

# Ρήνιο

Το χημικό στοιχείο **ρήνιο** (rhenium) είναι βαρύ, δύστηκτο, αργυρόλευκο μέταλλο με ισχυρή μεταλλική λάμψη και με ατομικό αριθμό 75 και σχετική ατομική μάζα 186,207. Το χημικό του σύμβολο είναι «**Re**» και ανήκει στην ομάδα 7 του <u>περιοδικού πίνακα</u>, στην περίοδο 6 και στο d-block, στην ομάδα της 3ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει <u>θερμοκρασία τήξης 3186</u>°C και <u>θερμοκρασία βρασμού</u> 5596°C. [2]

Με μια μέση περιεκτικότητα περίπου 1 <u>ppb</u> (μέρη στο δισεκατομμύριο) στο στερεό φλοιό της <u>γης</u>, το ρήνιο είναι από τα σπανιότερα μέταλλα.

Το καθαρό ρήνιο έχει την 3η μεγαλύτερη <u>θερμοκρασία</u> τήξης, μετά το <u>βολφράμιο</u> και τον <u>άνθρακα</u> και το μεγαλύτερο σημείο βρασμού από όλα τα χημικά στοιχεία. [2]

Ανήκει στα λεγόμενα πυρίμαχα μέταλλα μαζί με το μολυβδένιο, το <u>ταντάλιο</u>, το <u>βολφράμιο</u> και το νιόβιο. [Σημ. 1]

Η ανακάλυψή του ανακοινώθηκε το 1925 από στους Γερμανούς χημικούς Βάλτερ Νόντακ, Ίντα Τάκε-Νόντακ και Όττο Μπέργκ και είναι το τελευταίο, με φυσική παρουσία, σταθερό χημικό στοιχείο που ανακαλύφθηκε.  $\frac{[\Sigma \eta \mu.\ 2]}{[\Sigma \eta \nu.\ 2]}$  Το όνομά του το πήρε από τον ποταμό  $\underline{P \dot{\eta} v_0}$ .

Το ρήνιο δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση. Εμφανίζεται σε μικρές ποσότητες μέσα στο <u>ορυκτό μολυβδαινίτης</u> που αποτελεί και τη μεγαλύτερη εμπορική του πηγή. Η <u>Χιλή</u>, οι <u>Η.Π.Α.</u>, και χώρες της Κεντρικής Ασίας (Καζακστάν, <u>Ουζμπεκιστάν</u>) προμηθεύουν τις μεγαλύτερες ποσότητες ρηνίου παγκοσμίως. Είναι γνωστά μόνο δύο πολύ σπάνια ορυκτά του: ο <u>ρηνιίτης</u> που περιέχει θείο και ρήνιο και ο <u>ταρκιανίτης</u> που περιέχει πολλά συστατικά

Το ρήνιο προσομοιάζει χημικά περισσότερο με το μολυβδαίνιο, που βρίσκεται στην προηγούμενη ομάδα και στην προηγούμενη περίοδο του περιοδικό πίνακα, παρά με το τεχνήτιο και το μαγγάνιο με τα οποία ανήκει στην ίδια ομάδα.

Παράγεται κυρίως από το ορυκτό <u>μολυβδαινίτης</u> ως παραπροϊόν του <u>μολυβδαινίου</u> και της επεξεργασίας του χαλκού.

Στις ενώσεις του έχει πολλούς <u>αριθμούς οξείδωσης</u> που κυμαίνονται από –3 έως και +7, ενώ τα <u>σύμπλοκά</u> του παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον εξαιτίας του μεγάλου <u>αριθμού συναρμογής</u> που έχουν και των παραβιάσεων κάποιων κανόνων μοριακής συμμετρίας που εμφανίζουν.

Χρησιμοποιείται κυρίως στην παραγωγή υπερκραμάτων με το νικέλιο για χρήση σε κινητήρες αεροσκαφών και ως καταλύτης χημικών αντιδράσεων τις περισσότερες φορές ως κράμα με λευκόχρυσο.

Εξαιτίας της χαμηλής διαθεσιμότητάς του σε σχέση με τη ζήτηση, το ρήνιο είναι ένα από τα πιο ακριβά βιομηχανικά μέταλλα.

Το ρήνιο έχει ένα μόνο σταθερό ισότοπο το <sup>185</sup>Re.

## Ιστορία

Το 1869 ο διάσημος Ρώσος χημικός Μεντελέγιεφ (Mendeleev), δημιουργώντας τον περιοδικό πίνακα, είχε προβλέψει την ύπαρξη δύο νέων στοιχείων κάτω από το μαγγάνιο στην ομάδα VIIB, στα οποία έδωσε τα ονόματα 43 εκα-μαγγάνιο (eka-manganese) και 75 δβι-μαγγάνιο (dwi-manganese). Ωστόσο λόγω έλλειψης δεδομένων για τα γειτονικά τους στοιχεία, ο Μεντελέγιεφ δε μελέτησε τις ιδιότητές τους.

Το 1904 ο Ιάπωνας χημικός Μασατάκα Ογκάουα (Masataka Ogawa) ενώ συνέχιζε τις σπουδές του στο Λονδίνο υπό την επίβλεψη του Ουίλιαμ Ράμσεϊ (Sir William Ramsay), απομόνωσε από το θοριανίτη, ένα σπάνιο ορυκτό του θορίου, μικρή ποσότητα ενός νέου χημικού στοιχείου για το οποίο ο Ράμσεϊ πρότεινε το όνομα «νιππόνιο» («πίρροπίμπ») από τη χώρα καταγωγής του Ογκάουα. [Σημ. 3] Μετά την επιστροφή στην Ιαπωνία το 1906, ο Ογκάουα συνέχισε τη μελέτη του νιππόνιου, το τοποθέτησε στον περιοδικό πίνακα στην κενή θέση ανάμεσα στο μολυβδαίνιο και το ρουθήνιο, του έδωσε το σύμβολο Np, [Σημ. 4] του απέδωσε τον ατομικό αριθμό  $Z = 43^{[3]}$  και δημοσίευσε το εύρημά του το 1909 στην Αμερικάνικη Χημική Εταιρεία. [4] Ωστόσο, κανείς άλλος επιστήμονας δε μπορούσε να επαληθεύσει την ανακάλυψή και τη θέση στον περιοδικό πίνακα του νέου στοιχείου και έτσι αυτό σύντομα ξεχάστηκε. Πρόσφατες έρευνες [5] απέδειξαν ότι ο Ogawa δεν είχε εντοπίσει το στοιχείο 43, αλλά το στοιχείο 75 δηλαδή το ρήνιο το οποίο τελικά ταυτοποιήθηκε το 1925.

Το 1914 ο Άγγλος χημικός Χένρι Μόσλευ (Henry Moseley) προέβλεψε με χρήση <u>ακτίνων-Χ</u> την ύπαρξη στοιχείων που δεν είχαν ακόμη ανακαλυφθεί στις θέσεις του περιοδικού συστήματος με ατομικούς αριθμούς 43, 61 (Προμήθειο), 75. [6]





Τεμάχια καθαρού ρηνίου

Ιστορία					
Ταυτότητα του στοιχείου					
Όνομα, σύμβολο	Ρήνιο (Re)				
Ατομικός αριθμός (Ζ)	75				
Κατηγορία	στοιχείο μετάπτωσης				
ομάδα, περίοδος, τομέας	7 ,6, d				
Σχετική ατομική μάζα (Α <sub>r</sub> )	186,207				
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>				
Αριθμός EINECS	231-124-5				
Αριθμός CAS	7440-15-5				
Ατομικές	ιδιότητες				
Ατομική ακτίνα	137 pm				
Ομοιοπολική ακτίνα	151±7 pm				
Ηλεκτραρνητικότητα	1,9				
Κυριότεροι αριθμοί οξείδωσης	+2, +4, +6, +7				
Ενέργειες ιονισμού	1η: 760 kJ/mol 2η: 1260 KJ/mol 3η: 2510 KJ/mol				
Φυσικά χαρ	ακτηριστικά				
Κουσταλλικό σύστουα	c z cov (c y nik ó				

	a.l. ====			
Φυσικά χαρακτηριστικά				
Κρυσταλλικό σύστημα	εξαγωνικό			
Σημείο τήξης	3186 °C (5767 °F) (3459 K)			
Σημείο βρασμού	5596 °C (10105 °F) (5869 K)			
Πυκνότητα	(20 °C) 21,02 g/cm <sup>3</sup>			
Ενθαλπία τήξης	60,43 KJ/mol			
Ενθαλπία εξάτμισης	704 KJ/mol			
Ειδική θερμοχωρητικότητα	25,48 J/mol·K			
Μαγνητική συμπεριφορά	παραμαγνητικό <sup>[1]</sup>			
Ειδική <u>ηλεκτρική</u> αντίσταση	(20 °C) 193 nΩ·m			
Ειδική <u>ηλεκτρική</u> αγωγιμότητα	5,18 MS/m			
Ειδική <u>θερμική</u> αγωγιμότητα	(27 °C) 48 W/(m·K)			
Σκληρότητα Mohs	7,0			
Σκληρότητα Vickers	2450 MPa			
Σκληρότητα Brinell	1320 MPa			
Μέτρο ελαστικότητας (Young's modulus)	463 GPa			
Μέτρο διάτμησης (Shear modulus)	178 GPa			
Μέτρο ελαστικότητας όγκου (Bulk modulus)	370 GPa			
Λόγος Poison	0,30			
Ταχύτητα του ήχου	(20 °C) 4700 m/s			

Η ανακάλυψη του ρηνίου, πραγματοποιήθηκε το 1925 όταν τρεις σχεδόν ταυτόχρονες ανακοινώσεις ανέφεραν την απομόνωση χημικού στοιχείου που βρισκόταν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα με το μαγγάνιο. Η πρώτη ανακοίνωση έγινε από τους Γερμανούς επιστήμονες Βάλτερ Νόντακ (Walter Noddack, 1893-1960),

Η κατάσταση αναφοράς είναι η πρότυπη κατάσταση (25°C, 1 Atm) εκτός αν σημειώνεται διαφορετικά

Τυτα Εύα Τάκε (Ida Eva Tacke, 1896-1978) η οποία παντρεύτηκε το Νόντακ το 1926 και αναφέρεται ως Νόντακ-Τάκε και <u>Όττο Μπεργκ</u> (Otto Berg, 1873 – 1939) και λίγους μήνες μετά από τους Βρετανούς Ντρους (Druce) και Λόρινγκ (Loring), που υποστήριξαν ότι βρήκαν το στοιχείο σε δείγμα πυρολουσίτη και τους <u>Τσέχους Χεϋρόφσκι</u> (Heyrovský) και Ντόλεϊσεκ (Dolejsek) που ανακοίνωσαν ότι βρήκαν το στοιχείο σε ορυκτά του μαγγανίου. [7] Ακολούθησε πληθώρα ανακοινώσεων κυρίως από τους Βρετανούς [8] με σκοπό την πατρότητα του νέου στοιχείου αλλά τελικά η ανακάλυψή του αποδόθηκε στους Γερμανούς χημικούς.



Η Ίντα Νόντακ-Τάκε ήταν μεταξύ των χημικών που ανακάλυψαν το ρήνιο

Οι τρεις χημικοί ανέφεραν ότι εντόπισαν δύο νέα στοιχεία με ατομικούς αριθμούς  $43^{[9]}$  (το ονόμασαν προσωρινά όπως ο Μεντελέγιεφ, εκα-μαγγάνιο) και 75 (με προσωρινό όνομα δβι-μαγγάνιο) στα ορυκτά <u>σπερυλλίτης, κολουμπίτης, γαδολινίτης</u> και μολυβδαινίτης. Όλα τα φασματοσκοπικά πειραματικά δεδομένα ταίριαζαν με τις θεωρητικές προβλέψεις και οι Νόντακ, Τάκε και Μπεργκ ονόμασαν το στοιχείο 43 μασούριο από τη Μασουρία, πρώην περιοχή της Ανατολικής <u>Πρωσίας</u> και το στοιχείο 75 *ρήνιο* από το όνομα του σημαντικότερου ποταμού της <u>Γερμανίας</u>, το <u>Ρήνο.</u> Απέδωσαν μάλιστα στο μασούριο το σύμβολο Μα και στο ρήνιο το σύμβολο Re. Λέγεται ότι το ζεύγος Νόντακ και ο Μπεργκ έδωσαν στα στοιχεία τα ονόματα αυτά επειδή η Μασουρία και ο <u>Ρήνος</u> ήταν τα ανατολικά και δυτικά σύνορα αντίστοιχα της <u>Γερμανίας</u>, τα οποία δε μπόρεσαν να παραβιάσουν οι Σύμμαχοι κατά τον <u>Πρώτο Παγκόσμιο Πόλεμο.<sup>[10]</sup></u>

Ενώ όμως κατόρθωσαν να απομονώσουν περίπου 10 ppm ρηνίου από δείγμα <u>γαδολινίτη, [11]</u> δε μπόρεσαν να απομονώσουν το μασούριο και επειδή δεν υπήρχαν αποδείξεις της ύπαρξής του στη <u>λιθόσφαιρα</u>, η ανακάλυψή τους δεν έγινε αποδεκτή. [12] Το στοιχείο 43 τελικά παρασκευάστηκε το 1937 από τους Ιταλούς Περριέ (Carlo Perrier) και Σεγκρέ (Emilio Gino Segrè) οι οποίοι το ονόμασαν τεχνήτιο.

Οι Γερμανοί χημικοί, το 1928 κατάφεραν να απομονώσουν 1 γρ. ρηνίου από την κατεργασία 660 κιλών <u>μολυβδαινίτη</u> από τη <u>Σκανδιναβία</u>. <sup>[13]</sup> Το συνολικό κόστος της παρασκευής του 1 γρ. εκτιμήθηκε πρόσφατα σε 15.000 δολάρια. <sup>[14]</sup> Η διαδικασία απομόνωσης όμως ήταν τόσο περίπλοκη, ώστε η παραγωγή ρηνίου δε συνεχίστηκε μέχρι τη δεκαετία του 1950.

