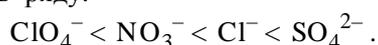


але практично співпадають за λ_{\max} . Індивідуальність утворюваних комплексів, імовірно, проявляється при $\lambda < 250$ нм, де починають поглинати також аніони досліджуваних мінеральних кислот.

Таким чином, швидкість каталітичної реакції корелює з комплексоутворюючою здатністю аніонів сильних мінеральних кислот по відношенню до церію (IV) і уповільнюється відповідно до збільшення тенденції церію (IV) до комплексоутворення в ряду:



Не дивлячись на те, що перед нами не стояло завдання визначення складу утворюваних комплексів, ми можемо припустити на підставі експериментальних даних і відомостей з літератури, що при додаванні солей мінеральних кислот відбуваються зміни в координаційній сфері церію (IV), а, отже, зміна редокс-потенціалу системи. Це приводить до уповільнення чи прискорення реакції Сендела–Кольтгофа, а, отже, до необхідності дотримання однакового сольового фону при визначенні йодиду.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние анионов минеральных кислот (серной, соляной, хлорной, азотной и ортофосфорной) при их концентрации 0.032—3.2 моль/дм³ на протекание реакции Сендела–Кольтгофа. Выявлено, что скорость реакции между мышьяком (III) и церием (IV) коррелирует с комплексообразующим действием упомянутых анионов по отношению к церию (IV).

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.03.2005

УДК 542.61

И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь

ИЗВЛЕЧЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАЗНОЗАРЯДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОСНОВАНИЯМИ И ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

Изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов C₁₂—C₁₈, разнорадикальных третичных алкиламинов с их способностью экстрагировать [RhCl₆]³⁻, [RuCl₆]³⁻. Предложена экстракционная система изопропанол—сульфат аммония—вода для избирательного извлечения и экстракционно-фотометрического определения рутения. Предел обнаружения составляет 0.07 мкг/см³, относительное стандартное отклонение — 0.03, продолжительность определения — 20 мин.

Величина заряда ацидокомплекса, природа и строение радикала органического катиона, стерич-

SUMMARY. The influence of anions of mineral acids (sulphate, chloride, perchlorate, nitrate, orthophosphate) by its concentration 0.032—3.2 mol/dm³ on rate of reaction Cendall–Kolthoff were studied. It was found that reaction rate of arsenic (III) and cerium (IV) correlated with complexation of cerium (IV) with mentioned anions.

1. Sandell E.V., Kolthoff J.M. // J. Amer. Soc. -1934. -56. -P. 1436—1438.
2. Уильямс У. Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982. -С. 383—399.
3. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. -М.: Мир, 1991. -С. 70.
4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984. -С. 154—158.
5. Муштакова С.П., Кожина Л.Ф., Иванова Л.М. и др. // Журн. аналит. химии. -1998. -53, № 2. -С. 214—217.
6. Rodriguez P.A., Pardue H.L. // Analyt. Chem. -1969. -41, № 11. -С. 1376—1380.
7. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. // Журн. аналит. химии. -2001. -56, № 2. -С. 192—194.
8. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. // Там же. -1999. -54, № 1. -С. 6—16.
9. Инверсионная вольтамперометрия. Современные методы пробоподготовки пищевых продуктов. АОЗТ "ГАЛИЧ". Свидетство № 24266056.
10. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. -М.: Мир, 1983.
11. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / Под. ред. К.Б. Яцимирского. -К.: Наук. думка, 1966.
12. Алексенко С.С., Гуменюк А.П., Муштакова С.П. // Журн. аналит. химии. -2004. -59, № 2. -С. 209—215.

ческие факторы, сольватация оказывают значительное влияние на извлечение и разделение про-

© И.А. Шевчук, Т.Н. Симонова, Е.С. Гонтарь, 2006

стых и комплексных анионов [1, 2].

