует аддукт состава NOReF_8 и NO_2ReF_8 . Спектры КР твердых солей, а также спектры ЯМР¹⁹ F их растворов в безводном HF показывают, что эти комплексы являются ионными, а анион ReF_8^- имеет симметрию D_{4d} ³².

Комплексный оксофторид Re (V) $\text{NH}_4\text{ReO}_{1,5}\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получен взаимодействием NH_4ReO_4 , NH_4HF_2 и Re при 400°С и высоком давлении¹³⁴. Продукт кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа $Fm\ 3m$) с параметром $a=16,563$ Å. Расчетная плотность (для $Z=32$) равна 3,55, измеренная — 3,57 г/см³. Изучение магнитных свойств показало наличие неспаренных электронов, возможно, за счет существования изолированных молекул $\text{Re}_8\text{O}_{12}\text{F}_{24}$, связанных между собой мостиками NH_4^+ .

Комплексные оксофториды Re (VI) можно выделить при осторожном гидролизе комплексных фторидов Re (VI)^{109, 130}. Продукты гидролиза — соли типа $\text{M}^+\text{ReOF}_5^-$, растворимы в метилэтилкетоне. Окислительное число цезиевой соли равно 6, а магнитный момент 1,40 μ_B ¹³². Анализ колебательных спектров ряда солей с ReOF_5^- -анионом, позволил отнести его к симметрии C_{4v} и рассчитать силовые постоянные¹⁰⁹.

Известны также комплексные оксофториды Re (VII), которые можно рассматривать как производные ReO_3F , ReO_2F_3 и ReOF_5 . Первые из них ($\text{M}_2\text{ReO}_3\text{F}_3$ и MReO_2F_4) получают при действии IF_5 и BrF_3 ^{135, 136} на перенаты щелочных и щелочноземельных металлов. Кроме того, выделены комплексы ReO_3F вида $\text{ReO}_3\text{F} \cdot (\text{ДМФА})_2$ и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ReO}_3\text{F}$ ¹³⁷ и изучены их ИК-спектры. Авторы¹⁰⁹ изучили колебательные спектры $\text{K}_2\text{ReO}_3\text{F}_3$ и KReO_2F_4 и на основе предполагаемой симметрии C_{2v} для обоих анионов рассчитали силовые постоянные.

Из производных ReOF_5 известны только ионные комплексы состава NOReOF_6 и NO_2ReOF_6 , образующиеся при взаимодействии ReOF_5 с NOF и NO_2F . Как было показано авторами³², ReOF_6^- -ион имеет симметрию C_{3v} .

В работе¹³⁸ методом кондуктометрического титрования растворов KReO_4 во фтористоводородной кислоте показано образование комплексного иона $[\text{ReO}_4\text{F}]^{2-}$. Попытки выделить фторкомплексы K^+ , $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ и $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ не увенчались успехом. Последующее изучение системы ReO_4^- — HF — H_2O ¹³⁹ показало, что при концентрации F^- -иона 0,05—0,26 M образуется комплексный анион $[(\text{ReO}_3\text{OH})\text{F}_2]^{2-}$, а при 0,5—5,3 M $[\text{ReO}_2(\text{OH})(\text{HF}_2)_3]^-$ с константами устойчивости соответственно $\lg \beta_2 = 4,8 \pm 0,4$ и $\lg \beta_3 = 2,8 \pm 0,4$.

В работе¹⁴⁰ сообщалось о синтезе $\text{H}_2[\text{ReOF}_5]$ в растворе HF . Анализ электронных спектров систем ReOF_5^{2-} — H_2SO_4 — HF и $\text{Re}^{(\text{VII})}$ — H_2SO_4 — HF показал, что в первом случае в растворе образуются $[\text{ReOF}_5]^-$ -ионы, а во втором — комплексы рения (VII).

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение физико-химических свойств фторидов рения показывает, что, как и следовало ожидать, они в значительной степени подобны фторидам молибдена. Гексафториды обоих элементов проявляют весьма схожие химические и термодинамические свойства³⁰. Оксотетрафториды имеют близкие температуры плавления и кипения (108; 171° для ReOF_4 и 97,2; 186° для MoOF_4)¹⁴. Оксотетрафториды полимеризованы в кристаллическом состоянии^{104, 141} и отчасти в парах. Вероятно, еще не полученный диоксадифторид рения близок по свойствам к диоксадифториду молибдена. Пентафториды также имеют близкие температуры плавления и кипения (48,0; 221° С для ReF_5 и 67; 214° для MoF_5)¹⁴ и также проявляют способность к полимеризации в жидком состоянии и даже в парах⁹³.

Весьма ограниченный экспериментальный материал для тетрафторида и тем более трифторида рения затрудняет надежное сравнение, однако не лишено основания предположение, что и в этом случае будут наблюдаться аналогии с соответствующими фторидами молибдена.

Имеется определенное сходство в методах синтеза, химических и физико-химических свойствах фтор- и оксофторкомплексов рения и молибдена⁶¹, хотя и в этом случае трудно провести исчерпывающее сравнение из-за ограниченности материалов для фторпроизводных рения.

Основным отличием фторидов и оксофторидов рения от аналогичных соединений молибдена является более высокая реакционная способность производных рения. Фториды рения существенно более чувствительны к гидролизу, легче восстанавливаются водородом, органическими веществами и многими металлами.

Кроме того, для рения, в отличие от молибдена, характерно образование соединений рения (VII), что значительно расширяет спектр образуемых им фторидов и оксофторидов.

Важнейшей проблемой в химии фторидов рения является разработка надежных методов их синтеза, обеспечивающих получение веществ достаточной степени чистоты.

Анализ методов получения высших фторидов и оксофторидов рения (табл. 8) показывает, что эти методы нуждаются в совершенствовании. Так, для получения ReF_7 требуется применение фтора под давлением, а единственным реагентом, который позволяет проводить синтез при низкой температуре и атмосферном давлении, является KrF_2 . Имеющиеся

ТАБЛИЦА 8
Методы получения высших фторидов и оксофторидов рения

Фторид рения	Исходное соединение	Реагент	Условия реагирования	Побочные продукты	Ссылки
ReF ₇	Re	F ₂	400° C, 2—3 atm	—	9, 10
ReF ₇	Re	F ₂	150—500° C, 50—60 atm	—	11
ReF ₇	Re	SF ₆	взрывание Re-проводолоки	~ 1% ReF ₆ , SF ₄	13
ReF ₇	Re	p-p KrF ₂ в HF	20° C, 1 atm	Kr	12
ReF ₆	Re	F ₂	120—125° C, 1 atm	ReF ₇	9, 10, 34—36
ReF ₆	Re	F ₂	150° C, 1 atm	ReF ₇	40, 41
ReF ₆	Re	ClF ₃	300° C, 1 atm	—	38
ReF ₆	Re	O ₂ F ₂	<100° C	—	39
ReO ₃ F	ReO ₃ Cl	HF	80° C, 1 atm	HCl	87
ReO ₃ F	KReO ₄	IF ₅	100° C, 1 atm	IO ₂ F, KF	88
ReO ₃ F	Re ₂ O ₇	ReF ₇	Re ₂ O ₇ : ReF ₇ = 4,6 : 1 *;	ReO ₂ F ₃ низшие оксо- фториды	89
ReO ₃ F	Re ₂ O ₇	ReF ₇	150° C, >1 atm, 20 ч	—	89
ReO ₃ F	Re ₂ O ₇	ReF ₇	Re ₂ O ₇ : ReF ₇ = 3,6 : 1;	—	89
ReO ₃ F	Re ₂ O ₇	ReF ₇	150° C, >1 atm, 20 ч	—	89
ReO ₂ F ₃	Re ₂ O ₇	BrF ₃	Re ₂ O ₇ : KBr = 1 : 1, изб. BrF ₃ 20—140° C, вакуум **	Br ₂ O ₂	94
ReO ₂ F ₃	ReO ₂	F ₂	100—300° C, 1 atm	ReOF ₅ , O ₂	96
ReO ₂ F ₃	ReO ₂	F ₂	ReO ₂ : F ₂ = 1 : 2; 400° C >1 atm	ReOF ₅ , O ₂	89
ReO ₂ F ₃	ReO ₃	F ₂	ReO ₃ : Fe ₂ = 1 : 1; 200° C, >1 atm	ReOF ₅ , O ₂	89
ReO ₂ F ₃	Re ₂ O ₇	F ₂	ReO ₇ : F ₂ = 1 : 4; 200° C, >1 atm, 65 ч	O ₂	89
ReO ₂ F ₃	KReO ₄	F ₂	300° C, >1 atm	ReOF ₅ , O ₂ , KF	96
ReO ₂ F ₃	KReO ₄	F ₂	следы SiO ₂ , 350° C, 1 atm	ReOF ₅ , O ₂ , KF	89
ReO ₂ F ₃	Re	F ₂ + O ₂	>25% O ₂ , 100° C, 1 atm	ReOF ₅ , ReF ₆	96
ReOF ₅	ReO ₂	F ₂	100—300° C, 1 atm	ReO ₂ F ₃ , O ₂	96
ReOF ₅	KReO ₄	F ₂	300° C, 1 atm	ReO ₂ F ₃ , O ₂ , KF	96
ReOF ₅	Re	F ₂ + O ₂	25% O ₂ , 100° C, 1 atm	ReO ₂ F ₃ , ReF ₆	96
ReOF ₅	ReOF ₄	F ₂	50% -ный изб. F ₂ , 300° C, >1 atm	—	89
ReOF ₅	ReO ₂	F ₂	10% -ный изб. F ₂ , 250° C, >1 atm	12 ч ReF ₆ , O ₂	89, 99
ReOF ₅	ReO ₃	F ₂	200° C, >1 atm, 17 ч	ReO ₂ F ₃ , O ₂	89
ReOF ₄	ReF ₆	Re ₂ (CO) ₁₀	изб. ReF ₆ , 20° C, 1 atm	низшие фториды, CO	72
ReOF ₄	ReF ₆	W(CO) ₆	большой изб. ReF ₆ , 20° C, 1 atm	CO, WF ₆ , ReF ₄	72
ReOF ₄	ReF ₆	W(CO) ₆	малый изб. ReF ₆ , 20° C, 1 atm	CO, WF ₆ , ReF ₄ , ReF ₅	72
ReOF ₄	ReF ₆	M(CO) ₆	20° C, 1 atm	низшие фториды	72
ReOF ₄	ReF ₆	SiO ₂	ReF ₆ : SiO ₂ = 2 : 1; 20° C, 1 atm	CO, ReF ₅ , MoF ₅ SiF ₄	102
ReOF ₄	ReF ₆	H ₂ O	следы H ₂ O в HF, ReF ₆ : H ₂ O = 1 : 1	—	89
ReOF ₄	Re	Fe ₂ + O ₂	F ₂ : O ₂ = 4 : 1; 300° C, >1 atm, 17 ч	—	89
ReOF ₄	ReO ₃	F ₂	F ₂ : ReO ₃ = 2 : 1; 200° C, >1 atm	—	89
ReOF ₄	ReF ₆	B ₂ O ₃	ReF ₆ : B ₂ O ₃ = 3 : 1, 1 atm	BF ₃	152

* Здесь и далее приведено мольное соотношение.

** При нагревании от 20 до 140° C.

ТАВЛИЦА 9

Методы получения низших фторидов и оксофторидов рения

Фторид рения	Исходное соединение	Реагент	Условия реагирования	Побочный продукт	Ссылки
ReF ₅	ReF ₆	W(CO) ₆	малый изб. ReF ₆ , 20° С, 1 атм	ReOF ₄ , WF ₆ , ReF ₄	72
ReF ₅	ReF ₆ в WF ₆	W(CO) ₆	малый изб. ReF ₆ , большой изб. WF ₆ , 20° С, 1 атм	ReF ₄ , низшие фториды	72
ReF ₅	ReF ₆	Mo(CO) ₆	20° С, 1 атм	ReOF ₄ , MoF ₅	72
ReF ₅	ReF ₆ в HF	Si	20° С, 1 атм	SiF ₄	77
ReF ₅	ReF ₆ в HF	H ₂	20° С, 3,5 атм	—	77
ReF ₅	ReF ₆	W	600 С, <1 атм	—	80
ReF ₅	ReF ₆	Re	600° С, 1 атм	—	80
ReF ₅	ReF ₆	PF ₃	<20° С, 1 атм	PF ₅	30
ReF ₄	ReF ₆	W(CO) ₆	большой изб. ReF ₆ , 20° С, 1 атм	ReOF ₄ , WF ₆	72
ReF ₄	ReF ₆	W(CO) ₆	малый изб. ReF ₆ , 20° С, 1 атм	ReOF ₄ , WF ₆ , ReF ₅	72
ReF ₄	ReF ₆ в WF ₆	W(CO) ₆	малый изб. ReF ₆ , большой изб. WF ₆ , 20° С, 1 атм	ReF ₅	72
ReF ₄	ReF ₆	Re	400° С, 1 атм	—	79
ReF ₄	ReF ₆	SO ₂	400° С, 1 атм	SF ₆ , O ₂	71
ReF ₄	ReF ₅ в HF	Si	20° С, 1 атм	SiF ₄	77
ReF ₄	ReF ₆ в HF	Si	20° С, 1 атм	SiF ₄	77
ReF ₄	ReF ₆	H ₂	200° С, 1 атм	HF	70, 71
ReF ₄	ReF ₅ в HF	H ₂	20° С, 3,5 атм	HF	77
ReF ₄	ReF ₆ в HF	H ₂	20° С, 3,5 атм	ReF ₅	77
ReF ₄	ReF ₅	—	240° С, 1 атм	ReF ₆	72
ReOF ₃	ReOF ₄	SiO ₂	250° С, 1 атм	SiF ₄ , O ₂	72

литературные данные позволяют предположить, что еще более эффективными способами получения гептафторида рения могут быть фторирование атомарным фтором и применение катализаторов^{142, 143}.

Существующие методы синтеза ReF₆ из элементов можно признать вполне простыми и удовлетворительными. Однако здесь остается не решенной главная задача — очистка исходных реагентов и продукта от примесей, поскольку даже следы кислорода в металле или фторе приводят к загрязнению ReF₆ оксофторидами.

Из методов синтеза ReO₃F лучший выход с малым количеством примесей обеспечивает реакция между ReF₆ и Re₂O₇ (1:3,6)⁸⁹.

