

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 обуславливает большое число образуемых им оксофторидов и оксофторанионов.

По температуре плавления ( $3190^\circ\text{C}$ ) рений уступает лишь вольфраму ( $3420^\circ\text{C}$ ) и углероду, что открывает широкие возможности для его практического применения. Из-за ничтожно малого содержания рения в рудах и концентратах <sup>2, 3</sup> в технологии этого металла особое место занимают процессы получения сплавов и покрытий; одним из наиболее прогрессивных методов производства последних считается восстановление газообразных фторидов водородом <sup>4-7</sup>. Разработке 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 обзор <sup>8</sup>, 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,  $\text{ReF}_7$ , впервые был получен из элементов <sup>9, 10</sup>. Для выделения чистого гептафторида рения образующуюся при фторировании металла смесь

ТАБЛИЦА 1

Физические свойства  $\text{ReF}_7$  и  $\text{ReF}_6$ <sup>10, 14</sup>

| Параметр  | Значение          |                              |
|---|-------------------|------------------------------|
|   | $\text{ReF}_7$    | $\text{ReF}_6$               |
| Температура плавления, °С   | $48,3 \pm 0,1$    | $18,5 \pm 0,1$               |
| Температура кипения, °С   | $73,7 \pm 0,2$    | $33,7 \pm 0,1$               |
| Температура фазового перехода, °С                                   | -110              | $-3,45 \pm 0,10$             |
| Теплота образования в газообразном состоянии при 298,2 К, ккал/моль | $-337 \pm 3^{15}$ | $-324 \pm 3^{16}$            |
| Теплота фазового перехода, ккал/моль                                | —                 | $2,02 \pm 0,01$              |
| Теплота плавления, ккал/моль  | $1,3 \pm 0,2$     | $1,09 \pm 0,01$              |
| Теплота испарения, ккал/моль  | $7,6 \pm 0,2$     | $6,76 \pm 0,05$              |
| Теплоемкость газа при 298,2 К кал/моль·град                         | $31,6 \pm 0,3$    | $28,6 \pm 0,3$               |
| Энтропия газа при 298,2 К, кал/моль·град                            | 84,7*             | $86,9 \pm 0,5$               |
| Плотность кристалла, г/см <sup>3</sup>                              | 4,32 (куб.)       | 4,06 (куб.);<br>4,68 (ромб.) |
| Плотность жидкости, г/см <sup>3</sup>                               | 3,65 (52° С)      | $3,58 \pm 0,02$ (22° С)      |

\* Эта величина, по-видимому, занижена.

ТАБЛИЦА 2

Частоты колебаний в спектрах  $\text{ReF}_7$  (с.м<sup>-1</sup>)

| КР (газ) <sup>20</sup> | ИК (газ) <sup>20</sup> | КР (жидкость) <sup>21</sup> | КР (раствор в HF) <sup>21</sup> | Отнесение <sup>22, 23</sup> |
|------------------------|------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| 736                    | —                      | 736 о. с.*                  | 741 о. с.                       | $\nu_1 = \nu_2$             |
| —                      | 703                    | —                           | —                               | $\nu_5$                     |
| 645                    | —                      | 650 сл.                     | 650 сл.                         | —                           |
| 597                    | —                      | 590 ср.                     | 594 ср.                         | $\nu_8$                     |
| 489                    | —                      | —                           | 488 с.                          | $\nu_{10}$                  |
| —                      | —                      | 385 с.                      | —                               | —                           |
| 352                    | 353                    | 351 ср.                     | 360                             | $\nu_4 = \nu_9$             |
| —                      | 299                    | —                           | —                               | $\nu_7$                     |
| —                      | 217                    | —                           | —                               | $\nu_6$                     |

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

Частоты  $\nu_3$  и  $\nu_{11}$  оценены величинами 800 и 241 см<sup>-1</sup><sup>23</sup>

$\text{ReF}_6$  с  $\text{ReF}_7$  нагревали при 400° С и давлении фтора  $\sim 3$  атм. В работе<sup>11</sup> рекомендованы для этого более жесткие условия — давление фтора  $\sim 50$ —60 атм, температура 150—500°. При синтезе  $\text{ReF}_7$  с успехом применяли раствор  $\text{K}_2\text{F}_2$  в безводном HF<sup>12</sup>. Небольшие количества гептафторида с незначительным содержанием  $\text{ReF}_6$  ( $\sim 1\%$ ) могут быть получены методом взрывания ренийовой проволоки в атмосфере фторирующих реагентов<sup>13</sup>.

По физическим свойствам гептафторид близок к  $\text{ReF}_6$  и другим гексафторидам металлов (табл. 1)<sup>14</sup>. Высокотемпературная модификация  $\text{ReF}_7$  — кубическая, параметры решетки 6,26 А при 25° и 6,14 А при -90°<sup>14, 17</sup>. Сведения о низкотемпературной модификации в литературе отсутствуют. Давление пара  $\text{ReF}_7$  описывается уравнениями<sup>10, 14</sup>:

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

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

Колебательные спектры  $\text{ReF}_7$  (табл. 2) интерпретированы в предположении, что молекула имеет конфигурацию пентагональной бипирамиды<sup>18</sup>; это подтверждено спектрами ЯМР<sup>19</sup> F<sup>19</sup>.

Авторы работы <sup>24</sup> методом газовой электронографии подтвердили принадлежность молекулы  $\text{ReF}_7$  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  $\text{ReF}_7$  имеет отличный от нуля дипольный момент <sup>25, 26</sup>, что несовместимо с простой симметрией  $D_{5h}$ . Тем не менее принято считать, что искажения невелики, и в предположении этой симметрии вычислены силовые постоянные <sup>22, 23, 27</sup> и термодинамические свойства <sup>14, 22, 23</sup>.

В работах <sup>28, 29</sup> охарактеризованы фотоэлектронные спектры  $\text{ReF}_7$  и определены потенциалы ионизации. В диапазоне 14,1—17,0 эВ обнаружены полосы, предположительно обусловленные вкладом молекулярных орбиталей  $p_x$ -типа; наиболее интенсивна полоса при 14,6 эВ.