Από τη δεκαετία του 1950 μέχρι σήμερα οι μελέτες και οι επιστημονικές δημοσιεύσεις για το ρήνιο και τις ενώσεις του, πολλαπλασιάστηκαν επειδή βρέθηκαν εφαρμογές στις οποίες το μέταλλο είναι προς το παρόν αναντικατάστατο. Το 1955 το Καζακστάν παράγει τον πρώτο τόνο ρηνίου, το 1960 κατοχυρώνεται η μέθοδος Κένεκοτ (Kennecott process) για την κατεργασία πορφυριτικού μολυβδαινίτη και το 1967 αρχίζει η χρήση του καταλύτη ρηνίου-λευκόχρυσου στη μετατροπή της νάφθας σε βενζίνη πολλών οκτανίων από την εταιρεία Chevron που ονόμασε τη μέθοδο Rheniforming. Το 1971 η Χιλή αρχίζει την ανάπτυξη της δικής της μεταλλουργίας ρηνίου, ενώ από το 1984 έως το 1996 αναπτύσσονται εξελιγμένοι βιομηχανικοί καταλύτες με ρήνιο. Το 1994 εντοπίζονται μικρές ποσότητες του μοναδικού ορυκτού του ρηνίου στο ηφαίστειο Κούντριαβι του νησιού Ιτουρούπ στο αρχιπέλαγος των Κουρίλλων βόρεια της Ιαπωνίας.

Από το 2000 η NASA αναπτύσσει προγράμματα παραγωγής κραμάτων ρηνίου 4ης γενιάς με αποτέλεσμα την αύξηση της ζήτησης για ρήνιο και την εκτόξευση της τιμής του το 2008 στα 10.000 δολάρια/Kg. [15]

## Εμφανίσεις

Το ρήνιο είναι πολύ σπάνιο μέταλλο και δε βρίσκεται ελεύθερο στη φύση. Είναι το 10ο σπανιότερο στοιχείο στη  $\underline{\Gamma}$ η. Πολλές πηγές αναφέρουν ως μέση περιεκτικότητά του ρηνίου στη  $\underline{\lambda}$ ιθόσφαιρα το 0,001 g/τόνο.  $\underline{^{[16][17][18]}}$  Αναφέρονται όμως και περιεκτικότητες στο στερεό φλοιό 0,0005 g/τόνο,  $\underline{^{[19]}}$  0,0007 g/τόνο  $\underline{^{[20]}}$  μέχρι και 0,0026 g/τόνο.  $\underline{^{[21][22]}}$  Στους μετεωρίτες η περιεκτικότητα σε ρήνιο είναι μεγαλύτερη. Ειδικότερα στους χονδρίτες κυμαίνεται από 0,03 g/τόνο έως 0,08 g/τόνο και στους σιδηρίτες από 0,005 g/τόνο έως 5 g/τόνο. Στη  $\underline{\Sigma}$ ελήνη η περιεκτικότητα ρηνίου κυμαίνεται από 0,000002 g/τόνο έως 0,002 g/τόνο.

Οι εμφανίσεις ρηνίου συνδέονται σχεδόν αποκλειστικά με το, σχετικά πλούσιο σε ρήνιο, θειούχο <u>ορυκτό</u> μολυβδαινίτης (MoS2) το οποίο με τη σειρά του σχετίζεται κυρίως με κοιτάσματα χαλκού πορφυριτικού τύπου. Υπάρχουν και άλλα ορυκτά που περιέχουν μικρές ποσότητες ρηνίου όπως ο σπερυλλίτης, ο κολουμπίτης, ο γαδολινίτης (ή υττερβίτης) και ο αλβίτης. [18][Σημ. 5]

Το ρήνιο και το μαγγάνιο βρίσκονται στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα και επομένως θα ήταν αναμενόμενο να έχουν χημική συγγένεια. Αναζήτηση ρηνίου όμως σε μεταλλεύματα <u>οξειδίου</u> του μαγγανίου στις <u>Η.Π.Α.</u> δεν έδωσε θετικά αποτελέσματα ή το ρήνιο ήταν σε μη εκμεταλλεύσιμες μικροποσότητες. [24]

#### Πορφυριτικά κοιτάσματα



Ορυχείο επιφανειακής εκμετάλλευσης πορφυριτικού χαλκού στην Τσουκικαμάτα της Χιλής

Όταν τα μεταλλοφόρα διαλύματα, που προέρχονται από το εσωτερικό της Γης, κινούμενα προς την επιφάνεια δεν προκαλούν εκτοπισμό του γειτονικού πετρώματος, αλλά αποθέτουν τα μέταλλά τους μέσα σε πόρους ή ανάμεσα στους κόκκους του πετρώματος, προκύπτουν κοιτάσματα διαπότισης που λέγονται πορφυριτικά κοιτάσματα. [25] Ανάλογα με το μέταλλο ή το ορυκτό που κυριαρχεί, τα κοιτάσματα χαρακτηρίζονται ως πορφυριτικού χαλκού (porphyry coppers), πορφυριτικού μολυβδαινίτη κλπ. Παραδόξως, το ρήνιο δε συνδέεται με κοιτάσματα πορφυριτικού μολυβδαινίτη, όπου υπάρχει σε πολύ μικρές μη εκμεταλλεύσιμες ποσότητες (10 - 100 ppm), [26] αλλά με κοιτάσματα πορφυριτικού χαλκού όπου, εκτός των ορυκτών του χαλκού (χαλκοπυρίτης, CuFeS2 ή/και χαλκοσίνης, Cu2S), περιέχονται και σημαντικές εκμεταλλεύσιμες ποσότητες μολυβδαινίτη από τον οποίο, εκτός του μολυβδαινίου, εξάγεται ως παραπροϊόν και το ρήνιο. Τέτοια κοιτάσματα με πολύ μεγάλη εξάπλωση και οικονομική σημασία εμφανίζονται επιφανειακά σε τρεις ζώνες στα όρια επαφής μεγάλων λιθοσφαιρικών πλακών: Στη ζώνη Βραχώδη όρη-Ανδεις στην Αμερική, στη ζώνη Βαλκάνια-Τουρκία-Κεντρική Ασία και στη ζώνη Ιαπωνία-Φιλιππίνες-Αυστραλία. Ένα από τα χαρακτηριστικά των κοιτασμάτων αυτών είναι και τα τεράστια αποθέματα λόγω των μεγάλων διαστάσεων των υποηφαιστειακών και πλουτώνιων πετρωμάτων από τα

οποία προέρχονται. Για παράδειγμα το *σύμπλεγμα Τσουκικαμάτα (Chuquicamata)* της <u>Χιλής</u> με τις μεγαλύτερες επιφανειακές <u>γρανοδιοριτικές</u> αποθέσεις πορφυριτικού χαλκού, ηλικίας 32 - 34 εκατομμυρίων ετών, έχει μήκος 14 χλμ. από <u>Βορρά</u> προς <u>Νότο</u>, μέσο <u>πλάτος</u> περίπου 1 χλμ., <u>επιφάνεια</u> 6 τ.χλμ. και βάθος από την επιφάνεια του εδάφους περίπου 810 m.[27]

#### Το ρήνιο στο μολυβδαινίτη

Η περιεκτικότητα του μολυβδαινίτη, που είναι και η σημαντικότερη εμπορική πηγή, σε ρήνιο ποικίλει και κυμαίνεται από 0 έως 4200 g/τόνο[28] συνήθως όμως είναι μικρότερη από 2000 g/τόνο.[29] Για να περιέχει εμπορικώς εκμεταλλεύσιμες ποσότητες ρηνίου, ο μολυβδαινίτης πρέπει να περιέχει από 20 έως 200 g/τόνο Re. Ο μολυβδαινίτης της Χιλής (στο σύμπλεγμα Chuquicamata) περιέχει 250 g/τόνο, του <u>Ιράν</u> μέχρι 800 g/τόνο, του <u>ορυχείου</u> της κοιλάδας Pinto των Η.Π.Α. 2000 g/τόνο και το ορυχείο του Νησιού του Χαλκού στον Καναδά, το οποίο έκλεισε το 1995,[30] 1300 g/τόνο.[20] Έχουν εντοπιστεί όμως και μεμονωμένα δείγματα μολυβδαινίτη με περιεκτικότητα σε ρήνιο μέχρι και 18,8 κιλά/τόνο.[23]



Μολυβδαινίτης

#### Ιζηματογενείς και άλλες εμφανίσεις ρηνίου

Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι εμφανίσεις ρηνίου σχετίζονται με <u>ιζηματογενείς</u> αποθέσεις χαλκού, χωρίς <u>μολυβδαίνιο</u>, όπως είναι το χημικό <u>ίζημα ντζεζκαζγκανίτης</u> (dzhezkazganite), με πιθανό τύπο CuReS<sub>4</sub>, η ύπαρξη του οποίου καταγράφηκε για πρώτη φορά στο Καζακστάν το 1967 και περιέχει 40 - 50 % ρήνιο. [31] Πριν τη διάλυση της <u>Σοβιετικής Ένωσης</u> πιθανόν να ήταν πηγή περίπου 13600 έως 22680 κιλών ρηνίου το χρόνο, το περισσότερο από το οποίο χρησιμοποιούνταν στο στρατιωτικό και διαστημικό πρόγραμμα της πρώην Σοβιετικής Ένωσης. Άλλες ιζηματογενείς αποθέσεις με ρήνιο βρίσκονται στην <u>Αρμενία</u>, στη <u>Ρωσία</u> και στο Ουζμπεκιστάν. Στις περιοχές αυτές της Κεντρικής Ασίας, το ρήνιο παράγεται ως υπο-προϊόν της εξαγωγής του χαλκού. [7]

Το 1969 σημαντικές ποσότητες ρηνίου και μολυβδαινίου βρέθηκαν σε μεταλλεύματα <u>ουρανίου</u> στο <u>Τέξας</u> των Η.Π.Α. νότια από το Σαν Αντόνιο.

Πρόσφατες ανακοινώσεις στη Ρωσία περιλαμβάνουν τη μελέτη των διαφόρων ανθρακούχων υλικών, κυρίως πετρελαίου σε σχιστόλιθους και τέφρας από την καύση προϊόντων πετρελαίου, ως πηγές ρηνίου. Αν και η περιεκτικότητα σε ρήνιο είναι μικρή, τα κοιτάσματα είναι πολύ μεγάλα.

Επίσης, κοιτάσματα μεταλλευμάτων άλλων στοιχείων όπως π.χ. νικέλιο, θα μπορούσαν μια ημέρα να γίνουν πηγές ρηνίου. [7]

#### Ορυκτά του ρηνίου

Το 1994 εντοπίστηκε και περιγράφηκε για πρώτη φορά <u>ορυκτό</u> που περιείχε ως μέταλλο μόνο ρήνιο και αντιστοιχούσε στη χημική ένωση θειούχο ρήνιο (IV), ReS<sub>2</sub>, στα συμπυκνώματα από τις αναθυμιάσεις του <u>ηφαιστείου</u> Kudriavy του νησιού Iturup στο νησιώτικο τόξο των Κουρίλων.<sup>[32]</sup> Το ορυκτό ονομάστηκε *ρηνίτης*, ή *κουριλίτης*, περιέχει 74,38 % Re, έχει μεγάλη αξία για τους συλλέκτες αλλά δεν έχει αξιοποιηθεί ακόμη ώστε να αποτελεί πηγή ρηνίου οικονομικού ενδιαφέροντος. [33]

Το 2004 ανακοινώθηκε η ύπαρξη ενός ακόμη σπάνιου ορυκτού που περιέχει ρήνιο αλλά και άλλα μέταλλα και λέγεται *ταρκιανίτης*. Αντιστοιχεί στο γενικό τύπο (Cu,Fe,Co,Ni)(Re,Mo,Os)<sub>4</sub>S<sub>8</sub> και εντοπίστηκε σε κοιτάσματα νικελίου-χαλκού-PGM στην κεντρο-δυτική <u>Φινλανδία</u>. Πήρε το όνομά του από τον καθηγητή ορυκτολογίας του πανεπιστημίου του <u>Αμβούργου</u>, Μαχμούτ Ταρκιάν. [34]



Ασημόχρωμη μικροκρυσταλλική εμφάνιση ρηνιίτη από το ηφαίστειο Kudriavy των Κουρίλων νήσων

# Εξαγωγή - απομόνωση - μεταλλουργία του ρηνίου

Μετά το θρυμματισμό, την άλεση και την απομάκρυνση των άχρηστων-στείρων υλικών με τη μέθοδο της επίπλευσης, ακολουθεί φρύξη του μολυβδαινίτη στον αέρα σε θερμοκρασίες μεταξύ 500 - 700 °C, [20] οπότε το MoS<sub>2</sub> μετατρέπεται τελικά σε οξείδιο του μολυβδαινίου(VI), MoO<sub>3</sub> και σε διοξείδιο του θείου, SO<sub>2</sub>. Το ρήνιο που περιέχεται στο ορυκτό, οξειδώνεται προς το πτητικό οξείδιο του ρηνίου(VII), Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, το οποίο περιέχεται μαζί με το SO<sub>2</sub> στα καυσαέρια της φρύξης στις υψικαμίνους. Τα αέρια αυτά μπορούν να κατεργαστούν με δύο τρόπους :

α) Είτε εκπλύνονται με νερό στην έξοδό τους οπότε το οξείδιο μετατρέπεται σε υδατικό διάλυμα υπερρηνικού οξέος, ΗReO4:

$$Re_2O_7 + H_2O \rightarrow 2HReO_4$$

β) Είτε εκπλύνονται με υδροξείδιο του νατρίου, NaOH, οπότε προκύπτει NaReO $_4^{[35]}$  :

$$Re_2O_7 + 2NaOH \rightarrow 2NaReO_4 + H_2O$$

Οποιος τρόπος και να εφαρμοστεί, το  $HReO_4$  ή το  $NaReO_4$  κατεργάζονται τελικά με χλωριούχο αμμώνιο,  $NH_4Cl$  (ή και με χλωριούχο κάλιο, KCl) και έτσι απομονώνεται και κρυσταλλώνεται υπερρηνικό αμμώνιο (ή υπερρηνικό κάλιο,  $KReO_4$ ), γνωστό με το εμπορικό όνομα  $APR.^{[20]}$ 

$$\mathsf{HReO_4} + \mathsf{NH_4CI} \rightarrow \mathsf{NH_4ReO_4} + \mathsf{HCI}$$
  
 $\mathsf{NaReO_4} + \mathsf{NH_4CI} \rightarrow \mathsf{NH_4ReO_4} + \mathsf{NaCI}$ 



Υπερρηνικό αμμώνιο

Με επανειλημμένες <u>ανακρυσταλλώσεις</u> επιτυγχάνεται καθαρότητα υπερρηνικού αμμωνίου έως και 99,95 %. Το καθαρό ρήνιο με τη μορφή μεταλλικής σκόνης, παράγεται με αναγωγή του άλατος με καθαρό υδρογόνο σε υψηλή θερμοκρασία, σύμφωνα με την τελική αντίδραση:

$$2NH_4ReO_4 + 7H_2 \rightarrow 2Re + 8H_2O + 2NH_3$$

Η διεργασία συνήθως γίνεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, το  $NH_4ReO_4$  αποσυντίθεται θερμικά προς αμμωνία,  $Re_2O_7$  και υδρατμούς :

$$2\mathsf{NH_4ReO_4} \,\rightarrow\, \mathsf{Re_2O_7} + 2\mathsf{NH_3} + \mathsf{H_2O}$$

και στο δεύτερο στάδιο το οξείδιο ανάγεται με υδρογόνο προς σκόνη ρηνίου :

$$R_2O_7 + 7H_2 \rightarrow 2Re + 7H_2O$$

Το ρήνιο είναι δύσκολο στην κατεργασία του και η μορφοποίησή του είναι πάντα μια πρόκληση για τις μεταλλουργικές βιομηχανίες. Η μεταλλουργικές τεχνικές κονιορτοποίησης είναι οι καταλληλότερες για τα κομμάτια ρηνίου. Για παράδειγμα, η τεχνική της ψυχρής ισοστατικής συμπίεσης (CIP) με πίεση 350 MPa ενδείκνυται για φαρδιά ομοιόμορφα κομμάτια που έχουν πυκνότητα το 96,5 % της θεωρητικής. Η τεχνική της χύτευσης με έγχυση σκόνης (PIM) [Σημ. 7] είναι προτιμότερη για κομμάτια ρηνίου που βρίσκονται ήδη κοντά στο τελικό τους σχήμα με πυκνότητα 98 % της θεωρητικής.