Проще всего ReO₂F₃ и ReOF₅ получать в смеси по реакциям окислов рения^{89, 96} или металлов⁹⁶ со смесью фтора и кислорода. Усовершенствование синтеза этих индивидуальных оксофторидов связано с разработкой эффективных способов их разделения.

Синтез ReOF₄ с помощью карбонилов металла⁷² помимо сложности связан с малым выходом целевого продукта и трудностью его дальнейшей очистки. Несколько проще методы получения ReOF₄ фторированием металла и ReO₃⁸⁹, однако и в этом случае продукт содержит трудноотделяемые примеси. Наиболее чистый оксотетрафторид можно получить осторожным гидролизом ReF₆^{89, 102}. Здесь сложности реализации метода связаны с необходимостью строгого соблюдения соотношения реагентов и условий процесса. Оптимальным методом может быть взаимодействие B₂O₃ с небольшим избытком ReF₆¹⁵².

Синтез низших фторидов и оксофторидов рения (табл. 9) включает реакции восстановления высших фторидов карбонилами, металлами и водородом, а также диоксидом серы и трифторидом фосфора. Восстано-

ТАБЛИЦА 10

Методы получения комплексных фторидов и оксофторидов рения

Комплексный фторид рения	Исходное соединение	Реагент	Условия реагирования	Побочные продукты	Ссылки
$\text{NOR}_{\text{e}}\text{F}_8$	ReF_7	NOF	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	32
NO_2ReF_8	ReF_7	NO_2F	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	32
M_2ReF_8	ReF_6	MF	$200^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	65
MReF_7	ReF_6	M_2ReF_3	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	65
MReF_6	ReF_6	MI в SO_2 или в IF_5	$-60^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$ $20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	$\text{M}_2\text{ReF}_6, \text{I}_2$	76 109
$\text{MReF}_6 \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$	ReF_6 в CH_3CN	M^*	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$ $-60^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	125 109
M_2ReF_6	ReF_6	MI в SO_2	$450^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	HX	63, 110
M_2ReF_6	M_2ReX_6 **	HF	$700^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	HBr	79
KReF_6	K_2ReBr_6	KHF_2	$800^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	$\text{H}_2\text{O}, \text{I}_2$	79
K_2ReF_6	KReO_4	$\text{KHF}_2 + \text{KI}$	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	32
$\text{NOR}_{\text{e}}\text{OF}_6$	ReOF_5	NOF	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	32
NO_2ReOF_6	ReOF_5	NO_2F	$20^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	32
MReO_2F_4	MReO_4	BrF_3	$25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	Br_2, O_2	136
$\text{M}_2\text{ReO}_3\text{F}_3$	MReO_4	$\text{IF}_5 + \text{MF}$	$100^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	$\text{IO}_2\text{F}, \text{MIO}_3$	135
$\text{ReO}_3\text{F} \times (\text{ДМФА})_2$	R_2O_7	$\text{HF} + \text{ДМФА}$	$25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	H_2O	137
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2 \times \text{ReO}_3\text{F}_3$	$\text{ReO}_3\text{F} (\text{ДМФА})_2$	$[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{F}$	$25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	—	137
MReOF_5	MReF_8	H_2O	$25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	HF, MF	132
MReOF_5	MReF_7	H_2O	$25^\circ \text{C}, 1 \text{ atm}$	HF	109
$\text{NH}_4\text{ReO}_{1.5}\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{ReO}_4 + \text{Re}$	NH_4HF_2	$400^\circ \text{C}, 1360 \text{ atm}$	—	134

* $\text{M} = \text{Cd}, \text{Cu}, \text{Tl}.$ ** $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}.$

вителями могут служить и многие переходные металлы (например, Zr , Ti и др.). Однако, как показали, термодинамические расчеты³¹, большая часть этих реагентов может восстанавливать высшие фториды и оксофториды рения более глубоко, вплоть до металла, что может привести к образованию трудноразделяемых смесей.

Вообще низшие фториды рения изучены значительно меньше, чем аналогичные соединения молибдена и вольфрама. Так, фторидам молибдена посвящен цикл работ Опаловского и Халдояниди⁶¹, низшие фториды молибдена и вольфрама всесторонне исследуются Первовым¹⁴⁴⁻¹⁵⁰, в то время как фториды рения по-прежнему остаются вне сферы внимания исследователей.

Рассмотрение данных табл. 10 позволяет утверждать, что и методы синтеза комплексных фторидов рения разработаны недостаточно. В основе синтезов комплексных соединений рения лежат реакции трех видов — соединения фторида рения с фтор-ионом, окисления — восстановления, а также частично замещения кислорода фтором в исходном веществе. Кроме того, единственным примером представлен частичный гидролиз фторокомплекса с образованием оксофторокомплекса (табл. 10). Однако даже эта группа методов не исчерпывает всех возможных вариантов получения фтор- и оксофторпроизводных рения. Например, еще не реализованы возможности процессов гидролиза оксофторокомплексов; здесь можно ожидать новых методов синтеза и получения новых веществ; не изучены реакции взаимодействия ReOF_5 , ReO_2F_3 и ReO_3F с фторидами щелочных металлов как без растворителя, так и в неводных растворах.