Химические свойства  $\text{ReF}_7$  изучены слабо. Он быстро гидролизуется водой до  $\text{HF}$  и  $\text{HReO}_4$ . До 500°  $\text{ReF}_7$  не реагирует с кислородом <sup>10</sup>. По мнению авторов <sup>30</sup>,  $\text{ReF}_7$  по реакционной способности в окислительно-восстановительных процессах близок к  $\text{ReF}_6$ . Однако термодинамические расчеты <sup>31</sup> показывают, что  $\text{ReF}_7$  является существенно более сильным окислителем, чем  $\text{ReF}_6$ . Это подтверждается, например, тем, что при одинаковых температурах  $\text{ReF}_7$  взаимодействует с металлическим рением, а  $\text{ReF}_6$  — нет <sup>10</sup>.

Попытки получить комплексные соединения  $\text{Re(VII)}$  контактированием  $\text{ReF}_7$  со фторидами щелочных металлов под давлением не увенчались успехом <sup>10</sup>, однако с нитрил- и нитрозилфторидом  $\text{ReF}_7$  образует соединения  $\text{NOReF}_8$  и  $\text{NO}_2\text{ReF}_8$  <sup>32</sup>. В <sup>33</sup> нагреванием  $\text{ReF}_7$  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  $\text{ReF}_6$  и  $\text{WF}_6$ , что указывает на высокую электроотрицательность  $\text{Re(VII)}$ .

Растворимость  $\text{ReF}_7$  в безводном  $\text{HF}$  при 25° составляет 0,26 моля в 1000 г  $\text{HF}$  <sup>21</sup>. Растворы слабо ионизированы.

Гексафторид рения охарактеризован значительно более полно. Впервые он был получен из элементов при 120—125° <sup>34–36</sup>. Обычно он образуется в смеси с  $\text{ReF}_7$  <sup>9</sup> и может быть очищен восстановлением последнего металлическим рением при 400° <sup>10</sup> или перегонкой в токе сухого водорода <sup>37</sup>. Кроме того,  $\text{ReF}_6$  может быть также получен обработкой металла  $\text{ClF}_3$  <sup>38</sup> или  $\text{O}_2\text{F}_2$  <sup>39</sup>.

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

Основные физические свойства  $\text{ReF}_6$  приведены в табл. 1. Низкотемпературная ромбическая модификация  $\text{ReF}_6$  (типа  $\text{VF}_6$ , 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  $\text{MoF}_6$  ( $Z = 2$ ), и при 10°С имеет параметры решетки  $6,26 \pm 0,02$  Å <sup>17</sup>; кубические кристаллы стекловидны. Магнитный момент  $\text{ReF}_6$  составляет всего лишь 0,25  $\mu_B$  <sup>8</sup>.

Давление пара  $\text{ReF}_6$  описывается уравнениями <sup>10, 14</sup>:

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

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

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

ТАБЛИЦА 3

Частоты колебаний в спектрах  $\text{ReF}_6$  ( $\text{см}^{-1}$ )

| ИК<br>(газ) <sup>45-48</sup> | КР<br>(газ) <sup>46-48</sup> | КР (раствор<br>в HF) <sup>49</sup> | Отнесение | ИК<br>(газ) <sup>45-48</sup> | КР<br>(газ) <sup>46-48</sup> | КР (раствор<br>в HF) <sup>49</sup> | Отнесение |
|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 755                          | 755                          | 756                                | $\nu_1$   | 257                          | 257                          | —                                  | $\nu_4$   |
| 715                          | 715                          | —                                  | $\nu_3$   | 246                          | 246                          | 249                                | $\nu_5$   |
| 596                          | 596                          | 578                                | $\nu_2$   | 193                          | 193                          | —                                  | $\nu_6$   |

Результаты работ<sup>10, 44</sup> согласуются с более ранними измерениями<sup>44</sup>. Частоты колебательного спектра  $\text{ReF}_6$  приведены в табл. 3. Все исследователи сходятся во мнении, что  $\text{ReF}_6$  имеет конфигурацию правильного октаэдра. Аномалии в частотах связаны с эффектом Яна — Теллера<sup>50-52</sup>. Результаты электронографических измерений<sup>53</sup> показывают, что межатомные расстояния в октаэдре равны  $1,832 \pm 0,004$  Å. Силовые константы  $\text{ReF}_6$  приведены в<sup>54</sup>.

Электронная структура  $\text{ReF}_6$  описана в<sup>28, 29, 55-59</sup>. Авторами<sup>28, 29</sup> измерены фотоэлектронные спектры и проведена корреляция потенциалов ионизации  $\text{WF}_6$  и  $\text{ReF}_6$ ; показано, что полосы в районе 15,1—17,2 эВ соответствуют  $p_\pi$ -орбиталям, в районе 18,0—20,1 эВ —  $p_\sigma$ -орбиталям, а полоса с максимумом 11,43 эВ обусловлена дополнительным электродом  $\text{ReF}_6$ , находящимся на  $2t_{2g}$ -орбитали.

По химическим свойствам  $\text{ReF}_6$  напоминает другие гексафториды металлов<sup>60, 61</sup>. Он чрезвычайно склонен к гидролизу, а при контакте с атмосферной влагой диспропорционирует с образованием хлопьевидной черной двуокиси рения<sup>62</sup>. Следы влаги превращают  $\text{ReF}_6$  в  $\text{ReOF}_4$ <sup>63</sup>. При гидролизе водой иногда наблюдалось образование зеленого неустойчивого раствора, быстро темнеющего и теряющего прозрачность. По данным<sup>64</sup>, зеленая окраска раствора связана с образованием неустойчивого аниона  $\text{ReOF}_5^-$ .

Являясь координационно-ненасыщенным соединением,  $\text{ReF}_6$  образует комплексы со фторидами щелочных металлов<sup>65</sup>, дает ионные соединения с  $\text{NOF}$  и  $\text{NO}_2\text{F}$ <sup>66</sup>. В ряду гексафторидов  $\text{ReF}_6$  занимает промежуточное положение между наиболее реакционноспособным  $\text{PtF}_6$  и кинетически наиболее устойчивым  $\text{SF}_6$ , приближаясь по своим свойствам к  $\text{MoF}_6$ <sup>30, 61</sup>. Подобно  $\text{MoF}_6$ <sup>67, 68</sup> и  $\text{WF}_6$ <sup>4, 69</sup>,  $\text{ReF}_6$  восстанавливается водородом до металла<sup>4, 7</sup>. При 200° реакция заканчивается образованием  $\text{ReF}_4$ <sup>70, 71</sup>, при 250° и большом избытке водорода она протекает с выходом металла до 75%<sup>7</sup>.

