

**К 150-ЛЕТИЮ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА**
**ON THE 150TH ANNIVERSARY OF THE D.I. MENDELEEV
PERIODIC TABLE OF CHEMICAL ELEMENTS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>



УДК 546.719

Дви-марганец – рений: самый «молодой» стабильный элемент Периодической системы элементов

Д.В. Дробот[@], Е.С. Куликова

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: rkuzin256@mail

Статья написана к 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева. Кратко изложена история открытия предсказанного Д.И. Менделеевым дви-марганца – рения. Указаны области применения рения и его соединений. Обозначены потенциальные источники рения в России.

Ключевые слова: *Периодическая таблица Д.И. Менделеева, эка-марганец, дви-марганец, рений, применение, потенциальные источники в РФ.*

Для цитирования: Дробот Д.В., Куликова Е.С. Дви-марганец – рений: самый «молодой» стабильный элемент Периодической системы элементов. *Тонкие химические технологии.* 2019;14(6):17-21. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>

Dvi-manganese – Rhenium is the youngest stable element of the Periodic Table

Dmitry V. Drobot[@], Elizaveta S. Kulikova

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

[@]Corresponding author, e-mail: dvdrobot@mail.ru

The article was written for the 150th anniversary of the D.I. Mendeleev's Periodic Law. The history behind the discovery of dvi-manganese – rhenium by D.I. Mendeleev has been explained. Rhenium as well as its compounds' fields of application has been indicated. In addition, potential sources of rhenium in Russia have been identified.

Keywords: *Periodic Table, eka-manganese, dvi-manganese, rhenium, application, potential sources in Russia.*

For citation: Drobot D.V., Kulikova E.S. Dvi-manganese – rhenium is the youngest stable element of the Periodic Table. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):17-21 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-17-21>

Статья иллюстрирует попытку на примере истории предсказания, открытия и последующих исследований проследить роль самого «молодого» (ему нет еще 100 лет, сравните с золотом) и самого редкого (сопоставьте с элементами металлов платиновой группы) элемента в земной коре [1]. На рис. 1 показана схема в виде пирамиды, отображающая содержание элементов Периодической таблицы в земной коре (кларк), где рений располагается на самой верхушке этой пирамиды¹.

Д.И. Менделеев предсказал существование элементов с порядковыми номерами 43 и 75, которые назвал эка-марганец (атомный номер 43 – Tc) и дви-марганец (атомный номер 75 – Re), что означает «первый и второй аналоги марганца»² (рис. 2). В июне 1925 года на заседании Прусской академии наук профессор Вальтер Ноддак (Noddak) с сотрудниками Идой Такке (Tascke) и Отто Бергом (Berg) сделали первое сообщение о том, что ими открыты элементы, которые получили название как производные от названия двух немецких провинций: № 43 – Masurium и № 75 – Rhenium [2–4]. Позже 43-й элемент был переименован в технеций, а получен искусственно он был только в 1937 году.

В. Ноддак, И. Такке и О. Берг предположили, что месторождения металлов платиновой группы и некоторые минералы, например колумбит, могут содержать малые количества рения: 10^{-3} – 10^{-4} % в первом случае и 10^{-5} – 10^{-4} % во втором. В 1926 году эта

группа ученых выделила из молебденита первые 2 мг рения.

Сегодня основным промышленным источником Re являются медно-молибденовые руды. На стадии обжига рений в форме высшего оксида переходит в паровую фазу и поглощается раствором серной кислоты.

Основным производителем рения в СССР был Джезказганский комбинат в Казахстане. Сегодня это самостоятельное государство. В РФ промышленно-освоенные первичные сырьевые источники рения отсутствуют. В небольших количествах его извлекают из вторичных сырьевых источников.

Наиболее крупными запасами рения обладают США (48%), Чили (27%) и Канада (16%). По запасам в разрабатываемых месторождениях на первом месте стоит Чили (70%), на втором – США (21%). В целом, обеспеченность мировой промышленности доказанными и вероятными запасами рения зарубежных стран при современном уровне добычи составляет около 40 лет.

Рений относится к рассеянным, тугоплавким и редким металлам. В нем сочетаются уникальные физические и химические свойства, что определяет разнообразное использование металла в современной технике.

