

Дулов

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

А. С. КОТЕЛЬНИКОВА

**Исследование соединений  
двухвалентного рения**

Автореферат диссертации, представленной  
на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

---

г. Москва

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

А. С. КОТЕЛЬНИКОВА

Исследование соединений  
двухвалентного рения

Автореферат диссертации, представленной  
на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук В. Г. ТРОНЕВ.

---

г. Москва

Синтез и изучение строения и свойств соединений двухвалентного рения представляет определенный интерес как с точки зрения решения ряда практических задач получения металлического рения и его производных в чистом виде и нахождения новых областей применения этого редкого элемента, так и для теории комплексообразования. Кроме того, особое значение имеет выяснение вопроса о возможности распространения основных закономерностей комплексообразования на группу элементов, не являющихся типичными комплексообразователями, к которым относится и рений.

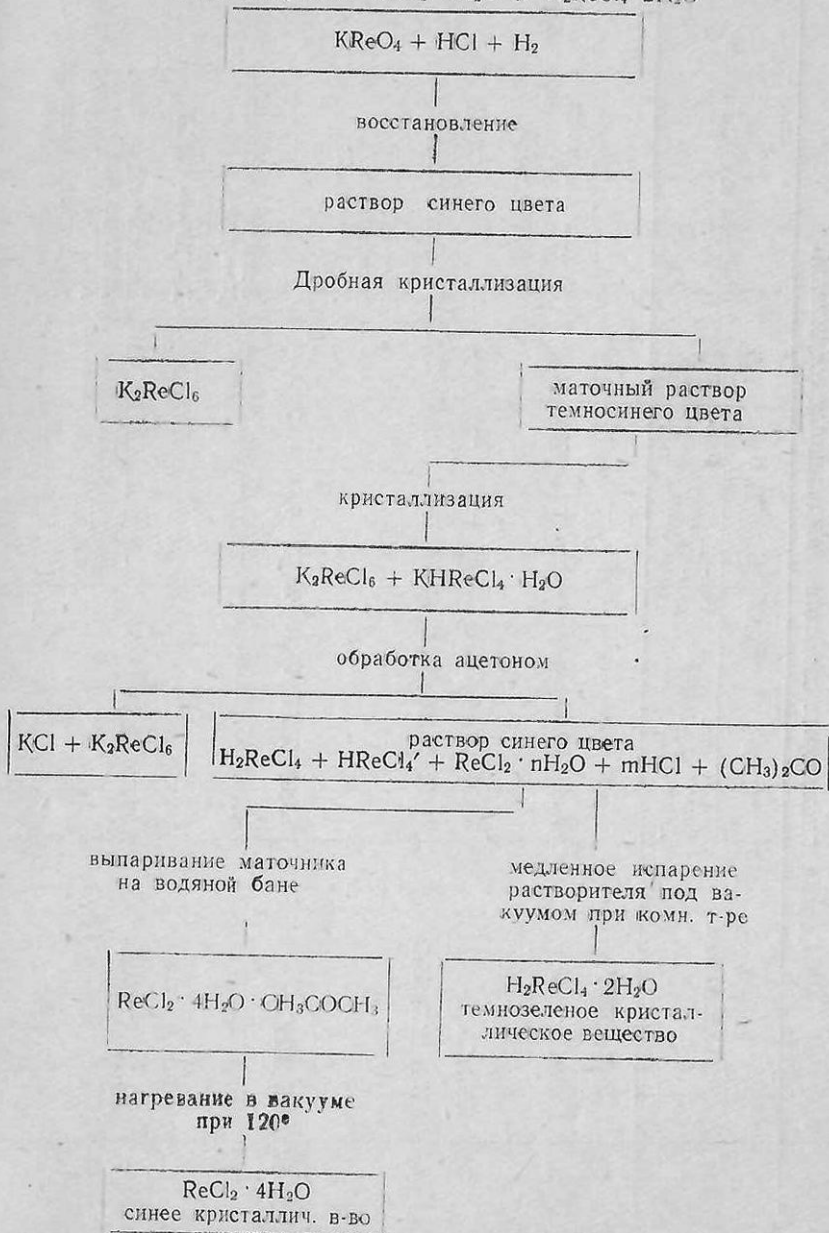
Известно сравнительно небольшое количество работ, посвященных изучению соединений рения низших валентностей, хотя исследования в области соединений с необычными валентностями элемента, к которым могут быть, по видимому, отнесены и соединения двухвалентного рения, приобрели в настоящее время актуальность.

