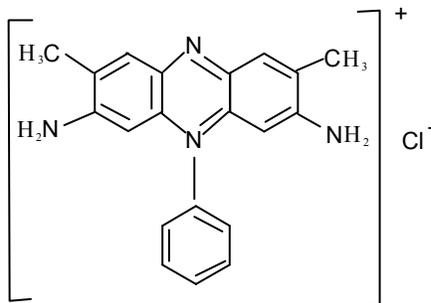


Формула красителя



Сафранин “Т”

Ранее для определения микроколичеств родия (III) впервые были применены основные красители: тиазинового ряда тетраметилтионин (МГ) [1], триметилтионин (Аз. II) [2], диметилтионин (Аз. I) [3], тионин (ТН) [4], из акридинового ряда – акридиновый желтый (АЖ) [5] и пиронин “Б” из оксинового ряда (ПБ) [6, 7].

Экспериментальная часть. Стандартный запасной раствор гексахлородиата (III) готовили растворением навески $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 6 М HCl , нагревая раствор около 2 ч до 110°C . Разбавляя исходный раствор, получали рабочие растворы родия (III) необходимой концентрации. Водный раствор красителя сафранина “Т” (СФ “Т”) готовили растворением точной навески препарата марки «ч.д.а.» в соответствующем объеме дистиллированной воды. Разбавленные растворы соляной кислоты готовили из 0.1 N фиксаля HCl соответствующим разбавлением. Концентрированные растворы соляной кислоты готовили из продажных концентрированных растворов, концентрацию проверяли аэрометром. Использованные 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 pH-121 со стеклянным электродом. Оптическую плотность (ОП) водных растворов, органических экстрактов и их спектров поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-16.

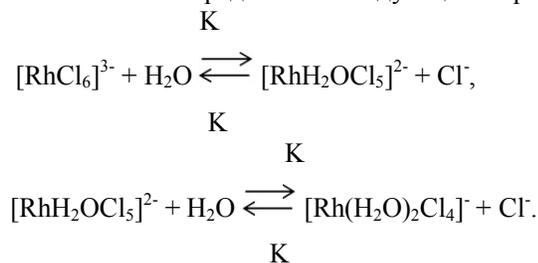
Из большого числа органических растворителей, а также их бинарных смесей, опробованных для извлечения образующегося тройного соединения, наиболее эффективным оказался дихлорэтан. Объемное соотношение водной и органической фаз 2:1 (10 и 5 мл соответственно). После экстракции наблюдается осаждение ионного ассоциата (ИА) с СФ “Т” 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 5.0 мл.

Были сняты спектры поглощения органических экстрактов образующегося ИА, «холостого» опыта и водного раствора красителя.

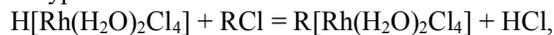
Во всех трех случаях максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны $\lambda=520$ нм. Таким образом, СФ «Т» оказался реакционноспособным по отношению к хлорродиату (III). В основе взаимодействия лежит образование солеобразных соединений, называемых ионным ассоциатом или трехкомпонентным комплексом.

Для определения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость ОП экстрактов ИА от кислотности водной фазы в интервале рН от 4.0 до 5.0 моль/л по НСl. Максимальное значение ОП экстрактов, а следовательно, и максимальное извлечение ИА тетрахлорродиата (III) СФ «Т» наблюдается при рН 2.0 по НСl. Максимальное и постоянное значение ОП ИА получается при концентрации 1.0–2.0 мл 0.05% -ного раствора СФ «Т». Образующийся ИА количественно извлекается в органическую фазу однократной экстракцией. Экстракционное равновесие создается в течение 0.5–1.0 мин. Фактор извлечения $R=92.6\%$. ОП экстрактов ИА тетрахлорродиата (III) с СФ «Т» сохраняется в течение 60 мин. Диапазон определяемых концентраций родия (III) с СФ «Т» составляет 0.73–14.7 мкг/10 мл. На основании данных калибровочного графика рассчитан средний молярный коэффициент погашения $\bar{\epsilon}_{520} = 5.0 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса) [8]. Функция прямолинейна при $n=1$. Следовательно, молярное соотношение компонентов в образующемся ионном ассоциате тетрахлорродиата (III) к катиону СФ «Т» равно 1:1.

Эти данные совпадают с литературными, так как комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается акватации при концентрации иона $[\text{H}^+]$ меньше 6М [9–14]. В результате процессов акватации, гидролиза и анионирования реакцию взаимодействия ИА можно представить следующим образом:

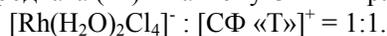


Поскольку хлораквокомплексы родия (III) обладают кислотными свойствами [15], в установленных оптимальных условиях растворов существует $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ форма, которая в водной фазе как слабая кислота взаимодействует с катионом основного красителя диазинового ряда СФ «Т», который имеет +1 заряд, образуя ионный ассоциат. Реакция взаимодействия идет по уравнению



где RCl – молекула СФ «Т».

