

Л. Г. Мушегян и В. М. Тараян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

Показано, что в условиях фотометрического определения рения при использовании избытка двухлористого олова и роданида образуется соответствующий комплекс четырехвалентного рения [1—4]. Определен состав комплекса и рассчитана константа устойчивости [3]. Следовало также выяснить, существуют ли роданидные комплексные соединения для пяти- и шестивалентного рения. Этому вопросу посвящается данное краткое сообщение.

Для получения указанных соединений рения раствор перрената в 4—5 н. HCl восстанавливается в присутствии избытка роданида добавлением рассчитанного количества раствора двухвалентного олова. Исходными растворами служили раствор перрената калия и раствор двухлористого олова, полученного растворением металлического олова в соляной кислоте [3]. Концентрация Sn^{2+} в нем определялась йодометрически.

Раствор, полученный смешением изомолярных растворов перрената и двухлористого олова при соотношении $\text{Re}^{\text{VII}}:\text{Sn}^{\text{II}}=1:1$, в присутствии избытка роданида был окрашен в желто-зеленый цвет. Кривая светопоглощения этого раствора, снятая на спектрофотометре СФ 4, приведена на рисунке 1 (кривая 2). Максимум на кривой светопоглощения для полученного роданидного соединения $\text{Re}(\text{V})$ наблюдается при длине волны 350 мкм, соответствующее же роданидное комплексное соединение $\text{Re}(\text{IV})$ характеризуется максимумом светопоглощения в области спектра 420 мкм [3] (рис. 1, кривая 1).

При исследовании системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ методом Остромысленского—Джоба с использованием фотометра ФЭК-Н-56 при длине волны 364 мкм (светофильтр № 2) оказалось, что в зависимости от концентрации исходных растворов окрашенное соединение $\text{Re}(\text{V})$ образуется при соотношении $\text{Re}^{\text{V}}:\text{SCN}^-$ 1:3, 1:2 и 1:1 (рис. 2). Показано также, что максимум светопоглощения на кривых изомолярных серий наблюдается при указанных соотношениях независимо от того, в каком участке спектра измеряется оптическая плотность (рис. 3 и 4). Таким образом, в зависимости от концентрации исследуемого раствора меняется число групп SCN^- в роданидном комплексе $\text{Re}(\text{V})$, но при каждой данной концентрации исходных растворов образуется один комплекс соответствующего состава.

Ионообменно-хроматографическим методом было установлено, что роданидный комплекс $\text{Re}(\text{V})$, полученный при большом избытке

роданида и соотношении $\text{Re}^{\text{V}}:\text{SCN}^-$ 1:3 (с общей молярной концентрацией $= 2 \cdot 10^{-3}$), имеет анионный характер.

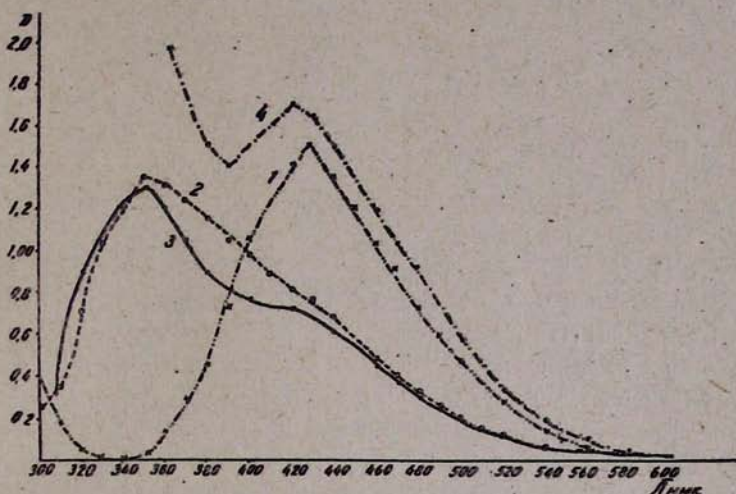


Рис. 1. Кривые светопоглощения рений-роданидных комплексов (в присутствии избытка роданида). 1— $5 \cdot 10^{-5}$ н. раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{IV})$; 2— $1 \cdot 10^{-4}$ н. раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{V})$; 3— $1 \cdot 10^{-4}$ н. растворы перрената и двухвалентного олова при соотношении 1:0,5; 4—раствор № 3 через сутки.

