

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и Е. Н. Овсепян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

(Представлено 1.IV.1957)

Для колориметрического определения рения используется его окрашенное комплексное соединение с роданидами. Реакция протекает в кислой среде в присутствии восстановителей. Состав рений-роданидного комплексного соединения до сих пор достоверно не установлен.

Так, Гельман (¹) считал, что состав рений-роданидного комплексного соединения выражается формулой $\text{ReO}(\text{SCN})_4$ с валентностью рения равной шести.

Трибилат (²) методом потенциометрического титрования установила валентность рения в этом комплексном соединении 4,5. Методом Остромысленского-Жоба было найдено (³) в составе молекулы роданидного комплекса четыре группы SCN^- . Валентность рения установить не удалось, но хроматографическим методом авторы (³) показали, что окрашенная часть рений-роданидного комплекса поглощается анионитами. Исходя из этого, упомянутые авторы состав рений-роданидного комплексного соединения выражают формулами:



где валентность рения принимается равной пяти, а окрашенная часть комплексного соединения представляет собой комплексный анион.

Ранее методом меркуроредуктометрического титрования нам удалось (⁴) подтвердить мнение ряда авторов (^{5, 6}) о валентности молибдена в молибден-роданидном комплексном соединении. Поэтому было решено использовать аналогичную методику и для определения валентности рения в рений-роданидном комплексном соединении.

Исследование проводилось методом потенциометрического титрования. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка площадью $1,5-2 \text{ см}^2$, электродом сравнения—насыщенный каломельный электрод. Титрования велись при комнатной температуре. Рабочими растворами служили титрованные растворы растворимых меркуро-солей: меркуронитрата и меркуроперхлората. В качестве исследуемого раствора применялся 0,01 м. раствор перрената калия. К отме-

ренному объему раствора перрената (5–10 мл) прибавлялась соляная кислота с таким расчетом, чтобы при разбавлении до 60 мл концентрация ее соответствовала 3,5–3,6 н. Затем добавлялись 15 мл 40% раствора роданида аммония и объем исследуемого раствора доводился водой до 60 мл. Подготовленный раствор титровался 0,1 н. раствором меркуронитрата. От первых же капель титруемая смесь принимала характерную кроваво-красную окраску рений-роданидного комплексного соединения. Потенциал с самого начала резко падал, затем вновь медленно возрастал, принимая почти начальное значение. С приближением к эквивалентной точке падение потенциала наблюдалось все резче и резче, но последующее его возрастание не давало возможности определить хотя бы с приблизительной точностью конечную точку титрования. В связи с этим меркуронитрат был заменен меркуроперхлоратом. В этом случае потенциал устанавливался быстрее и эквивалентная точка отмечалась скачком потенциала, соответствующим

