

Л. В. БОРИСОВА, А. Н. ЕРМАКОВ, О. Д. ПРАСОЛОВА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТ- И ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНОВ СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 10 VI 1974)

Электронная структура внешних оболочек атомов марганца, технеция и рения — d -элементов, обуславливает наличие у них ряда степеней окисления. Все они имеют на внешней электронной орбите по $2s$ -электрона. На предпоследней электронной орбите содержится $5d$ -электронов. Поэтому высшая положительная валентность их равна семи. Они образуют ионы MnO_4^- , TcO_4^- и ReO_4^- . Однако у этих элементов есть существенные различия. У переходных элементов в пределах одной группы с увеличением атомного веса усиливаются такие свойства, как кислотность окислов, склонность солей к гидролизу, устойчивость соединений с более высокой степенью окисления элемента. Окислительные свойства выражены резко у марганцевой кислоты и ее солей, а для рениевой кислоты и перренатов они не характерны. Перевод их в производные низших валентностей рения происходит лишь под воздействием сильных восстановителей. Технеций занимает промежуточное положение в этом смысле и раствор $HTcO_4$ восстанавливается довольно легко.

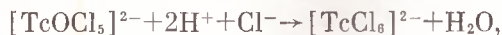
Так, при реакции $KMnO_4$ с концентрированной HCl происходит образование соединения $Mn(II)$:



При взаимодействии пертехнетат-иона с концентрированной HCl образуются последовательно комплексные соединения технеция(V) и технеция(IV) (^{2, 3}).



В зависимости от концентрации HCl и других условий последующее образование $[TcCl_6]^{2-}$ происходит по реакции



либо по реакции диспропорционирования, происходящей по схеме



Взаимодействие перренат-иона с соляной кислотой практически не происходит. Изучение спектров поглощения $HReO_4$ в концентрированной HCl показало отсутствие их изменений в течение длительного времени. Восстановление $Re(VII)$ в концентрированной HCl с помощью восстановителей, таких как $Sn(II)$, $Cr(II)$, HJ и др. приводит к последовательному образованию соединений пяти- и четырехвалентного рения состава $[ReOCl_5]^{2-}$ и $[ReCl_6]^{2-}$ и др. (^{4, 5}).

Образование соединений шестивалентного рения в солянокислых растворах при действии даже слабых восстановителей ранее не было зафиксировано. Причиной этого, на наш взгляд, является неустойчивость хлоридных соединений рения(VI) в растворах даже концентрированной HCl вследствие их гидролиза (⁶).

В связи с этим нам представлялось целесообразным провести восстановление рения в концентрированной серной кислоте (практически безводной) различными восстановителями, используя при этом HCl и Fe(II). Для сравнения в аналогичных условиях проводилось восстановление пертехнетат-иона. Мы предполагали, что в условиях восстановления рения будут получены соединения технеция с валентностью <4 .

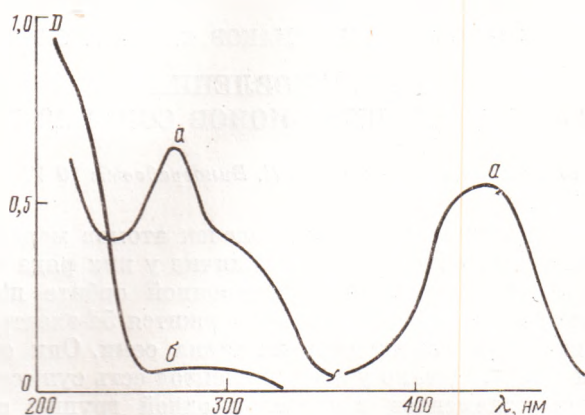


Рис. 1. Изменение спектров поглощения рения при действии конц. HCl на HReO_4 в растворе конц. H_2SO_4 (а) и в отсутствие HCl (б), $[\text{Re}] = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

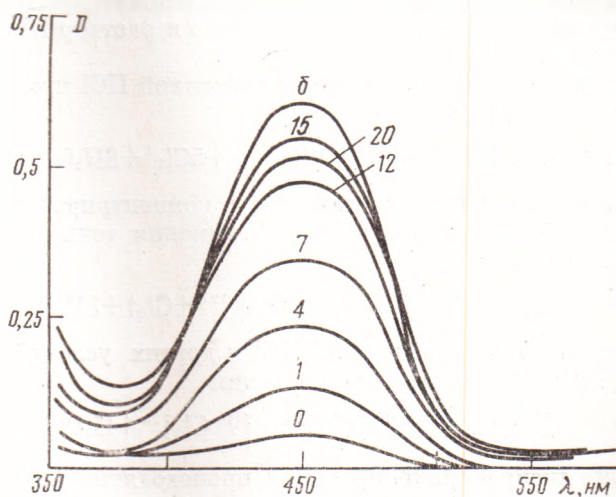


Рис. 2. Спектры светопоглощения $[\text{ReOCl}_5]^-$ при различной продолжительности воздействия конц. HCl на HReO_4 в конц. H_2SO_4 (цифры на кривых обозначают число суток) и в присутствии эквивалентного количества Fe(II) (б). $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HCl} = 14 : 1 \text{ (M : M)}$

Как известно, получение соединений типа $\text{Cs}_3[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]_3$ со степенью окисления технеция между 2 и 3 ⁽²⁾ проводилось в автоклавах при давлении 30 атм. и $\sim 180^\circ \text{C}$ газообразным водородом из раствора пертехнетата в концентрированной HCl. Кроме того, аналогичные соединения получены при действии на такие же растворы металлическим цинком ⁽⁷⁾.

В качестве исходных продуктов нами были использованы HReO_4 , HTcO_4 и концентрированные H_2SO_4 и HCl. На рис. 1 представлены спектры HReO_4

в концентрированной H_2SO_4 (б) и в концентрированной H_2SO_4 в присутствии концентрированной HCl (а). Как видно, спектры существенно различаются. Исчезает характерный для $Re(VII)$ максимум в дальней у.-ф. области и появляется максимум около 275 нм в у.-ф. области и при 430 нм в видимой области спектра. Идентификация образующегося соединения проводилась нами по спектру светопоглощения. Ранее (^{6, 8}) было найдено, что шестивалентный рений состава $[ReOCl_5]^-$ характеризуется аналогичными полосами поглощения. В работе (⁸) наличие комплекса рения (VI), характеризующегося таким спектром (резко отличным от спектров хлоридных комплексов $Re(V)$ и $Re(IV)$), было подтверждено различными способами, в том числе наличием спектров э.п.р. и окислительным титрованием.

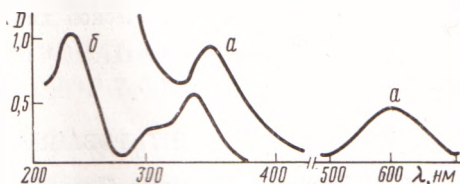


Рис. 3. Спектры светопоглощения синего раствора технеция (а) и этого же раствора после стояния на воздухе (б)

Вследствие этого идентификация образующегося соединения со спектром, описанным кривой б (рис. 1), вполне однозначна. На рис. 2 представлены спектры светопоглощения раствора во времени.

Наилучшей областью для изучения происходящих изменений является видимая область спектра. В у.-ф. области на спектр светопоглощения $Re(VI)$ частично налагается спектр продуктов взаимодействия между H_2SO_4 и HCl особенно с течением времени. Видимая область свободна от этих наложений. Как следует из представленных данных, рост оптической плотности при λ 430 нм продолжается в течение 15 суток. Было показано, что слабое нагревание ($50^\circ C$) существенно сокращает срок восстановления $Re(VII)$ до $Re(VI)$.

При использовании в качестве восстановителя $Fe(II)$ в той же смеси кислот найдено, что восстановление $Re(VII)$ до $Re(VI)$ происходит практически мгновенно. На рис. 2б приведен спектр поглощения оксохлоридного комплекса $Re(VI)$, полученного восстановлением железом (II). Спектры (рис. 2) идентичны, а значения D_{430} показывают на практически полное восстановление рения до $[ReOCl_5]^-$ в системе $Re(VII) - H_2SO_4 - HCl$.

На основании изученных свойств рения нами разработан количественный метод определения рения с использованием шестивалентного оксохлоридного комплекса.

В этих же условиях было изучено поведение пертехнетат-иона. При взаимодействии пертехнетат-иона в конц. H_2SO_4 с конц. HCl наблюдалось мгновенное образование темно-синего раствора, спектр светопоглощения которого приведен на рис. 3, а. Спектр характеризуется интенсивными полосами при 340 и 580 нм. Очевидно, в этих растворах образуются хлоридные соединения технеция типа $X_8[Te_2Cl_8]_3$, где степень окисления технеция дробная и равна 2,65 (²), или типа $[Te_2Cl_8]^{3-}$, где степень окисления технеция равна 2,5 по данным (⁷).

В отличие от расположения интенсивных полос поглощения в спектрах растворов, полученных в настоящей работе, полосы, характеризующие $Cs_8[Te_2Cl_8]_3$, лежат при 320 и 650 нм (²), а полосы, характеризующие оптимальное поглощение растворов, полученных при восстановлении диниомом, лежат при 615 нм. Растворы технеция, полученные во всех трех работах, имели синий цвет.

Подтверждением образования в наших условиях соединений технеция со степенью окисления не более трех, служит изменение цвета синего раствора во времени (под воздействием кислорода воздуха) на светло-зеленый, спектр светопоглощения которого полностью идентичен спектру гексахлоротехнетата (IV) (рис. 3, б).

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что исполь-

зование концентрированной H_2SO_4 позволяет восстанавливать семивалентный рений до шестивалентного концентрированным раствором HCl . В этих же условиях наблюдается более глубокое восстановление технеция, степень окисления которого, по-видимому, около трех.

Данные использованы для аналитических целей и изучения механизмов некоторых реакций.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Некрасов, Курс общей химии, М., 1955. ² М. И. Глинкина, А. Ф. Кузина, В. И. Спицын, ЖНХ, № 2, 403 (1973). ³ Д. И. Рябчиков, А. А. Поздняков, ДАН, т. 155, 153 (1964). ⁴ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, Аналитическая химия рения, «Наука», 1974. ⁵ R. Colton, The Chemistry of Rhenium and Technetium, London—N. Y.—Sydney, 1965. ⁶ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова, ДАН, т. 215, № 3, 589 (1974). ⁷ I. D. Eakins, J. Chem. Soc., 1963, 6012. ⁸ Л. В. Борисова, И. Н. Маров и др., ЖНХ, т. 16, № 11, 3026 (1971).