

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 54-386+546.719

Роданидные комплексы четырехвалентного рения

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

Методом изомолярных серий Остромысленского—Жоба и методом сдвига равновесия исследована реакция комплексообразования рения (IV) с роданидом в серно-кислой среде. Показано, что процесс комплексообразования проходит ступенчато и в зависимости от концентрации реагирующих компонентов, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции рения (IV) с роданид-ионом равны 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. В условиях фотометрического определения рения, т. е. в сравнительно разбавленных растворах с концентрацией рения (IV) $< 10^{-5}$ М образуется простейший из роданидных комплексов $\text{Re}(\text{IV})$, для которого предложена формула: $[\text{ReO}_2\text{SCN}]^-$.

Одновременно подтверждается ранее замеченное явление, что в серно-кислой среде половина исходного количества рения связывается в хлоридный комплекс.

Ранее проведенными исследованиями [1—4] было показано, что валентность рения в рений-роданидном комплексном соединении в условиях фотометрического его определения равна четырем. Имеются также данные об анионном характере этого комплекса [2, 3, 5]. Что же касается стехиометрического коэффициента в уравнении реакции рения (IV) с роданид-ионом, то по мнению Друце [6] рассматриваемый комплекс представляет собою соединение, в котором отношение $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:4$. Упомянутое исследование было проведено препаративным методом, т. е. исследовался состав полученной в соответствующих условиях твердой фазы. Поскольку состав последней часто не соответствует составу тех или иных комплексных групп в растворе, несомненный интерес представляет изучение равновесия образования этого комплекса каким-либо из методов физико-химического анализа, и, в первую очередь, оптическим методом.

Следовало ожидать, что, как и в случае с роданидными комплексами железа, кобальта и молибдена [7], при взаимодействии рения (IV) с роданид-ионом процесс комплексообразования будет протекать ступенчато, и в зависимости от концентрации реагирующих растворов изменится число групп родана в образующемся роданидном комплексе. Поэтому подобное исследование в серно-кислой среде было проведено с использованием метода молярных отношений и метода изомолярных серий Остромысленского—Жоба [2]. Авторами было показано, что в зависимости от концентрации исходных растворов максимум на кривых светопоглощения растворов изомолярных

серий системы $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ наблюдается при отношении 1:1 и 1:2. Вместе с тем было установлено, что в солянокислой среде, в отличие от сернокислой, примерно половина рения связывается в хлоридный комплекс [3]. Это обстоятельство требовало исследование состава роданидного комплекса рения осуществить в сернокислой среде. Попытка определить методом изомолярных серий число групп родана в роданидном комплексе рения (IV) в сернокислой среде в присутствии сульфата олова (II) не увенчалась успехом [3]. Образующийся от добавления сульфата олова (II) четырехвалентный рений в отсутствии большого 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 хлорсодержащих гидроксокомплексов рения.

Используя то обстоятельство, что небольшие количества хлор-иона не влияют на оптическую плотность растворов рений-роданидного комплекса [3], изучение его состава в сернокислой среде было продолжено с использованием разбавленного раствора хлорида олова (II) с таким расчетом, чтобы концентрация хлор-иона в исследуемом растворе не превышала 10^{-2} моль/л.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие реактивы: дважды перекристаллизованный перренат калия; роданид натрия марки „х. ч.“ и 3,5% раствор хлорида олова (II).

Оптическую плотность растворов измеряли на фотометре Пульфриха и фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56.

Исследование осуществлялось методом изомолярных серий Остромысленского—Жоба и методом сдвига равновесия. Все испытуемые растворы были 8 н по серной кислоте и содержали ограниченное количество хлорида олова (II), а именно, его концентрация в исследуемом растворе при конечном разбавлении не превышала 10^{-2} моль/л.

Результаты, приведенные на рисунке 1, говорят о том, что в растворах с общей концентрацией рения и роданида равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, окрашенное соединение образуется при отношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 4$. Аналогичные результаты были получены при общей молярной концентрации рения (IV) и роданида в $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Таким образом, в отличие от солянокислых растворов с той же концентрацией изомолярных растворов Re^{IV} и SCN^- , где максимум на кривых светопоглощения наблюдается при отношении $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 2$, в данном случае максимум сдвигается к отношению $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 4$ (рис. 1 и 2).

Тем самым подтверждается предположение, что в солянокислой среде почти половина рения связана в хлоридный комплекс, свето-

поглощение которого при 420 м.мк практически равно нулю. Это говорит о том, что как в солянокислой, так и в сернокислой среде при указанных концентрациях реагирующих компонентов образуется роданидный комплекс рения одного и того же состава с молярным

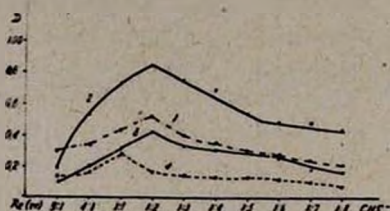


Рис. 1. Изомолярная серия системы: $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ в сернокислой среде с общей концентрацией $= 2 \cdot 10^{-3}$ М в присутствии 0,5 мл 3,5% $\text{SnCl}_2/25$ мл. 1—при 440 м.мк; 2—при 400 м.мк; 3—при 490 м.мк.

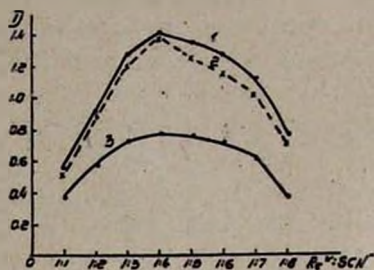


Рис. 2. Изомолярная серия системы: $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ в солянокислой среде с общей концентрацией: 1— $2 \cdot 10^{-3}$ М ($l = 0,1$ см); 2— $4 \cdot 10^{-4}$ М ($l = 1,0$ см); 3— $2 \cdot 10^{-4}$ М ($l = 2$ см); 4— $4 \cdot 10^{-5}$ М ($l = 5$ см). (В присутствии большого избытка олова).

отношением $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 4$. При дальнейшем снижении концентрации реагирующих растворов оказалось, что в сернокислой среде образуется соединение с отношением $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1 : 3$, что видно из рисунка 3.

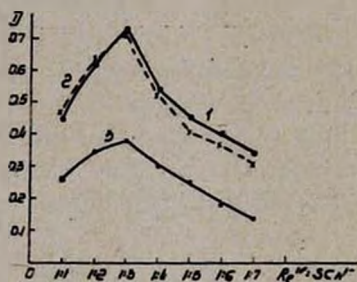


Рис. 3. Изомолярная серия системы: $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ в сернокислой среде с общей концентрацией $= 4 \cdot 10^{-4}$ М в присутствии 0,5 мл 3,5% $\text{SnCl}_2/25$ мл. 1—при 400 м.мк; 2—при 440 м.мк; 3—при 490 м.мк.

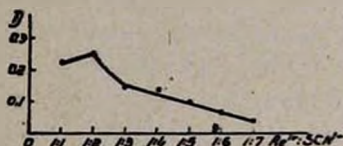


Рис. 4. Изомолярная серия системы: $\text{Re}^{\text{IV}} - \text{SCN}^-$ в сернокислой среде с общей концентрацией $= 1 \cdot 10^{-4}$ М в присутствии 0,5 мл 3,5% $\text{SnCl}_2/25$ мл.

В случае изомолярной серии с общей молярной концентрацией, равной $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, отношение это становится равным 1 : 2 (рис. 4).

Наоборот, при повышении концентрации компонентов отношение $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^-$ увеличивается до 1 : 6. Однако результаты, полученные

в последнем случае, не воспроизводимы вследствие очень высоких оптических плотностей, которые трудно измерить даже при весьма ограниченной толщине кюветы ($l = 10$ мм). Практически наиболее важным является определение состава роданидного комплекса рения в достаточно разбавленных растворах, например $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (50 мкг в 25 мл раствора). Поэтому состав комплекса определялся и с использованием метода сдвига равновесия (рис. 5). Из данных таблицы 1 и приведенного графика (рис. 5) следует, что в очень разбавленных растворах ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) образуется простейший комплекс, содержащий на 1 грамм-атом рения 1 грамм-ион роданида.

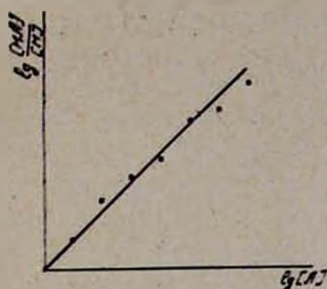


Рис. 5. Определение состава рений-роданидного комплекса методом сдвига равновесия в сернокислой среде, в присутствии 0,5 мл 3,5% SnCl_2 /25 мл. $C_{\text{Re}}^{\text{IV}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М. $[\text{A}] = [\text{SCN}^-]$; $[\text{MA}]$ — концентрация роданидного комплекса рения; $[\text{M}]$ — равновесная концентрация Re^{IV} .

Таблица 1

Зависимость $\lg \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}]}$ от $\lg [\text{A}]$

$\lg [\text{A}]$	$\lg \frac{[\text{MA}]}{[\text{M}]}$
−3,6	−0,69
−3,3	−0,4
−3,0	+0,01
−2,7	+0,2
−2,4	+0,43
−2,1	+0,8
−1,8	+1,0
−1,5	+1,2

Введение в качестве восстановителя ограниченных количеств хлорида олова (II) позволило определить и константу неустойчивости роданидного комплекса рения в сернокислой среде по формуле:

$$K_{\text{неуст.}} = \frac{C_1 \cdot C_2 (D_2/D_1 - 1)}{C_2 - D_2/D_1 \cdot C_1}.$$

При этом был получен практически тот же результат, что и при определении этой величины в солянокислой среде [2], т. е. $K = 2 \cdot 10^{-4}$ (вместо $K \approx 3 \cdot 10^{-4}$, полученной ранее).

Обсуждение результатов

На основании вышесказанного можно прийти к заключению, что о процессе комплексообразования между ионом четырехвалентного рения и роданидом правильнее судить по результатам исследования системы рений (IV) — роданид в сернокислой среде, где воз-

можность образования хлорсодержащих комплексов рения исключается. Одновременно исследованием в сернокислой среде с достоверностью можно утверждать, что комплексообразование в рассматриваемой системе протекает ступенчато, поскольку удалось экспериментально показать существование роданидных комплексов четырехвалентного рения с отношением $\text{Re}^{\text{IV}} : \text{SCN}^- = 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$. Возникновение простейшего из них имеет место в разбавленных растворах с концентрацией порядка 10^{-5} М. Для этих условий состав образующегося комплексного соединения рения (IV) следует представить следующим схематичным уравнением:



С дальнейшим повышением концентрации взаимодействующих компонентов в ступенчатом порядке возникают координационно более насыщенные по роданиду роданидные комплексы схематического состава $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$. Поскольку наиболее вероятное координационное число для четырехвалентного рения равно шести, следующие ступени комплексообразования с повышением концентрации роданида, по-видимому, будут протекать с заменой атома кислорода ионом родана и для рения (IV) могут ступенчато возникнуть следующие роданидные комплексные соединения $[\text{ReO}(\text{SCN})_3]^-$ и $[\text{ReO}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Таким образом, при обсуждении состава рений-роданидного комплексного соединения в первую очередь следует принять во внимание ступенчатый характер процесса комплексообразования и возникающий в этой связи ряд роданидных комплексных соединений рения (IV), возможность существования которых определяется концентрацией реагирующих компонентов. В этой связи данные Друце (показавшего препаративным методом, что рений и роданид входят в комплекс с отношением 1:4) отражают состав комплекса в исследуемом равновесии при заметно высокой концентрации реагирующих компонентов и ни в коей мере не дают основания отрицать возможность существования координационно менее насыщенных роданидом роданидных комплексных соединений рения (IV).

В практике фотометрического определения рения приходится иметь дело со сравнительно разбавленными растворами, а именно не более 50 $\mu\text{г}/25$ мл, т. е. с концентрацией не выше 10^{-5} моль/л. Таким образом, при фотометрическом определении рения приходится иметь дело с простейшим из его роданидных комплексов, для которого можно предложить формулу $[\text{ReO}_2\text{SCN}]^-$.

ՔԱՌԱՐԺԵՔ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՌՈԴԱՆԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԸ

Վ. Մ. Թառալյան և Լ. Գ. Մուսեղյան

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Իզոմոլային սերիաների և հավասարակշռության տեղաշարժի մեթոդներով ուսումնասիրված է ժժմբաթթվական միջավայրում ռոդանիդի հետ ռենիումի (IV) կոմպլեքսադոլացման ռեակցիան: Հալտնաբերված է, որ կոմպլեքսադոլացումն ընթանում է աստիճանաբար և կախված ռեակցիայի մեջ մտնող կոմպոնենտների կոնցենտրացիաներից՝ ռենիումի և ռոդանիդ-իոնի փոխներգործության ռեակցիայի հավասարման մեջ ստեխիոմետրիկ գործակիցները հավասար են $1:1$, $1:2$, $1:3$, $1:4$:

Ռենիումի ֆոտոմետրիկ որոշման պայմաններում, այսինքն համեմատատարար նոսր լուծույթներում, որտեղ ռենիումի կոնցենտրացիան $\leq 1 \cdot 10^{-5}$ M, առաջանում է Re (IV) -ռոդանական կոմպլեքսներից պարզագույնը, որի համար ստաջարկված է $[\text{ReO}_2\text{SCN}]^-$ ֆորմուլան: Միաժամանակ հաստատվում է առաջներում նկատված այն երևույթը, որ աղաթթվային միջավայրում ռենիումի սկզբնական քանակության կեսը կապվում է քլորիդային կոմպլեքսում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. 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).
2. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 46 (1964).
3. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 296 (1964).
4. Н. Норданов, М. Павлова, ЖАХ, 19, 591 (1964).
5. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ, 10, 228 (1955).
6. I. J. Druce, Rec. trav. chim. 54, 334 (1935).
7. А. К. Бабко, ДАН СССР, 52, 37 (1946); ЖОХ, 16, 1549 (1946); 17, 642 (1947); А. К. Бабко, С. Ф. Драко, ЖОХ, 19, 1809 (1949).