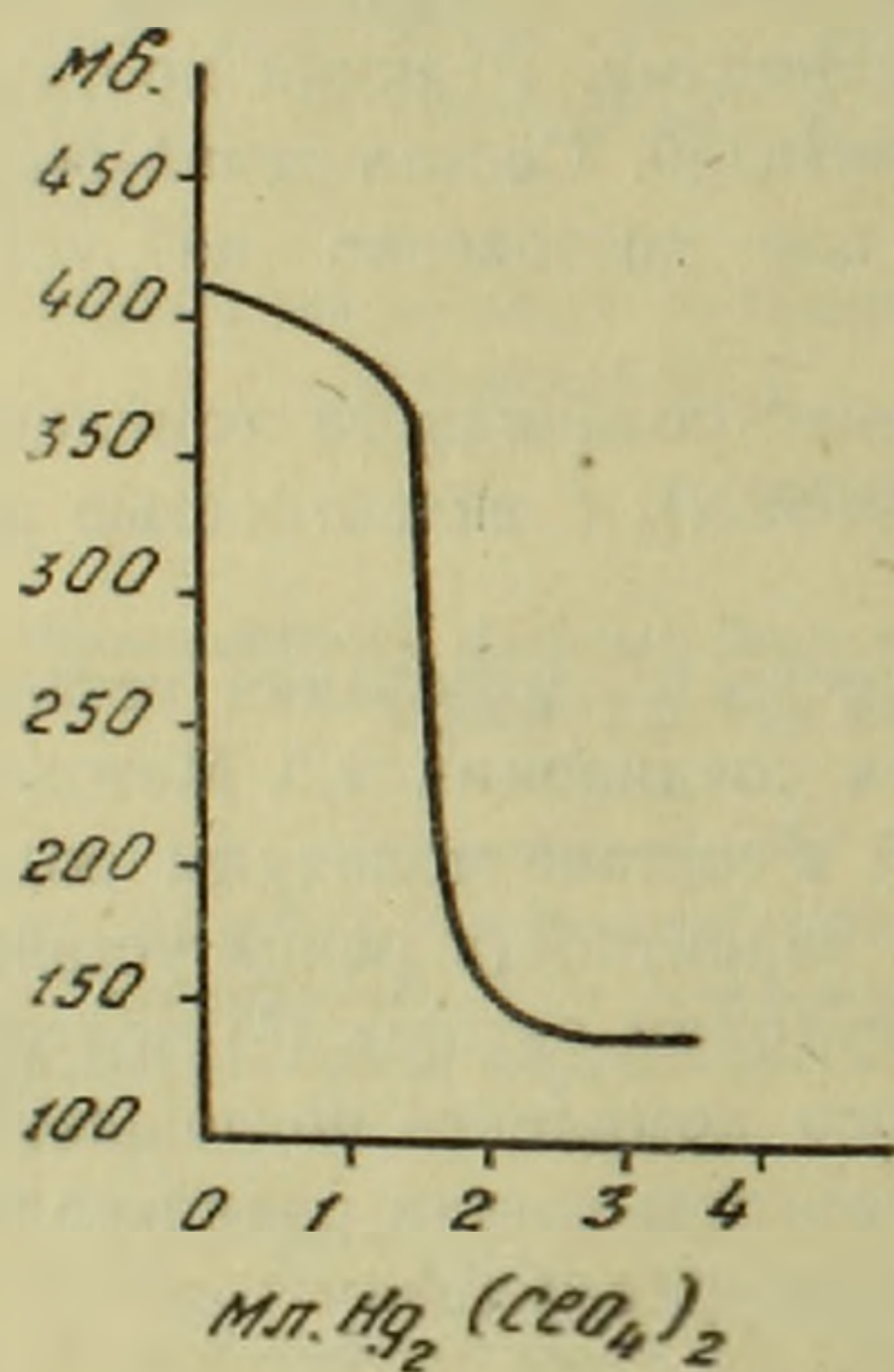


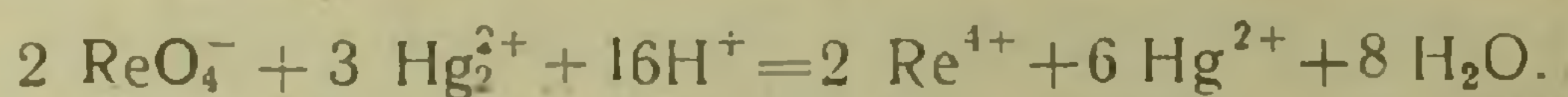
Рис. 1.

переходу перрената в соединение четырехвалентного рения.

Однако все же наблюдалась некоторая неустойчивость потенциала, что было объяснено влиянием атмосферного кислорода. Поэтому в дальнейшем, в процессе титрования, время от времени к испытываемому раствору прибавляли небольшую щепотку бикарбоната натрия. При этом потенциал устанавливался быстро и конечная точка титрования отмечалась небольшим, но ясно выраженным скачком потенциала, соответствующим переходу семивалентного рения в четырехвалентный, так как на каждый моль перрената затрачивались три грамм-эквивалента меркуроперхлората (см. график на рис. 1 и данные табл. 1).

Потенциал перехода в 3,5–3,6 н. растворе соляной кислоты равен примерно 0,250 вольтам.

Следовательно, реакция протекает по схеме



На основании полученных, достаточно убедительных экспериментальных данных, следует принять, что рений в рений-роданидном комплексном соединении четырехвалентен. В связи с этим возникает вопрос о составе рений-роданидного комплексного соединения. Выше было указано, что методом изомолярных серий было найдено ⁽³⁾ в составе молекулы рений-роданидного комплексного соединения четыре группы SCN^- . Следовательно, образование рений-роданидного комплексного соединения происходит по реакции:

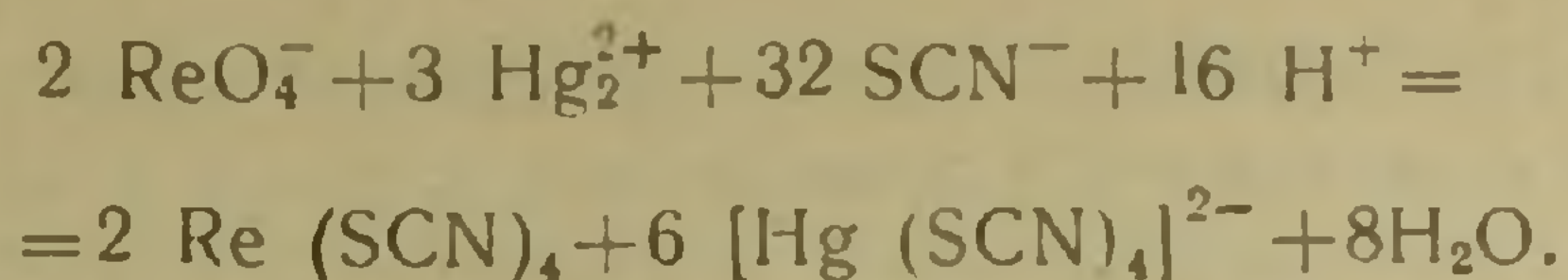


Таблица 1

Титрование перрената меркуроперхлоратом в присутствии роданида

Взято KReO_4			Израсходовано $\text{Hg}_2 (\text{ClO}_4)_2$ до достижения скачка потенциала			Отношение
мл. раствора KReO_4	М KReO_4	миллимолей KReO_4	мл. раствора	М $\text{Hg}_2 (\text{ClO}_4)_2$	миллимолей $\text{Hg}_2 (\text{ClO}_4)_2$	
10	0,00346	0,0946	3,0	0,0936	0,1404	1,48
10	0,00346	0,0946	3,10	0,0936	0,1451	1,53
5	0,00946	0,0473	1,55	0,0936	0,0725	1,53
5	0,00946	0,0473	1,55	0,0936	0,0725	1,53
5	0,00946	0,0473	1,54	0,0936	0,0721	1,52