Σε κάθε περίπτωση πάντως, απαιτείται σύντηξη (χωρίς ρευστοποίηση) για 5 ώρες στους 2350 °C σε ατμόσφαιρα αργού- 75% υδρογόνου για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. [20]

Συμπαγές ρήνιο μεγάλης καθαρότητας (99,995 %) παρασκευάζεται με ανάτηξη συμπαγών κομματιών ρηνίου στη θερμοκρασία <u>ηλεκτρικού τόξου</u> στο κενό.[7]

Ρήνιο για την παραγωγή κραμάτων παράγεται συμπιέζοντας τη σκόνη σε μπάλες διαφόρων μεγεθών, συνήθως με διάμετρο 5–8 mm. Τα σφαιρίδια στη συνέχεια τήκονται σε συμπαγή μάζα για τη βελτίωση των φυσικών τους χαρακτηριστικών. [7]

# Παραγωγή ρηνίου - Οικονομικά στοιχεία

Η μέση τιμή σποτ (spot) $\frac{[\Sigma \eta \mu. 8]}{[\Sigma \eta \mu. 8]}$  αγοράς και πώλησης του ρηνίου στις 3 Απριλίου 2016 ήταν 2150 δολάρια/κιλό. $\frac{[36]}{[\Sigma \eta \mu. 8]}$ 

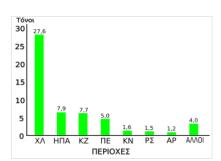
Τη δεκαετία του 1970, η παγκόσμια παραγωγή ρηνίου δε ξεπερνούσε τους 7,5 τόνους επειδή ακόμη δεν υπήρχε έντονη ζήτηση για το μέταλλο. Από τη δεκαετία του 1980 η ζήτηση άρχισε να αυξάνεται και μαζί της και η παραγωγή η οποία έφθασε κατά μέσο για τη δεκαετία αυτή περίπου τους 20 τόνους. Η αυξητική πορεία της παγκόσμιας παραγωγής συνεχίστηκε και τις δεκαετίες του 1990 και του 2000 οπότε και έφθασε κατά μέσο όρο τους 31 και τους 42 τόνους αντίστοιχα. Υπήρξε δηλαδή μια αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής ρηνίου κατά 460 % μέσα σε 35 χρόνια. [14]

Το 2008, η ποσότητα του ρηνίου που παράχθηκε παγκοσμίως στα <u>ορυχεία</u> ήταν 56,6 τόνοι από τους οποίους σχεδόν οι μισοί προέρχονταν από τη <u>Χιλή</u>. Από τις άλλες χώρες μεγαλύτερη συμμετοχή είχαν οι Η.Π.Α. με ποσοστό 14 %, το <u>Καζακστάν</u> με 13,5 % και το <u>Περού</u> με 9 %. Άλλες χώρες που παράγουν ρήνιο είναι το <u>Ιράν, η Κίνα, η Μογγολία, η Αρμενία, το Ουζμπεκιστάν, η <u>Ιαπωνία, το Τατζικιστάν, η Αυστραλία, η Λαϊκή Δημοκρατία του Κονγκό, η Γερμανία, η Μογγολία. [14]</u></u>

Τα προϊόντα που διακινούνται και αξιολογούνται δεν είναι μόνο το καθαρό μέταλλο αλλά και η σκόνη ρηνίου όπως και το υπερρηνικό αμμώνιο (γνωστό με τα αρχικά ΑΡR) και το υπερρηνικό οξύ.

Το κόστος του ρηνίου στις διεθνείς αγορές είναι πολύ ευμετάβλητο και εξαρτάται έντονα από τη προσφορά και τη ζήτηση αλλά και από την πολιτικοοικονομική κατάσταση των παραγωγών-χωρών.

**Περίοδος 1978 - 1980.** Από τα μέσα του 1978 έως το 1980, η τιμή του ρηνίου άρχισε να ανεβαίνει φθάνοντας τα 3300 δολάρια/κιλό το 1980 εξαιτίας της αύξησης κατανάλωσης αμόλυβδης βενζίνης και κατά συνέπεια αύξηση της καταλυτικής χρήσης του ρηνίου. [11]



Παραγωγή ρηνίου ανά περιοχή το 2008. ΧΛ=Χιλή, ΚΖ=Καζακστάν, ΠΕ=Περού, ΚΝ=Καναδάς, ΡΣ=Ρωσία, ΑΡ=Αρμενία

**Περίοδος 1980** - **1998**. Στη συνέχεια η τιμή έπεσε το 1983 περίπου στα 900 δολάρια/κιλό ενώ το 1985 έφτασε τα 350 δολάρια/κιλό. Η μικρή, ακόμη, ζήτηση ρηνίου από τις <u>βιομηχανίες αεροσκαφών</u>, αύξησε προσωρινά την τιμή του η οποία το 1990 έφθασε τα 1400 δολάρια/κιλό. Η διάλυση της <u>Σοβιετικής Ένωσης</u> ακολουθήθηκε από μεγάλη πτώση της τιμής λόγω διάθεσης στην αγορά των αποθεμάτων του μετάλλου. Η τιμή έπεφτε από το 1990 έως το 1996 φθάνοντας το ιστορικό χαμηλό των 300 δολαρίων/κιλό.

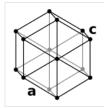
**Περίοδος 1998** - **2005**. Η απότομη αύξηση της χρήσης του μετάλλου για την κατασκευή περιστρεφόμενων πτερυγίων στους <u>κινητήρες</u> των αεροσκαφών από το 1998 έως και το 2001 αύξησε και την τιμή του ρηνίου η οποία έφθασε τα 1550 δολάρια/κιλό.

**Περίοδος 2005 - 2008.** Από το 2005 έως και το 2008 η τιμή του μετάλλου εκτοξεύτηκε λόγω της πολιτικής αστάθειας στο <u>Καζακστάν</u> και του γεγονότος ότι το ρήνιο έγινε πλέον αναντικατάστατος καταλύτης για βελτιωμένα καύσιμα αεροσκαφών, φθάνοντας τον Απρίλιο του 2008 στο ιστορικό υψηλό των 10500 δολαρίων/κιλό. [14] Τελικά το Δεκέμβριο του ίδιου έτους ήταν στα 9800 δολάρια/κιλό με πτωτικές τάσεις.

**Περίοδος 2009 - 2010**. Από τις αρχές του 2009 μέχρι τον Ιούνιο του 2010, η τιμή του ρηνίου πέφτει λόγω τις παγκόσμιας οικονομικής ύφεσης και της μειωμένης ζήτησης από τις αεροδιαστημικές βιομηχανίες. [37]

Σήμερα, η τιμή του καθορίζεται από τις βιομηχανίες κινητήρων αεροσκαφών, όπου είναι αναντικατάστατο λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων των υπερκραμάτων του και από την πετρελαιοβιομηχανία όπου χρησιμοποιείται ως καταλύτης μαζί με το λευκόχρυσο.

## Φυσικές ιδιότητες



Κρύσταλλος Re,  $\alpha = 276,08 \text{ pm}$ c = 445,80 pm

Το ρήνιο είναι αργυρόλευκο μέταλλο, μεγάλης <u>σκληρότητας</u>, με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία βρασμού μεταξύ όλων των στοιχείων και το 3ο μεγαλύτερο σημείο τήξης μετά από τον <u>άνθρακα</u> και το <u>βολφράμιο. [2]</u> Η πολύ μεγάλη <u>πυκνότητά</u> του, 4η μεγαλύτερη μετά από αυτήν του οσμίου, του ιριδίου και του λευκόχρυσου εξηγείται από το φαινόμενο της *συστολής των λανθανιδών*.

Εξαιτίας της σκληρότητας, του πολύ ψηλού σημείου τήξης του και της μεγάλης πυκνότητας, το μεταλλικό ρήνιο είναι πολύ δύσκολο να κατεργαστεί.

Είναι μέταλλο <u>παραμαγνητικό</u> διότι έχει μονήρη <u>ηλεκτρόνια</u> τα οποία συμπεριφέρονται ως στοιχειώδεις μαγνήτες και έλκονται από μαγνητικά πεδία. Είναι επίσης καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και της θερμότητας.

 $\underline{\text{Κρυσταλλώνεται}}$  στο εξαγωνικό σύστημα ενώ η τάση των  $\underline{\text{ατμών}}$  του είναι αμελητέα : στους 3030 °C είναι μόνο  $10^{-5}$  Atm και φθάνει στην 1 Atm στους 5681 °C.

# Μηχανικές ιδιότητες [Σημ. 9]

Οι μηχανικές ιδιότητες του ρηνίου μοιάζουν με αυτές του μολυβδαινίου, του βολφραμίου και του χρωμίου. Διαφέρει όμως από τα προηγούμενα μέταλλα γιατί είναι το μόνο από τα δύστηκτα μέταλλα που είναι όλκιμο σε ολόκληρο το φάσμα θερμοκρασιών γεγονός που το κάνει ιδανικό μέταλλο για επιστρώσεις και καλύψεις άλλων υλικών. Η προσθήκη ρηνίου στα παραπάνω μέταλλα μειώνει τη θερμοκρασία της μετάβασής τους από την όλκιμη κατάσταση στην ψαθυρή (εύθρυπτη) κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου, φαινόμενο που είναι γνωστό ως αποτέλεσμα ολκιμότητας ρηνίου. [38] Επίσης διαθέτει καλή αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. [39] Έχει το 2ο μέτρο ελαστικότητας όγκου (μετά το ρόδιο) και το 2ο μέτρο ελαστικότητας (μετά το ιρίδιο) το οποίο ελαττώνεται γραμμικά με άνοδο της θερμοκρασίας. Σε θερμοκρασία δωματίου είναι 463 GPa και στους 900 °C έχει γίνει 370 GPa δηλαδή ελαττώθηκε κατά 20 % περίπου. Ακόμη, διαθέτει πολύ μεγάλη ακαμψία και μικρό λόγο Πουασόν (Poisson). [Σημ. 10]

#### Θερμικές ιδιότητες

Η μέση θερμική αγωγιμότητα των μεταλλικών στοιχείων είναι περίπου 40 W/(m.K) με μεγαλύτερη αυτήν του αργύρου και μικρότερη αυτήν των πλουτωνίου και ποσειδωνίου. Το ρήνιο έχει ειδική θερμική αγωγιμότητα κοντά στο μέσο όρο, 48 W/(m·K) η οποία παραμένει σταθερή από τους 0° μέχρι τους 300°. Η ειδική του θερμότητα είναι 0,126 J/(g.K) στους 0 °C και αυξάνεται γραμμικά μέχρι τους 1600 °C όπου γίνεται 50 % μεγαλύτερη δηλαδή 0,188 J/(g.K).  $\frac{[40]}{[40]}$ 

#### Χρώμα

Το χρώμα του ρηνίου εξαρτάται από τη φυσική του κατάσταση. Με μορφή σκόνης, έχει τεφρό χρώμα. Αυτό που λαμβάνεται από την τήξη της σκόνης του και στη συνέχεια την πήξη του τήγματος, έχει αργυρόλευκο χρώμα. [41]

#### Ηλεκτρικές ιδιότητες - Υπεραγωγιμότητα

Το ρήνιο παρουσιάζει σχετικά υψηλή ηλεκτρική αντίσταση (είναι 36ο μεταξύ 70 μετάλλων) σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Αυτό το χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με τη χαμηλή <u>τάση ατμών</u>, το κάνουν ιδανικό για την κατασκευή νημάτων πυράκτωσης σε διάφορες συσκευές όπως οι <u>φασματογράφοι μαζών</u> όπου χρησιμοποιείται με καθαρότητα 99,995 %. [42]

Πολυμεταλλικά κράματα μολυβδαινίου-ρηνίου του τύπου  $Mo_7Re_{13}X$  γίνονται υπεραγωγοί στους -264,85 °C όταν X=B και στους -265,05 °C όταν X=C. Κράματα βολφραμίου-ρηνίου του τύπου  $W_7Re_{13}X$  γίνονται υπεραγωγοί στους -265,95 °C όταν X=B και στους -265,85 °C όταν X=C. Το μεταλλικό ρήνιο γίνεται υπεραγωγός στους -270,73C (2,42 K).

#### Πυκνότητα

Η πολύ μεγάλη πυκνότητα του ρήνιου οφείλεται στο φαινόμενο της συστολής των λανθανιδών [41]: Επειδή τα f ηλεκτρόνια δεν προστατεύουν επαρκώς τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στιβάδων, η αύξηση του πυρηνικού φορτίου στα 15 χημικά στοιχεία των λανθανιδών έχει ως συνέπεια την ισχυρότερη έλξη του ηλεκτρονικού περιβλήματος με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η ακτίνα των ατόμων όταν αυξάνεται ο ατομικός αριθμός. Έτσι τα χημικά στοιχεία γίνονται πιο «πυκνά». Το φαινόμενο αυτό επεκτείνεται και στα άλλα στοιχεία προς τα δεξιά της 6ης περιόδου του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν οι λανθανίδες. Έτσι, η περίοδος αυτή διαθέτει στοιχεία με πολύ μεγάλη πυκνότητα όπως το βολφράμιο, το όσμιο, ιρίδιο, ο λευκόχρυσος και ο χρυσός.

# Χημικές ιδιότητες

Το ρήνιο ανήκει στη γ' σειρά των μεταβατικών μετάλλων (ή στοιχείων) ή στοιχείων μετάπτωσης. Στα μέταλλα μετάπτωσης ανήκουν τα χημικά στοιχεία που έχουν ασυμπλήρωτα τα d τροχιακά της προτελευταίας στιβάδας.