Для рения должно быть характерно образование большего числа фторокомплексов, чем это известно в настоящее время. Известные кристаллические соединения с анионами ReF_8^- , ReOF_6^- , ReO_2F_4^- , $\text{ReO}_3\text{F}_3^{2-}$, ReF_8^{2-} , ReF_7^- , ReOF_5^- , ReF_6^- , $\text{ReO}_{1.5}\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^-$, ReF_6^{2-} ^{32, 65, 76, 109, 132, 134, 135, 136 далеко не исчерпывают, на наш взгляд, перечень возможных комплекс-}

ных соединений рения. Потенциальное их теоретическое и практическое значение довольно велико; так как комплексные фториды можно было бы применить для разделения фторидов и оксофторидов рения, их очистки и улавливания из газовых потоков.

Детальное изучение фторокомплексов рения с органическими лигандами позволило бы проследить закономерности изменения строения соединений переходных металлов.

Среди нерешенных проблем в области фторидов рения следует также назвать их термохимию и термодинамику. Ее решение позволило бы глубже понять закономерности в изменении прочности связи металлов со фтором в зависимости от положения металлов в периодической системе. Однако первые исследования в области термохимии фторидов рения проведены лишь несколько лет назад^{15, 16, 100} и не распространяются, к сожалению, на комплексные фториды.

Более глубокого исследования заслуживают простые фториды рения. Так, единственным фторидом рения, для которого описано электронное строение, остается ReF_6 .

Наши ориентировочные расчеты показывают, что ReF_6 может разлагаться с выделением фтора уже при 500°С. Выделение фтора или кислорода можно ожидать и при нагревании оксофторидов рения (VII). Это представляет интерес, поскольку в настоящее время известен только один летучий фторид металла, разлагающийся с выделением фтора — PuF_6 ¹⁵¹.

Задачи в области химии и технологии фторидов рения шире перечисленных, однако последние относятся, по нашему мнению, к наиболее важным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Термические константы веществ, ред. В. П. Глушко, вып. VII, ч. 1, М., ВИНИТИ, 1974.
2. К. Б. Лебедев, Рений, Металлургиздат, М., 1963.
3. В. А. Бардин, В. Л. Покровская, О. В. Попов, В. С. Матвеев, в сб. Рений. Химия, технология, анализ, «Наука», М., 1976, стр. 5.
4. В. Е. Иванов, Е. П. Нечипоренко, В. М. Криворучко, В. В. Сагалович, Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы, Атомиздат, М., 1974, стр. 107, 234.
5. J. I. Federer, C. F. Leitten, Trans. Amer. Nucl. Soc., 7, 425 (1964).
6. Ю. В. Лахоткин, А. И. Красовский, Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 158, 159.
7. F. W. Hoertel, J. G. Donaldson, Electrodeposition and Surface Treatment, 2, 343 (1973/74).
8. R. D. Peacock, в сб. Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 3, Pergamon Press, Oxford, 1973.
9. J. G. Malm, H. Selig, S. Fried, J. Am. Chem. Soc., 82, 1510 (1960).
10. J. G. Malm, H. Selig, J. Inorg. Nucl. Chem., 20, 189 (1961).
11. J. Slivnik, A. Smalc, A. Zemljic, Nucl. Inst. Josef Stefan, NIJS Rep. № R-472, 1965.
12. Ю. В. Дробышевский, А. В. Рыжков, В. Б. Соколов, Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 100.
13. R. L. Johnson, S. Siegel, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2191 (1969).
14. Основные свойства неорганических фторидов, Атомиздат, М., 1975.
15. J. Burgess, J. Fawcett, R. D. Peacock, D. Pickering, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1976, 1363.
16. J. Burgess, C. J. W. Fraser, I. Haigh, R. D. Peacock, Там же, 1973, 501.
17. S. Siegel, D. A. Northrop, Inorg. Chem., 5, 2187 (1966).
18. H. H. Claassen, H. Selig, J. Chem. Phys., 43, 103 (1965).
19. N. Bartlett, S. Beaton, L. W. Reeves, E. J. Wells, Canad. J. Chem., 42, 2531 (1964).
20. H. H. Claassen, E. L. Gasner, H. Selig, J. Chem. Phys., 49, 1803 (1968).
21. H. Selig, E. L. Gasner, J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 658 (1968).
22. G. P. Bhavsar, K. Sathianandan, Current Sci. (India), 41, 173 (1972).
23. E. Wendling, S. Mahmoudi, Rev. Chim. miner., 9, 291 (1972).
24. E. J. Jacob, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 53, 2235 (1970).
25. E. W. Kaiser, J. S. Muentter, Там же, 53, 53 (1970).
26. W. E. Falconer, Isr. J. Chem., 17, 31 (1978).
27. S. Mahan, Acta Cienc. Indica, 4, 31 (1978).

