

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18 + 546.328 + 535.24

О ХИМИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСНОВНОГО КРАСИТЕЛЯ НИЛЬСКОГО ГОЛУБОГО С МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ

Э. Х. АЙРИЯН, Л. А. МИРЗОЯН, Н. А. ОГАНЯН и Л. С. БАГДАСАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна 2 пер., д. 10
Факс: (374 10)231275, E-mail: mirferd@rambler.ru

Поступило 9 VII 2014

Спектрофотометрическим методом установлено, что из молибдофосфорных гетерополи-кислот (МФК) различных по молибдену рядов, находящихся в химическом равновесии в вод-ных растворах, основной краситель (ОК) нильский голубой (НГ) избирательно взаимодейст-вует с МФК 12-ого ряда.

Экспериментальные данные показывают, что оптимальная кислотность проведения реакции НГ с МФК зависит от используемой концентрации молибдат-ионов и при повышении последней смещается в более кислую область: от рН 0.85÷1.15 при $C_{Mo(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$ до рН 0.35÷0.75 при $C_{Mo(VI)} = 4.8 \cdot 10^{-3} M$. Чувствительность реакции высокая – $\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Обсужден возможный химизм образования 12-МФК.

Рис. 3, табл. 2, библиографические ссылки 18.

Синтезу, изучению строения, а также применению самих 12-молиб-дофосфорной кислоты и ее солей посвящено много работ [1-3]. Однако, несмотря на большой объем информации, до сих пор остаются дискус-сионными вопросы их основности и внутрисферного состава. Реакции ОК с гетерополикислотами (ГПК) с твердофазными выделениями про-дуктов позволили нам установить образование комплексных ассоциатов (КА) МФК различного внешнесферного состава в зависимости от кис-лотности проведения реакции [4-6] и природы ОК [7-11]. Следовательно, применение новых ОК позволило бы также выявить новые, не заме-

ченные до настоящего времени возможные ее формы по внутрисферному составу, сделать ценные выводы о химизме образования МФК в водных растворах и природе образовавшихся на ее основе комплексных ассоциатов.

В данной работе впервые приводятся результаты изучения реакции МФК с ОК нильским голубым (НГ).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Использовали 0.01 M исходный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, стандартизованный гравиметрически [9]; 0.24 M растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."); 0.1% водный раствор НГ ("ч."); конц. HCl; конц. H_2SO_4 ("ос.ч"); конц. HNO_3 ("ос.ч") и ацетон ("ч.д.а"). Рабочие растворы готовили разбавлением исходных дистиллированной водой.

Все реагенты хранили в полиэтиленовой посуде. Оптическую плотность ацетоновых растворов соединений НГ с МФК и изополимолибдат-ионами измеряли на спектрофотометре "СФ-26" при $\lambda = 630 \text{ нм}$, а значения pH водных растворов — стеклянным электродом (потенциометр "рН 340"). Осадки соединений отделяли центрифугированием в течение 2 мин при 3000 об/мин.

Кислотность и концентрация молибдена (VI) при получении соединения МФК с НГ. Взаимодействие НГ с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена (VI) и соляной кислоты, при постоянной концентрации НГ. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что области кислотности максимального образования соединения МФК с НГ разные в зависимости от концентрации молибдат-иона. Чувствительность реакции ($\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) не зависит от кислотности в широком интервале pH (0.35÷1.15), если $C_{\text{Mo(VI)}} = (1.2 \div 4.8) \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

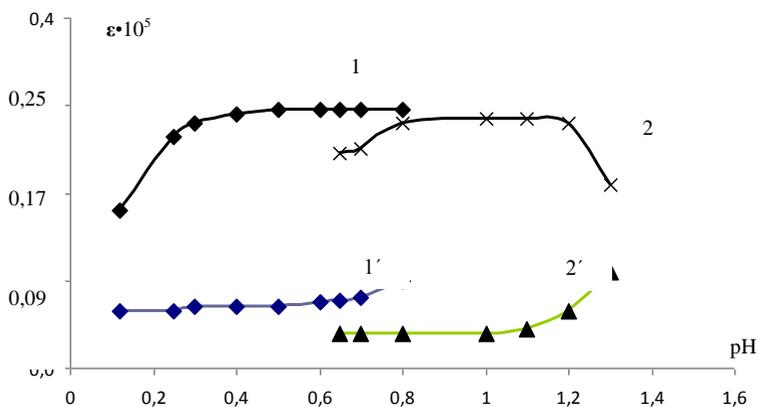


Рис. 1. Зависимости величин ϵ ацетоновых растворов соединений НГ с МФК (кр. 1, 2) и изополимолибдат-ионами (кр. 1', 2') от кислотности при различной концентрации молибдена (VI): $C_{\text{P(V)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{НГ}} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{\text{Mo(VI)}} \cdot 10^{-3}, \text{ M}$: 1, 1' — 4.8; 2, 2' — 1.2.