Энергия Гиббса реакции восстановления  $\text{ReF}_6$  водородом, а также совместного восстановления  $\text{ReF}_6$  и высших фторидов ряда элементов III—IV групп вычислена авторами<sup>31</sup>. Совместное восстановление  $\text{ReF}_6$  с  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WF}_6$  водородом вероятно при комнатной температуре, а с  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{TaF}_5$  — при температуре выше 500—650 К. Восстановительным действием по отношению к  $\text{ReF}_6$  обладает  $\text{SO}_2$ ; при 400° он превращает  $\text{ReF}_6$  в  $\text{ReF}_4$ <sup>74</sup>. Многие элементы, как следует из термодинамических расчетов, способны восстанавливать  $\text{ReF}_6$  до металла, причем к наиболее сильным восстановителям относятся Zr, Ti, Si<sup>31</sup>.

С карбонилами рения, вольфрама и молибдена  $\text{ReF}_6$  дает  $\text{ReOF}_4$ , а при избытке карбонила вольфрама — также  $\text{ReF}_5$ <sup>72</sup>. Детальное исследование реакции  $\text{ReF}_6$  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  $[\text{Re}(\text{CO})_6]^+[\text{Re}_2\text{F}_{11}]^-$ <sup>73</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Физические свойства  $\text{ReF}_5$  <sup>14, 72</sup>

| Параметр                                     | Значение        |
|--|-----------------|
| Температура плавления, °C                    | 48,0            |
| Температура кипения, °C                      | 221,3*          |
| Теплота испарения, ккал/моль                 | 12,0 (221,3° C) |
| 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° C) |
| Точка Кюри — Вейса, К                        | 580             |

\* Температура кипения определена экстраполяцией, так как выше 180° C  $\text{ReF}_5$  необратимо диспропорционирует на  $\text{ReF}_4$  и  $\text{ReF}_6$ .<sup>72</sup>

Фторирование раствора  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  в 1,1,2-трихлорфторэтане дифторидом ксенона также приводит к образованию первой из этих солей <sup>74</sup>.

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  $\text{N}_2\text{H}_6(\text{ReF}_6)_2$  <sup>75</sup>, в растворе  $\text{SO}_2$  и  $\text{IF}_5$  — иодидами щелочных металлов соответственно до  $\text{M}_2\text{ReF}_6$  и  $\text{MReF}_6$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) <sup>76, 77</sup>. Восстановителями  $\text{ReF}_6$  являются также  $\text{NO}$  (образуется  $\text{NOReF}_6$ ) <sup>66</sup>,  $\text{BCl}_3$  (образуется  $\text{ReCl}_5$ ) <sup>46</sup> и др. <sup>30</sup>. В растворе  $\text{IF}_5$  элементарный иод окисляется гексафторидом рения до  $\text{I}_2^+$ .

В безводном HF  $\text{ReF}_6$  хорошо растворим (1,75 моль в 1000 г HF) <sup>49</sup>. Молярная электропроводность этого раствора составляет 0,70 Ом·см·моль, степень ионизации  $\text{ReF}_6$  в растворе  $\sim 0,2\%$ .

Пентафторид рения может быть получен наряду с  $\text{ReF}_4$  и  $\text{ReOF}_4$  при взаимодействии карбонила вольфрама с избытком  $\text{ReF}_6$  <sup>72</sup>. Кроме того,  $\text{ReF}_5$  получается при восстановлении  $\text{ReF}_6$  водородом, кремнием <sup>78</sup>, металлическим вольфрамом или рением <sup>79–80</sup>, а также  $\text{PF}_3$  <sup>30</sup>.

Некоторые физические свойства  $\text{ReF}_5$  представлены в табл. 4. Кристаллизуется  $\text{ReF}_5$  в орторомбической сингонии с параметрами решетки:  $a=5,70$ ;  $b=17,23$ ;  $c=7,67$  Å <sup>81</sup>.

Давление пара  $\text{ReF}_5$  описывается уравнением <sup>44</sup>:

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

Авторы <sup>82</sup> рассчитали частоты колебаний двух возможных структурных форм  $\text{ReF}_5$ , а также термодинамические свойства в интервале температур 298—3200 К. В справочниках <sup>14, 83</sup> приведены оценочные значения  $S_{298}^0$  и  $C_p^0$  (298,2) для газообразного  $\text{ReF}_5$ , равные соответственно 81 и 25 кал/моль·град; 84,1 и 28,55 кал/моль·град <sup>83</sup>.

Изучение масс-спектра  $\text{ReF}_5$  <sup>84–86</sup> показало, что в газовой фазе он ассоциирован и при температурах, близких к комнатной, существует в форме димеров и тримеров.

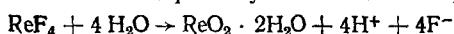
Химические свойства  $\text{ReF}_5$  почти не изучены. Известно, что он взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  <sup>72</sup> и моментально гидролизуетс водой с образованием ионов  $\text{ReO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ReF}_6^{2-}$  <sup>8</sup>. Как и  $\text{ReF}_6$ ,  $\text{ReF}_5$  является координационно-ненасыщенным соединением, однако известные комплексы фториды  $\text{Re}^V$  немногочисленны <sup>8</sup>.

Тетрафторид рения получается при восстановлении  $\text{ReF}_6$  металлическим рением, водородом,  $\text{SO}_2$ , либо при диспропорционировании  $\text{ReF}_5$  <sup>72, 79</sup>. Кристаллический  $\text{ReF}_4$  сублимирует выше 300° <sup>72</sup>.

Рентгенограмма  $\text{ReF}_4$  проиндиферирована <sup>8</sup> на основе тетрагональной ячейки с параметрами  $a=10,12$  и  $c=15,95$  Å.

Оценочные значения термодинамических функций газообразного  $\text{ReF}_4$  представлены в <sup>14, 82</sup>.