Целью настоящего исследования было получение растворов, содержащих достаточное количество соединений  $\text{Re}^{+2}$ , выделение в твердом виде индивидуальных соединений  $\text{Re}^{+2}$  и изучение некоторых свойств.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЕРРЕНАТОВ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ И ВЫДЕЛЕНИЕ ХЛОРИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ.

Получение растворов соединений двухвалентного рения производилось восстановлением смеси кристаллического перрената калия ( $\text{KReO}_4$ ) с концентрированной соляной кислотой (уд. в. 1,19) газообразным водородом под давлением при повышенной температуре. Весовое отношение исходных продуктов  $\text{KReO}_4 : \text{HCl}$  составляло 1 : 40, начальное давление водорода равнялось 25 атм., максимальная температура нагревания смеси —  $325^\circ$ , время восстановления — 3—4 часа. В процессе нагревания давление газов в автоклаве увеличивалось до 100—110 атм.

Схема получения  $\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



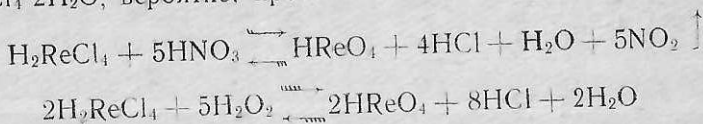
Результаты анализа дигидрата даны в табл. 1 (№ 9), где приводятся средние значения полученных данных. Однородность и индивидуальный характер выделенных продуктов были подтверждены результатами кристаллооптического и рентгенографического исследований.

Второй эндотермический эффект (398°) соответствует разложению  $\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , но попытки получения безводного хлорида или других индивидуальных продуктов распада гидратов не привели к положительным результатам.

Как показано на схеме, из синего раствора в ацетоне, содержащего хлористые соединения двухвалентного рения, путем медленного испарения растворителя под вакуумом при комнатной температуре был получен сухой темнозеленый мелкокристаллический осадок. Выделенный продукт подвергался многократной кристаллизации из ацетона при тех же условиях.

Результаты анализа на содержание рения, хлора и определения валентности рения в данном соединении приведены в таблице 1 (1).  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — темнозеленое мелкокристаллическое вещество, отличающееся нестойкостью. При стоянии на воздухе в течение суток оно окисляется; следы влаги тотчас же вызывают гидролиз (появление темнокоричневой окраски). Темнозеленые кристаллы  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяются в ацетоне, уксусной и крепкой соляной кислотах, причем в растворах  $\text{HCl}$  с концентрацией меньшей, чем 2,5 N, уже наблюдаются признаки гидролиза.

Азотная кислота, водный раствор перекиси водорода вызывают при комнатной температуре быстрое окисление  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вероятно, протекающее по следующим схемам:



В воде, в растворах аммиака, едких щелочей происходит гидролиз  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

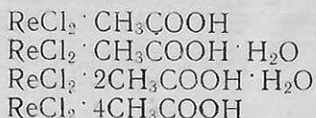
Гидраты двуххлористого рения также могут, по видимому, рассматриваться как продукты частичного гидролиза  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Термографическое исследование  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показывает незначительную устойчивость данного соединения при нагревании его на воздухе.

Эндотермические эффекты на кривой нагревания  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере азота выявились четко, но лежат настолько близко друг к другу, что выделение индивидуальных

10. Исследовано взаимодействие  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCNS}$  в ацетоновых и солянокислых растворах методом смешения. Найдено наличие максимумов оптической плотности в растворах, отвечающих отношению  $[\text{ReCl}_4]'' : \text{CNS}' = 1 : 2$  и  $[\text{ReCl}_4]'' : \text{CNS}' = 1 : 4$ .