Οι ενέργειες ιονισμού (σε KJ/mol) των σταδιακών μετατροπών του ρηνίου σε ιόντα από Re<sup>+</sup> έως Re<sup>7+</sup> καθώς και τα δυναμικά ημιαντιδράσεων αναγωγής διαφόρων ενώσεων[21] και ιόντων του Re, βρίσκονται στους «κρυμμένους» πίνακες που ακολουθούν:

## Ενέργειες ιονισμού και ημιαντιδράσεις αναγωγής ενώσεων του ρηνίου

Ενέργειες ιονισμού

Μετατροπή	Ενέργεια ιονισμού (KJ/mol)
Re - Re <sup>+</sup>	760
Re <sup>+</sup> - Re <sup>2+</sup>	1260
Re <sup>2+</sup> - Re <sup>3+</sup>	2510
Re <sup>3+</sup> - Re <sup>4+</sup>	3640
Re <sup>4+</sup> - Re <sup>5+</sup>	4900
Re <sup>5+</sup> - Re <sup>6+</sup>	6300
Re <sup>6+</sup> - Re <sup>7+</sup>	7600

Δυναμικά αναγωγής

Ημιαντίδραση	Δυναμικό Ε <sup>0</sup> (V)	
Re <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> <b>⊊</b> Re	+0,3	
$ReO_2 + 4H^+ + 4e^- \Leftrightarrow Re + 2H_2O$	+0,26	
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- \Leftrightarrow Re + 4H_20$	+0,37	
$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- \Leftrightarrow Re + 8OH^-$	-0,584	
$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- \Leftrightarrow ReO_2 + 2H_20$	+0,51	
$ReO_4^- + 2H_2O + 3e^- \hookrightarrow ReO_2 + 4OH^-$	-0,595	
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- \leftrightarrows ReO_3 + 2H_20$	+0,77	

Όπως φαίνεται σ' αυτούς τους πίνακες, το κανονικό δυναμικό αναγωγής της αντίδρασης: Re<sup>3+</sup> + 3e<sup>-</sup> \$\frac{1}{2}\$ Re είναι θετικό (+ 0,3 V) πράγμα που σημαίνει ότι το μέταλλο βρίσκεται μετά το υδρογόνο στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων, δεν αντικαθιστά το H στις ενώσεις του (π.χ οξέα) και χημικώς θεωρείται ευγενές μέταλλο.

Ενώ οι χημικές του ιδιότητες μοιάζουν, όπως είναι άλλωστε αναμενόμενο, με εκείνες των στοιχείων της ομάδας του μαγγανίου, οι φυσικές του ιδιότητες προσομοιάζουν περισσότερο με εκείνες του βολφραμίου και του μολυβδαινίου.

Το ρήνιο διαβρώνεται από το υδροχλωρικό οξύ και το νιτρικό οξύ αλλά και από το θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης προσβάλλεται από αραιά διαλύματα χλωριούχου νατρίου και υδροξειδίου του νατρίου. Αντιδρά με το θείο, το σελήνιο και με τα αλογόνα. Με το οξυγόνο δίνει κυρίως το οξείδιο Re2O7.

Το φάσμα εκπομπής του Re είναι περίπλοκο επειδή διαθέτει πολλές παραπλήσιες ενεργειακές στάθμες και τα ηλεκτρόνια έχουν πολλές επιλογές όταν μεταβαίνουν από τη μία στην άλλη. Η μεταβάσεις αυτές προϋποθέτουν απορρόφηση ενέργειας και στη συνέχεια επανεκπομπή της. Έτσι παρουσιάζεται το διάχυτο φάσμα εκπομπής και γι' αυτό το ρήνιο ανήκει στο d-block (το d στα αγγλικά αντιπροσωπεύει τη λέξη diffuse που σημαίνει διάχυτος).[45]

## Επιδράσεις οξέων - βάσεων - αλάτων

Το ρήνιο σε θερμοκρασία δωματίου διαβρώνεται ελαφρά από πυκνό διάλυμα θειικού οξέος. Οξειδώνεται έντονα από πυκνό διάλυμα νιτρικού οξέος 95 % προς υπερρηνικό οξύ και μάλιστα με ρυθμό διάβρωσης 1,51 mg/λεπτό:

$$Re + 7HNO_3 \rightarrow HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$$

ενώ αντιδρά και με αραιό διάλυμα HNO3 εκλύοντας αέριο μονοξείδιο του αζώτου, NO:

$$3Re + 7HNO_3 \rightarrow 3HReO_4 + 7NO + 3H_2O$$

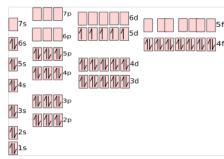
Επηρεάζεται ελαφρά από διάλυμα 36 % υδροχλωρικού οξέος με ρυθμό 0,008 mg/λεπτό.<sup>[7]</sup> Το ρήνιο προσβάλλεται έντονα από το θειικό οξύ και το χλωριούχο υδράργυρο(II) στους 100 °C, ενώ στην ίδια θερμοκρασία δεν επηρεάζεται από διάλυμα θειικού χαλκού(II). [40]

# Ηλεκτοόνιο Δτοιιικός

Χημικά στοιχεία 7ης ομάδας

του περιοδικού πίνακα

αριθμός (Ζ)	Χημικό στοιχείο	ανά στιβάδα	
25	Μαγγάνιο	2, 8, 13, 2	
43	<u>Τεχνήτιο</u>	2, 8, 18, 13, 2	
75	Ρήνιο	2, 8, 18, 32, 13, 2	
107	Μπόριο	2, 8, 18, 32, 32, 13, 2	



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση Re

## Αντιδράσεις του ρηνίου με αμέταλλα στοιχεία

**Με το <u>οξυγόνο</u>**. Όταν το ρήνιο καίγεται πάνω από τους 400 °C σε ατμόσφαιρα οξυγόνου,  $\frac{[18]}{}$  σχηματίζεται το οξείδιο του ρηνίου(VII),  $Re_2O_7$ :

$$4Re + 7O_2 \rightarrow 2Re_2O_7$$

Το οξείδιο του ρηνίου(VI), ReO<sub>3</sub>, προκύπτει από το Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ενώ το οξείδιο του ρηνίου(V), Re<sub>2</sub>O<sub>5</sub> είναι ασταθές. [46]

Με το θείο και το σελήνιο. Όταν το μεταλλικό ρήνιο θερμαίνεται με θείο στους 400 °C δίνει θειούχο ρήνιο(ΙΙ) ενώ με σελήνιο δίνει θειούχο σελήνιο(ΙΙ) :

Re + 2S 
$$\rightarrow$$
 ReS<sub>2</sub>  
Re + 2Se  $\rightarrow$  ReSe<sub>2</sub>

Το θειούχο ρήνιο(VII),  $Re_2S_7$  δεν παρασκευάζεται με απευθείας αντίδραση ρηνίου και θείου. $\frac{[46]}{}$ 

**Με τα αλογόνα**. Με το χλώριο ανάλογα με τη θερμοκρασία δίνει διμερές  $Re_2Cl_{10}$  στους 500 °C:  $\frac{[18]}{}$ 

$$2Re + 5Cl_2 \rightarrow Re_2Cl_{10}$$

η οποία θερμαινόμενη διασπάται και δίνει ReCl<sub>3</sub> το οποίο τριμερίζεται προς βοτρυοειδή ένωση. Στους 125 °C αντιδρά βίαια με φθόριο δίνοντας ReF<sub>6</sub> :

$$Re + 3F_2 \rightarrow ReF_6$$

Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί υπό μέτρια πίεση στους 400 °C, προκύπτει φθοριούχο ρήνιο(VII): $^{[18]}$ 

$$2Re + 7F_2 \rightarrow 2ReF_7$$

ενώ με βρώμιο προκύπτει ReBr<sub>5</sub> στους 650 °C:[18]

Τα άλλα αλογονίδια που είναι γνωστά δηλαδή τα ReX4 (X = F, Cl, Br, I), ReX3 (X = Cl, Br, I) και το ReF5 παρασκευάζονται έμμεσα.

## Ισότοπα

Το ρήνιο έχει ένα σταθερό ισότοπο το <sup>185</sup>Re κι ένα ελαφρώς ραδιενεργό, το <sup>187</sup>Re. Η αναλογία τους στη φύση είναι 37.4% προς 62.6%. Αυτό το φαινόμενο το σταθερό ισότοπο να είναι λιγότερο από το ραδιενεργό συναντιέται σε μόνο ακόμη ένα στοιχείο, το ίνδιο. Το <sup>187</sup>Re έχει χρόνο ημιζωής 41.2 δισεκατομμύρια χρόνια. Η ακτινοβολία του είναι πολύ αδύναμη, μόλις 0.3MeV και δε μπορεί να διαπεράσει το δέρμα, ενώ δε μπορεί να μετρηθεί και με τις συνηθισμένες μεθόδους παρά μόνο με πολύ ευαίσθητα εργαστηριακά όργανα. [7]

Το  $^{187}$ Re έχει δύο δυνατότητες διάσπασης. Με απευθείας β-διάσπαση μετατρέπεται σε  $^{187}$ Os ενώ πρώτα με α-διάσπαση γίνεται  $^{183}$ Ta (ταντάλιο), μετά με β-διάσπαση μετατρέπεται σε  $^{189}$ W (βολφράμιο) και μετά πάλι με α-διάσπαση μεταστοιχειώνεται τελικά σε  $^{189}$ Hf (άφνιο).  $^{[47]}$  H απευθείας β-διάσπαση του  $^{187}$ Re, χρησιμοποιείται στη μελέτη ορυκτών σουλφιδίων του μολυβδαινίου και του χαλκού, πετρωμάτων πλούσιων σε όσμιο όπως το ιριδόσμιο καθώς και στη μελέτη σιδηρομετεωριτών. Επιπλέον, σε συνδυασμό με τις μεθόδους ραδιοχρονολόγησης ρουβιδίου(Rb)-στροντίου(Sr), σαμαρίου(Sm)-Nd, λουτετσίου(Lu)-αφνίου(Hf) και ουρανίου(U)-μολύβδου(Pb), μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εξέταση των διαφοροποιήσεων του μανδύα και στη βαθμιαία ανάπτυξη του ηπειρωτικού φλοιού.  $^{[23]}$ 

Υπάρχουν ακόμη 26 άλλα αναγνωρισμένα ραδιοϊσότοπα του ρηνίου.

# Τοξικότητα - Προφυλάξεις - Το ρήνιο στο περιβάλλον

Πολύ λίγα είναι γνωστά σχετικά με την τοξικότητα του ρηνίου και των ενώσεών του γιατί χρησιμοποιούνται σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες. Η σκόνη ρηνίου είναι εύφλεκτη όταν εκτίθεται σε θέρμανση ή φλόγα, ενώ αναφλέγεται στους 300 °C παρουσία οξυγόνου.  $^{[48]}$  Το ρήνιο όταν εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό, συσσωρεύεται στο  $\frac{0}{2}$  θυρεοειδή αδένα. Οι ενώσεις που περιέχουν  $\frac{1}{2}$  κατιόντα ρηνίου (π.χ  $\frac{1}{2}$  είναι τοξικότερες από εκείνες που περιέχουν  $\frac{1}{2}$  ανόντα (π.χ.  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  Γα συμπτώματα δηλητηρίασης από ρήνιο είναι η εξασθένιση του νευρικού και κυκλοφορικού συστήματος.  $\frac{1}{2}$  Σε πειράματα που έγιναν σε ποντίκια με έγχυση διαλύματος υπερρηνικού καλίου,  $\frac{1}{2}$  καλίου,  $\frac{1}{2}$  διαπιστώθηκε μέση θανατηφόρα δόση,  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  2800 mg/kg μετά από επτά ημέρες. Η δόση αυτή είναι πάρα πολύ μικρή αν συγκριθεί με το μαγειρικό αλάτι. Σε ίδια πειράματα με χλωριούχο ρήνιο(III),  $\frac{1}{2}$   $\frac{1$ 

Το ρήνιο στο περιβάλλον είναι έντονα διεσπαρμένο και βρίσκεται σε ίχνη. Το 2003 υπολογίστηκε [31] η μέση περιεκτικότητα των νερών ποταμών σε ρήνιο σε 0,4 ng [Σημ. 12]/L. Πολύ μεγαλύτερη περιεκτικότητα βρέθηκε σε νερά χειμάρρων στην Ινδία, πάνω από 10 ng/L, ανάλογα προφανώς με τις γεωχημικές συνθήκες. Στα νερά του Ειρηνικού ωκεανού, η συγκέντρωση του ρηνίου εκτιμήθηκε το 1992 σε 7,4-9,1 ng/Kg και στον Ατλαντικό ωκεανό σε 4-6,9 ng/Kg. [31] Η περιεκτικότητα ρηνίου σε βρόχινο νερό που συλλέχθηκε στη Σουηδία κατά τη διάρκεια του 1999, ήταν 0,17 ng/L.

Διαλυτές μορφές ρηνίου έχουν εμφανιστεί και σε φυτά. Κόκκοι κριθαριού και σιταριού από τη Σουηδία περιείχαν λιγότερο από 0,1 μg $^{[\Sigma \eta \mu.~13]}$ /Kg ρήνιο. Οι μεγαλύτερες ποσότητες ρηνίου παρατηρήθηκαν σε λαχανικά που καλλιεργούνταν κοντά σε κοιτάσματα ουρανιούχων ορυκτών.