Тугоплавкость (температура плавления 3180 °С, кипения 6000 °С), уступающая только вольфраму, высокая прочность, пластичность при комнатной температуре позволили создать целую гамму жаро-

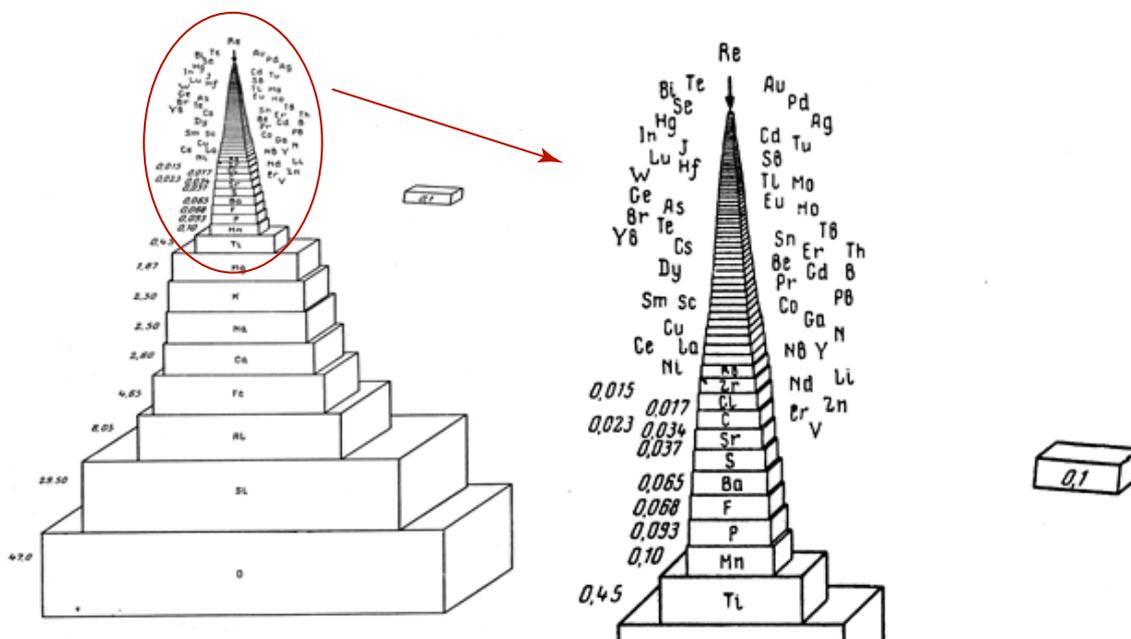


Рис. 1. Содержание элементов в земной коре¹.
Fig. 1. Content of elements in the Earth's crust¹.

¹ Заимствовано из доклада В.Е. Федорова. / Taken from a report by V.E. Fedorov.

² В публикациях 1925–1930 гг. встречаются написания «Eka-manganese element» и «Dvi-manganese element». / In publications from 1925–1930, “Eka-manganese element” and “Dvi-manganese element” can be found.

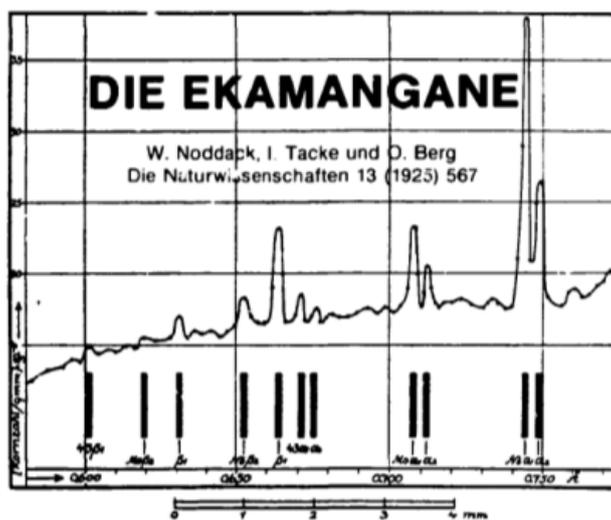


Рис. 2. / Fig. 2. Noddack W., Tacke I., Berg O. Die Ekamangane. *Naturwissenschaften*. 1925;13(26):567-574 [1].

прочных сплавов рения с никелем, кобальтом, молибденом, вольфрамом, танталом, титаном и другими металлами, используемыми в авиационно-космической технике, в частности, для изготовления лопаток реактивных двигателей.