28. В. И. Вовна, А. С. Дудин, Л. М. Авхутский, Э. Г. Раков, Ф. И. Вилесов, Е. Г. Ипполитов, Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 70.
29. А. С. Дудин, В. И. Вовна, Э. Г. Раков, С. Н. Лопатин, Изв. вузов, химия и хим. технология, 21, 1564 (1978).
30. J. H. Canterford, T. A. O'Donnell, A. B. Waugh, Austral. J. Chem., 24, 243 (1971).
31. А. С. Дудин, В. П. Загорец, А. П. Дарченко, Г. А. Ягодин, Э. Г. Раков, Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 102.
32. H. Selig, Z. Karpas, Isr. J. Chem., 9, 53 (1971).
33. E. Jacob, M. Fähnle, Angew. Chem., 88, 190 (1976).
34. O. Ruff, W. Kwasnik, Z. anorg. allgem. Chem., 209, 113 (1932).
35. O. Ruff, W. Kwasnik, Там же, 219, 65 (1934).
36. O. Ruff, W. Kwasnik, Там же, 220, 96 (1934).
37. Е. Г. Ипполитов, Канд. дис. ИОНХ АН СССР, М., 1962.
38. Н. С. Николаев, Е. Г. Ипполитов, ДАН СССР, 134, 358 (1961).
39. А. А. Артиков, В. Н. Безмельницын, Ю. В. Дробышевский, В. А. Легасов, В. Б. Соколов, Б. Б. Чайванов, Тез. докл. V Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 36.
40. Э. Г. Раков, С. В. Каустов, Б. В. Громов, М. Н. Тульский, Тез. докл. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1975, стр. 35.
41. Н. П. Галкин, М. Ф. Свидерский, Н. П. Петранин, В. А. Бардин, Ж. неорг. химии, 16, 1345 (1971).
42. Б. В. Громов, Э. Г. Раков, Г. А. Ягодин, в сб. Тез. докл. XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, вып. 1, Неорганическая химия и технология неорганических веществ, «Наука», М., 1975, стр. 46.
43. Н. П. Галкин, М. Ф. Свидерский, В. А. Бардин, Н. П. Петранин, в сб. Металлургия рения, «Наука», М., 1970, стр. 120.
44. G. H. Cady, G. B. Hargreaves, J. Chem. Soc., 1961, 1568.
45. H. H. Claassen, I. G. Malm, H. Selig, J. Chem. Phys., 36, 2890 (1962).
46. H. H. Claassen, H. Selig, Isr. J. Chem., 7, 499 (1969).
47. H. H. Claassen, G. L. Goodman, J. H. Holloway, H. Selig, J. Chem. Phys., 53, 341 (1970).
48. R. McDiarmid, J. Mol. Spectrosc., 38, 495 (1971).
49. B. Frlec, H. H. Hyman, Inorg. Chem., 6, 1596 (1971).
50. I. W. Levin, S. Abramowitz, A. Mueller, J. Mol. Spectrosc., 42, 415 (1972).
51. R. S. McDowell, L. B. Asprey, Там же, 45, 491 (1973).
52. G. R. Meredith, J. D. Webb, E. R. Bernstein, Mol. Phys., 34, 995 (1977).
53. E. J. Jacob, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., 53, 2231 (1970).
54. A. K. Dublish, B. B. Srivastava, A. N. Pandey, Indian J. Pure Appl. Phys., 14, 413 (1976).
55. R. McDiarmid, J. Mol. Spectrosc., 39, 332 (1971).
56. D. E. Ellis, A. Rosen, Z. Phys., A, 283, 3 (1977).
57. H. J. T. Preston, J. J. Kaufman, Int. J. Quantum Chem., 12, 471 (1977).
58. E. R. Bernstein, U. S. NTIS, AD. Rep. 1977, AD-AO 43340; C. A. 88, 30045 (1978).
59. J. D. Webb, E. R. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., 100, 483 (1978).
60. B. Weinstock, Chem. Eng. News, 42, 86 (1964).
61. А. А. Опаловский, И. И. Тычинская, З. М. Кузнецова, П. П. Самойлов, Галогениды молибдена, «Наука», Новосибирск, 1972.
62. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. 3, «Мир», М., 1969, стр. 395.
63. R. D. Peacock, The Chemistry of Technetium and Rhenium, Elsevier, Amsterdam, 1966, р. 47.
64. J. H. Holloway, J. B. Raynor, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, 737.
65. Н. С. Николаев, Е. Г. Ипполитов, ДАН СССР, 140, 129 (1961).
66. N. Bartlett, S. P. Beaton, N. K. Jha, Chem. Commun., 1966, 168.
67. Д. С. Кончихин, А. В. Рычагов, Ю. М. Королев, Э. Г. Раков, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1969, вып. 62, стр. 60.
68. M. N. Huberman, R. A. Holzl, J. Appl. Phys., 35, 1357 (1964).
69. Э. Г. Раков, Н. А. Веденеева, Атомная техника за рубежом, 1974, № 1, 18.
70. J. Gaunt, Trans. Faraday Soc., 50, 209 (1954).
71. А. Г. Шарп, в кн. Успехи химии фтора, пер. с англ. под ред. А. П. Сергеева, т. 1—2; «Химия», М.—Л., 1964, стр. 108.
72. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1960, 1099.
73. D. M. Bruce, J. H. Holloway, D. R. Russell, Chem. Commun., 1973, 321.
74. D. M. Bruce, J. H. Holloway, R. D. Peacock, E. B. Wilson, V European Sympos. on Fluorine Chemistry, Abstracts, Aviemore, Scotland, 1974, p. 31.
75. B. Frlec, H. Selig, H. H. Hyman, Inorg. Chem., 6, 1775 (1967).
76. R. D. Peacock, J. Chem. Soc., 1957, 467.
77. G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, Там же, 1958, 3776.

