

УДК 543.42.062: 546.882

## **СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДОНИОБИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С КРАСИТЕЛЯМИ ТИАЗИНОВОГО РЯДА**

**А.А. Карапетян**

*Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА, г. Ереван, Армения*

Изучено взаимодействие молибдониобиевой гетерополикислоты (МНК) с основными красителями тиазинового ряда в зависимости от кислотности среды, концентрации молибдат-иона и основного красителя. Показана зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов (от 6 до 12) МНК как функции от кислотности среды и продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК. Установлено образование в системах трех- и пятизамещенных солей, с использованием которых разработаны высокочувствительные фотометрические методы определения ниобия (V).

**Ключевые слова:** ниобий (V), гетерополикислота, тиазиновые красители, комплексный ассоциат.

**Введение.** Число работ по изучению и применению гетерополикислот (ГПК) ниобия ограничено [1-6]. Сравнительно хорошо изучены молибдофосфорнониобиевая кислота [1, 2] и соответствующие гетерополисини [3, 4]. Разработанные на их основе методы определения ниобия (V) не отличаются высокой чувствительностью [1-4]. Сама молибдониобиевая гетерополикислота (МНК) бесцветна и поэтому также не нашла применения в анализе, но описано определение ниобия (V) по окраске соответствующей гетерополисини [5]. Однако последняя неустойчива во времени [4] и весьма чувствительна к изменению концентрационных условий получения МНК в связи с образованием в системе соединений различных по молибдену рядов [6]. В ранее проведенных нами исследованиях впервые было показано, что эффективность реакции резко повышается, если МНК сочетать с катионами основных красителей (ОК) и определение проводить по окраске образующихся при этом комплексных ассоциатов (КА). Такой подход перспективен не только в смысле повышения чувствительности спектрофотометрического определения ниобия (V), но и позволяет установить образование КА МНК различного состава по внешней и внутренней координационной сфере в зависимости от кислотности проведения реакции, продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК и, особенно, природы ОК [7-10]. Составы этих КА

часто не объяснимы на основе существующих в настоящее время представлений химизма образования МНК и свойства МНК меньших рядов по молибдену [6]. Следовательно, сравнительное изучение взаимодействия МНК с ОК различной природы представляет определенный теоретический интерес и позволит сделать ценные выводы о химизме образования МНК в водных растворах при весьма малой концентрации ниобия (V), о природе образующихся на ее основе КА, а также даст возможность расширить ассортимент высокоэффективных реагентов на ниобий (V) и выяснить их сравнительные возможности.

Данное исследование посвящено иллюстрации этих возможностей на примере МНК с основными красителями тиазинового ряда: ди- и триметилтионины (ДМТ и ТМТ соответственно), тетраметилтионин (метиленовый голубой-МГ), толуидиновый голубой (ТГ) и метиленовый зеленый (МЗ).

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Методика исследования.** Методика исследования описана ранее в [7-10]. Сущность ее заключается в выделении соединения ОК-МНК в твердом виде и дальнейшем исследовании его ацетоновых растворов. Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром, учитывая, что значение  $\epsilon$  красителя сохраняется и в комплексном ассоциате [11]. Одновременно проводили холостые опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов ОК.

В ходе изучения преследовали цель:

- выявить условия количественного образования МНК в зависимости от кислотности ( $pH_K$ );
- выявить концентрационные условия количественного образования соединения МНК-ОК от концентраций молибдат-иона, ОК и кислотности образования МНК-ОК ( $pH_{КА}$ );
- установить внешне- и внутрисферные составы комплексного ассоциата и тем самым характеризовать ту отдельную из равновесных форм МНК, которая реакционноспособна по отношению к данному ОК;
- выявить наилучший чувствительный метод определения ниобия (V), для чего важными критериями могут быть интервал кислотности образования КА ( $pH_{КА}$ ), концентрация красителя, коэффициент молярного погашения КА, интервал определения ниобия (V) ( $C_B, C_H, C_{min}$ ), а также селективность реакции.