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



В установленных оптимальных условиях было изучено влияние посторонних и сопутствующих элементов на избирательность экстракции ИА родия (III) с СФ «Т».

Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Допустимые количества ионов при экстракционно-спектрофотометрическом определении 9.1 мкг Rh/10 мл с СФ «Т»

Сопутствующий ион	$K = C_{\text{ион}}/C_{\text{Rh}}$
Zn ²⁺	$2.27 \cdot 10^3$
Cu ²⁺	$0.37 \cdot 10^3$
Co ²⁺	$0.75 \cdot 10^3$
Al ³⁺	$1.14 \cdot 10^3$
Mn ²⁺	$1.50 \cdot 10^3$
Cd ²⁺	$3.0 \cdot 10^2$
Cr(VI)	$0.38 \cdot 10^2$

Определению не мешают золото (III) и палладий (II). Математические статистические результаты разработанного метода приведены в табл. 2.

Таблица 2

**n=5, P=0,95, $t_{\alpha,f}=2,78$, $\lambda=520$ нм
(содержание золота в промсточных водах 2.4 мкг/2.0 мл)**

Содержание родия, мкг/10 мл		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha,f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
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				

На основании полученных результатов разработана новая чувствительная методика определения родия (III) в промсточных водах ювелирной фабрики.

Ереванский государственный университет

Н. О. Геокчян

**Определение родия в промсточных водах ювелирной фабрики
экстракционно-спектрофотометрическим методом**

Рассмотрены взаимодействие родия (III) с органическим основным красителем диазинового ряда – сафранином “Т” в солянокислой среде и влияние различных мешающих и сопутствующих элементов на экстракцию родия (III). Определен состав образующегося ионного ассоциата. Разработан экстракционно-спектрофотометрический метод определения родия (III) с сафранином “Т” в солянокислой среде в промсточных водах.

Ն. Օ. Գեոկչյան

**Ռոդիումի որոշումը ոսկերչական ֆաբրիկայի արտադրական
թափոնաջրերում էքստրակցիոն-սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով**

Հետազոտվել է ռոդիում (III)-ի քլորիդային ացիդոկոմպլեքսի փոխազդեցությունը դիազինային շարքի օրգանական հիմնային ներկանյութ սաֆրանին “S”-ի հետ և ռոդիում (III)-ի որոշման վրա խանգարիչ և ուղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը: Մշակվել է սաֆրանին “S”-ի և ռոդիում (III)-ի որոշման էքստրակցիոն-սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակ աղաթթվային միջավայրում:

N. O. Geokchiyan

**Determination of Rodium in Industrial Waters of Flow of Jewellers
Factory by Extraction-Spectrofotometric Methods**

The interaction between roodium asidocomplex and diazine raw organic basic due safranin “T” and the influence of a series interfering and accompanying elements on the determination of the roodium (III) have been studied. The compound of the formed ionic associate is determined. An extraction-spectrafotometric method for determination of roodium (III) by has been elaborated.

Литература

1. *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А. и Хачатрян А.Г.* - Хим. журн. Армении НАН РА. 2005. Т. 58. № 4. С. 21- 25.
2. *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А.* - Ученые записки ЕГУ. 2008. № 1. С. 151–154.
3. *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г.* - Ученые записки ЕГУ. 2005. № 2. С. 144–147.
4. *Геокчян Н.О., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А.* - Ученые записки ЕГУ. 2008. № 2. С. 80–83.

5. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* – ДНАН РА. 2005. Т. 105. № 1. С. 67–70.
6. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Гегчян М.Ж., Микаелян Дж.А., Хачатрян А.Г.* - Ученые записки ЕГУ. 2005. № 1. С. 80–83.
7. *Геокчян Н.О., Егиазарян А.А., Арутюнян М.Г., Микаелян Дж.А.* В: Тезисы докладов международной конференции по химии и химической технологии. Ереван. 2010. 13–17 сентября. С. 408.
8. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л. Химия. 1976. С. 219.
9. *Ледерер М.* - Ж. неорг. химии. 1958. № 3. С. 1799.
10. *Yergensen С.К.* - Acta Chem. Scand. 1956. V. 10. P. 500, 518.
11. *McNevin W., McKay W.* - Anal. Chem. 1957. V. 29. P. 12–20.
12. *Preetz W., Blasius E.Z.* - Anorg. Algem. Chem. 1964. V. 332. P. 140.
13. *Van Loon J.* - J. Page Canad. J. Chem. 1961. V. 44. P. 515.
14. *Robb W.* - G.M.J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. P. 4472.
15. *Беляев А.В., Птицын Б.В.* - Изв. АН СССР. Серия химия. 1966. № 3. С. 130.