Другой важнейшей областью применения является гетерогенный катализ в различных органических производствах. На рис. 3 показаны области применения рения.

Уникальным источником рения в РФ является месторождение «Вулкан Кудрявый» (рис. 4), открытое Институтом вулканологии и геодинамики (ИВИГ) РАН на острове Итуруп (Свидетельство МПР № ЮСХ02МЕТ10006 от 19.07.2002)⁴. В высокотемпературных газах вулкана Кудрявый установлены

высокие содержания рения, германия, индия и других редких и благородных металлов. Решением ЦКЗ МПР России от 08.07.2002 оперативно приняты динамические запасы рения в количестве 36.7 т/год, категория С₂ без определения балансовой принадлежности. Способ извлечения рения из вулканических газов защищен (патент № 2159296 от 20.11.2000) и опробован в лабораторных экспериментах, проведенных в 1994–2002 гг. (Институт вулканологии и геодинамики, Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, ГИНЦВЕТМЕТ). Получение редкометалльного концентрата из газа, в отличие от традиционных источников, не требует затрат на добычу, транспортировку и обогащение руды и может быть рентабельным.

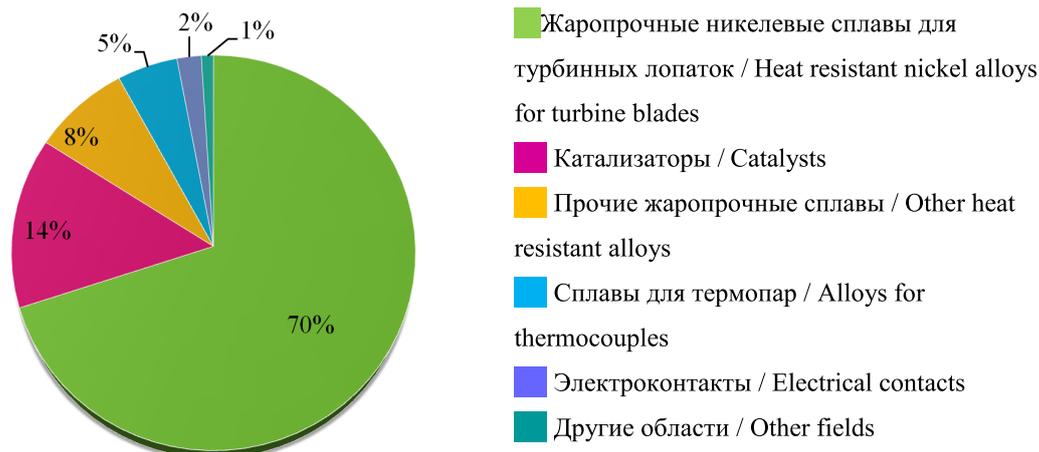


Рис. 3. Основные области применения рения³.

Fig. 3. Main applications of rhenium³.

³ Электронный ресурс MetalResearch / Мировой рынок рения 2016 / 3-е издание. <http://www.cmmarket.ru>, Roskill.com, Ereport.ru / Electronic resource MetalResearch / World market of rhenium 2016 / 3rd edition. <http://www.cmmarket.ru>, Roskill.com, Ereport.ru

⁴ Слава этого открытия принадлежит доктору геолого-минералогических наук, академику РАН Г.С. Штейнбергу (Сноб, апрель 2014, № 4). / The glory of this discovery belongs to the doctor of geological and mineralogical sciences, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences G.S. Steinberg (Snob, April 2014, No. 4).



Рис. 4. Фото вулкана Кудрявый.
Fig. 4. Photo of the Kudryavy volcano.

С позиции фундаментальной науки результаты изучения химии соединений рения внесли рельефный вклад в химию кластеров, методы «мягкой химии», проблему получения моторных топлив или присадок к ним из возобновляющихся источников сырья (гетерогенный катализ).

Термин «металлокластер» (англ. *cluster* – группа, гроздь, скопление) в координационную химию был введен А.Ф. Коттоном в 1964 году. Хотя термин «кластер» широко используют в различных областях, в химической литературе он определяет круг соединений, молекулы которых содержат окруженный лигандами остов из атомов металлов, находящихся на расстояниях, допускающих прямое взаимодействие металл–металл.Metalлокластерные соединения зачастую характеризуются сложными структурами, своеобразной реакционной способностью и необычными физическими свойствами.