**Исследование условий образования МНК.** Оптимальные условия образования МНК устанавливались на основе данных измерения

светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МНК с катионами ОК. При этом учитывали, что после образования в сравнительно менее кислых растворах МНК устойчива к дальнейшему повышению кислотности [5, 6]. Таким образом, повышая кислотность среды до экспериментально выбранного предельного значения, при котором не разлагается МНК и обеспечивается количественный выход соединений МНК-ОК, можно исключить образование изополимолибдатов ОК. При такой постоянной кислотности ( $pH_{КА}$ ) изучали интервал кислотности максимального образования МНК ( $pH_K$ ). Кислотность образования МНК варьировали в интервале 0,7...4,0. С целью одновременного установления  $pH_K$  и времени количественного образования МНК была изучена зависимость степени образования МНК при постоянных  $pH_{КА}$  и концентрации  $Na_2MoO_4$ , но при различной по времени выдержке растворов МНК (от 3 до 90 мин). Опыты проводили при комнатной температуре. Оптическая плотность параллельно поставленных контрольных опытов не превышала 0,030.

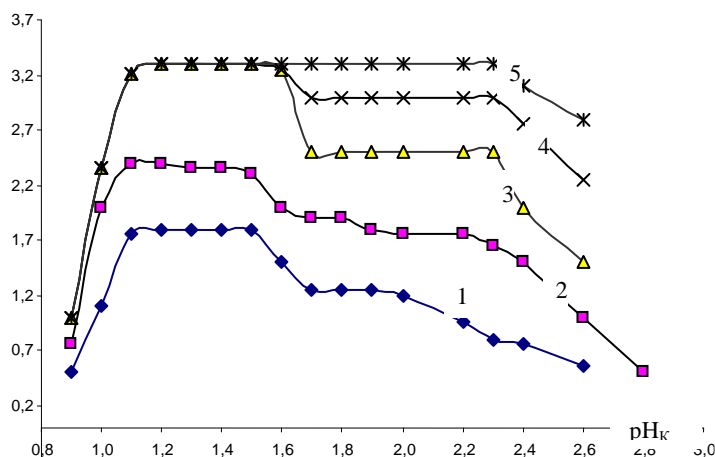


Рис. 1. Зависимости значений  $\epsilon$  ацетоновых растворов соединения МНК-МГ от  $pH_K$  при различной выдержке растворов МНК;  
 $C_{Nb(V)} = 1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_{Mo(VI)} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$ ,  $C_{МГ} = 3,72 \cdot 10^{-4} M$ ,  $pH_{КА} 0,5$ ,  $\tau$ , мин:  
 1-3, 2 - 6, 3 - 12, 4 - 20, 5 - 25...90

Результаты этих исследований, приведенные на рис. 1, говорят о том, что зависимости, полученные при постоянной выдержке растворов, характеризуются двумя областями кислотности максимального образования МНК. Это может быть объяснено образованием в системе МНК различных по молибдену рядов в зависимости от кислотности и времени выдержки растворов в процессе

образования МНК. Первая область наблюдается при  $pH_K 1,1 \dots 1,6$  и практически совпадает с описанной в литературе [5], вторая – включает значения  $pH_K 1,7 \dots 2,3$ . При выдержке растворов в течение  $3 \dots 20$  мин (кр. 1-4, рис. 1) ОП для второй из этих областей заметно ниже, чем для первой, т.е. скорость образования МНК в зависимости от  $pH_K$  оказывается различной. Количественное образование МНК при  $pH_K 1,1 \dots 1,6$  обеспечивается по истечении  $12$  мин, в то время как при  $pH_K 1,7 \dots 2,3$  – только через  $25$  мин (кр. 5, рис. 1). С практической точки зрения, важно, что при выдержке растворов МНК-МГ ОП растворов максимальна и постоянна в широком интервале кислотности  $pH_K 1,1 \dots 2,3$ . Это, по-видимому, объясняется одинаковой замещенностью во внешней сфере образовавшейся МНК при различной кислотности, независимо от внутрисферного состава. Аналогичные результаты получены и при использовании ТМТ, ДМТ и МЗ. Иные результаты получены при использовании ТГ. Соответствующие зависимости имеют одно плато при  $pH_K 1,1 \dots 2,3$ . Количественное образование МНК, взаимодействующей с ТГ, обеспечивается по истечении  $15$  мин. Исходя из полученных данных, можно предположить, что в растворе имеются различные по молибдену ряды МНК, по-разному взаимодействующие с ОК. Исследуемые ацетоновые растворы при этом обладают довольно высокими значениями коэффициента молярного погашения ( $\varepsilon = (1,6-3,3) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Следовательно, использование указанных ацетоновых растворов перспективно для резкого повышения чувствительности фотометрического определения ниобия.

В дальнейшем зависимость образования соединения МНК-ОК от различных факторов изучена при различных оптимальных  $pH_K$ : 1,2; 1,5 и 2,0.

