

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и М. Г. Экимян

К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

Сообщение II

(Представлено 12.III.1958)

Для определения состава рений-роданидного комплексного соединения необходимо установить валентность рения в указанном комплексе. С этой целью было использовано потенциометрическое титрование перрената меркуроперхлоратом (¹). При этом было показано, что меркуроперхлорат восстанавливает семивалентный рений до четырехвалентного.

Однако для решения вышеупомянутой задачи может быть применен и фотометрический метод. Поэтому данная работа посвящена исследованию светопоглощения растворов рений-роданидного комплексного соединения в зависимости от валентности центрального атома, т. е. рения.

Исследование проводилось согласно методике, примененной Бабко и Драко при изучении роданидных комплексов молибдена и вольфрама (²). Были поставлены 2 серии опытов. В одной серии к определенному количеству кислого раствора перрената прибавлялись различные количества трехвалентного титана, так чтобы получать рений в различной степени восстановления. Во второй серии в качестве исходных растворов применялись растворы семивалентного и четырехвалентного рения. Смешиванием различных объемов таких растворов получалась серия растворов с различным усредненным валентным состоянием рения при одинаковой общей молярной его концентрации.

В первой серии опытов испытуемым раствором служил раствор перрената калия, концентрация которого в конечном объеме сохранялась постоянной ($1,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л). Восстановление проводилось в соляно-кислой среде (3,5—5,0 н) различными количествами раствора трехвалентного титана при постоянной концентрации роданида (0,2 н).

Трехвалентный титан получался восстановлением раствора сульфата четырехвалентного титана амальгамой цинка. Титр раствора четырехвалентного титана был установлен весовым методом. Оптическая плотность полученной серии растворов измерялась на фотометре

Пульфриха при светофильтрах с максимальным пропусканием света в области 533 и 574 м.мк и толщине слоя 0,5 см.

Все операции проводились в атмосфере двуокиси углерода.

Результаты приведены на рис. 1.

Из приведенных на рис. 1 кривых видно, что максимальная окраска раствора наблюдается при добавлении 3 г-экв. восстановителя на 1 г-атом семивалентного рения.

Дальнейшее добавление трехвалентного титана снижает оптическую плотность исследуемого раствора. Следовательно, окрашенное соединение образует четырехвалентный рений.

Во второй серии опытов применялись растворы семивалентного и четырехвалентного рения. Смешиванием различных объемов этих растворов была получена серия растворов с усредненным валентным состоянием рения. Смешивание указанных растворов производилось в атмосфере двуокиси углерода. Полученная серия растворов была одинаковой молярности по отношению к общей концентрации рения, но различалась по усредненной валентности. В качестве раствора семивалентного рения применялся перренат калия. Четырехвалентный рений был получен восстановлением того же раствора перрената калия амальгамой цинка*.

В остальном условия опыта аналогичны условиям, примененным в серии первой.

На основании полученных результатов построены кривые, приведенные на рис. 2.