Тетрафторид рения легко гидролизуетс водой по реакции <sup>8</sup>:



Существование фторидов рения со степенью окисления ниже +4 ставится под сомнение многими авторами, однако Малм и Селиг <sup>10</sup> сообщили о получении фторида  $\text{ReF}_{3,5}$ . Кроме того, авторам <sup>13</sup> при взрывании рениевой проволоки в атмосфере  $\text{SF}_6$  и  $\text{PF}_5$  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  $\text{ReO}_3\text{F}$ ,  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ ,  $\text{ReOF}_5$  и  $\text{ReOF}_4$  <sup>8</sup>. Кроме того, выделен и описан  $\text{ReOF}_3$  <sup>72</sup>.

Триоксофторид рения впервые был получен по реакции  $\text{ReO}_3\text{Cl}$  с безводным  $\text{HF}$  <sup>87</sup>. Его можно синтезировать также при взаимодействии  $\text{KReO}_4$  с  $\text{IF}_5$  <sup>88</sup>;  $\text{Re}_2\text{O}_7$  с  $\text{ReF}_7$  <sup>89</sup>;  $\text{Re}_2\text{O}_7$  или  $\text{KReO}_4$  с избытком безводного  $\text{HF}$  <sup>90</sup>  $\text{ReO}_3\text{F}$  плавится при  $147^\circ$  и кипит при  $164^\circ$  со слабым разложением <sup>87</sup>.

В то же время в работе <sup>89</sup> отмечается, что  $\text{ReO}_3\text{F}$  относится к наиболее термически устойчивым оксофторидам рения.

Изучение микроволнового спектра газообразного  $\text{ReO}_3\text{F}$  показало, что длина связи  $\text{Re—O}$  составляет 1,692 Å,  $\text{Re—F}$ —1,859 Å, а угол  $\text{Fe—Re—O}$  равен  $109,5^\circ$  <sup>91</sup>. Расчетный дипольный момент составляет 0,85.

Изучение ИК- и электронных спектров газообразного  $\text{ReO}_3\text{F}$  <sup>92</sup>, а также КР- и ЯМР-спектров его растворов в безводном  $\text{HF}$  <sup>90</sup> позволило отнести молекулу  $\text{ReO}_3\text{F}$  к группе симметрии  $C_{3v}$ . Так, в ИК- и КР-спектрах были обнаружены все шесть частот колебаний, ожидаемых для этой структуры <sup>93–94</sup>; вычислены силовые константы матрично изолированной в аргоне молекулы  $\text{ReO}_3\text{F}$ . В работах <sup>28, 29</sup> измерены фотоэлектронные спектры газообразного  $\text{ReO}_3\text{F}$  и определены потенциалы ионизации, первый из которых равен 12,37 эВ. Расчетные термодинамические функции газообразного триоксофторида рения приведены в <sup>14, 95</sup>.

Что касается химических свойств  $\text{ReO}_3\text{F}$ , можно лишь отметить, что он легко гидролизуетс во влажной атмосфере с образованием  $\text{HF}$  и  $\text{HReO}_4$ .

Диоксотрифторид рения,  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ , получен (с примесью  $\text{ReOF}_5$ ) при фторировании окислов рения или  $\text{KReO}_4$  в проточной <sup>96</sup> и в статической <sup>89</sup> системах. Он получается также при действии смеси  $\text{O}_2$  и  $\text{F}_2$  на металлический рений <sup>44</sup>. Чистый  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  удается выделить при взаимодействии смеси  $\text{Re}_2\text{O}_7$  и  $\text{KBr}$  (1 : 1) с трифторидом брома <sup>94</sup>. Некоторые физические свойства  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  приведены в табл. 6.

Давление пара  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  описывается уравнением <sup>44, 44</sup>

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

ТАБЛИЦА 6

Физические свойства  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ <sup>8</sup>

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

ТАБЛИЦА 7

Физические свойства  $\text{ReOF}_5$  и  $\text{ReOF}_4$ <sup>8, 14</sup>

| Параметр   | Значение        |                 |
|--|-----------------|-----------------|
|  | $\text{ReOF}_5$ | $\text{ReOF}_4$ |
| Температура плавления, °C  | 40,8            | 108             |
| Температура кипения, °C  | 73,0            | 171             |
| Температура фазового перехода, °C                                      | 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<sup>100</sup>.

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

В работе<sup>97</sup> найдено, что молекула  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  неполярна и скорее всего принадлежит к симметрии  $D_{3h}$  с атомами кислорода в *транс*-положении. Более поздние исследования<sup>94</sup> показали, что в газовой фазе  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  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<sup>28</sup> позволило установить относительно высокую устойчивость системы, образованной с помощью двух кислородных мостиков. Высокая вязкость  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  говорит об ассоциации в жидкой фазе<sup>8</sup>.

Химические свойства диоксотрифторида рения почти не изучены. Он устойчив в стекле вплоть до температуры кипения. Как и другие оксофториды  $\text{Re(VII)}$ , он немедленно гидролизуется до  $\text{HF}$  и  $\text{HReO}_4$ .

Оксопентафторид рения  $\text{ReOF}_5$  образуется по тем же реакциям, что и  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ , однако получается в меньшем количестве по отношению к последнему<sup>98</sup>. Разность в летучестях  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  и  $\text{ReOF}_5$  позволяет легко разделить эти два вещества сублимацией. По физическим свойствам  $\text{ReOF}_5$  напоминает  $\text{ReF}_5$  и  $\text{ReF}_7$  (табл. 7<sup>8, 14, 44</sup>).

Давление пара описывается уравнениями<sup>14, 44</sup>:

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

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

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

Анализ ЯМР-<sup>19</sup>, ИК- и КР-спектров<sup>98, 99</sup> дает основания отнести молекулу  $\text{ReOF}_5$  к группе симметрии  $C_{4v}$ . Так, для газообразного  $\text{ReOF}_5$  были обнаружены все 11 частот, требуемые для этой конфигурации: 989,8; 738,6; 643; 309; 652; 234; 334; 713; 260; 365 и  $125 \text{ см}^{-1}$ .