Состояние родия (III) и рутения (III) в концентрированных растворах кислот в виде высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ является доминирующим при разложении проб, содержащих платиновые металлы. В роданидных растворах образуются разнозарядные комплексы состава $[\text{Me}(\text{SCN})_n]^{(3-n)+}$, где $n=16$. Экстракцию хлоридных и роданидных комплексов платиновых металлов трибутилфосфатом, метил-изобутилкетон, алкиламинами различных структур применяют для их разделения и экстракционно-фотометрического определения [3—7].

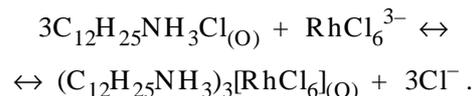
Предложен способ извлечения рутения (III), основанный на его экстракции из роданидных растворов этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем в присутствии высаливателя с последующим фотометрическим определением в органической фазе [8].

В данной работе изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов нормального строения C_{12} — C_{18} , разнорадикальных третичных алкиламинов в хлороформе с их способностью экстрагировать ВЗА родия (III) и рутения (III) из хлоридных растворов. Изучен предположительный механизм экстракции роданидных комплексов рутения (III) изопропиловым спиртом и разработаны ускоренные методики экстракционно-фотометрического определения его в растворах.

Использовали *n*-додециламин, *n*-октадециламин, диметил-*n*-додециламин, три-*n*-октиламин (ТОА), трибензиламин (ТБА), этиловый спирт ректификованный, изопропиловый спирт, ацетон, полиэтиленгликоль (ПЭГ-115), роданид калия, сульфат аммония квалификации ч.д.а., х.ч., ос.ч. Стандартный раствор рутения готовили из хлорида рутения (III), родия — из Na_3RhCl_6 . Роданидный комплекс рутения (III) в синей форме получали по методике [6]. Фотометрическое определение проводили на колориметре концентрационном КФК-3, атомно-абсорбционное — на спектрофотометре Сатурн-3. ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord-75 IR, спектры поглощения — на спектрофотометре Scinco серии S-2100 с диодноматричным детектором.

Образование экстрагируемых соединений хлоридных комплексов родия (III), рутения (III) с жидкими анионообменниками может протекать по реакциям ионного обмена, комплексов внедрения или по ряду одновременно протекающих этих реакций [4, 5]. Изучено влияние структуры жидких анионообменников на экстракцию $[\text{RhCl}_6]^{3-}$

и $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Концентрация родия (III) и рутения (III) в водной фазе составляет 0.002 моль/дм³. Родий (III) и рутений (III) в условиях образования ВЗА [4] экстрагируются *n*-додециламином в хлороформе на 88 и 80 % из 6 и 10 моль/дм³ растворов HCl соответственно. Показано, что извлечение $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлоридом *n*-додециламина наблюдается также из растворов, содержащих смесь 6 моль/дм³ LiCl и 1 моль/дм³ HCl. Третичные алкиламины типа три-*n*-октиламина, трибензиламина не экстрагируют ВЗА родия (III) и рутения (III) в изученных условиях. Уменьшение объема радикалов третичных алкиламинов путем замены двух алкилрадикалов на метильные позволяет снизить стерические эффекты и использовать разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-*n*-додециламина для извлечения ВЗА родия (III) и рутения (III) с сосредоточенным зарядом, ранее не применяемые для этих целей. Степень извлечения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлоридом диметил-*n*-додециламина составляет 56 %. Использование ТОА в качестве экстрагента позволяет отделять родий (III) и рутений (III) от двухзарядных ацидокомплексов платины (II), палладия (II). Механизм экстракции представлен на примере родия (III) с *n*-додециламином. Экстракция хлоридных комплексов родия (III) *n*-додециламином описывается уравнением:



Максимумы полосы поглощения комплекса родия (III) с хлорид-ионами находятся в водной и органической фазах при длине волны 412 и 518 нм, что соответствует иону $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [3] (рис. 1).

