

УДК 542.61+535.2+549.27+668.813

Н. О. Геокчян, Дж. А. Микаелян, М. Ж. Гегчян, А. Г. Хачатрян

**Взаимодействие хлоридного комплекса родия (III) с основным красителем  
оксинового ряда пиронином "Б" экстракционно-абсорбциометрическим  
методом в солянокислой среде**

(Представлено академиком К.А. Костяняном 10/VI 2004)

Для определения микрограммовых количеств различных элементов платиновых и благородных металлов применяются экстракционно-абсорбциометрические и экстракционно-флуориметрические методы с использованием основных красителей [1-3]. Эти методы с использованием основного красителя пиронина "Б" дают возможность определить микрограммовые количества некоторых представителей металлов платиновой и благородной группы [4-6]. Однако данные относительно экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств родия с помощью основных красителей в литературе отсутствуют. С другой стороны, из литературных данных известно, что в аналитической химии обычно имеют дело с комплексными хлоридами родия (III). Чтобы рассматривать пиронин "Б" как новый краситель, необходимо дополнить исследования по определению других металлов, в частности, данные относительно экстракционно-абсорбциометрического определения микроколичеств родия.

В настоящей работе показана возможность применения основного красителя оксинового ряда пиронина "Б" (ПБ) для экстракционно-абсорбциометрического определения родия (III) в солянокислой среде.

Из литературных данных известно, что комплексная кислота гексахлорродиата ( $\text{H}_3\text{RhCl}_6$ ) образует соединения и с органическими основаниями [7]. Стандартный запасной раствор гексахлорродиата (III) готовили растворением  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в 6М НСl, нагревая раствор около часа до  $110^\circ\text{C}$ . При этом получается 95% раствор гексахлорродиевой кислоты. Разбавляя исходный раствор, получаем рабочие растворы родия (III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя пиронина "Б" готовили растворением точной навески препарата марки "ч.д.а." в дистиллированной воде. Использовались органические растворители квалификации "ч.д.а." "х.ч." (дихлорэтан квалификации "ч." без дополнительной очистки).

Равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра рН-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 ( $\text{CCl}_4$ ) в объемном соотношении 1.5:1 (6 и 4 мл соответственно), обеспечивающая минимальные фоновые значения ОП ( $\text{ОП}_{\text{хол}} = 0.018$ ). Объемное

соотношение водной и органической фаз 2:1 (10 и 5 мл соответственно).

После экстракции наблюдается осаждение ионного ассоциата (ИА) между водной и органической фазами. Это явление совпадает с теорией Кузнецова, согласно которой ИА образуются между двумя фазами в твердом состоянии. После разделения фаз полученный осадок флотируется на стенках и дне делительной воронки. Осадок ИА хорошо растворяется в ацетоне. Оптимальное количество ацетона, обеспечивающее максимальные значения ОП экстрактов ИА при минимальной ОП "холостых" экстрактов, составляет 3 мл. Таким образом, в качестве экстрагента далее применяли тринарную смесь ДХЭ +  $\text{CCl}_4$  + ацетон (6, 4 и 3 мл соответственно).

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА "холостого" опыта и водного раствора.

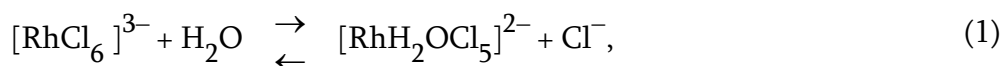
Во всех случаях максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны  $\lambda = 545$  нм. Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале от рН 4.0 до 3.0 моль/л по соляной кислоте. Было установлено, что максимальные и постоянные значения ОП экстрактов ИА с ПБ наблюдаются при рН 2.0 по соляной кислоте. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при концентрации 1.0 мл 0.05% раствора ПБ. Образующийся ИА практически количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается в течение 1 мин. Фактор извлечения  $R = 0.92$ . ОП экстрактов ИА гексахлорродиата с ПБ сохраняется в течение 1 ч. Диапазон определяемых содержаний родия (III) с ПБ составляет 0.73-14.63 мкг/10 мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения  $\bar{\epsilon}_{545} = 6.3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию,  $C_{\min} = 0.03$  мкг/мл. Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса) [8]. С ПБ функция прямолинейна при  $n = 1$ . Следовательно, мольное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата к катиону ПБ равно 1:1. Полученные нами экспериментальные данные полностью согласуются с литературными.

В водных растворах хлоридных комплексов родия (III) в зависимости от концентрационных и других условий в результате процессов аквазации, гидролиза и анионирования образуются различные по составу аквохлоридные и гидроксоаквохлоридные комплексы. Комплексный анион  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  подвергается аквазации при концентрации хлорид-иона меньшей 6М [9-11].

Изучена кинетика аквазации комплексов  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  и  $[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$  при  $\mu = 4.0$  м  $[\text{H}^+]$   $[\text{ClO}_4^-]$ ,  $\text{Cl}^-$  [12].

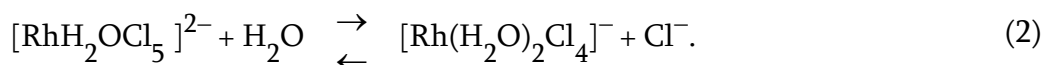
Кинетические уравнения процессов

K<sub>6</sub>



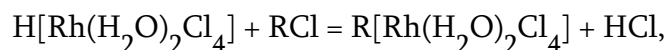
K-6

K<sub>5</sub>



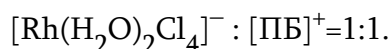
K-5

Хлораквокомплексы родия (III) обладают кислотными свойствами [13]. 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 оксинового ряда ПБ, имеющим +1 заряд, образуя ионный ассоциат. Реакция взаимодействия идет по уравнению



где RCl - молекула пиронина "Б".