Расчетные термодинамические функции газообразного  $\text{ReOF}_5$  приведены в <sup>14</sup>; на основе их в <sup>31</sup> вычислены параметры реакции восстановления  $\text{ReOF}_5$  водородом и показано, что уже при комнатной температуре возможно получение металла. Первый потенциал ионизации газообразного  $\text{ReOF}_5$ , определенный из фотоэлектронного спектра, равен  $13,53 \text{ эВ}$ <sup>28, 29</sup>.

По химическим свойствам  $\text{ReOF}_5$  напоминает  $\text{ReF}_6$ <sup>101</sup>; в то же время он легче восстанавливается до шестивалентного состояния органическими соединениями, чем  $\text{ReO}_2\text{F}_3$ , и при гидролизе дает  $\text{HF}$  и  $\text{HReO}_4$ . При взаимодействии  $\text{ReOF}_5$  с  $\text{NOF}$  и  $\text{NO}_2\text{F}$  образуются ионные соли  $\text{NOReOF}_6$  и  $\text{NO}_2\text{ReOF}_6$ <sup>32</sup>.

Оксотетрафторид рения может быть получен по реакциям  $\text{W}(\text{CO})_6$  с  $\text{ReF}_6$ <sup>72</sup>,  $\text{ReF}_6$  с  $\text{SiO}_2$ <sup>102</sup>,  $\text{ReF}_6$  с  $\text{ReO}_3$ <sup>29</sup>,  $\text{ReF}_6$  с водным раствором  $\text{HF}$ <sup>89, 102</sup>, а также фторированием металлического рения или  $\text{ReO}_3$  при соотношении фтора и кислорода соответственно 4 : 1 и 2 : 1<sup>89</sup>. Некоторые физические свойства  $\text{ReOF}_4$  представлены в табл. 7.

Кристалл  $\text{ReOF}_4$  имеет моноклинную решетку, пространственная группа  $C2/c$ <sup>103, 104</sup>. Величины  $a$ ,  $b$  и  $c$  равны 19,01; 5,57 и 14,72 Å; 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 Å. Расчетная плотность  $5,28 \text{ г/см}^3$ . Магнитный момент  $\text{ReOF}_4$  согласуется с ожидаемым для  $\text{Re(VI)}$ <sup>8</sup>.

Давление пара  $\text{ReOF}_4$  описывается уравнениями<sup>44</sup>:

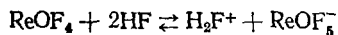
$$\lg p, [\text{атм}] = 8,92 - 3888/T \quad (323 \leq T \leq 380 \text{ K})$$

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

В работе<sup>105</sup> оценены структурные и спектроскопические характеристики газообразного  $\text{ReOF}_4$ , проведено отнесение его к группе симметрии  $C_{2v}$  и на основании этого вычислены термодинамические функции при 298—2000 К<sup>106</sup>. Более поздние исследования<sup>107, 108</sup> ИК-спектров матрично изолированного в аргоне  $\text{ReOF}_4$  дают основание считать, что молекула оксотетрафторида рения обладает симметрией  $C_{4v}$ . Уточненные термодинамические функции  $\text{ReOF}_4$  представлены в<sup>95</sup>.

Масс-спектрометрические исследования<sup>89, 102</sup> показали, что в газовой фазе  $\text{ReOF}_4$  — мономер. Потенциалы ионизации газообразного  $\text{ReOF}_4$ , первый из которых равен  $10,98 \text{ эВ}$ , приведены в<sup>29</sup>. Подобно  $\text{ReOF}_5$ ,  $\text{ReOF}_4$  может восстанавливаться водородом до металла<sup>31</sup>.

Химические свойства  $\text{ReOF}_4$  мало изучены. Он бурно реагирует с водой с образованием  $\text{HF}$ ,  $\text{ReO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HReO}_4$ ; взаимодействуя с  $\text{CCl}_4$ , дает  $\text{ReCl}_5$ <sup>72</sup>. В растворе  $\text{HF}$  оксотетрафторид рения слабо ионизирован по схеме<sup>102</sup>:



При  $250^\circ$  пары  $\text{ReOF}_4$  медленно реагируют со стеклом пирекс, образуя черный нелетучий  $\text{ReOF}_3$ <sup>72</sup>.

Оксотрифторид рения — чрезвычайно гигроскопическое вещество, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 8,54$  и  $b = 8,21 \text{ Å}$ <sup>72</sup>. При растворении в воде  $\text{ReOF}_3$  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<sup>89</sup> отмечают, что нелетучие остатки, образующиеся при реакциях  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  и  $\text{Si}$ ,  $\text{ReOF}_4$  и  $\text{Si}$ , представляют собой смесь низших оксофторидов рения, которые при нагревании до  $500^\circ$  диспропорционируют с выделением более устойчивого при этой температуре  $\text{ReO}_3\text{F}$ .

#### IV. КОМПЛЕКСНЫЕ ФТОРИДЫ И ОКСОФТОРИДЫ РЕНИЯ

Фторидные комплексы рения известны только для рения со степенью окисления (IV) — (VII). Наиболее изучены свойства солей  $\text{Re}(\text{IV})$ , во-первых, 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  $\text{ReF}_6$  иодидами щелочных металлов в жидком  $\text{SO}_2$ <sup>109</sup>, либо ионным обменом из  $\text{K}_2\text{ReF}_6$ , который образуется при гидрофторировании гексахлор-, гексабром-, или гексаиодренатов (V)<sup>63, 110</sup>, а также обработкой расплавом  $\text{KHF}_2$  смеси  $\text{KReO}_4 + \text{KI}$ , или  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$ <sup>79</sup>.

Фторренаты  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  имеют структуру  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ , расстояние  $\text{Re}-\text{F}$  в почти правильном октаэдре  $\sim 2 \text{ \AA}$ <sup>111, 112</sup>. Магнитный момент кристаллических солей ( $3,3 \mu_B$  при  $300 \text{ K}$ ) и водных растворов ( $3,47 \mu_B$ ) меньше, чем чисто спиновое значение для правильного  $d^3$ -октаэдра<sup>113</sup>.