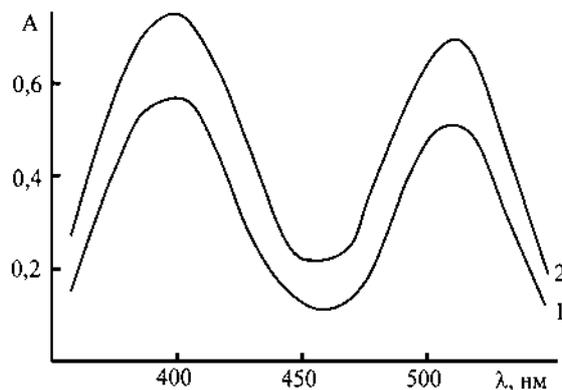


Рис. 1. Спектры поглощения хлоридного комплекса родия: 1 — водная; 2 — органическая фаза. $C(\text{Rh}^{3+}) = 0.002$, $C(\text{HCl}) = 6$ моль/дм³.

Увеличение светопоглощения комплекса в экстракте по сравнению с водным раствором можно объяснить сольватацией и стабилизацией его в органической фазе. Методом молярных отношений и анализом насыщенной органической фазы установлено, что $[RNH_3^+]:[Rh^{3+}] = 3:1$. В ИК-спектрах экстрактов родия (III) наблюдаются полосы поглощения 1500 и 1585 cm^{-1} , характерные для алкиламмониевого катиона, и отсутствуют полосы деформационных (1620 cm^{-1}) и валентных (3380 и 3450 cm^{-1}) колебаний NH_2 -группы. Данные по ИК-спектрам указывают на присутствие в ассоциате катиона *n*-додециламмония. Аналогично установлен состав для экстрагируемого ассоциата хлоридного комплекса рутения (III) — $(C_{12}H_{25}NH_3)_3[RuCl_6]$.

В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности условий труда изучена экстракция роданидных комплексов рутения (III) и родия (III) в расслаивающихся водных системах. Высокозарядные хлоридные комплексы родия (III) и рутения (III) не извлекаются водорастворимыми экстрагентами в оптимальных условиях их образования в водной фазе. Замена хлорид-ионов на роданид-ионы приводит к образованию в водной фазе разнозарядных анионных комплексов и способствует извлечению их водорастворимыми экстрагентами [3]. Исследования проводили в присутствии высаливателя сульфата аммония, выбор которого обусловлен устойчивостью ацидокомплексов платиновых металлов в последовательности соответствующих лигандов: $SO_4^{2-} < Cl^- < Br^- < SCN^-$ [4]. Роданидные комплексы рутения (III) экстрагировали в оптимальных условиях его образования в водной фазе: pH 2, $C(SCN^-) = 0.4$ моль/дм³ [6]. Роданидный комплекс рутения (III) и родия (III) экстрагируется этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем на 99—100%. Быстрое и четкое разделение фаз происходит при концентрации сульфата аммония 1.3—3.2 моль/дм³ и соотношении водной и органической фаз 3:1 для рутения (III), для родия (III) — 2:1.

Исследовали влияние кислотности, концентрации роданид-ионов, экстрагента, времени экстракции на полноту извлечения роданидных комплексов рутения (III). В делительную воронку помещали раствор, содержащий 0.1 мг рутения (III), добавляли необходимый для расслоения фаз объем насыщенного раствора сульфата аммония, переменные количества концентрированной соляной кислоты и роданида калия, дистиллированную воду для достижения объема водной фа-

зы 15 см³, 5 см³ изопропанола. Установлено, что экстракционное равновесие достигается в течение 2 мин. Практически полное извлечение роданидных комплексов рутения наблюдается в оптимальных условиях его образования при pH 2. После образования комплекса концентрацию соляной кислоты можно варьировать в пределах от 0.1 до 2.0 моль/дм³. Роданидный комплекс рутения (III) практически полностью извлекается в диапазоне концентраций роданид-ионов 10⁻²—0.4 моль/дм³ (рис. 2). В отсутствие роданид-ионов рутений (III) в этих условиях не извлекается. Сни-