11. С целью изучения возможности отделения соединения двухвалентного рения от соединений других валентностей методом экстракции изучено отношение водно-солянокислых растворов  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к различным органическим растворителям. Найдено, что наиболее полно соединения  $\text{Re}^{+2}$  извлекаются, теми органическими веществами, которые имеют в своей молекуле группу  $\text{CO}$  (пинаколин, ацетофенон, метилакрилат, диметилфталат).

12. Выделен ряд производных двухвалентного рения с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  при реакции  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с ледяной уксусной кислотой.



При взаимодействии  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  с пиридином получен в твердом виде продукт, отвечающий составу:  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COH} \cdot \text{Py}$ .

13. Результаты термографического исследования производных  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показали, что кислые соли  $\text{NH}_4\text{HReCl}_4$  и  $(\text{PyH})\text{HReCl}_4$  обладают значительной термической стойкостью и имеют соответствующие эндотермические эффекты разложения около  $400\text{--}420^\circ$ . Из соединений двухвалентного рения с уксусной кислотой наиболее устойчивым в термическом отношении является  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ , разложение которого происходит при температуре  $300^\circ$ .

14. Однородность и различный характер некоторых выделенных соединений  $\text{Re}^{+2}$  были подтверждены результатами рентгенографического и кристаллооптического исследований.

## Состав и некоторые свойства выделенных соединений

№	Соединение	% Re		% Cl		% N		Валентность Ре	Примечание
		Найдено	Рас-считано	Найдено	Рас-считано	Найдено	Рас-считано		
1	$H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$	50,16	50,88	37,16	38,8	—	—	1,96	Определение воды в % по убыли в весе: найдено 4,6%, рассчитано 4,7%
2	$KHReCl_4 \cdot H_2O$	48,40	48,49	36,67	36,74	—	—	1,93	
3	$KHReCl_4$	51,30	50,86	38,20	38,79	—	—	—	Вещество однородно, $N_1 = 1,78$ ; $N_2 = 1,72$ ; диамагнитно $X_r 10^6 = 0,198$
4	$NH_4HReCl_4 \cdot H_2O$	51,92	52,46	39,30	39,93	3,91	3,94	2,12	
5	$NH_4HReCl_4$	53,83	53,67	40,10	40,85	4,00	4,03	—	Вещество однородно, $N = 1,78$ ; диамагнитно $X_r 10^6 = -0,258$
6	$(PyH)HReCl_4$	45,40	45,52	34,53	34,65	3,58	3,42	—	
7	$ReO_3Py_4Cl$	33,18	32,85	6,84	6,24	9,80	9,87	5,18	Вещество однородно, диамагнитно $X_r 10^6 = -0,291$ pH водного раствора = 4,7

8	$\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	56,77	56,59	22,26	21,57	—	—	2,05	Вещество однородно; рН водного раствора = 3,0
9	$\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	62,97	63,53	23,51	24,19	—	—	—	—
10	$\text{ReCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$	37,58	37,49	16,40	14,28	—	—	—	—
11	$\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	47,72	47,16	18,35	17,91	—	—	—	—
12	$\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,77	55,60	21,34	21,45	—	—	—	% $\text{H}_2\text{O}$ рассчитано 5,36 найдено: мег Елицура 5,35 по убыли веса: 6,37
13	$\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$	58,46	58,72	22,01	22,35	—	—	—	Вещество однородное, рН водного раствора = 3,0; диамагнитно $X_r 10^6 = -0,110$
14	$\text{H}_2[\text{Re}(\text{OH})_3\text{Cl}]$	69,00	67,80	12,10	12,90	—	—	—	—
15	$\text{H}_2[\text{Re}(\text{OH})_4]$	73,01	72,87	—	—	—	—	—	—
16	$\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{Py}$	47,65	47,03	16,83	17,89	4,00	3,78	—	—



соединений при нагревании исходных веществ до соответствующей температуры эндотермического эффекта осуществить не удалось.