78. R. T. Paine, L. B. Asprey, *Inorg. Chem.*, **14**, 1111 (1975).
79. D. E. LaValle, R. M. Steele, W. T. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 260 (1966).
80. W. E. Falconer, G. R. Jones, W. A. Sunder, I. Haigh, R. D. Peacock, *Там же*, **35**, 751 (1973).
81. A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc., A*, **1969**, 1651.
82. Н. П. Галкин, Ю. Н. Туманов, Ю. П. Бутылкин, Термодинамические свойства неорганических фторидов, Справочник, Атомиздат, М., 1972.
83. K. K. Kelley, E. G. King, Contribution to the Data on Theoretical Metallurgy, XIV, Entropies of the Elements and Inorganic Compounds, *Bur. Min. Bull.*, **592**, Washington, 1961.
84. M. J. Vasile, G. R. Jones, W. E. Falconer, *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.*, **10**, 457 (1973).
85. M. J. Vasile, G. R. Jones, W. E. Falconer, *Adv. Mass Spectrom.*, **6**, 557 (1974).
86. W. E. Falconer, G. R. Jones, W. A. Sunder, J. J. Vasile, A. A. Munster, T. R. Dyke, W. Klemperer, *J. Fluor. Chem.*, **4**, 213 (1974).
87. A. Engelbrecht, A. V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2042 (1954).
88. E. E. Aynsley, M. L. Hair, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3747.
89. W. A. Sunder, F. A. Stevie, *J. Fluor. Chem.*, **6**, 449 (1975).
90. H. Selig, U. El-Gad, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3517 (1973).
91. J. F. Lotspeich, A. Javan, A. Engelbrecht, *J. Chem. Phys.*, **31**, 633 (1959).
92. P. J. Aymonino, H. Schulze, A. Mueller, *Z. Naturforsch.*, **24b**, 1508 (1969).
93. J. Binenboym, U. El-Gad, H. Selig, *Inorg. Chem.*, **13**, 319 (1974).
94. I. R. Beattie, R. A. Crocombe, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1481.
95. Н. И. Завалишин, А. А. Мальцев, *Вестник МГУ, сер. хим.*, **17**, 123 (1976).
96. E. E. Aynsley, R. D. Peacock, P. L. Robinson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1622.
97. W. E. Falconer, A. J. Edwards, R. D. Peacock, W. A. Sunder, M. J. Vasile, V European Sympos. on Fluorine Chemistry, Abstracts, Aviemore, Scotland, 1974, p. 72.
98. V. S. Deshpande, R. S. Joshi, *Curr. Sci. (India)*, **44**, 302 (1975).
99. J. H. Holloway, H. Selig, H. H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 4305 (1970).
100. J. Burgess, J. Fawcett, N. Norton, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 2149.
101. N. Bartlett, *Angew. Chem.*, **80**, 453 (1968).
102. R. T. Paine, *Inorg. Chem.*, **12**, 1457 (1973).
103. A. J. Edwards, G. R. Jones, *Chem. Commun.*, **1967**, 462.
104. A. J. Edwards, G. R. Jones, *J. Chem. Soc., A*, **1968**, 2511.
105. Э. Г. Раков, Б. Н. Судариков, Л. К. Маринина, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 71, стр. 21.
106. Э. Г. Раков, Л. Г. Кошечко, Б. Н. Судариков, В. В. Микуленок, *Там же*, **1972**, вып. 71, стр. 28.
107. R. T. Paine, K. L. Trenil, F. E. Stafford, *Spectrochim. Acta, A29*, 1891 (1973).
108. R. T. Paine, R. S. McDowell, *Inorg. Chem.*, **13**, 2366 (1974).
109. W. Kuhlmann, W. Sawodny, *J. Fluor. Chem.*, **9**, 341 (1977).
110. J. H. Canterford, R. Colton, Halides of the Second and Third Row Transition Metals, Wiley, London, 1968, p. 302.
111. E. Weise, *Z. anorg. und allgem. Chem.*, **283**, 377 (1956).
112. G. R. Clark, D. R. Russel, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 894 (1978).
113. K. Schwachau, A. Knappwost, E. Bukauf, R. S. B. Navasin Raju, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 1128 (1964).
114. W. Krässer, Kernforschungsanlage Juelich, JUEL-628-CA, 1969, S. 157.
115. W. Krässer, K. Schwachau, *Z. Naturforsch.*, **25a**, 206 (1970).
116. N. K. Sanyal, L. Dixit, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **11**, 452 (1974).
117. A. K. Mithal, D. K. Sharma, A. N. Pandey, *Indian J. Phys.*, **57**, 853 (1974).
118. J. A. LoMenzo, S. Strobridge, H. H. Patterson, *J. Mol. Spectrosc.*, **66**, 150 (1977).
119. A. M. Black, C. D. Flint, *J. Mol. Spectrosc.*, **70**, 481 (1978).
120. B. W. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 3138.
121. R. Bell, Roessler, G. Stoecklin, S. R. Upadhyay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 461 (1972).
122. J. Burgess, N. Morton, R. D. Peacock, *J. Fluor. Chem.*, **11**, 197 (1978).
123. M. Cowie, C. J. L. Lock, *Canad. J. Chem.*, **48**, 3760 (1970).
124. J. A. Bery, A. Prescott, D. W. A. Sharp, J. M. Winfield, *J. Fluor. Chem.*, **10**, 247 (1977).
125. R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4418.
126. R. D. Peacock, D. W. A. Sharp, *Там же*, **1959**, 2762.
127. A. M. El-Sharkawy, K. D. Warren, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 643 (1976).
128. Е. Г. Ипполитов, П. А. Козьмин, *ДАН СССР*, **142**, 1081 (1962).
129. П. А. Козьмин, *Ж. структ. химии*, **5**, 70 (1964).
130. Е. Г. Ипполитов, Н. С. Николаев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1962**, 748.
131. A. Beuter, W. Kuhlmann, W. Sawodny, *J. Fluor. Chem.*, **6**, 367 (1975).
132. Е. Г. Ипполитов, *Ж. неорган. химии*, **7**, 940 (1962).