**Условия образования соединения МНК-ОК.** При постоянной концентрации ниобия (V), молибдат-иона, ОК и постоянном  $pH_K$  изучали зависимость степени образования соединения МНК-ОК от  $pH_{Ka}$ . Растворы МНК выдерживали в течение  $30$  мин, что обеспечивало максимальный выход в широком интервале  $pH_K$ .

Практически независимо от того, при каком оптимальном  $pH_K$  получена МНК, соединение МНК-МГ количественно образуется при  $pH_{Ka} 0,45 \dots 0,7$ , МНК-МЗ – при  $pH_{Ka} 0,30 \dots 0,75$ , а МНК-ТГ – при  $pH_{Ka} 0,45 \dots 0,85$ . В системе МНК-ТМТ зависимость  $\varepsilon \cdot pH_{Ka}$  имеет два плато в диапазонах  $pH_{Ka} 0,05 \dots 0,25$  и  $0,35 \dots 0,90$ , что можно объяснить образованием и выделением в этих условиях соединений с различным составом во внешней сфере (кр. 1, рис. 2). ДМТ более склонен к образованию малорастворимых в воде изополимолибдатов (кр. 2', рис. 2). В связи с этим соединение МНК-ДМТ образуется и существует в более кислых средах в узком интервале кислотности –  $1,7 \dots 1,9$  Н по  $HNO_3$  (кр. 2, рис. 2)

и далее не изучалась. Надо отметить, что при указанной продолжительности выдерживания ( $\tau \geq 25$  мин) растворов МНК характер кривой  $\varepsilon$ - $pH_{КА}$  не зависит от  $pH_K$  и обуславливается лишь природой ОК.

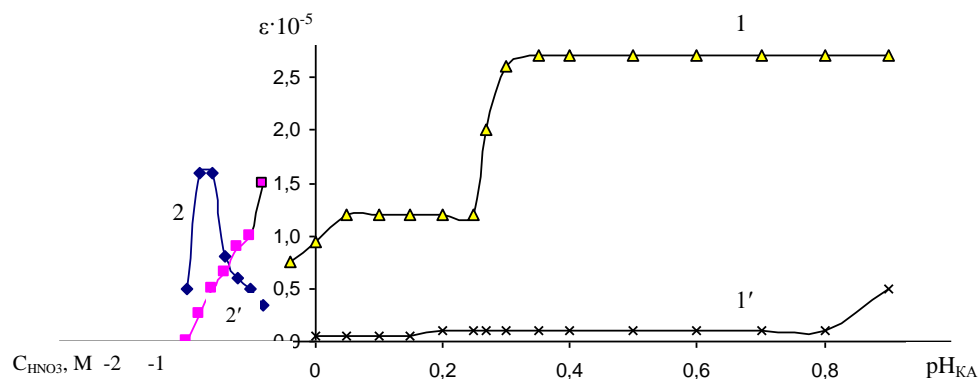


Рис. 2. Зависимости значений  $\varepsilon$  ацетоновых растворов соединений МНК-ТМТ и МНК-ДМТ (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от  $pH_{КА}$  при различном оптимальном  $pH_K$ .  $C_{Nb(V)} = 1 \cdot 10^{-5} M$ ,  $C_{Mo(VI)} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$ ,  $C_{OK} \cdot 10^4, M:1$ , 1' - 3,27; 2, 2' - 2,74, ОК: 1, 1' - ТМТ, 2, 2' - ДМТ

Были поставлены серии опытов по определению выхода соединений ОК с МНК и изополимолибдат-ионами в зависимости от концентрации молибдат-иона и ОК. Показано, что оптимальные концентрации красителя и молибдат-иона незначительно зависят от природы красителя и находятся в интервале  $(2,0 \dots 4,8) \cdot 10^{-3} M$  и  $(1,15 \dots 13,1) \cdot 10^{-4} M$  соответственно (табл.).

**Состав соединений МНК-ОК.** Соотношение ОК и МНК в изученных соединениях установлено методами изомольных серий и сдвига равновесия. Опыты ставили при различной кислотности и суммарной концентрации основных компонентов (ОК и МНК). Результаты показали, что при использовании МГ и МЗ соотношение ОК:МНК = 3:1, а при использовании ТГ-соотношение ТГ:МНК = 5:1. Иные данные получены в системе ТМТ-МНК. Соотношение ТМТ:МНК в соединении, выделенном при  $pH_{КА} 0,05 \dots 0,25$ , равно 2:1 и при  $pH_{КА} 0,35 \dots 0,90$  - 5:1 (табл.). Наличие двух плато на кривой зависимости  $\varepsilon$ - $pH_{КА}$  (кр.1, рис. 2) объясняется образованием и выделением в изучаемой системе двух соединений МНК-ТМТ с различным составом внешней сферы: МНК·2ТМТ и МНК·5ТМТ.

Таблица

Спектрофотометрическая характеристика соединений МНК и ОК

Основной краситель	рНк	рНка	$\tau$ выдержки МНК, мин	Найдено в осадках количество (V), моль·10 <sup>-7</sup> $\chi(\text{ОК}) : \chi(\text{МНК}) : \chi(\text{Nb}^{V}) : \chi(\text{Mo}^{VI})$	$E_{\text{ОК}}$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$E_{\text{МНК-ОК}}$ л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Интервал определения Nb (V) n = 20		
							C <sub>B</sub> SI = 0,05	C <sub>H</sub> SI = 0,25	C <sub>min</sub> по 3S крит.
МГ	1,1...1,6	0,45...0,7	12...15	3,0 : 1,0 : 6,0	11·10 <sup>4</sup>	3,3·10 <sup>5</sup> 3,3·10 <sup>5</sup> 3,3·10 <sup>5</sup>	6,5 мкг/мл	9,3 нг/мл	5,6 нг/мл
	1,1...1,6		20...90	3,0 : 1,0 : 8,0					
	1,7...2,3		25...90	3,0 : 1,0 : 8,0					
МЗ	1,1...1,6	0,30...0,75	20	3,0 : 1,0 : 8,0	5,3·10 <sup>4</sup>	1,6·10 <sup>5</sup> 1,6·10 <sup>5</sup> 1,6·10 <sup>5</sup>	2,77 мкг/мл	0,046 мкг/мл	0,028 мкг/мл
	1,1...1,6		25...90	3,0 : 1,0 : 10,0					
	1,7...2,3		25...90	3,0 : 1,0 : 10,0					
ТГ	1,1...2,3	0,40...0,85	15...60	5,0 : 1,0 : 12,0	4,1·10 <sup>4</sup>	2,1·10 <sup>5</sup>	1,86 мкг/мл	0,065 мкг/мл	0,35 мкг/мл
	1,1...1,6		12...15	5,0 : 1,0 : 6,0					
	1,1...1,6		20...90	5,0 : 1,0 : 8,0					
ТМТ	1,6...2,3	0,35...0,90 0,05...0,25	20...90	5,0 : 1,0 : 8,0	5,4·10 <sup>4</sup>	2,7·10 <sup>5</sup> 2,7·10 <sup>5</sup> 2,7·10 <sup>5</sup>	1,4 мкг/мл	0,03 мкг/мл	0,02 мкг/мл
	1,1...2,3		30...90	2,0 : 1,0 : 6,0					
	1,1...2,3		20...90						
ДМТ	1,1...2,3	1,7-1,9 M по HNO <sub>3</sub>	20...90		5,8·10 <sup>4</sup>	1,6·10 <sup>5</sup>			

Практически на те же самые внешнесферные составы указывают соотношения  $\varepsilon_{\text{МНК-пОК}}/\varepsilon_{\text{ОК}}$  (табл.), что одновременно свидетельствует о практически количественном выделении МНК-ОК соединений. Соотношения компонентов соединения МНК·пОК были установлены также анализом осадков на содержание Nb (V) и Mo (VI), выделенных при оптимальных условиях из растворов, содержащих  $1 \cdot 10^{-7}$  моль Nb (V) [8, 12, 13]; кислотность среды и время выдержки растворов в процессе количественного образования МНК варьировались при постоянных концентрациях остальных компонентов. При этом преследовали цель установить причину изменения скорости количественного образования МНК в зависимости от кислотности среды ( $pH_K$ ). Результаты этих исследований показали, что в условиях первой области оптимальной кислотности ( $pH_K$  1,1...1,6) при выдержке растворов МНК в процессе ее образования в течение 12 мин в системах МНК·МГ и МНК·3ТМТ происходит количественное образование МНК 6-го по молибдену ряда независимо от проявленной основности МНК (3 и 5 соответственно). В этих же концентрационных условиях и при более продолжительной выдержке растворов наблюдается переход МНК 6-го ряда в 8-й ( $\tau = 25...90$  мин). В условиях второй области оптимальной кислотности ( $pH_K$  1,6...2,3) имеет место образование МНК 8-го ряда независимо от оптимального времени выдержки растворов в течение 25...90 мин. При снижении кислотности образования МНК·ТМТ  $pH_{Ka}$  0,15 образуется и количественно выделяется соединение МНК·2ТМТ 6-го по молибдену ряда ( $\tau = 30...90$  мин). Применение МЗ приводит к стабилизации и выделению количественного образования МНК 8-го ряда, если растворы МНК в процессе ее образования выдерживаются в течение 20 мин, в этих же концентрационных условиях, но при более продолжительной выдержке наблюдается переход МНК 8-го ряда в МНК 10-го ряда ( $\tau = 25...90$  мин). В условиях второй области оптимальной кислотности имеет место образование МНК 10-го ряда независимо от времени выдержки растворов в интервале 25...90 мин. Применение ТГ приводит к стабилизации и выделению насыщенного 12-молибдониобата независимо от времени выдержки растворов МНК в течение 25...90 мин.

