

*Химия*

УДК 542.61+535.2+549.27+668.814

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Ж. ГЕГЧЯН, Д. А. МИКАЕЛЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДНОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ  
(III) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТИАЗИНОВОГО РЯДА  
ТРИМЕТИЛТИОНИНОМ В СОЛЯНОКИСЛОЙ СРЕДЕ  
ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие тетрахлорродиата (III) с органическим основным красителем тиазинового ряда триметилтионином в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется тернарной смесью дихлорэтан–четырехлористый углерод–ацетон в объемном соотношении 1:1:2. Установлены оптимальные условия образования ИА и его экстракции из кислотной водной фазы в органическую, а также концентрация красителя, диапазон определяемых содержаний родия (III) и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

Органический основной краситель триметилтионин (Азур II) является представителем тиазинового ряда. Ранее указанный краситель был использован для определения микрограммовых количеств золота [1–2], палладия [3], осмия [4], платины [5] в солянокислой и бромистоводородной средах экстракционно-абсорбциометрическим методом.

Как водные растворы, так и экстракты тиазиновых красителей очень устойчивы во времени (несколько дней). Они не разлагаются даже при действии дневного света. Они также являются кислотоустойчивыми, а, как известно, разложение руд и катализаторов, содержащих золото и элементы платиновой группы, происходит в кислотной среде. С учетом этого обстоятельства для определения платиновых металлов и золота в аналитической химии в последние годы с большим успехом применяются эти основные красители.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения Азура II (Аз. II) для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств родия (III), который для этой цели используется нами впервые. Поиск новых чувствительных и селективных реагентов для родия (III) весьма актуален, потому что их не так много.

**Экспериментальная часть.** Стандартный запасной раствор гексахлорродиата (III) готовили растворением навески соли  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 6M HCl, нагревая раствор около 2-х часов до  $110^\circ\text{C}$ . Разбавляя исходный стандартный раствор, получали рабочие растворы необходимой концентрации.

Водный раствор Аз. II готовили растворением точной навески препарата марки ч.д.а. в соответствующем объеме дистиллированной воды с последующим фильтрованием. Разбавленные растворы HCl готовили из фиксанала HCl (0,1 M), а концентрированные растворы HCl – из имеющихся в продаже (ч.д.а.), концентрацию проверяли аэрометром.

Используемые органические растворители квалификации ч.д.а. и х.ч. дополнительной очистке не подвергались. В качестве экстрагента были применены также бинарные смеси растворителей.

Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра-милливольтметра pH-121 со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов 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<sub>4</sub>) в объемном соотношении 1:1 (по 2,5 мл). Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1 (10+5 (мл)). После экстракции наблюдается осаждение ионного ассоциата (ИА) в твердом состоянии между водной и органической фазами. После удаления органической фазы полученный осадок флотируется на стенках и дне делительной воронки. Затем осторожно удаляя водную фазу, находящийся в делительной воронке осадок растворяем в ацетоне. Оптимальный объем ацетона 5 мл. Таким образом, в качестве экстрагента применили смесь ДХЭ+CCl<sub>4</sub>+ацетон в соотношении 1:1:2. Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостого» опыта и водного раствора красителя. Во всех трех случаях максимумы светопоглощения идентичны и наблюдаются при одной и той же длине волны  $\lambda=638$  нм ( $A_{хол}=0,08$ ).

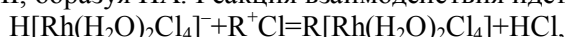
Таким образом, триметилтионин оказался реакционноспособным по отношению к хлорродиату (III). В основе взаимодействия лежит образование солеобразного соединения, называемого ионным ассоциатом или трехкомпонентным комплексом.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от pH 4–1 до 0,5–2,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальное значение ОП экстрактов, следовательно, максимальное извлечение ИА тетрахлорродиата (III) с Аз. II, наблюдается при pH 1 по соляной кислоте. Максимальное и постоянное значения ОП ИА получается при добавлении 1–2 мл 0,1% раствора Аз. II. Образующийся ИА практически извлекается в органическую фазу однократной экстракцией, а экстракционное равновесие создается в течение 1 мин, фактор извлечения R=91,0%.

ОП экстрактов ИА не меняется в течение 5 часов. Диапазон определяемых содержаний родия (III) с Аз. II составляет 4,04–50,80 мкгRh/10мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент поглощения  $\bar{\varepsilon}_{638} = 1,76 \cdot 10^4$  л · моль<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>.

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения

реагента (метод Асмуса). Функция прямолинейна при  $n=1$ . Следовательно, мольное соотношение компонентов в образующемся ИА (тетрахлорродиата (III) к катиону Аз. II) равно 1:1. По литературным данным [6, 7], комплексный анион  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  подвергается аквафикации при концентрации иона  $[\text{H}^+]$  меньше 6 М, вследствие чего хлораквокомплексы родия (III) приобретают кислотные свойства [8]. Следовательно, в установленных оптимальных условиях растворов существует  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ -форма, которая в водной фазе как слабая кислота взаимодействует с катионом основного красителя триазинового ряда Аз. II, образуя ИА. Реакция взаимодействия идет по уравнению



где  $\text{R}^+\text{Cl}$  – молекула Аз. II. Следовательно, мольное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^- : [\text{Аз. II}]^+ = 1:1$ .

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА. Определению 43,88 мкгRh в 10 мл водной фазы не мешают  $10^4$ -кратные количества Al(III), Zn(II),  $10^3$ -кратные количества Co (II), Mg (II), Ni (II), Cu (II) и Cd (II). Определению мешают Au (III), Pd (II), Pt (IV), Os (IV) и Fe (III).

Математическая обработка результатов приведена в таблице.

$$n=5, \quad P=0,95, \quad t_\alpha=2,78, \quad \lambda=638 \text{ нм}$$

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
$A$	$\bar{A}$			
0,365 0,37 0,38 0,38 0,37	0,375	0,00707	0,375 ± 0,009	1,885

Кафедра аналитической химии

Поступило 20.04.2007

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1969, т. XXII, № 4, с. 308–313.
2. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. – Арм. хим. ж., 1970, т. XXIII, № 4, с. 338–344.
3. Микаелян Дж.А. – МНР (ЕГУ), 1976, № 2(24), с. 74–78.
4. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. – Хим. журн. Армении, 2001, т. 54, № 3–4, с. 56–60.
5. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Хачатрян А.Г. – Хим. журн. Армении, 2004, т. 57, № 4, с. 57–62.
6. Vergensen С.К. – Acta Chem. Scand., 1956, v. 10, p. 500.
7. Menevin W., McKay W. – Anal. Chem., 1957, v. 29, p. 12–20.
8. Беляев А.Б., Птицын Б.В. – Изв. СО АН СССР, сер. Химия, 1966, вып. 3, № 1, с. 130.

Ն. Օ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈԳՉՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ

ՌՈԴԻՈՒՄ(III)-Ի ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ  
ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ  
ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՏՐԻՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ  
ԱՂԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-  
ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Հետազոտված է ռոդիում(III)-ի փոխազդեցությունը թիազինային շարքի հիմնային ներկանյութ տրիմեթիլթիոնինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ( $R=91,0\%$ ) դիքլորէթան–տետրաքլորադիսադիին–ացետոն խառնուրդով 1:1:2 ծավալային հարաբերակցությամբ: Հայտնաբերված են իոնական ասոցիատի թթվային ջրային ֆազից օրգանական ֆազ նրա էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, ինչպես նաև ներկանյութի կոնցենտրացիան, որոշվող ռոդիում(III)-ի կոնցենտրացիոն ինտերվալը և էքստրակցիայի ընտրողականությունը:

Որոշվել է առաջացած իոնական ասոցիատի բաղադրությունը:

N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEGCHYAN, J. A. MICKAELYAN, A. A. EGHIAZARYAN

STUDY OF INTERACTION OF RHODIUM (III) CHLORIDE ANIONS  
COMPLEX WITH THIAZINE RAW ORGANIC BASIC  
TRIMETHILTHIONINE

Summary

Interaction between rhodim(III) chlorice acidocomplex and thiazine raw organic basic dye trimethylthionine has been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroetane–carbon tetrachloride–acetone tri-component mixture (correspondingly 2,5+2,5+5 ml) from pH 1,0 by hydrochloric medium. The maximal lighth absorption is observed at 638 nm wavelenght. The optimal concentration of dye may be provided by addition of 1,0–2,0 ml of 0,1% solution. Linear dependense of the ionic associate optimal absorption on the rhodium(III) concentration is observed within 4,04–50,8  $mkgRh$  per 10 ml solution range.

The molar coefficient of extinction  $\bar{\epsilon}_{638} = 1,8 \cdot 10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ . The influence of a series of interfering and accompanying elements on the determination of the rhodium(III) has been studied.

The extraction-absorptiometric method for determination of rhodium by trimethylthionine has been elaborated.