# Ενώσεις του ρηνίου

Οι περισσότερες ενώσεις του ρηνίου (αλλά και γενικά των στοιχείων μετάπτωσης) είναι έγχρωμες γιατί ο αριθμός των διαθέσιμων τροχιακών στα οποία μπορεί να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο όταν διεγερθεί είναι μεγάλος, οπότε η ενέργεια που χρειάζεται για να αλλάξει τροχιακό είναι πολύ μικρή και η ενέργεια της ορατής περιοχής του φάσματος είναι επαρκής. Έτσι, απορροφούνται ορισμένα μήκη κύματος του ορατού φωτός και οι ενώσεις φαίνονται έγχρωμες. [45]

Χρώματα ορισμένων ενώσεων του  $\mathbf{Re}^{[18]}$ 

<u> 45 J</u>	Ένωση	χρωμα	Ένωση	χρωμα
	ReO <sub>3</sub>		ReO <sub>2</sub>	
τ.χ. - λ	ReF₄ I		ReF <sub>5</sub>	
-̄ <sub>4</sub> ), δες	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		ReCl <sub>6</sub>	
του	Re <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		ReBr <sub>4</sub>	

Το ρήνιο εμφανίζεται στις ενώσεις του με δέκα γνωστούς αριθμούς οξείδωσης: [18] -3 (π.χ.  $[Re(CO)_4]^3$ ), -1 (π.χ.  $[Re(CO)_5]^5$ ), 0 (π.χ.  $Re_2(CO)_{10}$ ), +1 (π.χ.  $[Re(CN)_6]^5$ ), +2 (π.χ.  $[Re(pyridine)_2Cl_2]$ ), +3 (π.χ.  $Re_3Cl_9$ ), +4 (π.χ.  $Re_4$ ) +5 (π.χ.  $Re_5$ ), +6 (π.χ.  $ReO_3$ ) και +7 (π.χ.  $Re_2O_7$ ). Οι πιο συνηθισμένοι είναι +7, +6, +4 και +2. Οι υψηλές βαθμίδει οξείδωσης είναι σταθερότερες, ενώ οι χαμηλότερες είναι λιγότερο σταθερές από τις αντίστοιχες του μαγγανίου ποι ανήκει στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα. [18]

# Οξείδια - Αλογονίδια

Γνωστά είναι πέντε οξείδια στα οποία το ρήνιο έχει αριθμούς οξείδωσης από +3 έως και +7. Τα περισσότερα οξείδια του ρηνίου αποσυντίθενται σε θερμοκρασίες 200 °C (Re $_2$ O $_5$ ), 400 °C (ReO $_3$ ), 500 °C (Re $_2$ O $_3$ ) $_1$ [18] και 900 °C (ReO $_2$ ). $_2$ [18] Το Re $_2$ O $_7$  είναι πτητικό και παράγεται με απευθείας αντίδραση του μετάλλου με το οξυγόνο. Είναι το σημαντικότερο οξείδιο του ρηνίου και από αυτό παράγεται τελικά το μεταλλικό ρήνιο από το μολυβδαινίτη. Είναι πρόδρομη ένωση για οξοενώσεις του ρηνίου και χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην οξείδωση και στη μετάθεση των αλκενίων. Διαλύεται στο νερό δίνοντας ReO $_4$ - $_1$ [46]

Είναι γνωστά δεκατρία αλογονίδια του ρηνίου : τέσσερα φθορίδια  $ReF_n$  με n=4,5,6,7, τέσσερα χλωρίδια  $ReCl_n$  με n=3,4,5,6, τρία βρωμίδια  $ReBr_n$  n=3,4,5 και δύο ιωδίδια  $ReI_n$  n=3,4. Τα περισσότερα από τα αλογονίδια αυτά χρησιμοποιούνται ως πρόδρομες ενώσεις για την παρασκευή άλλων ενώσεων του ρηνίου. Για παράδειγμα, από το  $ReCl_3$  παρασκευάζονται σύμπλοκα του ρηνίου με το βενζόλιο ενώ από το  $ReCl_5$  σύμπλοκα ρηνίου-πορφυρίνης και αλκινοσύμπλοκα του μετάλλου.

## Ενώσεις με το υπερρηνικό ιόν



Το ανιόν  ${\rm ReO_4}^-$  είναι τετραεδρικό και σ' αυτό το  ${\rm Re}$  έχει αριθμό οξείδωσης +7. Το υπερρηνικό οξύ,  ${\rm HReO_4}$ , είναι ισχυρό μονοπρωτικό  ${\rm o\underline{5}}{\rm o$ 

Το υπερρηνικό αμμώνιο,  $NH_4ReO_4$  και τα υπερρηνικά αλκάλια του τύπου  $MReO_4$  με M=Li, Na, K, Rb, CS είναι όλα άχρωμα, διαλύονται λίγο στο νερό και τήκονται σχετικά εύκολα, χωρίς να διασπαστούν εκτός του  $NH_4ReO_4$ . Όταν θερμαίνονται σε υψηλές θερμοκρασίες παρουσία  $H_2$  ανάγονται προς μεταλλικό Re και όταν θερμαίνονται υπό πίεση σε αυτόκλειστα με υδροχόνο και υδροχλωρικό οξύ, σχηματίζουν διάφορα σύμπλοκα με, θεωρητικό κυρίως, ενδιαφέρον του τύπου  $[ReCl_6]^{n-}$  με n=2, m=2, m=2

οργανομεταλλικών ενώσεων του ρηνίου.

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν και τα υπερρηνικά αμμωνιακά άλατα με σύμπλοκο κατιόν όπως π.χ. το κόκκινο  $[Co(NH_3)_4](ReO_4)_2$ , τα κίτρινα  $[Co(NH_3)_6](ReO_4)_3$  και  $[Cr(NH_3)_6](ReO_4)_2$ , τα λευκά  $[Cr(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_2$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_3$ ,  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_4$ , που χρησιμοποιείται στον ποσοτικό προσδιορισμό των υπερρηνικών και γενικά του ρηνίου.  $[Cd(NH_3)_4](ReO_4)_4$ 

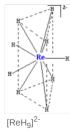
#### Διβορίδιο του ρηνίου - Υπέρσκληρα υλικά

Υπέρσκληρα υλικά χαρακτηρίζονται αυτά που έχουν σκληρότητα Vickers  $H_V > 40$  GPa. $\frac{[\Sigma \eta \mu. \ 14]}{I}$  Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι φυσικά ή συνθετικά και χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολλές εφαρμογές, από την κοπή και λείανση εργαλείων έως την κατασκευή ανθεκτικών επιχρισμάτων. Το σκληρότερο και γνωστότερο τέτοιο υλικό είναι το διαμάντι  $(H_V = 70 - 150$  GPa), ενώ υπάρχουν και συνθετικά υπέρσκληρα υλικά όπως το βοριούχο ρήνιο ή διβορίδιο του ρηνίου  $(ReB_2)$  που συντέθηκε για πρώτη φορά το 1962, $\frac{[51]}{I}$  και επανήλθε πρόσφατα στην επικαιρότητα σε μια προσπάθεια ανακάλυψης υλικών με ασυνήθιστες ιδιότητες. Η σκληρότητά του  $(H_V \sim 22$  GPa) είναι πολύ μικρότερη από του διαμαντιού και συγκρίνεται μόνο με αυτές των καρβιδίων βολφραμίου (WC) και πυριτίου (SiC) και των διβοριδίων τιτανίου  $(TiB_2)$  και ζιρκονίου  $(ZiB_2)$ . Εντούτοις, υπάρχουν ερωτηματικά σχετικα με τη σκληρότητα του  $ReB_2$ .

#### Σύμπλοκα

Το ρήνιο σχηματίζει σύμπλοκα στα οποία υπάρχει ένα μόνο άτομο Re (μονοπυρηνικά) αλλά και σύμπλοκα στα οποία υπάρχουν περισσότερα άτομα Re (πολυπυρηνικά) συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς μετάλλου-μετάλλου ορισμένης κατεύθυνσης. [53] Τα σύμπλοκα αυτά έχουν μεγάλους αριθμούς συναρμογής και πολλά από αυτά παρουσιάζουν ιδιορρυθμίες.

#### Μονοπυρηνικά σύμπλοκα



Το 1966 οι Άιζενμπεργκ (Eisenberg) και Άιμπερς (Ibers) ανακάλυψαν το εξαιρετικά σπάνιο σύμπλοκο  $\text{Re}[S_2C_2(C_6H_5)_2]_3$  στο οποίο το Re έχει μεν αριθμό συναρμογής 6 αλλά γεωμετρικό σχήμα τριγωνικού πρίσματος [53] και όχι οκταεδρικό, ανατρέποντας έτσι σχετικό κανόνα. [57] Η απόκλιση από το οκτάεδρο πρέπει να αποδοθεί σε στερεοχημικές παρεμποδίσεις.

Το σύμπλοκο ιόν  $[ReF_8]^{3-}$  είναι από τα λίγα μονοπυρηνικά σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 8 και μονοδραστικά ligands (τα  $F^-$ ). Το σχήμα του είναι τετραγωνικό αντίπρισμα. [41]

Από τα λίγα γνωστά σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 9 είναι και το σύμπλοκο <u>υδρογονίδιο</u> του ρηνίου του τύπου  $[ReH_9]^{2^-}$ , του οποίου η δομή έχει διερευνηθεί τόσο με ακτίνες X όσο και με την τεχνική του σκεδασμού των ηλεκτρονίων. Το σχήμα που προέκυψε είναι τρισκαλυπτόμενο τριγωνικό πρίσμα. Έξι άτομα H κατευθύνονται στις κορυφές τριγωνικού πρίσματος στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το άτομο Re. Τα άλλα τρία H τοποθετούνται στις κορυφές ισοσκελούς <u>τριγώνου</u>, παράλληλου με τις βάσεις του πρίσματος, του οποίου το

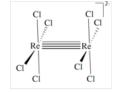
κέντρο είναι επίσης το ρήνιο, όπως φαίνεται στο σχήμα.

Στα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του ρηνίου ανήκουν και τα μεταλλοκένιά του όπως το απλούστερο από αυτά με αρχικά προταθέντα τύπο  $(C_5H_5)$ Re που παρασκευάστηκε το 1955 από τον Ουίλκινσον (Wilkinson) και τους συνεργάτες του. <u>Φασματοσκοπικά</u> δεδομένα απέδειξαν τελικά ότι δεν πρόκειται για κλασικό σύμπλοκο sandwich αλλά ότι ο τύπος του είναι τελικά  $(n^5-C_5H_5)$ ReH όπου το άτομο ρηνίου ενώνεται με δύο μόρια κυκλοπενταδιενίου αλλά και με ένα άτομο υδρογόνου. [41]

Έχουν μελετηθεί κι άλλα μονοπυρηνικά σύμπλοκα του ρηνίου όπως CH<sub>3</sub>ReO<sub>3</sub>, ReBr(CO)<sub>5</sub>, ReH(CO)<sub>5</sub> κ.ά.

#### Πολυπυρηνικά σύμπλοκα

**Διπυρηνικά**. Το 1964, ο Albert Cotton και οι συνεργάτες του στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Μασαχουσέτης (Μ.Ι.Τ.) δημοσίευσαν την πρώτη ένωση, το σύμπλοκο ιόν  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ , στο οποίο διαπιστώθηκε για πρώτη φορά η ύπαρξη πολλαπλού δεσμού μετάλλου-μετάλλου. Τελικά αποδείχθηκε ότι ο δεσμός Re-Re ήταν τετραπλός με μήκος 224 pm (= 2,24×10<sup>-10</sup> m) και με αρκετά μεγάλη ισχύ 1250 - 1670 KJ/mol. Το γεγονός αυτό αποτέλεσε πραγματικά σταθμό στην ιστορία της Ανόργανης Χημείας. Στη συνέχεια, τετραπλοί δεσμοί παρατηρήθηκαν και σε άλλες ενώσεις μεταβατικών μετάλλων. Γενικά πάντως, οι τετραπλοί δεσμοί είναι σπάνιοι.



Το πρώτο σύμπλοκο με τετραπλό δεσμό μετάλλου-μετάλλου.  $\left[ \text{Re}_2 \text{CI}_8 \right]^{2-}$ 

Έχουν μελετηθεί επίσης τα μεταλλοκαρβονύλια Re<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub> και Re<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>. [53]

**Τριπυρηνικά**. Αυτά έχουν τριγωνική διάταξη και χαρακτηριστικότερος εκπρόσωπός τους είναι το στερεό βαθυκόκκινο  $\underline{\alpha}$  CsReCl<sub>4</sub> το οποίο παρασκευάστηκε το 1935. Το 1963 όμως διαπιστώθηκε ότι επρόκειτο για ένα τριμερές σύμπλοκο στο οποίο ο δεσμός Re-Re θεωρείται διπλός και έχει μήκος 248 pm.  $\underline{^{[54]}}$ 

**Τετραπυρηνικά**. Έχει μελετηθεί το σκούρο κόκκινο σύμπλοκο  $H_2Re_4(CO)_{14}$ , το οποίο περιέχει διπλούς δεσμούς Re-Re και γύρω από κάθε άτομο ρηνίου υπάρχουν 58 ηλεκτρόνια.

**Εξαπυρηνικά**. Είναι γνωστό το εξαπυρηνικό cluster  $[Re_6(CO)_{16}]^{\underline{[53]}}$  στο οποίο υπάρχουν γέφυρες καρβονυλίων και τα έξι άτομα Re βρίσκονται στις κορυφές οκταέδρου.

## Εφαρμογές

Δύο είναι οι βασικές χρήσεις του ρηνίου: Σε διάφορα κράματα, με σκοπό την αύξηση της αντοχής τους (υπερκράματα) και ως καταλύτης στη βιομηχανία πετρελαίου για την παραγωγή βελτιωμένων υγρών καυσίμων. Ενώσεις του ρηνίου χρησιμοποιούνται και στην ιατρική αλλά και στην κατασκευή ευαίσθητων οργάνων τα οποία πρέπει να αντέχουν σε απότομες και μεγάλες αλλαγές θερμοκρασίας.

Αρκετά χαρακτηριστικά κάνουν το ρήνιο ελκυστικό για εφαρμογές που απαιτούν υψηλές θερμοκρασίες  $\frac{[55]}{}$ :

- Υψηλό σημείο τήξης (3186 °C) και ανακρυστάλλωσης (2800 °C).
- Αντοχή στη θέρμανση μέχρι τους 2000 °C.
- Αντοχή, σχεδόν διπλάσια από του βολφραμίου, στις ανακρυσταλλώσεις μεταξύ 25 °C και 1200 °C.
- Αντοχή στον εφελκυσμό που είναι μεγαλύτερη από άλλα δύστηκτα μέταλλα.
- Πολύ ψηλό μέτρο ελαστικότητάς σε θερμοκρασία δωματίου.

- Καλή ολκιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου και σε κατάσταση ανακρυστάλλωσης.
- Δεν ενώνεται με τον άνθρακα δηλαδή δε σχηματίζει καρβίδια.

Οι χρήσεις του ρηνίου περιορίζονται πρωτίστως [55]:

- Από το υψηλό κόστος.
- Από τη μικρή του αντίσταση στην οξείδωση. Το οξείδιο που σχηματίζεται (Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), έχει θερμοκρασία τήξης και βρασμού 220 °C και 360 °C αντίστοιχα και έτσι περιορίζεται πολύ η χρήση του ρηνίου σε εφαρμογές που απαιτούν συνεχόμενη άνοδο θερμοκρασίας, εκτός αν αυτή γίνει στο κενό ή σε αδρανή ατμόσφαιρα.