Образование МНК различных по молибдену рядов упоминается и в работе [6]. Однако зависимость этого образования от кислотности и продолжительности выдержки растворов МНК, свидетельствующая о стадийности образования МНК различных по молибдену серий, устанавливается впервые. Несомненный научный интерес представляет факт стабилизации соединений различных по молибдену серий (от 6 до 12) в зависимости от природы ОК. Каждая из этих форм МНК может стабилизироваться в виде малорастворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с

ОК. Возможно, такому взаимодействию способствует и пространственная доступность функциональных групп ОК.

Использованные нами катионовые красители тиазинового ряда позволили выделить и использовать КА с 2...5 ассоциированными катионами красителей. Это привело к резкому повышению чувствительности реакций ( $\epsilon = (1,6-3,3) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) (табл.), которая, по сравнению с так называемыми “желтыми” формами соответствующих ГПК, повышается более чем на два порядка. Достигнутая при этом чувствительность более чем на порядок повышает также известную наиболее чувствительную реакцию образования молибдофосфорниобиевой гетерополисини ( $\epsilon = 2,4 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) [3].

Рассчитаны молярные коэффициенты погашения КА. По чувствительности определения ниобия (V) реагенты располагаются в убывающий ряд: МГ>ТМТ>ТГ>МЗ $\geq$ ДМТ.

Реакции образования соединений МНК·nОК, превышающие по чувствительности все существующие фотометрические реакции на ниобий (V) [13, 14], использованы для разработки высокочувствительных и простых в исполнении методов фотометрического определения ниобия (V). Как видно из таблицы, использование МНК·3МГ создает возможность определения более чем в 700 раз разнящихся количеств ниобия:  $\epsilon_{656} = 3,3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $C_{\min} = 5,6 \text{ нгNb/мл}$  (определено по 3S-критерию при  $n = 20$ ),  $C_H = 9,3 \text{ нгNb/мл}$  ( $Sr = 0,33$ ,  $n = 20$ ),  $C_B = 6,51 \text{ мкгNb/мл}$  ( $Sr = 0,014$ ,  $n = 18$ ).

