

Л. В. БОРИСОВА, Е. И. ПЛАСТИНИНА, А. Н. ЕРМАКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСОБРОМИДНЫХ И ОКСОФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ (VI) В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 18 III 1975)

В литературе отсутствовали до последнего времени сведения о получении в растворах соединений шестивалентного рения. В работах (1-4) нами впервые были описаны способы получения оксохлоридных комплексов шестивалентного рения в растворах и их свойства. Факт образования соединений рения (VI) составов ReOCl_4 и $[\text{ReOCl}_5]^-$ был установлен при изучении взаимодействия оксохлоридного комплекса рения (V) состава $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, а также HReO_4 с концентрированной H_2SO_4 в присутствии хлорид-ионов. Изучение реакций взаимодействия методами электронной спектроскопии и э.п.р. дало возможность найти специфические спектры оксохлоридных комплексов рения (VI) и разработать на их основе новые количественные методы определения рения.

С целью получения сведений о химии малонизученных степеней окисления рения представлялось целесообразным попытаться получить в растворах соединения рения (VI) с другими галогенид-ионами и выявить их возможности для анализа.

Для получения оксобромидных и оксофторидных комплексов рения (VI) изучались реакции взаимодействия соединений рения с фторид- и бромид-ионами в растворах концентрированной серной кислоты. В качестве исходных соединений рения использовали оксогалогенидные комплексы рения (V) состава $[\text{ReOF}_5]^{2-}$, соединения рения (VII) в виде ReO_4^- -ионов. В связи с этим изучались системы $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$, $[\text{ReOF}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$, а также $\text{ReO}_4^- - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HBr}(\text{HF})$. В работе использовалась HReO_4 , полученная при окислении металлического рения перекисью водорода, KReO_4 , KBr , $\text{KF} \cdot \text{HF}$, H_2SO_4 , HBr и HF марки ч.д.а. Соединения рения (V) в виде $\text{H}_2[\text{ReOF}_5]$ и $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ предварительно были получены нами в растворах HF и HBr по аналогии с методом синтеза $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в HCl (5). Идентификация $[\text{ReOBr}_5]^{2-}$ в растворе производилась по оптическому спектру (6). Спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре «Спекорд» в области 200–750 нм (50 000–14 000 см^{-1}).

При взаимодействии раствора $\text{H}_2[\text{ReOF}_5]$ в концентрированной HF , а также раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в концентрированной HBr с 18 М раствором H_2SO_4 при объемных соотношениях растворов 1 : 4 и выше окраска растворов менялась соответственно от синей до малиновой и от розовато-оранжевой до сине-зеленой. Изменение окраски фторидных и бромидных комплексов сопровождалось изменением спектров светопоглощения (рис. 1). Как видно из приведенных данных, происходит резкое изменение оптических спектров и увеличение интенсивности полос поглощения, что свидетельствует об образовании принципиально новых соединений в растворах. Полученные растворы обладали сигналами э.п.р., что доказывало наличие рения (VI) в этих растворах (2, 8). Образующиеся окрашенные соединения совершенно различно ведут себя при экстракции в неполярные растворители (хлороформ, толуол): малиновое соединение, образующееся в растворах $[\text{ReOF}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$, не экстрагируется в органическую фазу,

в то время как окрашенное в сине-зеленый цвет соединение, образующееся в системе $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$, полностью переходит в органический растворитель за однократную экстракцию. Сопоставляя полученные данные с ранее наблюдаемыми для детально изученной нами системы $[\text{ReOCl}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HCl}$ (^{1-3, 9}), можно прийти к выводу, что в исследуемых системах $[\text{ReOF}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$ и $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$, содержащих большие избытки галогенид-ионов (по отношению к содержанию рения), образуются насыщенные оксофторидные и оксобромидные комплексы рения (VI) составов ReO_4^- и $[\text{ReOF}_5]^-$.

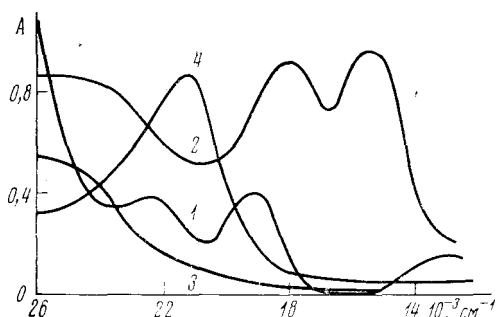


Рис. 1. Электронные спектры растворов: 1 — H_2ReOBr_5 в HBr , $[\text{Re}]=0,012 \text{ M}$; 2 — H_2ReOBr_5 в смеси концентрированных HBr и H_2SO_4 при объемном соотношении 1:4, $[\text{Re}]=1,44 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 — H_2ReOF_5 в HF , $[\text{Re}]=0,1 \text{ M}$; 4 — H_2ReOF_5 в смеси концентрированных HF и H_2SO_4 при их объемном соотношении 1:4, $[\text{Re}]=0,02 \text{ M}$

Учитывая различие в химической активности фторид- и бромид-ионов, противоположное отношение продуктов реакций в изучаемых системах к экстракции в неполярные растворители можно объяснить образованием в первой из них комплексного аниона $[\text{ReOF}_5]^-$, а во второй — нейтрального соединения ReOBr_4 .