Η εκτιμώμενη αξία των προϊόντων που βασίζονται στο ρήνιο ανήλθε κατά τη διάρκεια του 2009 σε περίπου 72 εκατομμύρια δολάρια

## Υπερκράματα

Οι κυριότερη χρήση του ρηνίου, σε ποσοστό πάνω από 75 %, είναι στην παραγωγή υπερκραμάτων. [56]

Το ρήνιο, όταν προστεθεί σε ποσοστό 3 % ή 6 %  $\frac{[57]}{}$  στο <u>νικέλιο</u>, δημιουργούνται μονοκρυσταλλικά κράματα, 2ης και 3ης γενιάς αντίστοιχα, που χαρακτηρίζονται ως «<u>υπερκράματα</u>» (superalloys) επειδή είναι πολύ ανθεκτικά στη <u>θέρμανση,</u> με αποτέλεσμα, όταν χρησιμοποιούνται στα πτερύγια των κινητήρων των αεροσκαφών αλλά και σε επίγειες εφαρμογές που χρησιμοποιούν στροβίλους, αυτοί να μπορούν να δουλεύουν σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες κι έτσι να εξοικονομούν καύσιμα, να αυξάνεται η απόδοσή τους και να παρατείνεται η διάρκεια ζωής τους, η οποία πάντως για τα πτερύγια των τουρμπίνων είναι περίπου 10 χρόνια.  $\frac{[56]}{}$ 

Μολονότι τα υπερκράματα χρησιμοποιούνται επί δεκαετίες στα στρατιωτικά αεροσκάφη (η <u>Ουάσιγκτον</u> και η <u>Μόσχα</u> διατηρούσαν στρατηγικά αποθέματά τους στην ψυχροπολεμική περίοδο), η επέκταση στην εμπορική <u>αεροπορία</u> είναι πρόσφατη.



Ο κινητήρας F100 της εταιρείας Pratt & Whitney για τα αεροσκάφη F-15 και F-16, περιέχει υπερκράματα 2ης γενιάς με ρήνιο

Στις αρχές του 2008, η εταιρεία General Electric Aviation (θυγατρική της General Electric Company) ανακοίνωσε ότι μέχρι το τέλος της χρονιάς σχεδιάζει να εισαγάγει νέα κράματα νικελίου για κινητήρες αεροσκαφών μειώνοντας την εξάρτησή της από το ρήνιο. Οι έρευνές της ήταν σε προχωρημένο στάδιο για ένα κράμα χωρίς ρήνιο που θα χρησιμοποιούνταν σε σταθερά εξαρτήματα, όπως ακροφύσια του κινητήρα και καλύμματα ενώ ένα άλλο κράμα που χρησιμοποιεί την μισή ποσότητα ρηνίου έχει δοκιμαστεί για χρήση σε περιστρεφόμενα μέρη των κινητήρων. [56]

## Το ρήνιο ως καταλύτης

Ποσοστό περίπου 15 % της παγκόσμιας κατανάλωσης ρηνίου διοχετεύεται στην πετρελαιοβιομηχανία όπου χρησιμοποιείται ως καταλύτης, μαζί με το λευκόχρυσο, στην αναμόρφωση της νάφθας προς βελτιωμένη αμόλυβδη βενζίνη πολλών οκτανίων, επειδή δε «δηλητηριάζεται» από το άζωτο, το  $\underline{\theta}$ είο ή το  $\underline{\phi}$ ωσφόρο  $\underline{\theta}$ 0 πότε η παραγωγική διαδικασία εξελίσσεται σε χαμηλότερες πέσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες, συνθήκες οι οποίες οδηγούν σε βελτίωση των αποδόσεων και μεγαλύτερο αριθμό οκτανίου των καυσίμων.  $\underline{\theta}$ 1 Υπολογίζεται ότι το 30 % των καταλυτών της πετροχημικής βιομηχανίας, χρησιμοποιούν και το ρήνιο στα καταλυτικά τους συστήματα.  $\underline{\theta}$ 1 Ως υπόστρωμα χρησιμοποιείται  $\underline{\theta}$ 1 αλουμίνα ( $\underline{\theta}$ 2 ) η οποία εμποτίζεται με 0,3 % Pt και 0,3% ή (μερικές φορές) 0,4 % Re.

Οι καταλύτες Pt-Re σε υπόστρωμα αλουμίνας χρησιμοποιούνται και στην παραγωγή βενζολίου, τολουολίου, ξυλολίου παρόλο που η χρήση αυτή είναι μικρή σε σύγκριση με εκείνη που χρησιμοποιείται στην παραγωγή βενζίνης. [56]

Το ρήνιο, το βολφράμιο και το μολυβδαίνιο μπορούν να αντικαταστήσουν ένα μέρος του λευκόχρυσου που χρησιμοποιείται σε αντιδράσεις υδρογόνωσης οργανικών ενώσεων, ιδίως σε θερμοκρασίες πάνω από 100 °C. Το Re μπορεί να δημιουργήσει κράμα με τον Pt περιεκτικότητας τουλάχιστον 66,7 % σε Re, παρόλο που όταν χρησιμοποιηθεί μόνο του είναι ανενεργό. [59]

Η μετάθεση των ολεφινών είναι μια άλλη πολύ σημαντική οργανική αντίδραση στην οποία χρησιμοποιείται κυρίως το  $Re_2O_7$  σε υπόστρωμα αλουμίνας ή σε υπόστρωμα πυριτίου-αλουμίνας $\frac{[60]}{}$ ως καταλύτης πολύ δραστικός και εκλεκτικός.

## Το ρήνιο στην ιατρική

Η ραδιοϋμενόλυση είναι μια αναγνωρισμένη <u>θεραπεία</u> τοπικής αντιμετώπισης της χρόνιας <u>αρθρίτιδας</u>, κατά την οποία, μέσω τοπικής εφαρμογής ραδιοφαρμάκων επιχειρείται η διακοπή της καταστροφής των αρθρικών επιφανειών από μια <u>φλεγμονή. [61]</u> Το ισότοπο <sup>186</sup>Re, με χρόνο ημιζωής 89,3 ώρες και με τη μορφή του κασσιτερούχου υδροξυαιθυλιδενο-διφωσφωρικού <sup>186</sup>Re (HEDP-Re-186), ενδείκνυται για φλεγμονές στον <u>αγκώνα</u>, στον καρπό, στο <u>ισχίο</u> και στον ταρσό.

Το ίδιο ραδιοϊσότοπο, με μορφή σουλφιδίου, χρησιμοποιείται ενδοφλέβια στην αντιμετώπιση του πόνου από <u>οστικές</u> μεταστάσεις του <u>καρκίνου</u> του προστάτου, ενώ οι παρενέργειες από τη χρήση του είναι κλινικά ασήμαντες. [62]

Στη θεραπεία της <u>αρθρίτιδας</u> χρησιμοποιείται και το <u>ισότοπο</u> <sup>188</sup>Re αλλά παρόλο που έχει το ίδιο σχεδόν βάθος διείσδυσης στην επιδερμίδα με το <sup>186</sup>Re (11 mm για το <sup>188</sup>Re και 5 mm για <sup>186</sup>Re), έχει το μειονέκτημα του μικρότερου χρόνου ημιζωής, 17 ώρες. [63]

## Άλλες χρήσεις του ρηνίου

Τα κράματα ρηνίου-βολφραμίου (Re-W) είναι περισσότερο όλκιμα, από τα μεμονωμένα μέταλλα, σε χαμηλή θερμοκρασία, πράγμα που καθιστά ευκολότερη τη μηχανική τους κατεργασία, ενώ και σταθερότητά τους σε υψηλή θερμοκρασία έχει επίσης βελτιωθεί. Τα κράματα αυτά παράγονται με περιεκτικότητα σε Re μέχρι και 27 % που είναι και το όριο διαλυτότητας του ρηνίου στο βολφράμιο<sup>[64]</sup> και χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές επαφές, σε θερμοκρασίες μέχρι 2200 °C, <sup>[66]</sup> ως πηγές ακτίνων X κ.α.

Άλλα κράματα όπως ρηνίου-μολυβδαινίου (Re-Mo) χρησιμοποιούνται σε όργανα και σκεύη εργαστηρίων όπως χωνευτήρια, ηλεκτρομαγνήτες, θερμαντικά στοιχεία, μετρητές ιονισμού, φασματογράφους μάζας, μεταλλικά επιχρίσματα, ημιαγωγούς, λυχνίες κενού κ.ά.

Οι χρήσεις των κραμάτων Re-W και Re-Μο πάντως αντιπροσωπεύουν μόνο το 8 % περίπου της παγκόσμιας κατανάλωσης ρηνίου. [56]

Οι διαδικασίες επιχρωμίωσης του εσωτερικού των κανών των πυροβόλων όπλων κατά τις οποίες εκλύονται τοξικές ουσίες αλλά και οι μειωμένες επιδόσεις των όπλων με τα σύγχρονα πυρομαχικά εξαιτίας του σκληρού χρωμίου, έστρεψαν τις ερευνητικές προσπάθειες προς την αντικατάσταση του χρωμίου με το ρήνιο που έχει χαμηλή τάση ατμών δηλαδή δεν παράγει ατμούς κατά την εκπυρσοκρότηση και θα λύσει περιβαλλοντικά προβλήματα εξισορροπώντας έτσι το κόστος της αντικατάστασης.[67]

# Ανακύκλωση του ρηνίου

Το ανακυκλωμένο ρήνιο προέρχεται από τις δύο κύριες χρήσεις του : τα κράματα και τους καταλύτες.

Η ανάκτηση του ρηνίου από μεταχειρισμένους διμεταλλικούς καταλύτες εφαρμόζεται αρκετό καιρό και αποτελεί πλέον μιά ώριμη βιομηχανική διεργασία. Είναι οικονομικά συμφέρουσα όμως επειδή ανακτάται από αυτούς κυρίως ο λευκόχρυσος που είναι πολυτιμότερος. Περίπου 5000 τόνοι χρησιμοποιημένων καταλυτών, που περιέχουν περίπου 15 τόνους ρηνίου, περιστρέφονται μέσα σε ορυκτέλαια και ετοιμάζονται για ανάκτηση κυρίως του λευκόχρυσου και δευτερευόντως του ρηνίου με απώλειες μικρότερες του 10 %.  $^{[11]}$ 

Αλλά και η ανάκτηση του ρηνίου από τα κράματα γίνεται επειδή σ' αυτά περιέχονται μέταλλα κρισιμότερα για τη βιομηχανία από το ρήνιο. Ωστόσο με την αυξανόμενη έλλειψη ρηνίου από το Καζακστάν και με την άνοδο των τιμών, υπάρχει αυξανόμενο κίνητρο για να αυξήσουν οι παραγωγοί τη δευτερογενή ανάκτηση ρηνίου. Σε μερικές περιοχές της Ανατολικής Ευρώπης κατεργάζονται θραύσματα από πτερύγια τουρμπινών με κράματα νικελίου-ρηνίου καθώς και κατάλοιπα επεξεργασίας υλικών με σιδηρο-μολυβδαίνιο και ο ρυθμός ανάκτησης ρηνίου από τα υλικά αυτά έφθανε το 2004 σε 2 τόνους το χρόνο.[11]

Σε παγκόσμιο επίπεδο η παραγωγή ρηνίου από ανακύκλωση άγγιξε το 2004 τους 4,5 τόνους.

# Σημειώσεις

- 1. Πυρίμαχα μέταλλα είναι μια μικρή ομάδα μετάλλων εξαιρετικά ανθεκτικών στη θερμότητα και τη φθορά
- 2. Το τελευταίο φυσικό χημικό στοιχείο που ανακαλύφθηκε ήταν το φράγκιο το 1939 αλλά είναι ασταθές
- 3. Νιππόν (Nippon) προφέρεται η Ιαπωνία στα γιαπωνέζικα
- 4. Το σύμβολο αυτό δόθηκε αργότερα στο χημικό στοιχείο ποσειδώνιο
- 5. Ο σπερυλλίτης έχει τύπο PtAs<sub>2</sub>, ο κολουμπίτης (Fe,Mn)[NbO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, ο γαδολινίτης Y<sub>2</sub>(Fe,Mn)Be<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> και ο αλβίτης ZrSiO<sub>4</sub>
- 6. Στην τεχνική της ψυχρής ισοστατικής συμπίεσης (cold isostatic pressing), εφαρμόζεται πίεση από πολλές κατευθύνσεις δηλαδή σε πολλούς άξονες, χωρίς ταυτόχρονη θέρμανση για την επίτευξη μεγαλύτερης ομοιομορφίας συμπίεσης και παραγωγής υψηλής ποιότητας εξαρτημάτων
- 7. Η τεχνική της χύτευσης με έγχυση σκόνης (powder injection molding), χρησιμοποιείται για παραγωγή κομματιών μεγάλου όγκου από μεταλλική σκόνη
- 8. Τιμή spot είναι το κόστος προϊόντος για πληρωμή και άμεση παράδοση, συνήθως μέσα σε δυο εργάσιμες μέρες. Στην περίπτωση των μετάλλων, αυτά είναι ραφιναρισμένα (εξευγενισμένα) αλλά όχι μορφοποιημένα σε πλινθώματα («τούβλα»)

- 9. Στις μηχανικές ιδιότητες ανήκει και η ελατότητα (malleability) και η ολκιμότητα (ductility). Ελατότητα μετάλλου ή μεταλλικού κράματος είναι η φυσική ιδιότητα με βάσητην οποία τα υλικά μετατρέπονται στην επιθυμητή μορφή με σφυρηλάτηση. Ολκιμότητα είναι η φυσική ιδιότητα που έχουν πολλά μέταλλα και η οποία τα επιτρέπει να μετατρέπονται σε νήματα ή σύρματα.
- 10. Σχέση διατμητικής και πλευρικής πίεσης
- 11. Στην τοξικολογία,η μέση τιμή θανατηφόρας δόσης, LD<sub>50</sub>, μιας τοξικής ουσίας ή ακτινοβολίας είναι η δόση που απαιτείται για να σκοτώσει τα μισά από τα πειραματόζωα ενός πληθυσμού όταν δοκιμάζεται για ορισμένο χρονικό διάστημα. Η LD<sub>50</sub> χρησιμοποιείται συχνά ως γενικός δείκτης της οξείας τοξικότητας μιας ουσίας και παρόλο που καταργείται σταδιακά, χρησιμοποιείται ακόμη ευρέως για λόγους σύγκρισης.
- 12. 1 ng (δισεκατομμυριοστό του γραμμαρίου) =  $10^{-9}$  g
- 13. 1 μg (εκατομμυριοστό του γραμμαρίου) =  $10^{-6}$  g
- 14. Συγκριτικά αναφέρεται ότι με εξαίρεση το βόριο, που έχει σκληρότητα Vickers H<sub>V</sub> = 49 GPa, όλα τα άλλα χημικά στοιχεία έχουν  $H_V < 4$  GPa
- 15. Ο κανόνας που ίσχυε από την εποχή του Alfred Werner, του θεμελιωτή της χημείας των συμπλόκων ενώσεων, έλεγε ότι τα σύμπλοκα με αριθμό συναρμογής 6 έχουν γεωμετρικό σχήμα οκταεδρικό

# Παραπομπές

- 1. Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds (h. ttps://web.archive.org/web/20040324080747/http://www-d0.fnal.go v/hardware/cal/lvps\_info/engineering/elementmagn.pdf), in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition, CRC press
- 2. WolframAlpha: Rhenium (http://www.wolframalpha.com/input/?i=R
- 3. Dr. Masanori Kaji. A discovery which served as a foothold (https://w eb.archive.org/web/20110716112207/http://www.300.years.spb.ru/e ng/3 spb 3.html?id=22). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (htt p://www.300.years.spb.ru/eng/3\_spb\_3.html?id=22) στις 2011-07-
- 5. Yoshihra, H. K. (2004). «Discovery of a new element 'nipponium': re-evaluation of pioneering works of Masataka Ogawa and his son Eijiro Ogawa» (http://www.sciencedirect.com/science?\_ob=ArticleU RL& udi=B6THN-4D1DM5W-1& user=10& coverDate=08%2F3 1%2F2004&\_rdoc=1&\_fmt=high&\_orig=search&\_sort=d&\_docanch or=&view=c&\_acct=C000050221&\_version=1&\_urlVersion=0&\_use rid=10&md5=db3f34f3c37c930293a17e91feee115a). Atomic spectroscopy (Spectrochim. Acta, Part B) 59 (8): 1305-1310

http://www.sciencedirect.com/science?

ob=ArticleURL& udi=B6THN-4D1DM5W-

1&\_user=10&\_coverDate=08%2F31%2F2004&\_rdoc=1&\_fmt=high& https://web.archive.org/web/20110716112207/http://www.300.years.spb.ru/eng/3 spb 3 html?