**Заключение.** Установлен оптимальный интервал кислотности (рН 1,1...2,3) для количественного образования молибдониобиевой гетерополикислоты (МНК). Последний не зависит от природы использованного основного красителя. Впервые показана зависимость состава образующихся различных по молибдену рядов (от 6 до 12) МНК как функции от кислотности среды, продолжительности выдержки растворов в процессе образования МНК и от природы ОК. Показано, что при использовании тиазиновых красителей значительно расширяется интервал определения ниобия (V), в 2...3 раза снижается нижняя граница его фотометрического определения, что является критерием для их применения в качестве высокоэффективных реагентов на ниобий.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф.** Изучение фосфорниобиевомолибденового комплекса //Ж. неорган. хим. - 1962. - Т. 7, № 7.- С. 1565-1569.
2. **Norwitz G., Codell M.** Colorimetric determination of niobium by molybdenum blue method //Anal. Chem. -1954. -V. 26, № 7. -P. 1230-1234.
3. **Забоева М.И., Бондарева Т.И., Приволова Н.Н.** Об основности восстановленной фосфорниобиевомолибденовой гетерополиокислоты //Ж. аналит. хим. - 1969.- Т. 14, № 8. - С. 2147-2150.
4. **Забоева М.И., Бондарева Т.И., Штейгер З.Г., Саврулина В.И.** Получение и свойства восстановленной фосфорниобиевомолибденовой гетерополиокислоты и ее солей //Ж. неорган. хим.- 1968.- Т. 13, № 1.- С. 127-131.
5. **Guyon J.C., Wallace G.W., Mellon M.G.** Spectrophotometric determination of niobium as reduced 12-molybdotantalate acid // Anal. Chem. -1962. -V. 34, № 5. -P. 640-643.
6. **Забоева М.И., Сурин И.Т., Серкова А.В.** Фотометрическое определение ниобия по образованию ниобиомолибденовой сини //Ж. аналит. хим.- 1973.- Т. 28. - С. 1736-1739.
7. **Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян А.А.** Метиленовый зеленый и толуидиновый голубой в качестве фотометрических реагентов на молибдониобиевую кислоту // Арм. хим. ж. - 1985.- Т. 38, № 10.- С. 630-640.
8. **Карапетян А.А., Мирзоян Ф.В.** Изучение реакции молибдониобиевой гетерополиокислоты с метиленовым голубым и ее использование для повышения чувствительности фотометрического определения ниобия // Арм. хим. ж. - 1987. - Т. 40, № 6.- С. 362-371.
9. **Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Карапетян З.А.** Изучение и использование мультиплетных реакций молибдониобиевой гетерополиокислоты с ди- и триметилтионинами // Ж. аналит. хим. - 1985. - Т. 40, № 9.- С. 1649-1655.
10. **Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.** Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиокислоты в ее реакции с основным красителем фуксином // Хим. ж. Армении.- 2011. - Т. 4. - С.484-493.
11. **Шенце Сью.** Мультиплетные комплексы гетерополиокислот с основными красителями и их применение в фотометрическом анализе // Феньси Хуасюэ.- КНР, 1983.- Т. 11, № 4.- С. 312-319.
12. **Зайчикова Л.Б.** Применение тиомочевины при колориметрическом определении молибдена // Зав. лаб.- 1949.- Т. 15, №9.- С.1025-1027.
13. **Ганаго Л.И., Бухтеева Л.Н.** Изучение условий экстракционно-фотометрического определения ниобия в виде триоксифлуороната //Ж. аналит. хим.- 1979.- Т. 34, №11.- С.2186-2191.
14. **Agnihotri N. and Agnihotri R.** Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium (V) Using 3-Hydroxy-2-(4'-Methoxyphenyl)-4-Oxo-4H-1-Benzopyran as a Complexing Agent // The Open Analytical Chemistry Journal. - 2012. - V. 6. -P. 39-44.

*Поступила в редакцию 12.03.2014.  
Принята к опубликованию 11.07.2014.*

ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՆԻՈՔՆԻՍՏԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ԵՎ ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ  
ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՀԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

**Ա.Ա. Կարապետյան**

Ուսումնասիրվել են թիագինային շարքի ներկանյութերի հետ մոլիբդենանիոքիումական հետերոպոլիթթթվի (ՄՆԹ) առաջացրած դժվարալուծ իոնական ասոցիատների գոյացման օպտիմալ պայմանները՝ կախված միջավայրի թթվայնությունից, ՄՆԹ-ի առաջացման ժամանակամիջոցից, ներկանյութի բնույթից և կոնցենտրացիայից: Հաստատվել է, որ կախված միջավայրի թթվությունից և ՄՆԹ-ի գոյացման ժամանակամիջոցից՝ առաջանում են ըստ մոլիբդենի տարբեր շարքի (6-ից 12-րդ) եռատեղակալված և հնգատեղակալված իոնական ասոցիատներ, որոնց կիրառումը թույլ է տալիս խիստ բարձրացնել նիոքիումի որոշման զգայնությունը:

**Առանցքային բաներ.** նիոքիում (V), հետերոպոլիթթթու, թիագինային ներկանյութեր, կոմպլեքսային ասոցիատ:

**A COMPARATIVE INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF  
MOLYBDONIOMIC HETEROPOLYACID WITH THIAZIN DYES**

**A.A. Karapetyan**

The interaction of molybdoniomic heteropolyacid (MNA) with the main dyes of the thiazine series depending on the medium acidity, the concentration of the molybdate-ion and the main dye is investigated. The dependence of the composition formed of different by molybdenum series (6...12) of MNA as a function on the medium acidity and the period of the solution endurance in the process of the MNA formation is shown. The formation of three- and five replaced salts in the systems by using which, the methods of photometric determination of Niobium (V) distinguished by high sensitivity is established.

**Keywords:** niobium (V), heteropolyacid, thiazine dyes, complex associate.