По данным колебательных спектров ряда солей, ион  $\text{ReF}_6^{2-}$  имеет симметрию  $D_{4h}$  (силовые постоянные и средние амплитуды колебаний связи  $\text{Re}-\text{F}$  приведены в<sup>114, 117</sup>). Исследование электронных, ИК- и КР-спектров монокристалла  $\text{Cs}_2\text{ReF}_6$ <sup>118, 119</sup> подтвердило эти выводы. Авторы<sup>120, 121</sup> показали, что для  $\text{ReX}_6^{2-}$ -аниона ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ионность и энергия связи  $\text{Re}-\text{X}$  уменьшается от фтора к йоду.

Гексафторренаты (IV) устойчивы к гидролизу и могут быть получены перекристаллизацией из водных растворов. Растворимость падает в ряду от солей  $\text{Na}^+$  к солям  $\text{Cs}^+$ . Энтальпия растворения кристаллического  $\text{K}_2\text{ReF}_6$  в воде, определенная калориметрически, составила  $15,05 \text{ ккал/моль}$ ; расчетная энтальпия гидратации газообразного аниона  $\text{ReF}_6^{2-}$  равна  $239 \text{ ккал/моль}$ <sup>122</sup>. Щелочи вызывают медленное разложение иона  $\text{ReF}_6^{2-}$  до  $\text{ReO}_2$ ; полное разложение достигается при щелочной плавке<sup>63</sup>. Термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{ReF}_6$  на воздухе сопровождается его гидролизом и окислением. Одним из продуктов разложения является  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ <sup>123</sup>, который авторы<sup>79</sup> принимали за  $\text{ReNF}$ .

Гексафторренаты (V) образуются при восстановлении  $\text{ReF}_6$  иодидами щелочных металлов в растворе  $\text{SO}_2$  или  $\text{IF}_5$ <sup>76, 109</sup>;  $\text{NOReF}_6$  получен контактированием  $\text{ReF}_6$  и окиси азота<sup>66</sup>. При взаимодействии  $\text{Cd}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$  с раствором  $\text{ReF}_6$  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  $\text{TlReF}_6 \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ <sup>124</sup>. Структура солей аниона  $\text{ReF}_6^-$  схожа с соединениями  $\text{MoF}_6^-$  и  $\text{WF}_6^-$ <sup>125</sup>.

Аномалии температурной зависимости магнитных свойств ряда гексафторренатов (V) были отнесены за счет антиферромагнитного взаимодействия<sup>76</sup>. Изучение ИК-, КР- и электронных спектров солей  $\text{M}^+\text{ReF}_6^-$  позволило отнести анион  $\text{ReF}_6^-$  к группе симметрии  $O_h$  и рассчитать силовые постоянные связи  $\text{Re}-\text{F}$ <sup>109, 126, 127</sup>.

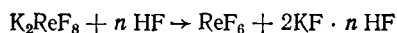
Соли типа  $\text{M}^+\text{ReF}_6^-$  энергично реагируют с водой с выделением гидратированной двуокиси рения,  $\text{F}^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  и  $\text{ReF}_6^{2-}$ -ионов<sup>76</sup>; однако, как и соли типа  $\text{M}_2^+\text{ReF}_6^{2-}$ , они разрушаются полностью только при сплавлении со щелочами.

Фторренаты (VI) получают по реакции  $\text{ReF}_6$  с фторидами щелочных металлов. При этом в зависимости от условий образуются соли типа  $\text{M}^+\text{ReF}_7^-$  или  $\text{M}_2^+\text{ReF}_8^{2-}$ <sup>65</sup>, которые резко отличаются по цвету, форме кристаллов и другим свойствам. Соль  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  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/см<sup>3</sup><sup>128</sup>. По данным работы<sup>129</sup> основной структурной единицей  $\text{K}_2\text{ReF}_8$  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  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  лежит между 1,6—1,7  $\mu_B$  и заметно отличается от низкого момента для  $\text{ReF}_6$ <sup>65</sup>. Октафторренаты щелочных металлов термически устойчивы<sup>130</sup>.

При действии  $\text{ReF}_6$  на  $\text{M}_2\text{ReF}_8$  образуются желтые соли состава  $\text{MReF}_7$  ( $\text{M}=\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ )<sup>65</sup>. Термическая устойчивость гексафторренатов падает в ряду  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+$ . Магнитные измерения показали<sup>65</sup>, что эти соли слабо парамагнитны (0,6—0,7  $\mu_B$ ).

Авторы<sup>131</sup> измерили колебательные спектры гекса- и октафторкомплексов рения (VI) и показали, что ион  $\text{MF}_8^{n-}$  представляет собой квадратную антипризму, тогда как спектры  $\text{RbReF}_7$  и  $\text{CsReF}_7$  схожи со спектрами  $\text{ReF}_7$  и  $\text{IF}_7$  и анион  $\text{ReF}_7^-$  может быть отнесен к симметрии  $D_{5h}$ .

Гекса- и октафторренаты (VI) склонны к гидролизу, протекающему через стадию образования  $\text{MReOF}_5$ <sup>132</sup>. Устойчивость к гидролизу падает в ряду  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ . В безводном  $\text{HF}$   $\text{K}_2\text{ReF}_8$  растворяется с разложением по реакции<sup>133</sup>:



При выпаривании такого раствора в токе сухого азота  $\text{ReF}_6$  улетучивается, частично захватывая  $\text{HF}$ .

Как уже отмечалось,  $\text{ReF}_7$  с нитрозил- и нитрилфторидом образует аддукт состава  $\text{NOReF}_8$  и  $\text{NO}_2\text{ReF}_8$ . Спектры КР твердых солей, а также спектры ЯМР<sup>19</sup> F их растворов в безводном  $\text{HF}$  показывают, что эти комплексы являются ионными, а анион  $\text{ReF}_8^-$  имеет симметрию  $D_{4d}$ <sup>32</sup>.

Комплексный оксофторид  $\text{Re}$  (V)  $\text{NH}_4\text{ReO}_4 \cdot \text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получен взаимодействием  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  и  $\text{Re}$  при 400°С и высоком давлении<sup>134</sup>. Продукт кристаллизуется в кубической сингонии (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром  $a=16,563$  Å. Расчетная плотность (для  $Z=32$ ) равна 3,55, измеренная — 3,57 г/см<sup>3</sup>. 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  $\text{NH}_4^+$ .

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

Известны также комплексные оксофториды  $\text{Re}$  (VII), которые можно рассматривать как производные  $\text{ReO}_3\text{F}$ ,  $\text{ReO}_2\text{F}_3$  и  $\text{ReOF}_5$ . Первые из них ( $\text{M}_2\text{ReO}_3\text{F}_3$  и  $\text{MReO}_2\text{F}_4$ ) получают при действии  $\text{IF}_5$  и  $\text{BrF}_3$ <sup>135, 136</sup> на перренаты щелочных и щелочноземельных металлов. Кроме того, выделены комплексы  $\text{ReO}_3\text{F}$  вида  $\text{ReO}_3\text{F} \cdot (\text{DMFA})_2$  и  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ReO}_3\text{F}$ <sup>137</sup> и изучены их ИК-спектры. Авторы<sup>109</sup> изучили колебательные спектры  $\text{K}_2\text{ReO}_3\text{F}_3$  и  $\text{KReO}_2\text{F}_4$  и на основе предполагаемой симметрии  $C_{2v}$  для обоих анионов рассчитали силовые постоянные.

Из производных  $\text{ReOF}_5$  известны только ионные комплексы состава  $\text{NOReOF}_5$  и  $\text{NO}_2\text{ReOF}_5$ , образующиеся при взаимодействии  $\text{ReOF}_5$  с  $\text{NOF}$  и  $\text{NO}_2\text{F}$ . Как было показано авторами <sup>32</sup>,  $\text{ReOF}_6^-$ -ион имеет симметрию  $C_{5v}$ .

В работе <sup>138</sup> методом кондуктометрического титрования растворов  $\text{KReO}_4$  во фтористоводородной кислоте показано образование комплексного иона  $[\text{ReO}_4\text{F}]^{2-}$ . Попытки выделить фторкомплексы  $\text{K}^+$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  и  $[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$  не увенчались успехом. Последующее изучение системы  $\text{ReO}_4^- - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  <sup>139</sup> показало, что при концентрации  $\text{F}^-$ -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*  $[\text{ReO}_2(\text{OH})(\text{HF}_2^-)]^-$  с константами устойчивости соответственно  $\lg \beta_2 = 4,8 \pm 0,4$  и  $\lg \beta_3 = 2,8 \pm 0,4$ .

В работе <sup>140</sup> сообщалось о синтезе  $\text{H}_2[\text{ReOF}_5]$  в растворе  $\text{HF}$ . Анализ электронных спектров систем  $\text{ReOF}_5^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$  и  $\text{Re}^{(\text{VII})} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HF}$  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 свойства <sup>30</sup>. Оксотетрафториды имеют близкие температуры плавления и кипения (108; 171° для  $\text{ReOF}_4$  и 97,2; 186° для  $\text{MoOF}_4$ ) <sup>14</sup>. Оксотетрафториды полимеризованы в кристаллическом состоянии <sup>104, 141</sup> и отчасти в парах. Вероятно, еще не полученный диоксидифторид рения близок по свойствам к диоксидифториду молибдена. Пентафториды также имеют близкие температуры плавления и кипения (48,0; 221° C для  $\text{ReF}_5$  и 67; 214° для  $\text{MoF}_5$ ) <sup>14</sup> и также проявляют способность к полимеризации в жидком состоянии и даже в парах <sup>93</sup>.

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 молибдена <sup>61</sup>, 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  $\text{ReF}_7$  требуется применение фтора под давлением, а единственным реагентом, который позволяет проводить синтез при низкой температуре и атмосферном давлении, является  $\text{K}_2\text{F}_2$ . Имеющиеся

ТАБЛИЦА 8

## Методы получения высших фторидов и оксофторидов рения

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

\* Здесь и далее приведено молярное соотношение.

\*\* При нагревании от 20 до 140° C.

ТАБЛИЦА 9

## Методы получения низших фторидов и оксофторидов рения

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

литературные данные позволяют предположить, что еще более эффективными способами получения гептафторида рения могут быть фторирование атомарным фтором и применение катализаторов <sup>142, 143</sup>.

Существующие методы синтеза ReF<sub>6</sub> 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 ReF<sub>6</sub> оксофторидами.

Из методов синтеза ReO<sub>3</sub>F лучший выход с малым количеством примесей обеспечивает реакция между ReF<sub>7</sub> и Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1 : 3,6) <sup>89</sup>.

Проще всего ReO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> и ReOF<sub>5</sub> получать в смеси по реакциям окислов рения <sup>89, 96</sup> или металлов <sup>96</sup> со смесью фтора и кислорода. Усовершенствование синтеза этих индивидуальных оксофторидов связано с разработкой эффективных способов их разделения.

Синтез ReOF<sub>4</sub> с помощью карбониллов металла <sup>72</sup> помимо сложности связан с малым выходом целевого продукта и трудностью его дальнейшей очистки. Несколько проще методы получения ReOF<sub>4</sub> фторированием металла и ReO<sub>3</sub> <sup>89</sup>, однако и в этом случае продукт содержит трудноотделяемые примеси. Наиболее чистый оксотетрафторид можно получить осторожным гидролизом ReF<sub>6</sub> <sup>89, 102</sup>. Здесь сложности реализации метода связаны с необходимостью строгого соблюдения соотношения реагентов и условий процесса. Оптимальным методом может быть взаимодействие B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшим избытком ReF<sub>6</sub> <sup>152</sup>.