При нагревании вещества в токе азота до  $t^{\circ} - 250^{\circ}$  был получен темносерый порошок, обладающий металлическим блеском.

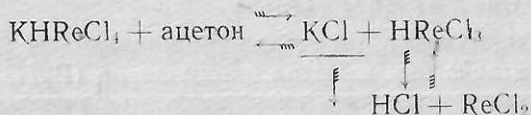
Попытка получения безводного  $\text{ReCl}_2$  путем термического разложения  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в атмосфере азота газообразного  $\text{HCl}$  также не привела к положительным результатам.

### Получение и свойства некоторых производных $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Подтверждением того, что соединение  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может быть отнесено к классу кислот, является получение ее производных, в частности, некоторых кислых солей:  $\text{KReCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KReCl}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReCl}_4$ ,  $(\text{PyH})\text{ReCl}_4$  (табл. I № 2, 3, 4, 5, 6).

По сравнению с  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кислые соли ее несколько более устойчивы. При комнатной температуре на воздухе они устойчивы, но при нагревании до  $130-150^{\circ}$  теряют без разложения кристаллизационную воду. Следы влаги, как и в случае  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  сейчас же вызывают гидролиз с образованием темнокоричневых соединений.

В концентрированных соляной и уксусной кислотах кислые соли  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяются с образованием соответственно темнозеленого и темносинего раствора. При растворении в ацетоне  $\text{KReCl}_4$  или  $\text{NH}_4\text{ReCl}_4$  из раствора выпадает осадок хлористого калия, вследствие процесса разложения кислой соли:



Для получения аминопроизводного двухвалентного рения с пиридином нужна кислая среда как необходимое условие проведения реакции. Навеска  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворялась в ацетоне, раствор подкислялся 1 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , и в него по каплям добавлялся пиридин, в результате чего выпадал мелкокристаллический осадок серозеленого цвета, не растворимый в воде, спиртах, эфирах, бензоле, ацетоне и др. органических растворителях. Гидролиз соединений наступает лишь

при нагревании вещества в воде или водном растворе аммиака.

Определение валентности по методу И. и В. Ноддаков для данного продукта осуществить не удалось, т. к. это пиридиновое соединение не растворяется в воде. Однако, косвенным подтверждением наличия в нем двухвалентного рения может служить тот факт, что при кипячении осадка  $(\text{PyH}) \text{HReCl}_4$  в концентрированной соляной кислоте серозеленый осадок постепенно растворялся с образованием раствора темносинего цвета, характерного для соединений двухвалентного рения.

Соединение  $\text{Re}^{+2}$  с  $\text{Py}$  характеризуется большей термической стойкостью. Первый эндотермический эффект на кривой нагревания наблюдался только при температуре  $403^\circ$  и соответствовал, по видимому, процессу одновременного разложения и окисления пиридинового соединения.

Были сделаны также попытки внедрения пиридина во внутреннюю сферу комплексного иона  $[\text{ReCl}_4]''$  с целью получения соединения  $\text{Re}^{+2}$ , содержащего в своем составе две или четыре молекулы пиридина. Для этого навеску  $(\text{PyH}) \text{HReCl}_4$ , помещенную в 5—10 мл концентрированной соляной кислоты, обрабатывали избытком пиридина при комнатной температуре. Осадок при этом растворялся с образованием краснокоричневого раствора, из которого путем кристаллизации после выпаривания на водяной бане при доступе воздуха или при длительном стоянии на воздухе при комнатной температуре выделяли красно-коричневые кристаллы. Результаты анализа и определения валентности рения в них даны в табл. 1 (№ 7). В соответствии с его составом  $[\text{ReO}_2\text{Py}_4] \text{Cl}$  вещество может быть названо тетрапиридиндиоксорений хлоридом, содержащим пятивалентный рений в катионе.

Ни дипиридинхлорид, ни тетрапиридинхлорид двухвалентного рения при действии избытка пиридина на  $(\text{PyH}) \text{HReCl}_4$  в данных условиях получить не удалось. Оранжевокрасные кристаллы соединения пятивалентного рения легко растворяются в воде, давая растворы желтого цвета со значением  $\text{pH}$  около 5. При растворении этого вещества в соляной кислоте образуется раствор темновинного цвета, интенсивность окраски которого возрастает с переходом в фиолетовую при увеличении концентрации  $\text{HCl}$ .

С целью изучения возможности более быстрого и достаточно полного отделения соединений  $\text{Re}^{+2}$  от соединений других валентностей методом экстракции выяснялось отношение

солянокислого раствора  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$  к имеющим различные функциональные группы органическим растворителям, для чего 3 мл раствора  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$  в концентрированной соляной кислоте встряхивались с таким же объемом соответствующего органического растворителя.

В таблице 2 показаны результаты этих опытов.

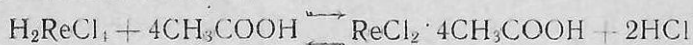
Таблица 2

Отношение солянокислого раствора  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$   
к органическим растворителям с различными  
функциональными группами

Название класса органических соединений	Структурная формула	Органический растворитель	Растворимость в г на 100 г.	Результаты взаимодействия растворов соед. $Re^{+2}$ в орг. раствор.
1. Спирты	$R-OH$	а) метиловый; б) этиловый; в) н. пропиловый; г) глицерин;	$\infty$ 8 $\infty$	гидролиз соед. $Re^{+2}$
2. Эфиры простые	$R_1-O-R_2$	т) этиловый;	7,8	гидролиза и экстракции нет гидролиз
3. Кетоны	$R_1 \diagup C=O$ $R_2 \diagdown$	б) дихлорэтиловый эфир	1,07	два слоя экстракции соед. $Re^{+2}$ нет однородный р-р экстракция соед. $Re^{+2}$ в неводн. слой
		а) ацетон; б) пинаколин; в) ацетофенон;	$\infty$ 2,5 н. р.	
4. Кислоты	$R-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$	а) уксусная;	$\infty$	однородный р-р
5. Эфиры сложные	$R_1-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OR_2 \end{matrix}$	а) этилацетат;	8,6	2 слоя, частичная экстракция соед. $Re^{+2}$ в неводный слой экстракция соед. $Re^{+2}$ в неводный слой дан-отс. -Т экстракция соед. $Re^{+2}$ в неводный слой
		б) диметилфталат;	0,4	
		в) метилакрилат;	дан-отс. -Т	
6. Ароматич. и предельн. углеводороды		бензол	0,07	2 слоя, экстракции соед. $Re^{+2}$ нет
		дихлорэтан;	0,9	2 слоя, экстракции соед. $Re^{+2}$ нет

Было установлено, что экстрагентами  $\text{Re}^{+2}$  из солянокислых растворов являются те органические вещества, которые имеют в своей молекуле функциональную группу  $=\text{C}=\text{O}$ , т. е. прежде всего, кетоны, несколько хуже — сложные эфиры. Полнота экстракции соединений двухвалентного рения в слой органического растворителя зависит от его растворимости в воде: чем меньше растворимость, тем более полно проходит извлечение соединений  $\text{Re}^{+2}$  в неводный слой.

Для получения соединений двухвалентного рения с уксусной кислотой навеска  $\text{H}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворялась в ледяной уксусной кислоте. Из темносинего раствора путем испарения растворителя при комнатной температуре получали яркий синезеленый осадок, который затем высушивался до постоянного веса в эксикаторе над хлористым кальцием и анализировался. Результаты анализа, приведенные в таблице 1 (№ 10), соответствуют составу тетраацетохлорида  $\text{Re}^{+2} \text{ReCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{COOH}$ , образующегося, очевидно, по схеме:



Интересно отметить, что взаимодействие с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  проходит с разрушением иона  $[\text{ReCl}_4]^-$ .