Поэтому мольное отношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата (III) к катиону ПБ равно 1:1, т.е.



В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия (III) с ПБ. При определении концентрации родия 14.6 мкг/10 мл не мешают  $10^4$ -кратные количества Al (III),  $10^3$ -кратные количества Co (II), Mg (II), Ni (II), Cu (II) и Cd (II), а из анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $10^2$ -кратные количества Zn (II). Определению мешают Pt (IV), Os (IV) и Fe (III).

Математическая обработка результатов приведена в таблице (n = 5, P = 0.95,  $t_\alpha = 2.78$ ,  $\lambda = 545$  нм).

| Содержание родия, мкг |           | $S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}}$ | Доверительный интервал<br>$\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot S / \sqrt{n}$ | Коэффициент вариации<br>$\omega = S/\bar{A} \cdot 100\%$ |
|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| введено               | найдено   |                                                   |                                                                       |                                                          |
| A                     | $\bar{A}$ |                                                   |                                                                       |                                                          |
| 0.23                  | 0.226     | 0.0167                                            | 0.226±0.02                                                            | 7.39                                                     |
| 0.24                  |           |                                                   |                                                                       |                                                          |
| 0.22                  |           |                                                   |                                                                       |                                                          |
| 0.20                  |           |                                                   |                                                                       |                                                          |
| 0.24                  |           |                                                   |                                                                       |                                                          |

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

Авторы выражают благодарность А.А. Егиазаряну за участие и помощь в работе.

Ереванский государственный университет

### Литература

1. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. - Диагностика материалов. 1998. Т. 64. N 11. С. 15-17.
2. Микаелян Дж.А., Арцруни В.Ж., Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. - ДНАН Армении. 1998, Т. 98. N 2. С. 158-160.
3. Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г. - ДНАН Армении. 1999. Т. 99. N 2. С. 189-193.
4. Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. - Арм. хим. ж. 1990. Т. 43. N 9. С. 572-576.
5. Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. - Ученые записки ЕГУ. 1992. N 1. С. 129-132.
6. Геокчян Н.О., Хачатрян А.Г. - Хим. жур. Армении. 1996. Т. 49. N 1-3. С. 111- 112.
7. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко И.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М. Наука. 1972. С. 58.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд. 2. Л. Химия. 1968. С. 187.
9. McNevin W., McKay W. - Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 12-20.
10. Preetz W., Blasius E.Z. - Anorg. Algem. Chem. 1964. V. 332. P. 140.
11. Van Loon J. - J. Page Canad. J. Chem. 1961. V. 44. P. 515.
12. Robb W., Steyn V. - Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 616.
13. Беляев А.В., Птицын Б.В. - Ж. неорг. химии. 1966. Т. 11. С. 417, 717, 766.

Ն. Օ. Գյոկչյան, Ջ. Ա. Միքայելյան, Մ. Ժ. Գյոզչյան, Հ. Գ. Խաչատրյան

**Ռոդիում (III)-ի քլորիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը օքսինային շարքի  
հիմնային ներկանյութ պիրոնին «Բ»-ով էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական  
եղանակով ադաթթվային միջավայրում**

Ուսումնասիրվել է ռոդիում (III)-ի՝ էքստրակցիոն-աբսորբցիոմետրական եղանակով որոշման հնարավորությունը օքսինային շարքի հիմնային ներկանյութ պիրոնին «Բ»-ով ադաթթվային միջավայրում: Առաջացած իոնական ասոցիատը միանվագ լուծահանվում է ( $R = 92\%$ ) դիքլորէթան-տետրաքլորածիածին-ացետոն (համապատասխանաբար 6, 4 և 3 մլ) տրինար խառնուրդով pH 2.0 ադաթթվային միջավայրից: Առավելագույն լուսակլանումը դիտվում է  $\lambda = 545$  նմ ալիքի երկարության տակ: Ներկանյութի (պիրոնին «Բ») օպտիմալ քանակությունն ապահովվում է 1.0մլ 0.05% լուծույթի ավելացմամբ: Իոնական ասոցիատի օպտիկական խտության արժեքի և ռոդիում (III)-ի կոնցենտրացիայի միջև ուղղագծային կախումը դիտվում է 0.73-14.63 մկգ Rh/10 մլ սահմաններում:

Մարման մոլային գործակցի միջին արժեքը  $\bar{\epsilon}_{545} = 6.3 \cdot 10^4 \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{լ} \cdot \text{սմ}^{-1}$ :

Մաթեմատիկական ստատիստիկ եղանակով դուրս է բերվել վստահելիության սահմանը ( $0.226 \pm 0.02$ ):

**N. O. Geokchyan, J. A. Mickaelyan, M. Zh. Geogchyan, H. G. Khachatryan**

**Interaction of Rhodium(III) Chloride Complex with Pyronin B Oxine Row Dye in the  
Hydrochloric Medium**

A possibility of determination of rhodium(III) by Pyronin B oxine row basic dye in the hydrochloric medium has been studied. Ionic associate formed may be extracted by dichloroethanecarbon tetrachloride-acetone tri-component mixture (correspondingly 6, 4, 3 ml) from pH 2.0 hydrochloric medium. The maximal light absorption is observed at 545 nm wavelength. The optimal concentration of dye may be provided by addition of 1.0 ml 0.05 % solution. Linear dependence of the ionic associate optical absorption of the rhodium(III) concentration is observed within 0.73 - 14.63 mcg Rh per 10 ml solution range.

An average value of the extinction molar coefficient is  $\bar{\epsilon}_{545} = 6.3 \cdot 10^4 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ .