

Химия

УДК 542.61+535.2+549.27+668.814

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Ж. ГЕГЧЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН,
А. А. ЕГИАЗАРЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ(III) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТИАЗИНОВОГО РЯДА ДИМЕТИЛТИОНИНОМ ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИ- ЧЕСКИМ МЕТОДОМ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Изучено взаимодействие тетрахлорродиата(III) с органическим основным красителем тиазинового ряда – диметилтионином, т.е. Азуром I (Аз. I) в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан–четырёххлористый углерод в объемном соотношении 1:1 (по 2,5мл). Установлены оптимальные условия образования ИА и его экстракции в органическую фазу для кислотной водной фазы, концентрация красителя, диапазон определяемых содержаний родия(III) и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

В последние годы появился ряд работ [1–3] по экстракционно-абсорбциометрическому определению микрограммовых количеств платиновых металлов и золота с основными красителями. Следует отметить, что таких методов, в частности для определения микрограммовых количеств родия, в литературе не так много. Поэтому поиск новых чувствительных и селективных реагентов на родий(III) весьма актуален.

Цель настоящей работы – разработать новый экстракционно-абсорбциометрический метод определения микроколичеств родия(III) с тиазиновым красителем диметилтионином Азур I (Аз. I), который ранее для этой цели не применялся. Основным краситель Аз. I был уже применен для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств золота(III) в хлористо-водородной и бромисто-водородной средах [1, 2], а также осмия в хлористо-водородной среде [3].

Экспериментальная часть. Стандартный раствор гексахлорродиата(III) готовили растворением навески $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ в 6M HCl, нагревая раствор около 2ч до $110^{\circ}C$. Разбавляя исходный раствор, получали рабочие растворы родия(III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя Аз. I готовили растворением точной навески препарата марки ч.д.а. в соответствующем объеме дистиллированной воды.

Разбавленные растворы HCl готовили соответствующим разбавлением фиксаля HCl (0,1N), а концентрированные растворы HCl – из имеющихся

в продаже, концентрацию проверяли аэрометром.

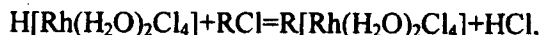
Использованные органические растворители были квалификации х.ч. и ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались. В качестве экстрагентов были применены и бинарные смеси растворителей. Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра рН-121 со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов, органических экстрактов и их спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-16.

Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективной оказалась бинарная смесь дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в объемном соотношении 1:1 (по 2,5мл), обеспечивающая минимальные фоновые значения ОП ($\text{ОП}_{\text{хол}}=0,06$). Объемное соотношение водной и органической фаз – 2:1 (10мл+5мл соответственно). После экстракции наблюдалось осаждение ИА между двумя фазами в твердом состоянии. После разделения фаз полученный осадок флотировался на стенках и дне делительной воронки. Осадок ИА хорошо растворяется в ацетоне, оптимальное количество которого – 3,0мл. Значит, в качестве экстрагента далее целесообразно применять тринарную смесь ДХЭ+ CCl_4 +ацетон (2,5мл+2,5мл+3мл соответственно). После растворения осадка в 3,0мл ацетона и перед измерением ОП экстрактов добавлялось еще 2,0мл ацетона, чтобы обеспечить требуемое объемное соотношение водной и органической фаз 2:1. Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостых» экстрактов и водного раствора красителя. Во всех случаях максимум светопоглощения наблюдался при одной и той же длине волны $\lambda=620\text{нм}$.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от рН 4,0 до 5,0 моль/л по НСl. Было установлено, что максимальные и постоянные значения ОП экстрактов ИА наблюдаются в широком интервале кислотностей рН 1,0–2,0 и 0,5–3,0N по НСl. Но, исходя из практических целей, в дальнейшем экстракцию проводили при рН 1,0 по НСl. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при добавлении 1,0–1,4мл 0,05%-го раствора Аз. I.

Образующийся ИА количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается в течение 1мин. Фактор извлечения $R=94\%$. ОП экстрактов ИА тетрахлорродиата(III) с Аз. I сохраняется в течение 40мин. Диапазон определяемых содержаний родиата(III) с Аз. I составляет 5,48–43,8мкг/10мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент поглощения $\bar{\epsilon}_{620} = 1,3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предел обнаружения рассчитан по 3S-критерию, $C_{\text{min}}=0,03\text{мкг/мл}$. Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса) [4]. Функция прямолинейна при $n=1$. Следовательно, мольное соотношение компонентов в образующемся ИА (тетрахлорродиата к катиону Аз. I) равно 1:1. Эти данные совпадают с литературными, т.к. комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается аквафикации при концент-

рации иона $[H^+]$ меньше $6M$ [5–10]. В результате процессов аквазации, гидролиза и анионирования реакция взаимодействия и образования ИА идет по уравнению



где RCl – молекула Аз. I. Следовательно, в установленных оптимальных условиях экстракции существует $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-$ -форма, а мольное соотношение компонентов в образующемся ИА $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^- : [Az.I]^+ = 1:1$.

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия(III) с Аз. I. Определению родия(III) при его концентрации $43,8 \text{ мкг}/10 \text{ мл}$ не мешают 10^4 -кратные количества $Al(III)$ и $Sn(II)$, 10^3 -кратные количества $Co(II)$, $Mg(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$, а из анионов – $C_2O_4^{2-}$ и 10^2 -кратные количества $Zn(II)$.

Определению мешают $Au(III)$, $Pt(IV)$, $Pd(II)$, $Os(IV)$ и $Fe(III)$.

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

$$n=5, P=0,95, t_a=2,78, \lambda=620 \text{ нм}$$

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum(A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал, $\bar{A} \pm t_a \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации, $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	\bar{A}			
0,275 0,28 0,29 0,3 0,275	0,284	0,01083	$0,284 \pm 0,0134$	3,81

Проведенная работа показывает, что диметилтионин можно рассматривать как новый основной краситель при экстракционно-абсорбциометрическом определении микрограммовых количеств платиновых и благородных металлов.

Кафедра аналитической химии

Поступило 26.01.2005

ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1969, XXII, № 4, с. 308–311.
2. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 338–342.
3. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егниазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2002, № 1, с. 63–66.
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 2-ое изд. Л.: Химия, 1968, с. 187.
5. Ледерер М. – Жур. неорг. хим., 1958, № 3, с. 1799.
6. Yergensen С.К. – Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 500, 518.
7. McNevin W., McKay W. – Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 12–20.
8. Preetz W., Blasius E.Z. – Anorg. Algem. Chem., 1964, v. 332, p. 140.
9. Van Loon J. – J. Page Canad. J. Chem., 1961, v. 44, p. 515.
10. Robb W. – G.M.J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4472.

ՌՈԴԻՈՒՄ(III)-Ի ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԵՎ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ
ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԴԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ
ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՂԱԹԹՎԱՅԻՆ
ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Հետազոտված է ռոդիում(III)-ի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի հիմնային ներկանյութ դիմեթիլթիոնինի հետ: Որոշված և հաստատված են իոնական ասոցիատի առաջացման և լուծահանման օպտիմալ պայմանները՝ միջավայրի թթվությունը, ներկանյութի կոնցենտրացիան, լուսակլամման հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները, իոնական ասոցիատի բաղադրությունը և այլն: Կալիբրման կորի հիման վրա դուրս է բերվել մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը:

Մաքեմատիկական ստատիստիկայի եղանակով դուրս է բերվել վարիացիայի գործակիցը:

N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEGCHYAN, J. A. MICKAELYAN,
A. A. EGHIAZARYAN, H.G. KHACHATRYAN

INTERACTION OF CHLORRHODIAT(III) COMPLEX WITH THIAZINE
RAW DYE DIMETHYLTHIONINE IN HYDROCHLORIC ACID BY
EXTRACTION-ABSORBCIOMETRIC METHOD

Summary

An interaction between rhodium(III) chlorice acidocomplex and thiazine raw organic basic dye dimethylthionine was studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroethane-carbon tetrachloride (2,5+2,5ml) binary mixture. Maximal light absorbance (extinction) for extracts of forming compound as well as for blind extracts is observed at 620nm wavelength.

At the optimal acidity conditions (pH 1,0 by hydrochloric acid) rhodium(III) is extracted almost quantitatively (R=94%) to the organic solvent phase by means of single extraction during 1 minute. The shaking optimal quantity of dimethylthionine is secured by the addition of 1,0-1,4ml of 0,05% solution of the dye. Dichlorethane-carbon tetrachloride - acetone extracts of coloured compound submit to the photometry main law in the range of rhodium(III) content in aqueous phase 5,48-43,8mg/10ml.

The molar coefficient of extinction is $\bar{\epsilon}_{620} = 1,3 \cdot 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. $C_{min} = 0,03 mgRh/ml$. The influence of a series of interfering and accompanying elements on the determination of the rhodium(III) has been studied. An extraction-absorptiometric method for determination of rhodium by dimethylthionine has been elaborated.