При $C_{\text{Mo(VI)}} > 4.8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ наблюдается некоторое снижение чувствительности реакции, что может быть связано с подавлением диссоциации взаимодействующей с НГ формы МФК и снижением ее "эффективной" основности.

Снижение чувствительности реакции наблюдается и при $C_{\text{Mo(VI)}} < 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, по-видимому, вследствие незначительного образования МФК.

Постоянное значение ϵ соединения МФК с НГ (полученный в оптимальных условиях) при варьировании кислотности и концентрации молибдена (VI) свидетельствуют о том, что в изученных условиях образуется соединение постоянного состава по внешней координационной сфере.

Оптимальная концентрация НГ. Количественное образование соединения МФК с НГ зависит и от концентрации НГ. Эта зависимость была изучена при $C_{\text{Mo(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и pH 1.0. Результаты в виде графика представлены на рис. 2. Максимальное значение $\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ обеспечивается уже при $C_{\text{НГ}} = (2.6-5.6) \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Дальнейшее повышение $C_{\text{НГ}}$ приводит к снижению контрастности реакции вследствие конкурентной реакции НГ с изополимолибдат-ионами, и чувствительность реакции НГ с МФК несколько снижается.

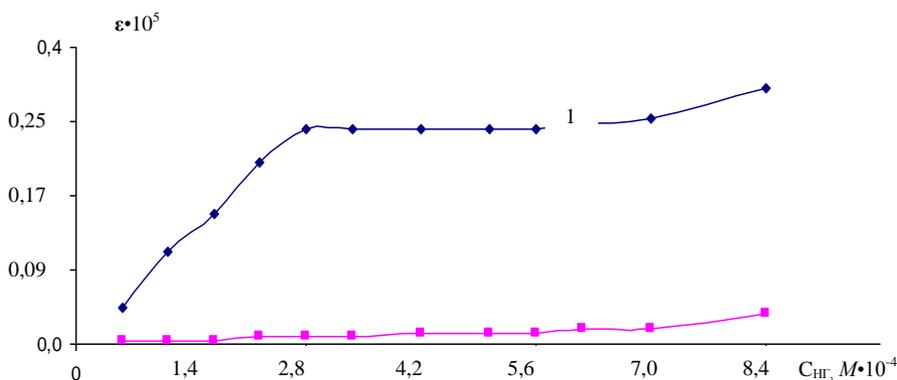


Рис. 2. Зависимости величин ϵ ацетоновых растворов соединений НГ с МФК (кр. 1) и изополимолибдат-ионами (кр. 2) от $C_{\text{НГ}}$ в процессе их образования: $C_{\text{P(V)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH 1.0.

Состав соединения МФК с НГ. Для определения внешнесферного состава соединения МФК с НГ был использован метод изомолярных серий. Опыты проводили при pH 0.5. Экспериментальные точки зависимости оптической плотности ацетоновых растворов от состава водного раствора, приведенные на рис. 3, указывают на соотношение НГ:МФК = 7:1. Практически на тот же самый состав указывает отношение $\epsilon_{\text{МФК-НГ}} / \epsilon_{\text{НГ}} = 2.3 \cdot 10^5 / 3.2 \cdot 10^4 = 7$.

