

В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян и М. Г. Экимян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

V. Исследование рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе

Колориметрическое определение рения в виде окрашенного рений-роданидного комплексного соединения широко применялось только в солянокислой среде [1]. Применимость этого метода в серноокислой среде и связанные с этим особенности до последнего времени почти не исследовались. Данное исследование имеет целью изучение свойств и состава рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе.

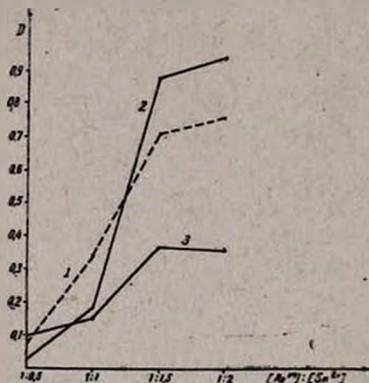


Рис. 1. Система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при постоянной концентрации ReO_4^- и переменной концентрации Sn^{2+} ($C_{\text{NaCNS}} = 0,2 \text{ M}$): 1. В 1 н. H_2SO_4 ; 2. В 2 н. H_2SO_4 ($l = 0,3 \text{ см}$); 3. В 5 н. H_2SO_4 ($l = 0,1 \text{ см}$).

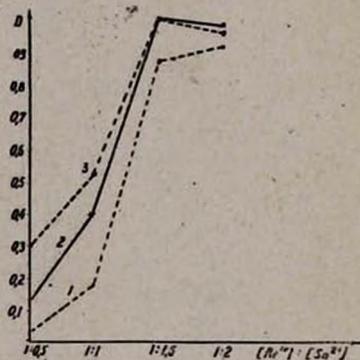
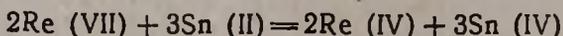


Рис. 2. Система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при постоянной концентрации ReO_4^- и переменной концентрации Sn^{2+} ($C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ н.}$): 1. В 0,2 н.; 2. В 0,3 н.; 3. В 0,5 н. растворе NaCNS ($l = 0,3 \text{ см}$).

Валентность рения в рений-роданидном комплексном соединении в серноокислых растворах. Ранее [2] было показано, что схема реакции восстановления перрената хлоридом олова (II) в присутствии роданида в солянокислой среде может быть выражена уравнением:



Следовало проверить, не изменяется ли приведенная схема реакции при замене солянокислой среды серноокислой. С этой целью система $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ изучалась методом изолярных серий Остромысленского—Джоба в интервале концентрации серной кислоты 1,0—5,0 н., роданида 0,1—0,5 моль/л, при общей концентрации пер-

рената и сульфата олова (II) $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Измерения оптической плотности проводились на фотометре Пульфриха при длине волны 428 мкм. Результаты, приведенные на рисунках 1—3, свидетельствуют о том, что при заметном изменении концентрации серной кислоты и роданида схема реакции восстановления перрената оловом (II) остается той же, т. е. полученное в сернокислой среде рений-роданидное комплексное соединение содержит рений в четырехвалентном состоянии.

Спектрофотометрическое исследование рений-роданидного комплексного соединения в сернокислой среде. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения, снятая на спектрофотометре СФ—4, приведена на рисунке 4.

Испытуемый раствор содержал серную кислоту в 4 н. концентрации, 3 мл 5%-ного раствора сульфата олова (II)* и избыток роданида натрия.

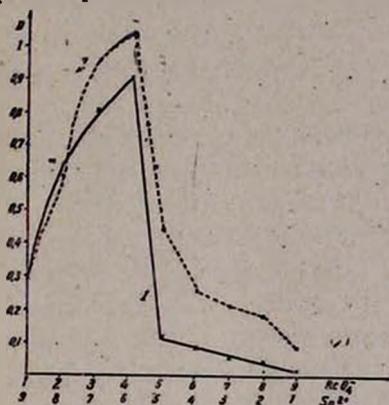


Рис. 3. Изомольярная серия системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+}$ при различном избытке роданида ($\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ н.}$): 1. В 0,1 н.; 2. В 0,3 н. растворе NaCNS ($l = 0,1 \text{ см.}$).

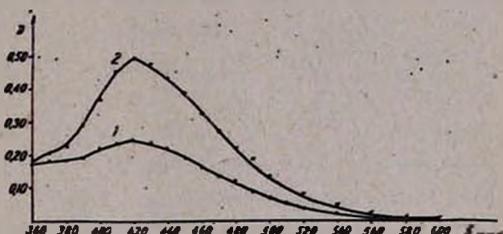


Рис. 4. Абсорбционная кривая рений-роданидного комплексного соединения: 1. В солянокислой среде (4 н.), $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-5}$; 2. В сернокислой среде (4 н.). $\text{C}_{\text{ReO}_4^-} = 1,5 \cdot 10^{-5}$.

Максимальная оптическая плотность в случае большого избытка роданида (0,2 моля) наблюдается в области спектра около 420 мкм, а вся кривая в целом хорошо совпадает с кривой светопоглощения исследуемого комплексного соединения в солянокислой среде (ср. кривые 1 и 2). Последнее обстоятельство указывает на возможность образования, независимо от характера среды, комплекса одного и того же состава. Вместе с тем из приведенных на рисунке 4 кривых (1 и 2) следует, что при равной концентрации рения в обоих растворах оптическая плотность сернокислого раствора значительно выше. Средние молярные коэффициенты светопоглощения (при 420 мкм), рассчитанные на основании ряда измерений, равны для солянокислых растворов ≈ 16000 , а для сернокислых растворов ≈ 32000 . В этой связи

* Раствор сульфата олова (II) готовился растворением 20 г гранулированного (или стружек) олова в концентрированной HCl и дальнейшим нагреванием в присутствии платиновой пластинки. Затем аммиаком осаждали $\text{Sn}(\text{OH})_2$, промывали осадок до удаления Cl^- и растворяли его в разбавленной H_2SO_4 при нагревании. Раствор по отношению к H_2SO_4 должен быть 5—6 н. Титр устанавливался йодометрически в атмосфере CO_2 .

возникает вопрос: не влияет ли хлор-ион на процесс комплексообразования между рением и роданид-ионом? Это влияние может быть обусловлено образованием тройного комплекса, т. е. комплекса, содержащего во внутренней координационной сфере два различных аддента: родан- и хлор-ионы. Кривая светопоглощения этого комплекса аналогична таковой для серноокислых растворов рений-роданидного комплексного соединения, но этот комплекс обладает более низким молярным коэффициентом светопоглощения. В этой связи были поставлены опыты по изучению системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^- - \text{Cl}^-$.

В мерной 25 мл колбе смешивались в различных соотношениях изомолярные растворы перрената калия и хлорида натрия с общей молярной концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Раствор подкисляли серной кислотой (до 2 н. при конечном разбавлении), прибавляли избыток роданида натрия (до 0,2 моля), 3 мл 5%-ного раствора сульфата олова (II), разбавляли водой до метки и через 1 час измеряли оптическую плотность полученного раствора. Для сравнения была аналогичным образом приготовлена и серия растворов рения, содержащая все указанные реактивы, за исключением хлорида натрия. Результаты, приведенные в виде кривых на рисунке 5, опровергают возможность химического взаимодействия между ионами рения, хлора и родана, поскольку при добавлении хлорида в изучаемой системе не наблюдается отклонения от аддитивности. В случае участия хлор-иона в реакции комплексообразования следовало ожидать появления минимума на кривой светопоглощения изомолярной серии. Далее было изучено влияние большого избытка хлор-иона на светопоглощение раствора рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе (рис. 6).

Полученные данные указывают на снижение оптической плотности серноокислого раствора рений-роданидного комплексного соединения под влиянием избытка хлор-иона, причем снижение тем больше, чем выше концентрация добавляемого хлорида. Последнее может быть обусловлено понижением окислительного потенциала $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ — системы и, как следствие этого, дальнейшим восстановлением рения до валентности ниже четырех, образующей с роданидом слабоокрашенные комплексы. Известно, что четырехвалентное олово легко образует комплекс типа $[\text{SnCl}_2]^-$, который прочнее, чем комплекс двухвалентного олова $[\text{SnCl}_4]^-$, и поэтому в присутствии соляной кислоты или хлоридов потенциал системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ сильно понижается. Это было экспериментально доказано Сырокомским, согласно данным которого [3], реальный потенциал системы $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ в серноокислой среде равен 0,412, а в солянокислой — 0,258 в. Поэтому в серноокислой среде перренат восстанавливается двухвалентным оловом только до четырехвалентного состояния, и наблюдается практически полное развитие окраски комплекса. Резкое повышение оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения имеет место и

в солянокислой среде, если добавлением Fe^{3+} - или Sn^{4+} -иона способствовать повышению окислительного потенциала $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -системы [4].