Обычно принимают, что окрашенное комплексное соединение должно иметь координационное число больше, чем это соответствует валентности элемента. Вместе с тем в литературе имеются указания, что для железа может быть получено соединение $\text{Fe} (\text{SCN})_3$ (7) для молибдена $\text{Mo} (\text{SCN})_5$ (5) и т. д.

С целью дальнейшей проверки был поставлен ряд опытов по определению направления движения комплексных рений-роданидных ионов при электролизе, что позволило бы определить, обладает ли указанное окрашенное соединение каким-либо зарядом.

Опыты проводились в обычной U-образной трубке с кранами внизу вертикальных частей трубки. В пространство между кранами наливался 10^{-3} м. раствор окрашенного рений-роданидного соединения, полученный в результате потенциометрического титрования. В катодное и анодное пространство наливался раствор роданида той же молярности, что и в испытуемом растворе, иначе при переходе в катодное или анодное пространство испытуемый комплекс будет диссоциировать. В результате поставленных нами опытов оказалось, что переноса окрашенного слоя в сторону катода или анода не наблюдается. Тем самым подтверждается отсутствие заряда у исследуемого комплексного соединения. Одновременно подтверждается и правильность формулы, предлагаемой нами для выражения состава рений-роданидного комплексного соединения.

Выводы.

1. Установлено, что меркуроперхлоратом семивалентный рений (в присутствии SCN^-) восстанавливается до четырехвалентного. Восстановление проходит на холоду в 3,5—3,6 н. растворе соляной кислоты.

2. Электролизом окрашенного рений-роданидного комплексного соединения показано, что переноса окрашенного слоя в сторону като-

да или анода не наблюдается, т. е. подтверждается отсутствие заряда у исследуемого комплексного соединения.

3. Состав рений-роданидного комплексного соединения соответствует формуле: $\text{Re}(\text{SCN})_4$.

Ереванский Государственный университет
им. В. М. Молотова.

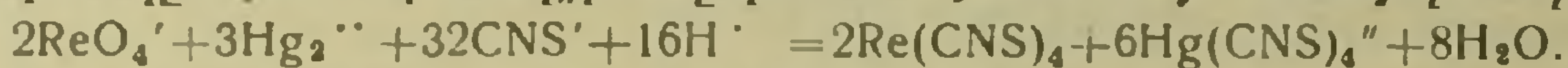
Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Ե. Ն. ՇՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ռենիումի ռոդանական կոմպլեքսի բաղադրության հարցի շուրջը

Ռենիումը կոլորիմետրիկ եղանակով որոշելիս օգտագործվում է ռոդանիդի հետ նրա առաջացրած դուռնավոր միացությունը:

Սակայն ռենիումի ռոդանական միացության բաղադրությունը մինչև այժմ ճշտորեն հայտնի չէ:

Վերջինս պարզաբանելու նպատակով մենք օգտագործել ենք մերկուրոռոդակտոմետրիկ եղանակը: Ըստ մեզ ուսկիցիան ընթանում է համաձայն հետևյալ հավասարման՝



Առաջացած $\text{Re}(\text{CNS})_4$ դուռնավորված միացության լիցքի բացակայության մեջ համոզվելու համար հիշված միացությունը ենթարկվել է էլեկտրոլիզի: Այդ ժամանակ դուռնավորված միացության շարժում դեպի բեռներինց որևէ մեկը չի նկատվել: Այս կերպ հաստատում ենք, որ ռենիումի ռոդանական այս միացությունը լիցք չունի և նրան պետք է վերագրել $\text{Re}(\text{CNS})_4$ ֆորմուլան:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. Гайлман, Г. В. Вриге, Ф. Вайбке, Z. anorg. chem. 208, 217 (1932).
² С. Триблат, Compt. rendu 223, 34—36 (1946). ³ Д. И. Рябчиков и А. И. Лазарев, ЖАХ, т. X, вып. 4, стр. 228 (1955). ⁴ В. М. Тараян и Е. Н. Овсеян, „Заводская лаборатория“, XVII, № 5, 527 (1951). ⁵ А. К. Бабко, Ж. О. Х., 17, 642 (1947). ⁶ Н. А. Тананаев и А. Лохвицкая, „Заводская лаборатория“, XI, 1, (1945). ⁷ С. Бонжюованни. Compt. rendu. 695 (1912).