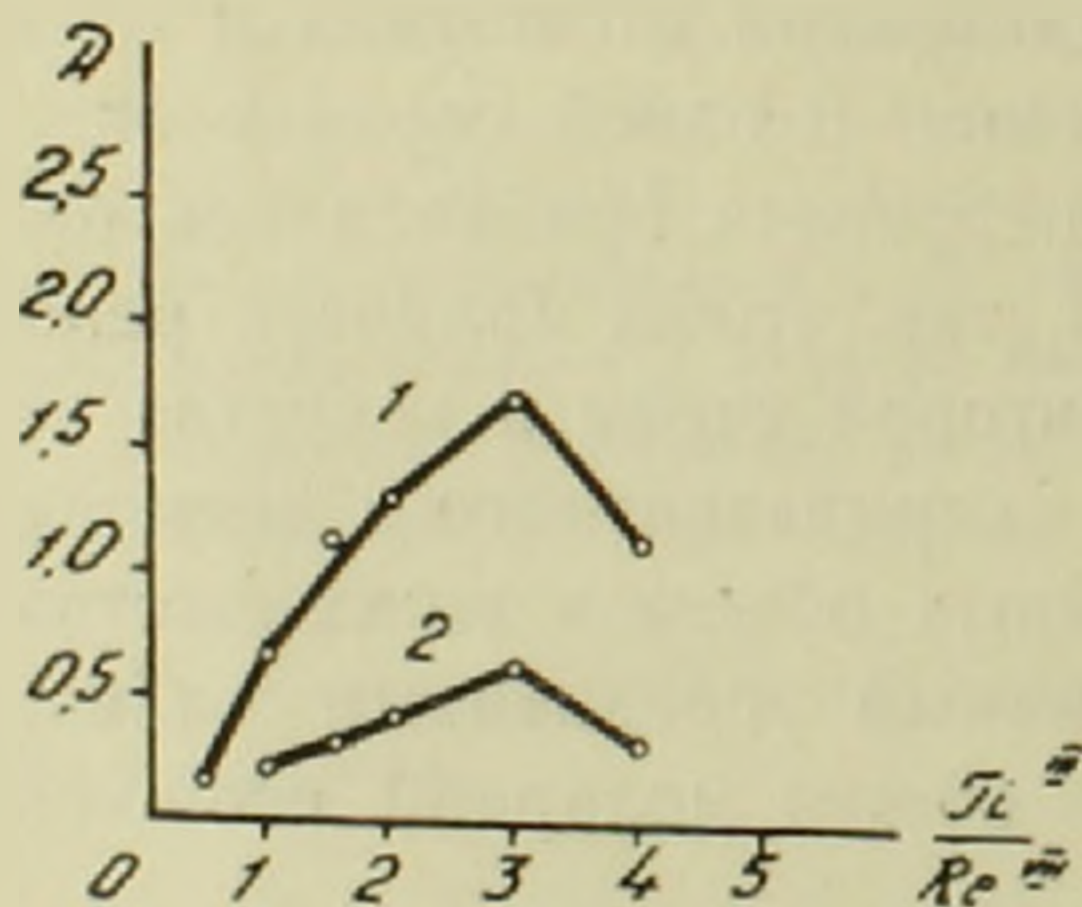


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения от валентности рения (при восстановлении треххлористым титаном).

Абсцисса: количество г-экв. восстановителя на 1 г-атом рения.

Ордината: оптическая плотность (D)