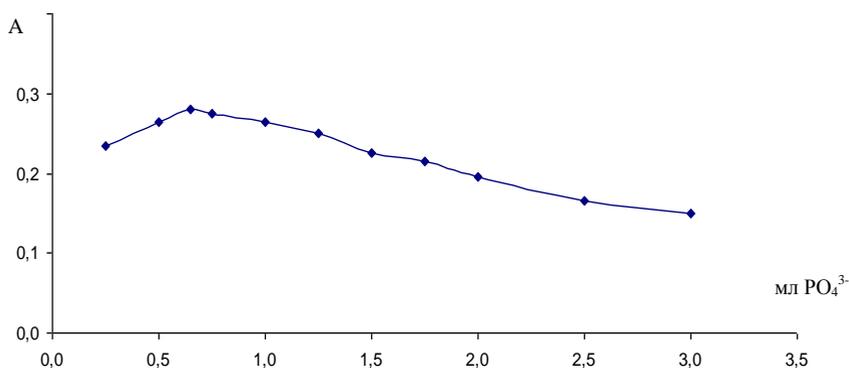


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (A) ацетоновых растворов МФК-НГ от изомольярного состава водных растворов (изомольярные серии): $C_{Mo(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$; pH 0.5; $\Sigma(C_{P(V)} + C_{NH})$, $M \cdot 10^{-5} = 1.2$; $l = 0.1 \text{ см}$.

Соотношение компонентов соединения МФК с НГ было установлено также анализом полученных препаратов, выделенных при оптимальных условиях из растворов содержащих $1 \cdot 10^{-5} M$ или $5 \cdot 10^{-6} M$ фосфора (V).

Для установления содержания НГ выделенные осадки растворяли в ацетоне и по оптической плотности полученных растворов определяли содержание НГ, по предварительно построенному градуировочному графику.

Для определения фосфора (V) осадки соединения МФК-НГ разрушали в 0.5 мл концентрированной HNO_3 , и в полученных растворах после их нейтрализации раствором KOH определяли фосфор (V) в виде молибдофосфата малахитового зеленого [7]. Для определения содержания Мо (VI) осадки разрушали в 2.5 мл концентрированной H_2SO_4 , и в полученных растворах определяли Мо (VI) роданидным методом [13]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом водорода путем длительного кипячения. Градуировочный график строили по данным, полученным в аналогичных условиях. Результаты анализов свидетельствуют об образовании и выделении соединения МФК-НГ, которое содержит семь ассоциированных катионов НГ (табл. 1).

Таблица 1

Результаты анализа препаратов соединения МФК с НГ (n = 6, p = 0.95)

Условия получения препаратов			Найдено в осадках количество ν , $M \cdot 10^{-7}$		
$C_{P(V)}$, $M \cdot 10^{-5}$	$C_{Mo(VI)}$, $M \cdot 10^{-3}$	C_{NH} , $M \cdot 10^{-4}$	НГ	P (V)	Mo (VI)
1.0	4.8	2.8	7.00 ± 0.03	0.98 ± 0.03	12.11 ± 0.05
1.0	1.2	5.6	7.00 ± 0.01	1.02 ± 0.04	12.05 ± 0.05
0.5	4.8	2.8	3.5 ± 0.04	0.52 ± 0.02	6.04 ± 0.07
0.5	1.2	5.6	3.5 ± 0.02	0.49 ± 0.03	5.97 ± 0.08

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что в оптимальных концентрационных условиях реакционной формой МФК с НГ является насыщенная гетерополикислота предельного 12-ого ряда. По нашим представлениям, образование гетерополикислот происходит лишь на основе координационно-насыщенных исходных кислот $H_{12-n}E^nO_6$ независимо от их внутрисферного состава. Состав внутренней координационной сферы представляется на основе одного и того же "остова" – "ядра" с послойным расположением атомов молибдена (VI) [14].

Судя по составу внешней координационной сферы, проявленная основность МФК равна семи, а не трем, как это обычно представляется.

В наших ранних исследованиях, в основе которых также были соответствующие твердофазные реакции МФК с ОК, было установлено, что кристаллический фиолетовый (КФ) [16] и метиловый зеленый (МЗ) [17], а также нейтральный красный (НК) [15] образуют соединения состава ОК:МФК = 7:1, при достаточно низкой кислотности. Оптимальные условия получения этих соединений представлены в табл. 2.

Таблица 2

Оптимальные условия получения МФК·7ОК в зависимости от природы ОК (n = 6; p = 0.95)

МФК·7ОК	pH при получении МФК·7ОК	$C_{Mo} \cdot 10^3, M$	$C_{OK} \cdot 10^4, M$	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
МФК·7КФ	1.42÷1.62	0.52	1.1÷2.5	7.2	[13]
МФК·7МЗ	1.48÷1.7	0.52	2.2÷5.1	8.8	[14]
МФК·7НК	0.60÷1.80	1.2÷9.6	1.4÷6.6	3.1	[11]
МФК·7НГ	0.35÷1.15	1.2÷4.8	2.8÷5.6	2.3	–

Полученные результаты легко объясняются на основе новых представлений о химизме образования ГПК в разбавленных растворах, выдвинутых нами ранее [17]. Согласно этим представлениям, 12-МФК является производным "ядра" α -МФК, в которой связанные с "ядром" семь OH^- групп обуславливают основность "ядра" α -МФК, в том числе «сильной», равной пяти, и "слабой", равной двум [18].