Кривые светопоглощения растворов, содержащих Re^{VII} и Sn^{II} в молярном соотношении $= 1:0,5$, т. е. шестивалентное соединение рения, приведены на рисунке 1 (кривая 3). Кривая практически схожа с кривой светопоглощения $\text{Re}(\text{V})$ (кривая 2). Последнее, по-видимому, говорит о том, что при указанном соотношении $\text{Re}^{\text{VII}}:\text{Sn}^{\text{II}}$ в присутствии избытка роданида создаются предпосылки для образования роданидного комплекса пятивалентного рения и таким путем подтвердить существование роданидного комплекса рения (VI) не удается.

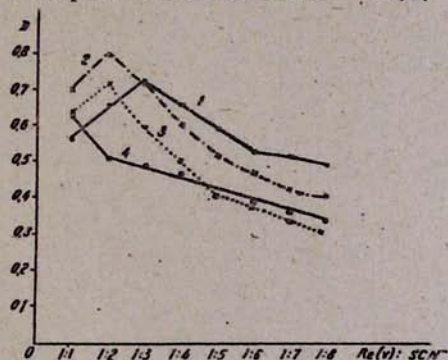


Рис. 2. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при общей молярной концентрации (в моль/л): 1— $4 \cdot 10^{-3}$, $l = 0,1$ см; 2— $2 \cdot 10^{-3}$, $l = 0,5$ см; 3— $1 \cdot 10^{-3}$, $l = 1$ см; 4— $5 \cdot 10^{-4}$, $l = 3$ см ($\lambda = 364$ мкм).

Следует также отметить, что раствор роданидного комплекса $\text{Re}(\text{V})$ в присутствии избытка роданида меняет окраску во времени и через сутки кривая его светопоглощения становится аналогичной кривой светопоглощения раствора роданидного комплекса $\text{Re}(\text{IV})$ (сравнить кривую 4 с кривой 1 рис. 1).

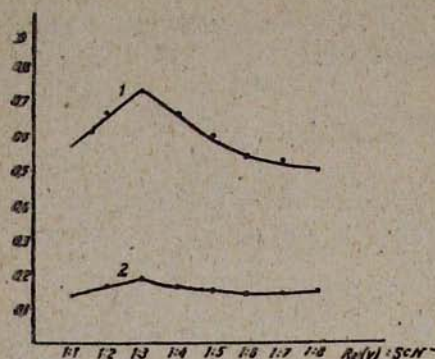


Рис. 3. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при λ 364 (1) и 400 (2) м.м.к. Общая молярная концентрация Re^{V} и SCN^- $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $l = 0,1$ см.

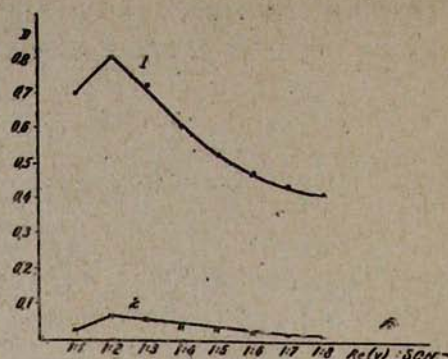


Рис. 4. Изомолярная серия системы $\text{Re}^{\text{V}}-\text{SCN}^-$ при λ 364 (1) и 400 (2) м.м.к. Общая молярная концентрация Re^{V} и SCN^- $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Это говорит о том, что в присутствии избытка роданида роданидный комплекс $\text{Re}(\text{V})$, восстанавливаясь, переходит в соответствующее соединение $\text{Re}(\text{IV})$.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 26 X 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР 25, 7 (1957); 27, 33 (1958).
2. В. М. Тараян, Е. Н. Овсепян, Л. Г. Хачатрян, ДАН АрмССР 33, 169 (1961).
3. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964).
4. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Изв. АН АрмССР, ХН 17, 296 (1964).