133. *H. C. Николаев, Е. Г. Ипполитов*, ДАН СССР, **136**, 111 (1961).
134. *F. Pintchouk, S. Soled, R. G. Lawler, A. Wold*, Inorg. Chem., **14**, 1390 (1975).
135. *W. Kuhlmann, W. Sawodny*, J. Fluor. Chem., **9**, 337 (1977).
136. *R. D. Peacock*, J. Chem. Soc., **1955**, 602.
137. *U. Gertlach, C. Ringel*, Z. Chem., **17**, 306 (1977).
138. *M. C. Chakravorti, M. K. Chaudhuri*, Z. anorg. allgem. Chem., **398**, 221 (1973).
139. *Н. Д. Иванова, К. Б. Кладницкая, Н. А. Костромина, Н. И. Тараненко*, Ж. неорган. химии, **22**, 399 (1977).
140. *Л. Б. Борисова, Е. И. Пластинина, А. Н. Ермаков*, ДАН СССР, **223**, 609 (1975).
141. *A. J. Edwards, G. R. Jones*, J. Chem. Soc., **A**, 1968, 2074.
142. *Г. А. Ягодин, Э. Г. Раков*, Тез. докл. В Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 7.
143. *В. А. Легасов*, Там же, стр. 9.
144. *А. В. Гусаров, В. С. Первов, И. С. Готкис, Л. И. Клюев, В. Д. Буцкий*, ДАН СССР, **216**, 1296 (1974).
145. *В. С. Первов, А. В. Гусаров*, Изв. АН СССР, сер. неорганич. матер., **12**, 133 (1976).
146. *В. Д. Буцкий, В. С. Первов*, Ж. неорган. химии, **22**, 14 (1977).
147. *В. Д. Буцкий, В. С. Первов, В. Г. Севостьянов*, Там же, **22**, 1416 (1977).
148. *А. С. Алиханян, А. В. Стеблевский, И. П. Малкера, В. С. Первов, В. Д. Буцкий, В. И. Горгораки*, Тез. докл. В Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов, «Наука», М., 1978, стр. 29.
149. *И. С. Готкис, А. В. Гусаров, В. С. Первов, В. Д. Буцкий*, Там же, стр. 92.
150. *В. С. Первов, В. Д. Буцкий, В. М. Новоторцев*, Там же, стр. 226.
151. *В. А. Зуев, В. И. Ломов*, Гексафторид плутония, Атомиздат, М., 1975.
152. *R. C. Burns, T. A. O'Donnell, A. B. Waugh*, J. Fluor. Chem., **12**, 505 (1978).

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Институт минералогии, геохимии и
кристаллохимии редких элементов