Кривая 1 при $\lambda = 533$ м.мк

Кривая 2 при $\lambda = 574$ м.мк

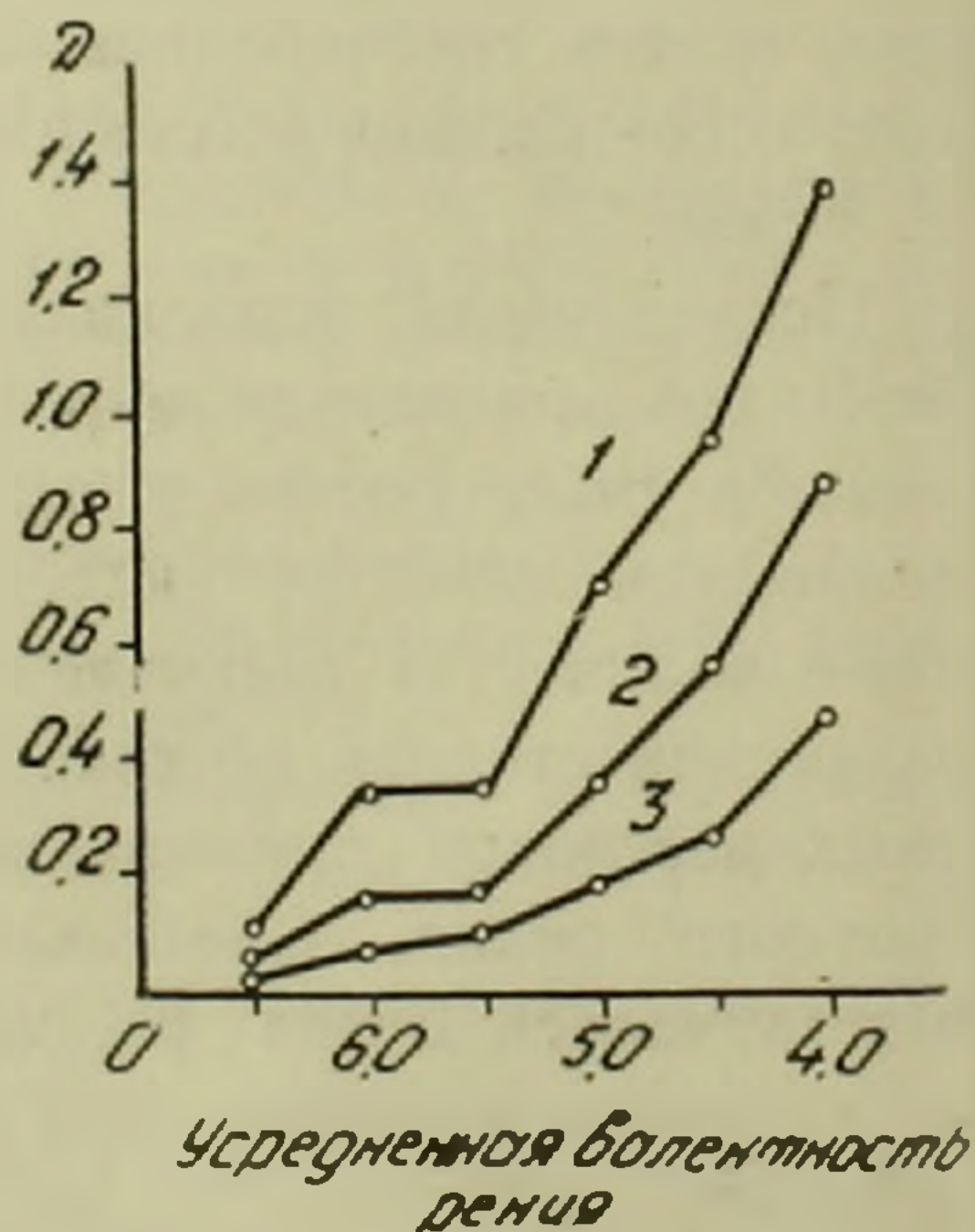


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения от валентности рения (при смешивании растворов ReIII ReIV).

Абсцисса: средняя валентность рения.

Ордината: оптическая плотность (D).

Кривая 1 при $\lambda = 428$ м.мк

Кривая 2 при $\lambda = 465$ м.мк

Кривая 3 при $\lambda = 496$ м.мк

* Амальгама цинка восстанавливает семивалентный рений в среде 5 н. HCl до четырехвалентного. Последнее было установлено нами титрованием перманганатом восстановленного цинковой амальгамой раствора перрената. Титрование проводилось в присутствии MnSO_4 в токе CO_2 .

При рассмотрении кривых рис. 2 видно, что максимальная плотность раствора достигается при валентности рения, равной четырем, т. е. окрашенное соединение образует четырехвалентный рений.

Таким образом, общая зависимость оптической плотности растворов роданидных комплексов рения от валентного состояния последнего в обоих случаях одинакова.

Вместе с тем полученные результаты подтверждают данные, ранее полученные потенциометрическим титрованием ⁽¹⁾.

Из всего вышеприведенного следует, что окрашенное рений-роданидное комплексное соединение образуется при восстановлении рения до четырехвалентного состояния.

Ереванский государственный университет

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Մ. Գ. ՇԵՔԻՄՅԱՆ

Ռենիում-ռոդանական կոմպլեքսային միացությունից բաղադրության հարցի շուրջը

Հաղորդում II

Հետազոտված է ռենիում-ռոդանական կոմպլեքսային միացության լուսակլանումը կախված կենտրոնական ատոմի, այսինքն ռենիումի արժեքականությունից: Փորձերը ղրվել են երկու սերիայով:

Մեկ սերիայում՝ որոշակի քանակով պերոկենատի թթու լուծույթին ավելացված է եռարժեք տիտանի տարրեր քանակներ, այնպես որ ռենիումը ստացվի տարրեր ուղղուման առտիճանով: Երկրորդ սերիայի ժամանակ որպես սկզբնական լուծույթներ կիրառվել են յոթարժեք և քառարժեք ռենիումի լուծույթները: Այդպիսի լուծույթների տարրեր ծափալներ խառնելով, ստացվել են մի շարք լուծույթներ ռենիումի տարրեր միջին վալենտականությամբ, նրա միենույնը ընդհանուր մոլյար կոնցենտրացիայի ղեպում:

Արդյունքները բերված են կորերի ձևով՝ նկ. 1 և նկ. 2: Կորերից պարզ երևում է, որ օպտիկ խտության մաքսիմումը ստացվում է ռենիումի քառարժեք վիճակի համար: Ռենիումի ռոդանական ղունավորված կոմպլեքսային միացությունը առաջանում է, երբ ռենիումը վերականգնվում է մինչև քառարժեք վիճակ: Ստացված արդյունքները համա-տաստում են պոտենցիոմետրիկ մեթոդով նախկինում ստացված տվյալները [1]:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ В. М. Тараян и Е. Н. Овсепян, ДАН АрмССР, т. XXV, № 1, 7 (1957). ² А. К. Бабко и О. Ф. Драко, ХАХ, 12, 342 (1957).