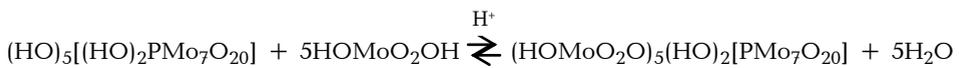
Семиосновная 12-МФК представляется нами как производная α -МФК, в первом внутреннем слое "ядра" которого находятся семь атомов молибдена (VI), связанных с атомом фосфора (V) через атомы кислорода (P-O-Mo) и между собой (Mo-O-Mo) связями. В результате образуется замкнутая жесткая структура, в центре которой находится атом фосфора (V) в октаэдрическом окружении атомов кислорода, и она включает семь шестиатомных циклов. Это обуславливает высокую устойчивость "ядра".

Рост α -МФК от α -7МФК до α -12МФК, вероятнее всего, обуславливается участием пяти OH^- групп с "сильной" основностью в стадийных

реакциях конденсации с одной из двух OH^- групп молибденовой кислоты. При этом образуется второй — внешний слой α -МФК, который может содержать от одного до пяти групп $\text{MoO}_2\text{-OH}$.

Между этими атомами Мо (VI), по-видимому, отсутствуют мостиковые связи Мо-О-Мо в виду их достаточной отдаленности друг от друга. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между семиосновными α -МФК. Каждая из этих форм α -МФК может стабилизироваться в виде мало растворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК.

Как показывают результаты данного исследования, использование нильского голубого приводит к стабилизации α -12-МФК. Образование последней можно выразить следующим суммарным уравнением:



Как видно, у α -12-МФК сохраняется характерная для ее "ядра" семиосновность как сумма "сильной" и "слабой" основностей, равных 5 и 2, соответственно. В реакции с НГ реализуются все единицы основности α -12-МФК, чему способствует, по-видимому, образование в результате реакции весьма мало растворимого в воде комплексного ассоциата.

ՆԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ՝ ՆԵՂՈՍՅԱՆ ԿԱՊՈՒՅՑԻ ԵՎ ՄՈՒԻԲՐՈՓՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՆԵՏԵՐՈՂՈՒԹՎԻ ՓՈԽԱԶԳԻՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Բ. ՆԱՅՐԻՅԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ն. Ա. ՕՎԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ԲԱՂՎԱՍԱՐՅԱՆ

Հաստատվել է, որ նեղոյան կապույտ (R) հիմնային ներկանյութը ընտրողաբար փոխազդում է ջրային լուծույթներում հավասարակշռության մեջ գտնվող տարբեր, ըստ մոլիբդենի շարքերի, մոլիբդոֆոսֆորական հետերոպոլիթիթոններից (ՄՖՀԹ) 12-րդ շարքի ՄՖՀԹ-ի հետ, առաջացնելով ջրում քիչ լուծվող կոմպլեքսային ասոցիատ, որում R-ի ասոցված կատիոնների թիվը 7 է:

Կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման թիվության օպտիմալ միջակայքը կախված լուծույթի մեջ է գտնվում մոլիբդատի կոնցենտրացիայից. pH 0.35÷0.75 երբ $C_{\text{Mo(VI)}} = 4.8 \cdot 10^{-3} M$, և pH 0.85÷1.15 երբ $C_{\text{Mo(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$:

Իզոմոլյար սերիաների և պինդ ֆազերի քիմիական անալիզի մեթոդներով ցույց է տրվել, որ նշված պայմաններում առաջանում է $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 7R$ բաղադրությունը կոմպլեքսային ասոցիատ: Նույն բաղադրությունն է ստացվում նաև կոմպլեքսային միացություն և նեղոյան կապույտի մարման մոլյար գործակիցների հարաբերության արդյունքում՝ $\varepsilon_{\text{ՄՖՀԹ}}/\varepsilon_R = 2.3 \cdot 10^5 / 3.2 \cdot 10^4 = 7$:

Հետևաբար 12-ՄՖՀԹ հիմնայնությունը հավասար է յոթի: Ռեակցիայի զգայունությունը բարձր է ($\varepsilon = 2.3 \cdot 10^5$ լ մոլ⁻¹ սմ⁻¹):

ON THE MECHANISM OF THE REACTION OF MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLY ACID WITH BASIC DYE NILE BLUE

E. Kh. HAYRIYAN, L. A. MIRZOYAN, N. A. OHANYAN and L. S. BAGHDASARYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, d. 2, Argutyun Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275, E-mail: mirferd@rambler.ru

It is established that from molybdophosphoric heteropoly acid (MPA) of different molybdenum rows being in chemical balance in water solution nile blue basic dye (NB) selectively reacts with 12-MPA forming a complex associate slightly soluble in water and soluble in acetone.

It has been shown that optimal acidity of the reaction depends on concentration of used Mo (VI) and with increase of concentration of Mo (VI) the range of optimal acidity decreases (pH $0.35 \div 0.75$ if $C_{\text{Mo(VI)}} = 4.8 \cdot 10^{-3} M$, pH $0.85 \div 1.15$ if $C_{\text{Mo(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$). In these conditions optimal concentration of nile blue is generally constant ($2.6 \cdot 10^{-4} M \div 5.6 \cdot 10^{-4} M$). Sensitivity of the reaction is high ($\epsilon = 2.3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Using method of isomolar series, composition of originated system was determined according to the relation $\epsilon_{\text{MPA:NB}}/\epsilon_{\text{NB}}$. The composition of complex associate was determined in the solid state consisting of the nile blue, P (V) and Mo (VI). Originated complex-associate was shown to have seven associated NB cations with MPA taken from the 12th range of molybdenum $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]7\text{NB}$ and more precisely, it has the formula $(\text{HO})_5(\text{HO})_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{35}]$. In the presence of seven OH-groups seven-sided α -MPA connected with nucleus was formed, where 5 sides were connected strongly and 2 sides were connected weakly. We suggest that this form presents a transferred form of α -MPA having a nucleus. Formation of the second layer in the α -MPA molecule can be stipulated by condensation reaction of five OH⁻ groups (having strong basicity with one of two OH⁻ groups of molybdenic acid). The structure of seven-sided 12-MPA consists of α -MPA and contains two layers: the first internal layer consists of seven atoms of Mo (VI).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bajuk-Bogdanovic D., Holclajmer-Antunovic I., Todorovic M., B. Миос U., Zakrzewska J.* // J. Serb. Chem. Soc., 2008, v. 73 (2), p. 197.
- [2] *Wang S.M., Yuan Y., Wang Q.S.* // Journal of Molecular Structure, 2011, v.994 (1-3), p. 82.
- [3] *Dermeche L., Thouvenot R., Hocine S., Rabia C.* // Inorganica Chimica Acta, 2009, v.362 (11), p. 3896.
- [4] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // Арм. хим. ж., 1977, т.30, №1, с.25.
- [5] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №2-3, с. 152.
- [6] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №5, с.362.
- [7] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г., Карапетян З.А., Саркисян Л.Г.* // Арм. хим. ж., 1980, т.33, №4, с. 295.
- [8] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Тараян В.М.* // ЖАХ, 1986, т.41, №9, с. 1601.
- [9] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П.* // Арм. хим. ж., 1989, т.42, №2, с. 92.
- [10] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* // Укр. хим. ж., 1980, т.46, №9, с. 995.
- [11] *Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Кумик В.И.* // ЖАХ, 1966, т. 21, №2, с. 196.

- [12] *Гиллебранд В.Ф., Лендел Т.Э., Брайт Т.А., Гофман Д.Н.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1960, ч. III, с. 861.
- [13] *Зайчикова Л.Б.* // Зав. лаб., 1949, т. 15, №9, с. 1025.
- [14] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Вардапетян С.М.* / Сб. докладов Международного семинара "Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ", Ереван, 2000, ч. I, с. 317.
- [15] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 44.
- [16] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* // Арм. хим. ж., 1978, т.31, №8, с. 597.
- [17] *Mirzoyan F.V.* / Collection materials of International polyoxometalate symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August 2009
- [18] *Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, №4 с. 484.