На рис. 2 приведены спектры светопоглощения экстракта в толуол продукта реакции в системе $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$ и толуольного раствора твердого соединения ReOBr_4 (полученного как описано ниже), а также продуктов их взаимодействия с

бромидом тетрафенилфосфония. Как следует из приведенных данных, спектры 1 и 2 совершенно идентичны, что указывает на образование в системе $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$ оксотетрабромид рения (VI) — ReOBr_4 . Спектр 3 отличается от спектра 1 наличием новой полосы поглощения в области $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ и аналогичен спектру 4, который может быть отнесен к соединению $(\text{PPh}_4)\text{ReOBr}_5$, вследствие аналогии его получения с (⁷). Сопоставление спектров 1 и 2 со спектрами 3 и 4 (рис. 2) указывает на их различие и подтверждает образование в изучаемой системе $[\text{ReOBr}_5]^{2-}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HBr}$ оксотетрабромид рения (VI).

Поскольку в изучаемых реакциях наличие больших количеств галогенидов, обусловленных синтезом соединений рения (V), затрудняет нахождение оптимальных условий образования комплексов рения (VI), нами были изучены системы, содержащие $\text{Re(VII)}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$. Как и следовало ожидать, при действии $\text{KF} \cdot \text{HF}$ на растворы рения (VII) в H_2SO_4 образования восстановленных форм рения не происходит, что согласуется с уменьшением восстановительных свойств в ряду $\text{J}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

При добавлении KBr к бесцветному раствору перренат-иона в H_2SO_4 раствор окрашивается в интенсивный сине-зеленый цвет. Спектр раствора приведен на рис. 3. Сравнение спектров рис. 3 и спектра 2 рис. 1 позволяет прийти к выводу об образовании одного и того же соединения рения как при реакции оксопентагалогенида рения (V) со смесью H_2SO_4 и HBr , так и при реакции ReO_4^- с KBr в растворе H_2SO_4 . Оптимальным условием образования его отвечает молярное отношение $\text{Re} : \text{Br}^- = 1 : 15 - 1 : 20$ и $17 - 18 \text{ M}$ H_2SO_4 . Установлено, что зависимость оптической плотности растворов от концентрации рения в интервале $1,7 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ прямолинейна. При дальнейшем повышении концентрации рения до 10^{-3} M из растворов выделялись черные кристаллические осадки, хорошо растворимые в толуоле. Данные химического анализа (молярное отношение $\text{Re} : \text{Br}^- = 1 : 4$) кристаллов свидетельствовали об образовании оксотетрабромид

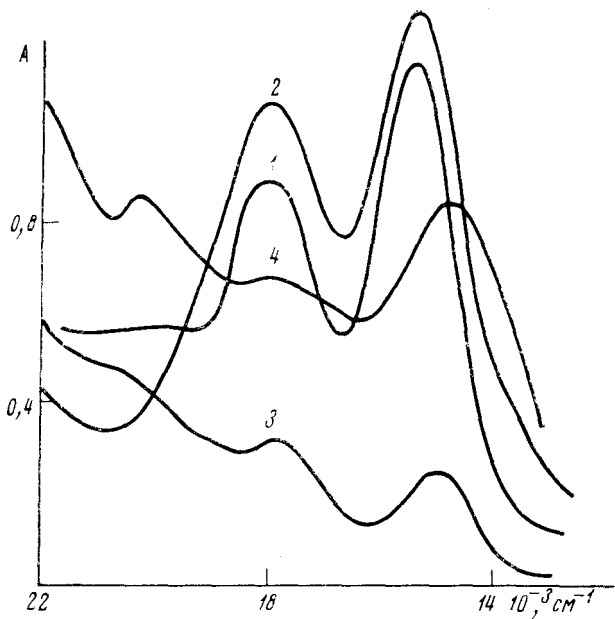


Рис. 2. Спектры светопоглощения толуольных растворов: 1 — продукта реакции в системе $[\text{ReOBr}_3]^{2-} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HBr}$; 2 — ReOBr_4 ; 3 — 1 в присутствии $[\text{PPh}_4]\text{Br}$; 4 — 2 в присутствии $[\text{PPh}_4]\text{Br}$