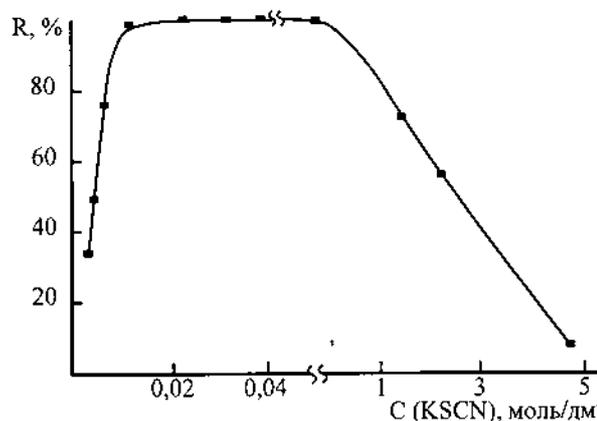
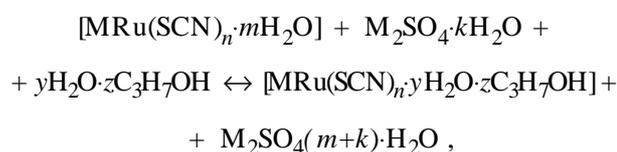


Рис. 2. Зависимость степени извлечения роданидных комплексов рутения (III) от концентрации роданида.

жение степени извлечения рутения (III) с увеличением концентрации роданид-ионов >1 моль/дм³, возможно, связано с образованием высокозарядного ацидокомплекса $[Ru(SCN)_6]^{3-}$ или конкурентным влиянием лиганда. Из концентрированных растворов роданид-ионов (5—10 моль/дм³) рутений (III) не извлекается в отличие от роданидных комплексов цинка (II) и палладия (II), образующих в водных растворах одно- и двухзарядные ацидокомплексы $[Zn(SCN)_3]^-$, $[Zn(SCN)_4]^{2-}$, $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Это является основой для экстракционного разделения роданидных комплексов металлов.

Экстракция роданидного комплекса рутения (III) изопропиловым спиртом в общем виде описывается уравнением:



где M — NH_4^+ , H^+ .

В спектрах поглощения экстрактов наблюдается максимум поглощения при $\lambda=585$ нм, характерный для $[\text{Ru}(\text{SCN})_4]^-$ [6] (рис. 3). Механизм экстракции ассоциата рутения (III) изучен методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры экстрактов и чистого изопропанола регистрировали в области $4000\text{—}600\text{ см}^{-1}$ в кюветах с окошками из бромида калия. По сравнению со спектром чистого изопропанола наблюдается существенное уширение полос в области $3200, 1600\text{—}1400\text{ см}^{-1}$, обусловленное образованием водородной связи оксония с ОН-группами изопропанола. Можно предположить экстракцию роданидного комплекса рутения (III) изопропанолом в виде ассоциата. Количество молекул спирта, входящих в состав экстрагируемого соединения, определяли методом сдвига равновесий. Зависимость степени извлечения рутения (III) от концентрации изопропанола изучали из толуольно-спиртовых смесей. Толуол не экстрагирует роданидный комплекс рутения (III). В органическую фазу, возможно, извлекается соединение состава $M[\text{Ru}(\text{SCN})_4 \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, где M — $\text{NH}_4^+, \text{H}^+$. Значение константы экстракции ассоциата составляет: $\lg K_{\text{ex}} = 2.96 \pm 0.12$.

Результаты проведенных исследований использовали для экстракционно-фотометрического определения рутения (III) и отделения его от других элементов. В изученных условиях не извлекаются Pt (II), Sc (III), Ce (III), Zr (IV), Hf (IV) и другие соединения металлов, образующие малоустойчивые роданидные комплексы или высокозарядные сульфатные ацидокомплексы

