

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+549.27+668.814

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДНОГО АНИОННОГО КОМПЛЕКСА РОДИЯ(III) С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ТИАЗИНОВОГО РЯДА ТЕТРАМЕТИЛТИОНИНОМ

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

Ереванский государственный университет

Поступило 28 XII 2004

Изучено взаимодействие хлоридного анионного комплекса родия(III) с основным красителем тиазинового ряда тетраметилтионином (метиленовым голубым – МГ) в солянокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется бинарной смесью дихлорэтан(ДХЭ)–четырёххлористый углерод(CCl_4) в объёмном соотношении 1:1 (по 2,5 мл). Установлены оптимальные условия образования ИА с МГ и его экстракции в органическую фазу для кислотной водной фазы, концентрации красителя, диапазон определяемых содержаний родия(III) и избирательность экстракции. Определён состав образующегося ИА.

Табл. 1, библи. ссылок 15.

Усовершенствование методов определения платиновых металлов возможно при сочетании эффективных способов их концентрирования, разделения, высокочувствительного и селективного определения. При анализе объектов, содержащих большие количества других элементов, необходимо предварительное концентрирование. Наиболее часто используют экстракцию, которая является более экспрессной.

Развитие аналитической химии благородных металлов связано с поисками новых, особенно органических реагентов, главным образом, азот- и серусодержащие. Однако последние имеют недостаточно высокую чувствительность и избирательность, а также небольшой диапазон определяемых содержаний платиновых металлов. Из серусодержащих органических реагентов для опреде-

ления платиновых металлов и золота в аналитической химии в последние годы с большим успехом применяются основные красители тиазинового ряда.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности применения основного красителя тиазинового ряда тетраметилтионина для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств родия(III), который для этой цели используется нами впервые. Поэтому поиск новых чувствительных и селективных реагентов на родий(III) весьма актуален. Из основных красителей тиазинового ряда метиленовый голубой был применен для определения микрограммовых количеств золота(III) [1-5], палладия(II) [6, 7], осмия(IV) [8] и платины(IV) [9] экстракционно-абсорбциометрическим методом. Известна также работа по определению осмия в виде роданидного комплекса с использованием метиленового синего [10]. Разработана новая экстракционно-абсорбциометрическая методика для определения микроколичеств родия(III) с тиозиновым красителем диметилтионином [11].

Экспериментальная часть

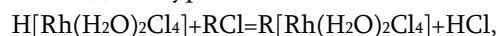
Стандартный запасной раствор гексахлорродиата(III) готовили растворением навески $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 6*M* HCl, нагревая раствор до 110°. Разбавляя раствор получаем рабочие растворы родия(III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя МГ готовили растворением точной навески препарата марки “ч.д.а.” в соответствующем объеме дистиллированной воды. Разбавленные растворы соляной кислоты готовили из 0,1*N* фиксанала HCl соответствующим разбавлением. Концентрированные растворы соляной кислоты готовили из продажных концентрированных растворов, концентрацию проверяли аэрометром.

Использованные органические растворители квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.” дополнительной очистке не подвергались. В качестве экстрагента были применены также бинарные смеси растворителей. Равновесные значения pH водной фазы контролировали при помощи pH-метра “pH-121” со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов и органических экстрактов измеряли спектрофотометром “СФ-16”. Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективным оказалась бинарная смесь дихлорэтана (ДХЭ) с четыреххлористым углеродом (CCl_4) в объемном соотношении (2,5+2,5 мл), соответственно. Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1 (10-5 мл), соответственно. После экстракции наблюдается осаждение ИА с МГ между водной и органической фазами в твердом состоянии. После разделения органической фазы полученный осадок флотируется на стенках и дне делительной воронки. Осторожно разделяем и водную фазу. Полученный осадок, находящийся в делительной воронке, растворяется в ацетоне. Оптимальный объем ацетона 3,0 мл. Таким образом, в качестве экстрагента применили тринарную смесь ДХЭ+ CCl_4 +ацетон

(2,5+2,5+3,0 мл). После растворения осадка в 3,0 мл ацетона перед измерением ОП экстрактов ИА и «холостого» добавляется еще 2,0 мл ацетона, чтобы обеспечить соотношение водных и органических фаз 2:1 (10-5,0 мл).

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостого» опыта и водного раствора красителя. Во всех трех случаях максимум светопоглощения идентичный. Максимум наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda=650$ нм ($A_{\text{«хол»}}=0,04$). Таким образом, тетраметилтионин оказался реакционноспособным по отношению к хлорродиату(III). В основе взаимодействия лежит образование солеобразных соединений, называемых ионным ассоциатом или трехкомпонентным комплексом. Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале pH 4,0 до 2,0 моль/л по соляной кислоте. Максимальные значения ОП экстрактов, следовательно, и максимальное извлечение ИА тетрахлорродиата(III) тетраметилтионина наблюдаются при pH 1,0 по соляной кислоте. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при концентрации 1,0-1,4 мл 0,05% раствора МГ. Образующийся ИА практически количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией, а экстракционное равновесие создается в течение 1,0 мин. Фактор извлечения $R=95,5\%$. ОП экстрактов ИА тетрахлорродиата(III) с МГ сохраняется в течение 25 мин. Диапазон определяемых содержаний родия(III) составляет с МГ 2,74–43,88 мкг Rh/10 мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}_{650} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. ОП рассчитан по 3S-критерию, $C_{\min}=0,02 \text{ мкг/мл}$. Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса). Функция прямолинейна при $n=1$ с МГ. Следовательно, молярное отношение компонентов в образующемся ИА тетрахлорродиата к катиону МГ равно 1:1.