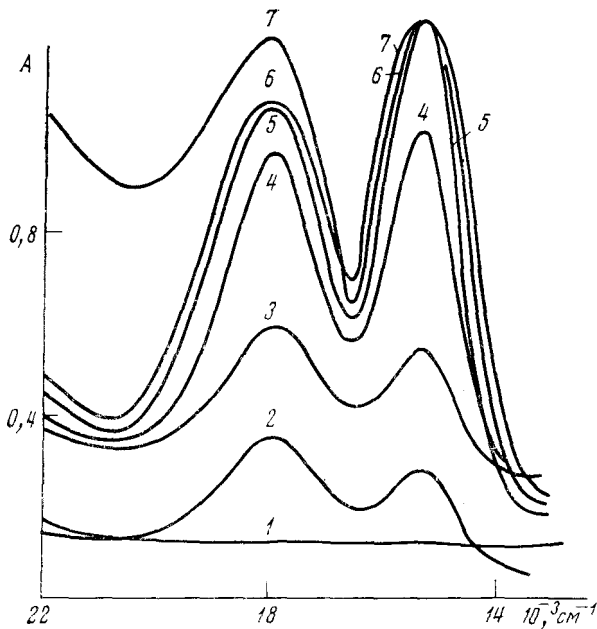


Рис. 3. Изменение спектров светопоглощения в системе $\text{KReO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KBr}$ в зависимости от молярных соотношений $\text{Re}:\text{Br}^-$: 1 — 1:2; 2 — 1:5; 3 — 1:10; 4 — 1:20; 5 — 1:50; 6 — 1:100; 7 — 1:200

рения — ReOBr_4 . Действие воды на ReOBr_4 мгновенно вызывает гидролиз, который сопровождается диспропорционированием, характерным для соединений рения (VI) (1): $3\text{Re(VI)} \rightarrow 2\text{Re(VII)} + \text{Re(IV)}$. Изучение влияния времени на изменения в спектрах растворов показало, что образу-

щийся ReOBr_4 устойчив в течение суток и более в H_2SO_4 ; оптическая плотность его растворов достигает максимума через 5–10 мин. после начала реакции.

Для сравнения в аналогичных условиях проводилось восстановление пертехнетат-иона. При взаимодействии KTcO_4 в концентрированной H_2SO_4 с избытком KBr раствор мгновенно окрашивался в ярко-вишневый цвет, спектр поглощения которого приведен на рис. 4. Спектр характеризуется интенсивными полосами поглощения при 20 300, 30 000 и 42 000 см^{-1} . Учиты-

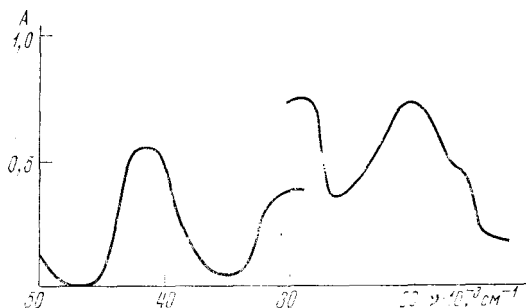


Рис. 4. Спектр светопоглощения раствора H_2SO_4 , содержащего KTcO_4 и избыток KBr (по отношению к раствору $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KBr}$)

вая данные работы (⁴) и более сильное восстанавливающее действие Br^- -ионов (по сравнению с Cl^- -ионами), можно предположить, что в описанных условиях образуется бромидный комплекс технеция в состоянии окисления менее 4.

Таким образом, исследование систем $\text{Re(V)—H}_2\text{SO}_4\text{—HBr(HF)}$ и $\text{Re(VII)—H}_2\text{SO}_4\text{—HBr}$ позволило впервые разработать простые методы получения оксофторидного и оксобромидного комплексов рения (VI) в растворах. Данные использованы для аналитических целей.

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

Поступило
10 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, Аналитическая химия рения, М., «Наука», 1974, стр. 74. ² Л. В. Борисова, И. Н. Маров и др., ЖНХ, т. 16, 3026 (1971). ³ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова, ДАН, т. 215, № 3, 589 (1974). ⁴ Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, О. Д. Прасолова, ДАН, т. 218, 581 (1974). ⁵ J. Jacob, B. Jezowska, Zs. anorg. Chem., B. 220, 16 (1934). ⁶ Б. Ежовска-Тшебятовска, С. Вайда, М. Балук, ЖСХ, т. 8, № 3, 519 (1967). ⁷ D. A. Edwards, R. T. Ward, J. Chem. Soc., 1972, 89. ⁸ И. Н. Маров, Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков, Сб. Рений. Химия, технология, анализ, М., «Наука», 1975. ⁹ Л. В. Борисова, И. И. Антипова-Каратаева, А. Н. Ермаков, Тез. докл. на XV Международн. конфер. по координационной химии, «Наука», 1973.