4. Jas. Lewis Howe (1909). «Recent Work in Inorganic Chemistry» (ht tp://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01942a006). Journal of the American Chemical Society 31 (12): 1284–1305 http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01942a006

id=22. Ανακτήθηκε στις 2010-06-18.

- 6. Moseley, Henry (1914). «High Frequency Spectra of the Elements, Part II» (https://web.archive.org/web/20100122022821/http://www. materials.manchester.ac.uk/research/facilities/moseley/biography/) Philosophical Magazine. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http:// www.chemistry.co.nz/henry moseley article.htm) στις 2010-01-2 https://web.archive.org/web/20100122022821/http://www.materials.manch637610a8.uk/research/facilities/moseley/biography/ Ανακτήθηκε στις 2010-06-18.
- 7. RHENIUM AND RHENIUM COMPOUNDS (https://www.scribd.com/ doc/30122497/Rhenium-and-Rhenium-Compounds)
- 8. Loren C. Hurd (1933). «The discovery of rhenium» (http://pubs.acs. org/doi/abs/10.1021/ed010p605). J. Chem. Educ. 10 (10): 605. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed010p605
- 9. Noddack, W.; Tacke, I.; Berg, O. (1925). «Die Ekamangane» (http:// www.springerlink.com/content/g2l4q32160275026/) Naturwissenschaften 13 (26): 567-574 http://www.springerlink.com/content/g2l4q32160275026/.
- 10. Aaron J. Ihde (1984). The development of modern chemistry (http:// books.google.gr/books?id=34KwmkU4LG0C&printsec=frontcover& dq=rhenium+discovery&source=gbs similarbooks s&cad=1#v=one page&q=rhenium%20discovery&f=false). New York : Dover Publ. ISBN 0486642356.
- 11. Rhenium by Anthony Lipmann (Lipmann Walton & Co Ltd) (http://w ww.mmta.co.uk/uploaded files/RheniumMJ.pdf)
- 12. Klaus Schwochau (2000). Technetium: Chemistry and radiopharmaceutical applications (http://books.google.gr/books?id= BHjxH8q9iukC&pg=PA4&dq=the+discovery+of+rhenium&hl=el&ei= vEgeTOCDDpmi AaCg-SIDQ&sa=X&oi=book result&ct=result&res num=8&ved=0CFIQ6AEwBw#v=onepage&q=the%20discovery%20 of%20rhenium&f=false). Wiley-VCH. ISBN 3527294961
- 13. Noddack, W.; Noddack, I. (1929). «Die Herstellung von einem Gram Rhenium» (http://www3.interscience.wiley.com/journal/10978 7848/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0) (στα German). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 183 (1): 353–375 http://www3.interscience.wiley.com/journal/109787848/abstract? CRETRY=1&SRETRY=0.
- 14. United States Geological Survey (USGS). Rhenium Statistics and Information (https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rhe
- 15. Lipmann Walton & Co Ltd.: Rhenium timeline (http://www.lipmann.c o.uk/metals/re\_timeline.html)
- 16. T. R. Crompton (2001). Determination of Metals in Natural and Treated Water (http://books.google.gr/books?id=dQ0neMLQNskC& pg=PA473&dq=rhenium+in+Earth's+crust&hl=el&ei=1k8fTMPdCeO psQatwl3-DQ&sa=X&oi=book\_result&ct=result&resnum=10&ved=0 CFkQ6AEwCQ#v=onepage&q=rhenium%20in%20Earth's%20crust &f=false). Oxford, England, UK: Taylor & Francis Ltd. ISBN 978-0-415-25072-6
- 17. David R. Lide (2004). Taylor & Francis Ltd, επιμ. CRC Handbook Chemistry and Physics (http://books.google.gr/books?id=WDll8hA0 06AC&pg=SA4-PA26&dg=rhenium+in+Earth's+crust&hl=el&ei= 0Y fTJOmMYOqsAad07GbDg&sa=X&oi=book\_result&ct=result&resnu m=3&ved=0CDcQ6AEwAg#v=onepage&q=rhenium%20in%20Eart h's%20crust&f=false) (85η έκδοση). ISBN 0849304857.
- 18. Wiberg E.· Wiberg N.· Holleman A.F. (2001). Inorganic chemistry (ht tp://books.google.gr/books?id=Mtth5g59dEIC&printsec=frontcover& dq=rhenium+in+Earth's+crust&source=gbs\_similarbooks\_s&cad=1 #v=onepage&g=rhenium%20in%20Earth's%20crust&f=false). Elsevier Science & Technology. ISBN 0123526515
- 19. Emsley, John (2001). «Rhenium». Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements (http://books.google.com/books?id=j-Xu07p3 cKwC). Oxford, England, UK: Oxford University Press. σελίδες 358-360. ISBN 0-19-850340-7.
- 20. François Cardarelli (2008). Materials Handbook: A Concise Desktop Reference (http://books.google.gr/books?id=ArsfQZig\_9AC&pg=PA 392&dg=rhenium+in+Earth%27s+crust&hl=el&ei=XUkfTNg2INiTsQ a23rzwDQ&sa=X&oi=book\_result&ct=result&resnum=9&ved=0CF QQ6AEwCA#v=onepage&q=rhenium%20in%20Earth%27s%20cru st&f=false) (2η έκδοση). Springer. ISBN 978-1-84628-668-1.
- 21. Webelements: Rhenium (http://www.webelements.com/)
- 22. WolframAlpha: elements crust abundance (http://www.wolframalph a.com/input/?i=abundance+of+elements+in+Earth%27s+crust)

- 23. Attendorn, H.-G. Bowen, R. (1988). Isotopes in the Earth Sciences (http://books.google.gr/books?id=k90iAnFereYC&printsec=frontcov er&dq=Isotopes+in+the+Earth+Sciences&hl=el&ei=fCsjTLCGFor  $AaMoeSIBQ\&sa=X\&oi=book\_result\&ct=result\&resnum=1\&ved=0C$ CsQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false). Springer. ISBN 978-0-412-
- 24. Churchward P.E.: Rosenbaum J.B. (1963), «Sources and recovery methods for rhenium» (https://web.archive.org/web/2011072800015 8/http://www.blm.gov/pgdata/etc/medialib/blm/ak/jrmic/usbm rpts.P ar.12904.File.tmp/RI\_6246.pdf) (PDF). U.S. Department of the Interior, Bureau of mines. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http s://www.blm.gov/pgdata/etc/medialib/blm/ak/jrmic/usbm\_rpts.Par.12 904.File.tmp/RI 6246.pdf) στις 2011-07-28. https://web.archive.org/web/20110728000158/http://www.blm.gov/pgc Ανακτήθηκε στις 23/6/2010.
- 25. Anthony M. Evans (2005). Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction (http://books.google.gr/books?id=VbTyfOjMpRgC&pg= PA161&dq=Dw&sa=X&oi=book\_result&ct=result&resnum=3&ved=0 CDsQ6AEwAg#v=onepage&q&f=) (3η έκδοση). Oxford Blackwell Science. ISBN 978-0-632-02953-2
- 26. Ayres, Robert U. Ayres, Leslie W. Råde, Ingrid (2003). The Life Cycle of Copper, Its Co-Products and Byproducts (http://books.goo gle.gr/books?id=gGHOz1G3AqwC&pg=PA142&dq=rhenium+uses& hl=el&ei=NLkoTIrHPNeY QbHqNW-BA&sa=X&oi=book result&ct= result&resnum=9&ved=0CEQQ6AEwCA#v=onepage&q=rhenium% 20&f=false). Springer. ISBN 978-1-4020-1552-6.
- B. A. Kennedy, Bruce A. Kennedy (1990). Surface mining (http://boo ks.google.gr/books?id=qJJrYnpT2pYC&pg=PA1140&dq=Chuquica mata&hl=el&ei=IJAhTJmYPI2TOPfz5WA&sa=X&oi=book result&ct =result&resnum=1&ved=0CCgQ6AEwAA#v=onepage&q=Chuquica mata&f=false) (2η έκδοση). Littleton, Colo.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration. σελίδες 1140–1150. ISBN 0873351029
- 28. Μιχάλης Κ. Βαβελίδης, Β. Μέλφος, Π. Βουδούρης, Κ. Arikas (2001). «Υψηλές περιεκτικότητες ρηνίου (RE) σε μολυβδαινίτες απο μεταλλοφορίες πορφυριτικού MO+-CU στη Θράκη (BA-Ελλάδα)» (h ttps://web.archive.org/web/20120614104611/http://openarchives.gr/ view/105600) (PDF). Ελληνική Γεωλογική Εταιρία 34 (3): 1015-1022. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://openarchives.gr/vi ew/105600) στις 2012-06-14. https://web.archive.org/web/20120614104611/http://openarchives.gr/\ Ανακτήθηκε στις 2010-06-21.
- 29. Ανέστης Α. Φιλιππίδης (2006). ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ (http://www.geo.auth.gr/courses/g mo/gmo653e/book\_geo.pdf) (PDF). Τμήμα Εκδόσεων ΑΠΘ. Ανακτήθηκε στις 21 Ιουνίου 2010.
- 30. Rhenium. Prepared by the Minerals and Metals Sector, Natural Resources Canada (http://www.nrcan.gc.ca/mms-smm/busi-indu/c my-amc/content/2005/rhenium.pdf)
- 31. Kabata-Pendias, Alina· Mukherjee, Arun B. (2007). Trace elements from soil to human (http://books.google.gr/books?id=bS-9x8TdXB8 C&pg=PA207&dq=dzhezkazganite&lr=&ei=4z0mTJuDB5rMyQTPq 8C7Cg&cd=11#v=onepage&g=dzhezkazganite&f=false). Springer. ISBN 978-3-540-32713-4.
- 32. M. A. Korzhinsky, S. I. Tkachenko, K. I. Shmulovich, Y. A. Taran† & G. S. Steinberg (1994-05-05). «Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano» (http://www.nature.com/nature/journal/ v369/n6475/abs/369051a0.html). Nature 369: 51-52 http://www.nature.com/nature/journal/v369/n6475/abs/369051a0.html Ανακτήθηκε στις 2010-06-21
- 33. «Amethyst Galleries: The Mineral Rheniite» (https://web.archive.or g/web/20120829153147/http://www.galleries.com/Rheniite) Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.galleries.com/miner als/sulfides/rheniite/rheniite.htm) στις 29 Αυγούστου 2012. Ανακτήθηκε στις 21 Ιουνίου 2010
- 34. Kojonen K. K, Roberts A. C., Olli-Pekka Isomäki, Knauf V.K., Johanson B., Pakkanen L. (2004). «Tarkianite, (Cu,Fe)(Re,Mo)<sub>4</sub>S<sub>8</sub>, a new mineral species from the Hiture mine, Nivala, Finland» (htt p://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol42/CM42\_539.pdf) (PDF). The Canadian Mineralogist 42 (2): 539-544. http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/cm/vol42/CM42 539.pdf. Ανακτήθηκε στις 2010-06-24.