Рений является одним из кластерообразующих металлов. Наиболее типичными представителями металлокластерных соединений являются галогенидные и халькогенидные комплексы рения, в которых атомы рения находятся в невысоких степенях окисления. Наличие свободных валентных электронов и координационная ненасыщенность таких низковалентных ионов побуждают их к дополнительным (помимо связей металл–лиганд) взаимодействиям друг с другом, что приводит к образованию металлокластеров [5, 6].

Понятно, что поскольку для образования связи металл–металл нужны электроны, то их число в значительной степени определяет тип и размер металлокластера: чем больше валентных электронов у ионов металла (что определяется электронной кон-

фигурацией иона), тем большее число связей М–М может возникнуть и тем крупнее будут металлокластеры. Альтернативная возможность использования свободных валентных электронов – образование кратных связей металл–металл. Простейшим металлокластером является димер M_2 . При большем числе атомов металла кластер может быть треугольным M_3 , тетраэдрическим M_4 , октаэдрическим M_6 , кубическим M_8 или еще более сложным. Первое кластерное соединение рения – Re_3Cl_9 , в котором атомы рения образует треугольник с короткими расстояниями рений–рений, равными 2.47 Å, описано в 1963 году.

Сегодня получено и охарактеризовано семейство моно-, би- и триметаллических оксоалкоксо соединений рения и металлов V–VIII групп Периодической системы⁵. Эти результаты позволили создать методы получения сплавов тугоплавких металлов ($T_{пл.} > 2500\text{ °C}$) при рекордно низких температурах ($< 600\text{ °C}$), катализаторов, позволяющих получать из биомассы моторные топлива или присадки к ним [7–9].

Оценивая ретроспективу, можно обоснованно полагать, что химия рения и его соединений будет динамично развиваться и даст неординарные и востребованные результаты.

Эти частные результаты описывают парадигму великого открытия – Периодической системы элементов Д.И. Менделеева.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflicts of interest.*

⁵ Ряд соединений демонстрирует наличие кластеров Re_4 . / A number of compounds demonstrate the presence of Re_4 clusters.

Список литературы:

1. Noddack W., Tacke I., Berg O. Die Ekamangane. *Naturwissenschaften*. 1925;13(26):567-574. <https://doi.org/10.1007/BF01558746>
2. Druce J. G. F. Dvi-manganese. The element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919–1933)*. 1926;20(80):690-692. <https://www.jstor.org/stable/43430495>
3. Druce J.G.F. The chemistry of dvi-manganese element of atomic number 75. *Science Progress in the Twentieth Century (1919-1933)*. 1930;24(95):480-485. <https://www.jstor.org/stable/43428893>
4. Two New Elements of the Manganese Group. *Nature*. 1925;116:54-55.
5. Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Scheglov P.A., Nikonova O.A., Michnevich S.N., Petrakova O.V. Cluster and Heterometallic Alkoxide Derivatives of Rhenium and d-Elements of V–VI groups. *J. Cluster Sci.* 2009;20(1):23-37. <https://doi.org/10.1007/s10876-008-0226-1>
6. Миронов Ю.В., Наумов Н.Г., Федоров В.Е., Дробот Д.В. Металлокластеры, гомо и гетерометаллические алкоксипроизводные рения в синтезе наноразмерных функциональных материалов. *Вестник РФФИ*. 2011;4(72):77-96.
7. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. Conversion of ethanol and glycerol to olefins over the Re- and W-containing catalysts. *Russian Chemical Bulletin*. 2015;64(2):337-345. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0865-y>
8. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Il'in E.G. Structure and thermodynamic stability of rhenium and ruthenium oxoalkoxo derivatives $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_0$ (M, N = Re, Ru; x = 4–0). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63:1446-1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
9. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекармаев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт»; 2015. 329 с.

Об авторах:

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAD-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>.

Куликова Елизавета Сергеевна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). Scopus Author ID 57195299209, Researcher ID O-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6652-3387>.

About the authors:

Dmitry V. Drobot, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). Scopus Author ID 35580931100, ResearcherID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

Elizaveta S. Kulikova, Cand. of Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory of the K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). Scopus Author ID 57195299209, ResearcherID o-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0002-6652-3387>

Поступила: 15.10.2019; Получена после доработки: 02.12.2019; Принята к опубликованию: 22.12.2019.
Submitted: October 15, 2019; Reviewed: December 02, 2019; Accepted: December 22, 2019.