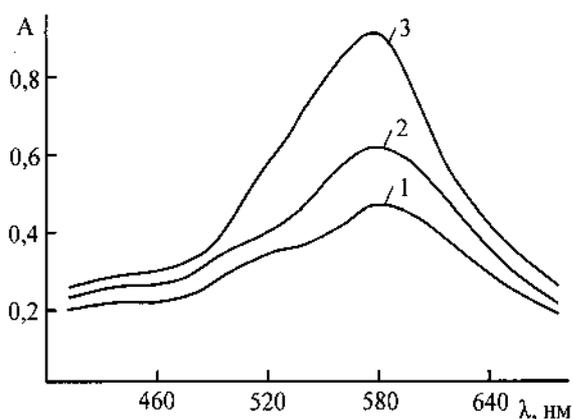


Рис. 3. Спектры поглощения роданидных комплексов рутения (III) водорастворимыми экстрагентами: 1 — этиловый спирт; 2 — изопропиловый спирт; 3 — ацетон. $C(\text{Ru}^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4}$, $C(\text{SCN}^-) = 0.07$ моль/дм³.

Правильность экстракционно-фотометрического определения рутения (III) в двухфазных водных системах ($P=0.95$)

Экстрагент	n	Введено	Найдено, $c \pm \delta$	S_r
		мг/дм ³		
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-115)	9	0.24	0.24 ± 0.01	0.046
Изопропанол	10	0.14	0.14 ± 0.01	0.032

типа $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]^{3-}$, $[\text{Zr}(\text{SO}_4)_4]^{4-}$. Родий (III) извлекается на 10 %, палладий (II) экстрагируется практически полностью, но они не мешают экстракционно-фотометрическому определению рутения (III). Мешающее влияние железа (III) устраняли прибавлением фторида натрия. Разработана методика экстракционного отделения рутения (III) от родия (III) с применением изопропилового спирта. Содержание родия в органической фазе определяли атомно-абсорбционным методом. Установлено, что в 2 моль/дм³ растворе HCl и 0.4 моль/дм³ KSCN рутений (III) извлекается изопропиловым спиртом на 99 %, а родий (III) — на 10 %. Фактор разделения рутения (III) и родия (III) составил 100.

Правильность разработанной методики экстракционно-фотометрического определения рутения (III) оценена методом введено—найдено на модельных растворах (таблица). Предел обнаружения составляет 0.07 мкг/см^3 . Относительное стандартное отклонение — $0.03\text{—}0.05$, продолжительность определения — 20 мин.

РЕЗЮМЕ. Вивчено закономірності, що пов'язують будову та властивості первинних алкіламінів $\text{C}_{12}\text{—}\text{C}_{18}$, різнорадикальних третинних алкіламінів з їх здатністю екстрагувати $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$. Для вибіркового вилучення та екстракційно-фотометричного визначення рутенію запропонована екстракційна система ізопропанол—сульфат амонію—вода. Межа виявлення складає 0.07 мкг/см^3 , відносне стандартне відхилення — 0.03 , тривалість визначення — 20 хв.

SUMMARY. Relationships connecting structure and properties of primary alkylamines of $\text{C}_{12}\text{—}\text{C}_{18}$, tertiary alkylamines with different radicals with their ability to extract $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ have been studied. The extraction system isopropanol—ammonium sulphate—water for selective extraction and extraction-photometric determination of ruthenium was suggested. The detection limit is $0.07\text{ }\mu\text{g/cm}^3$, relative standard deviation is 0.03 , the time of determination is 20 min.

1. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями. -Киев: Вищ. шк., 1978.
2. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Экстракция соединений цветных и редких металлов из карбонатных, серосодержащих и галогенидных растворов. - Донецк: ДонГУ, 1999.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
4. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
5. Большаков К.А., Симицын Н.М., Буслаева Т.М., Ивченко А.П. // Докл. АН СССР. -1980. -**251**, № 6. -С. 1406—1409.
6. Бакырджиева В.К., Иванов Н.А. // Журн. аналит. химии. -1989. -**44**, вып. 5. -С. 899—905.
7. Al-Bazi S.J., Chow A. // Talanta. -1984. -**31**. -Р. 815—836.
8. Пат. Украины, № 3885, МПК G01N 33/20. -Опубл. 15.12.2004.

Донецкий национальный университет

Поступила 10.05.2005