Полученный продукт растворялся в воде, и путем кристаллизации из водного раствора был выделен второй продукт, которому на основании анализов (см. табл. 2, № 11) была приписана формула  $\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  — гидрат диацетохлорида  $\text{Re}^{+2}$ . Это соединение послужило исходным материалом для получения следующего производного. При нагревании его до температуры  $60-70^\circ$  отщеплялась одна молекула уксусной кислоты с образованием гидрата моноацетохлорида  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , результаты анализа которого даны в табл. 2 (№ 12). При температуре  $130^\circ$   $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  теряет воду, переходя в безводный моноацетохлорид  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  (табл. 1, № 14).

Было также проведено термографическое исследование продуктов взаимодействия  $\text{H}_2\text{ReCl}_4$  с уксусной кислотой. В качестве исходного был взят продукт кристаллизации из водного раствора  $\text{ReCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Исследовалась реакция  $\text{ReCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$  с пиридином. К водному раствору моноацетохлорида добавлялся по каплям пиридин. Сейчас же выпадал серовато-голубой осадок, который несколько раз промывался дистиллированной водой, высушивался при  $120^\circ$  и анализировался. Результаты анализа

## ВЫВОДЫ

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы:

1. Восстановлением смеси  $KReO_4$  с концентрированной  $HCl$  газообразным водородом под давлением 100—110 атмосфер при температуре  $330^\circ$  были получены растворы, содержащие соединения двухвалентного рения.

2. Из солянокислых растворов путем дробной кристаллизации с последующим извлечением соединений  $Re^{+2}$  ацетоном выделены при различных условиях проведения кристаллизации следующие продукты:  $ReCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$ .

3. Определение валентности рения показало, что выделенные продукты являются соединениями двухвалентного рения.

4. Было проведено термографическое исследование  $ReCl_2 \cdot 4H_2O$ , которое показало наличие двух эндотезмических эффектов на кривой нагревания при  $150^\circ$  и  $398^\circ$ . В результате нагревания тетрагидрата двухлористого рения до  $150^\circ$  происходит процесс частичной дегидратации с образованием дигидрата хлорида по схеме:



5. На основании ряда экспериментальных фактов показано, что формулы тетра- и дигидратов двухлористого рения следует представлять, как более вероятные, в виде координационных соединений  $[ReCl_2(H_2O)_2]$  и  $[ReCl_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ .

6. Проведено термографическое исследование  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$ , которое показало, что это соединение двухвалентного рения устойчиво на воздухе лишь до температуры  $150^\circ$ , при нагревании выше  $150^\circ$  происходит потеря молекул  $H_2O$  и  $HCl$ . При дальнейшем повышении температуры происходят процессы одновременного окисления и разложения. Нагревание  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$  в атмосфере азота позволило выявить три эндотермических эффекта при температурах  $127^\circ$ ,  $150^\circ$  и  $170^\circ$ .

7. Предложена схема возможных продуктов гидролиза  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$ , причем некоторые промежуточные продукты гидролиза выделены в твердом виде:  $H_2[Re(OH)_3Cl]$ ,  $H_2[Re(OH)_4]$ ,  $[ReCl_2(H_2O)_2]$  и  $ReCl_2 \cdot 4H_2O$ .

8. Выделены в твердом виде кислые соли состава  $KHReCl_4$ ,  $NH_4HReCl_4$  и  $(PyH)HReCl_4$ .

9. Исследована реакция  $H_2ReCl_4 \cdot 2H_2O$  с пиридином, которая идет в кислой среде с образованием  $(PyH)HReCl_4$ . При действии избытка пиридина на  $(PyH)HReCl_4$  образуется соединение пятивалентного рения состава  $[ReO_2Py_4]Cl$ .

Т—11927 От 14/XI-58 г. Объем 1 п. л. Тираж 110 Заказ 6495

Типография «Красная звезда», Верхняя Масловка, 73