Рис. 5. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{IV}}-\text{Cl}^-$ на фоне избытка роданида (пунктиром обозначен контрольный раствор, не содержащий Cl^- ; общая концентрация Re^{IV} и Cl^- $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Необходимо отметить, что попытка определить методом изомолярных серий число групп SCN^- в роданидном комплексе рения для серноокислых растворов

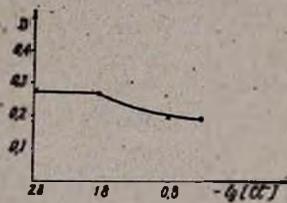


Рис. 6. Влияние избытка хлорида на оптическую плотность рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе ($C_{\text{Re}^{\text{IV}}} = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

не увенчалась успехом. Образующийся при добавлении олова (II) четырехвалентный рений в отсутствие избытка роданида выпадал из исследуемого раствора в виде гидратированной двуокиси рения. В солянокислой среде это препятствие не возникало, поскольку избыток соляной кислоты удерживал рений в растворе в виде гексахлорренид-иона $[\text{ReCl}_6]^{2-}$.

Далее, ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что рений-роданидный комплекс, полученный при большом избытке роданида в серноокислом растворе, имеет анионный характер. Аналогичные результаты были получены при качественном изучении заряда комплекса методом миграции при электролизе в U-образной трубке, а также на бумаге.

Из всего вышеизложенного следует сделать основной и важный для колориметрического определения рения вывод: для повышения чувствительности указанного метода определения рения в два раза следует пользоваться серноокислой средой.

Выводы

1. Восстановление серноокислых растворов перрената двухвалентным оловом в присутствии избытка роданида приводит к образованию роданидного комплексного соединения четырехвалентного рения.

2. Кривая светопоглощения рений-роданидного комплексного соединения в серноокислом растворе аналогична таковой для солянокислых растворов ($\lambda_{\text{мк.}} = 420$ мкм).

3. Коэффициент молярного светопоглощения растворов рений-роданидного комплексного соединения в 4 н. растворе серной кислоты равен 32000, т. е. в 2 раза больше, чем для солянокислых растворов.

4. Восстановление солянокислых растворов перрената двухвалентным оловом в присутствии избытка роданида частично приводит к образованию слабоокрашенных роданидных комплексных соединений рения с валентностью ниже четырех.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 II 1964

Վ. Մ. Թառայան, Լ. Գ. Մուսեղյան և Մ. Գ. Հեֆիմյան

ՌԵՆԻՈՒՄ-ՌՈՂԱՆԱԿԱՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅԱՆ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

V. Ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացությունը ուսումնասիրությունը
ծծմբաթթվական լուծույթում

Ա մ փ ո փ ու ի մ

Ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացության հատկությունները և բաղադրությունը ծծմբաթթվական միջավայրում դեռևս ուսումնասիրված չեն։ Օստրոմիսլենսկու — Ջորջի իզոմոլյար սերիանների եղանակով ապացուցված է, որ ռենիումի արժեքականությունը ռենիում-ռողանական կոմպլեքսային միացության մեջ հավասար է 4-ի։ Որպես առաջացող կոմպլեքսի հիմնական բնութագիրը ուսումնասիրված է ռենիում-ռողանական կոմպլեքսի լուսակլանման կորը։ Վերջինս էքսպերիմենտալ տվյալների համաձայն համընկնում է աղաթթվային միջավայրում հանված լուսակլանման կորի հետ (Նախ. — 420 մմ)։ Ռենիում-ռողանական կոմպլեքս պարունակող լուծույթների լուսակլանման գործակիցը ծծմբաթթվական միջավայրում 32000 է։ Այսպիսով հաստատվում է, որ հիշված կոմպլեքսի օպտիկական խտությունը աղաթթվային միջավայրում երկու անգամ ցած է, քան ծծմբաթթվական միջավայրում։

Օստրոմիսլենսկու — Ջորջի իզոմոլյար սերիանների եղանակով ապացուցված է, որ աղաթթվային միջավայրում գոյացող կոմպլեքսը իր բաղադրության մեջ քլոր չի պարունակում։ Դրա հետ միասին մեծ քանակությամբ քլոր-իոնի ավելացումը գունաթափում է ռենիում-ռողանական կոմպլեքսի ծծմբաթթվական լուծույթները։ Այդ երևույթը բացատրվում է քլորիդների ներկայությամբ $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ -սխեմիի օքսիդացնող պոտենցիալի իջեցմամբ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Geilmann, F. W. Wrigge, F. Weibke, Z. anorg. allg. Chem. 208, 217 (1932).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957); В. М. Тараян, М. Г. Экимян, ДАН АрмССР 27, 33 (1958); В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Л. Г. Хачатрян, ДАН АрмССР 33, 169 (1961); В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964).
3. В. С. Сырокожский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. 18, 11 (1950).
4. В. М. Тараян, Н. С. Налбандян, Изв. АН АрмССР, ХН 14, 435 (1961).