- 35. (PDF) SECOND AND THIRD TRANSITION SERIES (https://web.ar chive.org/web/20121021061726/http://www.newagepublishers.com/ samplechapter/001210.pdf). New Age International. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.newagepublishers. com/samplechapter/001210.pdf) στις 2012-10-21. Ανακτήθηκε στις 2010-06-27.
- 36. Live Rhenium Price (http://www.taxfreegold.co.uk/rheniumpricesusd ollars.html)
- 37. «Lipmann Walton & Co Ltd: The price history of Rhenium» (https:// web.archive.org/web/20111117020325/http://www.lipmann.co.uk/m etals/re.html). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.lipma nn.co.uk/metals/re.html) στις 17 Νοεμβρίου 2011. Ανακτήθηκε στις 24 Iouvíou 2010.
- 38. Djamel Kaoumi (2001). «INVESTIGATIONS OF THE CHEMICAL COMPATIBILITY OF RHENIUM WITH URANIUM DIOXIDE AT ELEVATED TEMPERATURES» (http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdo c/summary?doi=10.1.1.6.7286) (PDF). UNIVERSITY OF FLORIDA. http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.6.7286. Ανακτήθηκε στις 2010-06-28.
- 39. Harry Chandler (1 Ιανουαρίου 1998). Metallurgy for the nonmetallurgist (http://books.google.gr/books?id=arupok8PTBEC&print sec=frontcover&dq=Metallurgy+for+the+non-metallurgist&hl=el&ei= v3MkTOz2GpmgOPLFnN4C&sa=X&oi=book result&ct=result&resn um=1&ved=0CCsQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false). ASM International. ISBN 0-87170-652-0.
- 40. «The PGM Database» (https://web.archive.org/web/201003100758 58/http://www.platinummetalsreview.com/jmpgm/index.jsp). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.platinummetalsrevi ew.com/jmpgm/index.jsp) στις 10 Μαρτίου 2010. Ανακτήθηκε στις
- 41. Μανουσάκης Γ.Ε. (1983). Γενική και Ανόργανη Χημεία. τόμος 2. Εκδοτικός Οίκος Αφων Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη
- 42. Cast Nonferrous: Refractory Metals: Niobium, Molybdenum and Rhenium (http://www.keytometals.com/Article123.htm)
- 43. Kenji Kawashima; Takahiro Muranaka; Jun Akimitsu (2006). «Superconductivity in intermetallic compound Mo<sub>7</sub>Re<sub>13</sub>X (X=B,C)» (http://iopscience.iop.org/1468-6996/7/1/A04) (PDF). Science and Technology of Advanced Materials 7 (1): 9-11 http://iopscience.iop.org/1468-6996/7/1/A04. Ανακτήθηκε στις 2010-06-26.
- 44. Daunt, J. G.; Smith, T. S. (1952). «Superconductivity of Rhenium» (http://prola.aps.org/abstract/PR/v88/i2/p309\_1). Physical Review 88 (2): 309-311. http://prola.aps.org/abstract/PR/v88/i2/p309\_1. Ανακτήθηκε στις 2010-06-26.
- 45. Μπαζάκης Ι.Α. Γενική Χημεία. Αθήνα.
- 46. Housecroft C.E., Sharpe A. G. (2005). Inorganic chemistry (http://bo oks.google.gr/books?id=3sy4ZAP4EGAC&printsec=frontcover&dq= Inorganic+chemistry&hl=el&ei=IZYnTJfrBsiosQau-KjEBA&sa=X&oi =book\_result&ct=result&resnum=1&ved=0CCcQ6AEwAA#v=onepa ge&q&f=false) (3η έκδοση). Pearson Education Limited ISBN 9780131755536
- 47. Decay modes of <sup>187</sup>Re (http://periodictable.com/Isotopes/075.187/i ndex.pr.html)
- 48. «MATERIAL SAFETY DATA SHEET. Rhenium» (https://web.archiv e.org/web/20100102070622/http://www.espimetals.com/msds%27s/ rhenium.htm). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.espi metals.com/msds's/rhenium.htm) στις 2 Ιανουαρίου 2010. Ανακτήθηκε στις 28 Ιουνίου 2010.
- 49. Haley, Thomas J.; Cartwright, Frank D. (1968). «Pharmacology and toxicology of potassium perrhenate and rhenium trichloride» (http:// www3.interscience.wiley.com/journal/113293649/abstract). Journal of Pharmaceutical Sciences 57 (2): 321-323 http://www3.interscience.wiley.com/journal/113293649/abstract
- 50. Gerald Druce (1948). Rhenium: dvi-manganese, the element of atomic number 75 (http://books.google.gr/books?id=u8Q6AAAAIAA J&printsec=frontcover&dq=inauthor:%22Gerald+Druce%22&hl=el& ei=kHooTL\_NKIyjsQaPv7jEBA&sa=X&oi=book\_result&ct=book-thu mbnail&resnum=1&ved=0CCgQ6wEwAA#v=onepage&g&f=false). Cambrige at the University Press
- 51. S. J. La Placa and B. Post (1962). «The crystal structure of rhenium diboride» (http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X6200029 8). Acta Cryst. 15 (2): 97-99. http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper? S0365110X62000298.

- 52. Jiaqian Qin, Duanwei He, Jianghua Wang, Leiming Fang, Li Lei, Yongjun Li, Juan Hu, Zili Kou, Yan Bi (15 Oct 2008). «Is Rhenium Diboride a Superhard Material?» (https://archive.today/2013010512 5744/http://www3.interscience.wiley.com/journal/121453064/abstra ct). Advanced Materials 20 (24): 4780-4783. Αρχειοθετήθηκε από https://web.archive.org/web/20121021061726/http://www.newagepublishers.crpu/sárruple/httpt//www.fragrstcience.wiley.com/journal/1214530 64/abstract) στις 2013-01-05
  - 53. Τοσσίδης Ι. (2001). Χημεία Ενώσεων Συναρμογής. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη. ISBN 9789604317547

https://archive.today/20130105125744/http://www3.interscience.wiley.

- 54. Derek William Smith (1990). *Inorganic substances: a prelude to the* study of descriptive inorganic chemistry (http://books.google.gr/boo ks?id=1CGh64lWdvsC&pg=PA308&dq=CsReCl4&hl=el&ei=tX4rTN WCLMilsQbDh6HEBA&sa=X&oi=book result&ct=result&resnum=8 &ved=0CEUQ6AEwBw#v=onepage&q=CsReCl4&f=false) Cambridge University Press. σελ. 308. ISBN 0521337380
- 55. Tietz T. E., Wilson J. W. (1965). Behavior and Properties of Refractory Metals (http://books.google.gr/books?id=IzqsAAAAIAAJ &pg=PA377&dq=properties+of+refractory+metals&hl=el&ei=c3lkTLi ZB4buOZrDiaUC&sa=X&oi=book\_result&ct=result&resnum=1&ved =0CDMQ6AEwAA#v=onepage&q&f=false) (6η έκδοση). Stanford University Press
- 56. United States Geological Survey (USGS). 2008 Minerals Yearbook RHENIUM [ADVANCE RELEASE] (https://minerals.usgs.gov/miner als/pubs/commodity/rhenium/myb1-2008-rheni.pdf)
- 57. Bhadeshia, H. K. D. H. «Nickel Based Superalloys» (https://web.arc hive.org/web/20060825053006/http://www.msm.cam.ac.uk/phase-tr ans/2003/Superalloys/superalloys.html). University of Cambridge. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.msm.cam.ac.uk/ph ase-trans/2003/Superalloys/superalloys.html) στις 25 Αυγούστου 2006. Ανακτήθηκε στις 1 Ιουλίου 2010
- 58. Ryashentseva, Margarita A. (1998). «Rhenium-containing catalysts in reactions of organic compounds». Russian Chemical Reviews 67: 157-177. doi:10.1070/RC1998v067n02ABEH000390 (https://d x.doi.org/10.1070%2FRC1998v067n02ABEH000390)
- 59. Ahmed K. Aboul-Gheit, J. Cosyns (1976). «Rhenium, tungsten and molybdenum as substitutes for plantinum in aromatics hydrogenation catalysts» (http://www3.interscience.wiley.com/journ al/114221761/abstract?CRETRY=1&SRETRY=0). Journal of Applied Chemistry and Biotechnology 26 (1): 536-540. http://www3.interscience.wiley.com/journal/114221761/abstract? CRETRY=1&SRETRY=0.
- 60. Mol, Johannes C. (1999). «Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts» (http://www.sciencedirect.com/science?\_o b=ArticleURL&\_udi=B6TFG-3WJDPHB-8&\_user=10&\_coverDate= 06/30/1999&\_rdoc=1&\_fmt=high&\_orig=search&\_sort=d&\_docanch or=&view=c& acct=C000050221& version=1& urlVersion=0& use rid=10&md5=e2d6a31a5f3b275cfc92061248a6ca38). Catalysis Today 51 (2): 289-299. http://www.sciencedirect.com/science? ob=ArticleURL& udi=B6TFG-3WJDPHB-8& user=10&\_coverDate=06/30/1999&\_rdoc=1&\_fmt=high&\_orig=se
- 61. Δ. Σ. Χατζόπουλος, Ε. Ξυράφη (2007). «Η ραδιοϋμενόλυση στην αντιμετώπιση της χρόνιας αρθρίτιδας» (http://www.ere.gr/\_magazin es/4t\_10\_11\_12\_2007/353-361.pdf) (PDF). EAAHNIKH PEYMATOΛΟΓΙΑ 18 (4): 353-361 http://www.ere.gr/\_magazines/4t\_10\_11\_12\_2007/353-361.pdf. Ανακτήθηκε στις 2010-06-27.
- 62. Β.Πρασόπουλος, Δ/ντής Πυρηνικής Ιατρικής ΡΕΤ/CT Δ.Θ.Κ.Α. Υγεία (PDF). ΘΕΡΑΠΕΥΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΠΥΡΗΝΙΚΗΣ IATPIKHΣ (http://www.mitera.gr/UserFiles/File/NEW PDF/123443 t herapeytikes\_efarmoges\_tis\_pyrinikis\_iatrikis.pdf). http://www.mitera.gr/UserFiles/File/NEW PDF/123443 therapeytikes Ανακτήθηκε στις 2010-06-27
- 63. «Oak Ridge National Laboratory. The Tungsten-188 and Rhenium-188 Generator Information» (https://web.archive.org/web/20080109 170105/http://www.ornl.gov/sci/nuclear\_science\_technology/nu\_me d/188info.htm). Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://www.orn I.gov/sci/nuclear science technology/nu med/188info.htm) στις 9 Ιανουαρίου 2008. Ανακτήθηκε στις 27 Ιουνίου 2010.
- 64. Lassner, Erik Schubert, Wolf-Dieter (1999). Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds (http://books.google.com/books?id=foLRISkt9gcC&pg= PA256). Springer. σελ. 256. ISBN 9780306450532.
- 65. Cherry, Pam. Duxbury, Angela (1998). Practical radiotherapy physics and equipment (http://books.google.com/books?id=5WIBb mmDm-gC&pg=PA55). Cambridge University Press. σελ. 55. ISBN 9781900151061.

66. Asamoto, R.; Novak, P. E. (1968). <u>«Tungsten-Rhenium</u>
Thermocouples for Use at High Temperatures» (http://link.aip.org/link/?RSINAK/39/1233/1). Review of Scientific Instruments 39: 1233. doi:10.1063/1.1683642 (https://dx.doi.org/10.1063%2F1.1683642). http://link.aip.org/link/?RSINAK/39/1233/1.

67. W. Garretta; A. J. Shermana; J. Stiglicha (August 2006). <u>«Rhenium</u> as a Hard Chrome Replacement for Gun Tubes» (http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a769773158). *Materials and Manufacturing Processes* 21 (6): 618-620.

http://www.informaworld.com/smpp/content~db=all~content=a769773
Ανακτήθηκε στις 2010-06-25.

# Επιλεγμένη βιβλιογραφία

- Cardarelli, François (2008). Materials Handbook: A Concise Desktop Reference (https://archive.org/details/materialshandboo0000card) (2η έκδοση). Springer. ISBN 978-1-84628-668-1.
- Crabtree, Robert H. (2005). The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (https://archive.org/details/The\_Organometallic\_Chemistry\_Of\_Transition\_Metals) (4η ἐκδοση). Yale University, New Haven, Connecticut: Wiley-Interscience. ISBN 0-4716-6256-9.
- Chandler, Harry (1998). Metallurgy for the non-metallurgist (1η έκδοση). ASM International. ISBN 978-0-87170-652-2.
- Druce, Gerald (1948). Rhenium: DVI-Manganese, the Element of Atomic Number 75 (Επανέκδοση 19 Δεκεμβρίου 2013). Cambridge University Press. ISBN 978-1-10769-324-1.
- Ebbing, Darrell D. Gammon, Steven D. (2008). General Chemistry (9η έκδοση). Cengage Learning. ISBN 0-618-85748-6.
- Emsley, J. (2003). *Nature's building blocks: an A-Z guide to the elements* (https://archive.org/details/naturesbuildingb0000emsl). Oxford University Press. ISBN 0-198-50340-7.
- Evans, Anthony M. (1993). Ore Geology and Industrial Minerals: An Introduction (https://web.archive.org/web/20210305140609/https://gendocs.ru/docs/41/40119/conv\_1/file1.pdf) (PDF) (3η έκδοση). Oxford: Blackwell Science. ISBN 978-0-632-02953-2. Αρχειοθετήθηκε από το πρωτότυπο (http://gendocs.ru/docs/41/40119/conv\_1/file1.pdf) (PDF) στις 5 Μαρτίου 2021. Ανακτήθηκε στις 23 Ιανουαρίου 2014.
- Greenwood, Norman Neill- Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2η έκδοση). Oxford: Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4.
- Heiserman, David L. (1992). Exploring Chemical Elements and Their Compounds (https://archive.org/details/exploringchemica01heis). New York: Tab Books. ISBN 0-830-63018-X.
- Housecroft, Catherine E. Sharpe, Alan G. (2005). Inorganic chemistry (3η έκδοση). Pearson Education Limited. ISBN 978-0-1317-5553-6.
- Mackay, Ken M.· Mackay, Rosemary Ann· Henderson, W. (2002). Introduction to modern inorganic chemistry (http://books.google.gr/books?id =STxHXRR4VKIC&pg=PR13&lpg=PR13&dq=%22Introduction+to+modern+inorganic+chemistry%22&source=bl&ots=EF4qHL8 -&sig=59H PZLdZGl94Cb8krZBzperMzug&hl=el&sa=X&ei=oFvcUpbhCo3zyAP1s4HgBw&ved=0CGkQ6AEwBw#v=onepage&q&f=false) (6η έκδοση).
   CRC Press. ISBN 978-0-7487-6420-4. Ανακτήθηκε στις 20 Ιανουαρίου 2014.
- Μανουσάκης, Γεώργιος Ε. (1994). Γενική και Ανόργανη Χημεία. Θεσσαλονίκη: Αφοί Κυριακίδη. ISBN 960-343-272-5.
- Pauling, Linus (1988). <u>General Chemistry</u> (https://archive.org/details/generalchemistry00paul\_0) (3η έκδοση). Dover Publications. <u>ISBN</u> 978-04866-5622-9.
- Reed, Roger C. (2006). The Superalloys: Fundamentals and Applications (https://archive.org/details/superalloysfunda0000reed) (1η έκδοση).
   Cambridge University Press. ISBN 0-5218-5904-2.
- Τοσσίδης, Ιωάννης Α. (2001). Χημεία Ενώσεων Συναρμογής. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη. ISBN 978-96043-1754-7.
- Wiberg, Egon. Holleman, Arnold Frederick. Wiberg, Nils. Aylett, Bernhard J.. Brewer, William. Eagleson, Mary (2001). Inorganic chemistry.
   San Diego, California: Academic Press. ISBN 0-123-52651-5. OCLC 833903147 (https://www.worldcat.org/oclc/833903147).

# Εξωτερικοί σύνδεσμοι

- Live Rhenium prices (http://www.taxfreegold.co.uk/rheniumpricesusdollars.html)
- Theodore Gray: Elements Display (http://www.theodoregray.com/periodictabledisplay/Elements/075/index.s9.html)
- Mineral Species containing Rhenium (Re) (http://www.webmineral.com/chem/Chem-Re.shtml)
- Library of Inorganic Structures : Re (https://web.archive.org/web/20101018215846/http://3dchem.com/element.asp?selected=Re)
- Pictures of Rhenium, its minerals and applications (http://periodictable.com/Elements/075/pictures.pr.html)
- Γενικό Προξενείο του Ουζμπεκιστάν στην Ελλάδα: ΤΟ ΓΕΩΣΤΡΑΤΗΓΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΚΑΙ ΤΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ (https://web.archive.org/web/20120216035819/http://www.uzbekistan.gr/gr/book12.htm)