По литературным данным, комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается аква-тации, при концентрации хлорид-иона меньше 6М [12–14] хлороаквокомплексы родия(III) обладают кислотными свойствами [15]. 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 тиазинового ряда МГ, который имеет +1 заряд, образуя ионный ассоциат. Реакция взаимодействия идет по уравнению:



где RCl – молекула МГ. Поэтому молярное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата(III) к катиону МГ равно 1:1, т.е.

$$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^- : [\text{МГ}]^+ = 1:1.$$

В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия(III) с МГ 43,8 мкг/10 мл, не мешают 10^4 -кратное количество Al(III), 10^3 -кратные коли-

чества Co(II), Zn(II), Mg(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), а из анионов $C_2O_4^{2-}$ определению мешают Au(III), Pt(IV), Pd(II), Os(IV) и Fe(III).

Таблица

Математическая обработка результатов. $n=5$, $P=0,95$, $t_0=2,78$, $\lambda=650$ нм

Содержание родия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_\alpha \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,43 0,42 0,423 0,41 0,415	0,419	0,0077	$0,419 \pm 0,01$	1,83

ՌՈՂԻՈՒՄԻ(III) ՔԼՈՐԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՏԵՏՐԱՄԵԹԻԼԹԻՈՆԻՆԻ ՀԵՏ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱՐՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

**Ն. Օ. ԳԵՈՎԶՅԱՆ, Մ. Ժ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱՅԵԼՅԱՆ
Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ**

Հետազոտված է ռողիումի(III) փոխազդեցությունը թիագինային շարքի հիմնային ներկանյութ տետրամեթիլթիոնինի հետ: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ($R=95,5\%$) դիքլորէթան-տետրաքլորադիսածին-ացետոն (համապատասխանաբար $2,5+2,5+3$ մլ) տրինար խառնուրդով pH 1,0 աղաթթվային միջավայրից: Առավելագույն լուսակլանումը դիտված է $\lambda=650$ նմ ալիքի երկարության տակ: Ներկանյութի օպտիմալ քանակությունն ապահովվում է $1,0-1,4$ մլ $0,05\%$ լուծույթի ավելացմամբ: Իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության արժեքի և ռողիումի(III)-ի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախումը դիտվում է $2,74-43,88$ մկգRh/10 մլ սահմանում: Հաստատվել է առաջացած իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը $\bar{\varepsilon}_{(650)} = 2,0 \cdot 10^4$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹:

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

**N. O. GEOKCHYAN, M. J. GEGCHYAN, J. A. MICKAELIAN,
A. A. EGHAZARYAN and H.G. KHACHATRYAN**

An interaction between rhodium(III) chloride acidocomplex and thiazine raw organic basic dye tetramethylthionine has been studied. Compound forming in the system is extracted by dichloroethane-carbon tetrachloride-acetone tri-component mixture (correspondingly 2,5+2,5+3ml) from pH 1,0 by hydrochloric medium. The maximal light absorption is observed at 650nm wavelength. The optimal concentration of dye may be provided by addition of 1,0–1,4ml of 0,05% solution. Linear dependence of the ionic associate optimal absorption on the rhodium(III) concentration is observed within 2,74–43,88mgRh per 10ml solution range. The molar coefficient of extinction $\bar{\epsilon}_{650} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. 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 tetramethylthionine has been elaborated.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ducret Z., Maurel H.* // Anal. Chem. Acta, 1959, v. 21, № 7, p. 74.
- [2] *Ганчев Н., Атанасова Б.* // ЖАХ, 1967, т. 22, вып. 2, с. 274.
- [3] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 10, с. 829.
- [4] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 4, с. 338.
- [5] *Микаелян Дж.А.* Автореф. дисс. «Экстракционно-абсорбциометрическое определение золота(III) в рудах основными красителями» канд. хим. наук, Ереван, 1971, 19с.
- [6] *Тараян В.М., Микаелян Дж.А.* // Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 9, с.720.
- [7] *Xu Q., Gu J., Xu X., Zhou Z.* // Anal. Chem., 1986, v. 14, №10, p. 721.
- [8] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 1999, № 2, с. 126.
- [9] *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2003, № 1, с. 75.
- [10] *Marczenko Z., Uscinska V.* // Anal. Chem. Acta, 1981, v. 123, p. 271.
- [11] *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2005, № 2, с. 144.
- [12] *Ледерер М.* // Журнал неорганической химии, 1958, № 3, с. 1799.
- [13] *Preetz W., Blasius E.Z.* // Anorg. Allgem. Chem., 1964, v. 332, p. 140.
- [14] *Van Loon J., Page J.* // Canad. J. Chem., 1961, v. 44, p. 515.
- [15] *Беляев А.Б., Птицын Б.В.* // Изв.СО АН СССР, сер. хим., 1966, вып. 3, №1, с. 130.