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  |
|--|--|--------------------------------------|----------------------|--|---------|
| NOReF <sub>8</sub>   | ReF <sub>7</sub>                       | NOF                                  | 20° C, 1 атм         | —  | 32      |
| NO <sub>2</sub> ReF <sub>8</sub>   | ReF <sub>7</sub>                       | NO <sub>2</sub> F                    | 20° C, 1 атм         | —  | 32      |
| M <sub>2</sub> ReF <sub>8</sub>  | ReF <sub>6</sub>                       | MF                                   | 200° C, 1 атм        | —  | 65      |
| MReF <sub>7</sub>  | ReF <sub>6</sub>                       | M <sub>2</sub> ReF <sub>3</sub>      | 20° C, 1 атм         | —  | 65      |
| MReF <sub>6</sub>  | ReF <sub>6</sub>                       | MI в SO <sub>2</sub>                 | —60° C, 1 атм        | M <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub> , I <sub>2</sub> | 76      |
|  |  | или в IF <sub>5</sub>                | 20° C, 1 атм         |  | 109     |
| MReF <sub>6</sub> · nCH <sub>3</sub> CN  | ReF <sub>6</sub> в CH <sub>3</sub> CN  | M *                                  | 20° C, 1 атм         | —  | 125     |
| M <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>  | ReF <sub>6</sub>                       | MI в SO <sub>2</sub>                 | —60° C, 1 атм        | —  | 109     |
| M <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>  | M <sub>2</sub> ReX <sub>6</sub> **     | HF                                   | 450° C, 1 атм        | HX   | 63, 110 |
| KReF <sub>6</sub>  | K <sub>2</sub> ReBr <sub>6</sub>       | KHF <sub>2</sub>                     | 700° C, 1 атм        | HBr  | 79      |
| K <sub>2</sub> ReF <sub>6</sub>  | KReO <sub>4</sub>                      | KHF <sub>2</sub> + KI                | 800° C, 1 атм        | H <sub>2</sub> O, I <sub>2</sub>                 | 79      |
| NOReOF <sub>6</sub>  | ReOF <sub>5</sub>                      | NOF                                  | 20° C, 1 атм         | —  | 32      |
| NO <sub>2</sub> ReOF <sub>6</sub>  | ReOF <sub>5</sub>                      | NO <sub>2</sub> F                    | 20° C, 1 атм         | —  | 32      |
| MReO <sub>2</sub> F <sub>4</sub>   | MReO <sub>4</sub>                      | BrF <sub>3</sub>                     | 25° C, 1 атм         | Br <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>                 | 136     |
| M <sub>2</sub> ReO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>                                     | MReO <sub>4</sub>                      | IF <sub>5</sub> + MF                 | 100° C, 1 атм        | IO <sub>2</sub> F, MIO <sub>3</sub>              | 135     |
| ReO <sub>3</sub> F × (DMΦA) <sub>2</sub>   | R <sub>2</sub> O <sub>7</sub>          | HF + DMΦA                            | 25° C, 1 атм         | H <sub>2</sub> O                                 | 137     |
| [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> × ReO <sub>3</sub> F <sub>3</sub> | ReO <sub>3</sub> F (DMΦA) <sub>2</sub> | [(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N]F | 25° C, 1 атм         | —  | 137     |
| MReOF <sub>5</sub>   | MReF <sub>8</sub>                      | H <sub>2</sub> O                     | 25° C, 1 атм         | HF, MF   | 132     |
| MReOF <sub>5</sub>   | MReF <sub>7</sub>                      | H <sub>2</sub> O                     | 25° C, 1 атм         | HF   | 109     |
| NH <sub>4</sub> ReO <sub>1,5</sub> F <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O               | NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> + Re  | NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>      | 400° C, 1360 атм     | —  | 134     |

\* M=Cd, Cu, Tl.

\*\* X=Cl, Br, I.

вителями могут служить и многие переходные металлы (например, Zr, Ti и др.). Однако, как показали, термодинамические расчеты<sup>31</sup>, 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 Халдоуниди<sup>61</sup>, низшие фториды молибдена и вольфрама всесторонне исследуются Первовым<sup>144-150</sup>, 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 фтор-комплекса с образованием оксофторкомплекса (табл. 10). Однако даже эта группа методов не исчерпывает всех возможных вариантов получения фтор- и оксофторпроизводных рения. Например, еще не реализованы возможности процессов гидролиза оксофторкомплексов; здесь можно ожидать новых методов синтеза и получения новых веществ; не изучены реакции взаимодействия ReOF<sub>5</sub>, ReO<sub>2</sub>F<sub>3</sub> и ReO<sub>3</sub>F с фторидами щелочных металлов как без растворителя, так и в неводных растворах.

Для рения должно быть характерно образование большего числа фторкомплексов, чем это известно в настоящее время. Известные кристаллические соединения с анионами ReF<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ReOF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>2</sub>F<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ReO<sub>3</sub>F<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ReF<sub>8</sub><sup>2-</sup>, ReF<sub>7</sub><sup>-</sup>, ReOF<sub>5</sub><sup>-</sup>, ReF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ReO<sub>1,5</sub>F<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, ReF<sub>6</sub><sup>2-</sup> — 32, 65, 76, 109, 132, 134, 135, 136 далеко не исчерпывают, на наш взгляд, перечень возможных комплекс-

ных соединений рения. Потенциально 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 фторкомплексов 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<sup>15, 16, 100</sup> 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  $\text{ReF}_6$ .

Наши ориентировочные расчеты показывают, что  $\text{ReF}_7$  может разлагаться с выделением фтора уже при  $500^\circ\text{C}$ . 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 —  $\text{PuF}_6$ <sup>151</sup>.

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., ВИНТИ, 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. Muentner, 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. Дариенко, 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. Föhnle, 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. Артюхов, 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. Хаустов, 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. Сви́дерский, Н. П. Петранин, В. А. Бардин, Ж. неорган. 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. Сви́дерский, 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. Frlac, 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. Dublisch, 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. Тychинская, 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, p. 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. Велешко, 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. Frlac, 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. LaValler, 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. Aytonino, 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. Bukaul, R. S. B. Navasin Raju, *Z. Naturforsch.*, **19a**, 1128 (1964).
114. W. Krasser, Kernforschungsanlage Juelich, JUEL-628-CA, 1969, S. 157.
115. W. Krasser, 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. Strobbridge, 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. Инполитов, П. А. Козьмин, ДАН СССР, **142**, 1081 (1962).
129. П. А. Козьмин, Ж. структ. химии, **5**, 70 (1964).
130. Е. Г. Инполитов, 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. Инполитов, Ж. неорган. химии, **7**, 940 (1962).

133. *Н. С. Николаев, Е. Г. Инполитов*, ДАН СССР, 136, 111 (1961).
134. *F. Pintchovski, 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. Gerlach, 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. V 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. Малкерова, В. С. Первов, В. Д. Буцкий, В. И. Горгораки*, Тез. докл. V 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