

ординационное число, чем ему приписывалось. Гетерополикислоты стали рассматривать как производные не гексаоксикислот (координационное число шесть), а тетраоксокислот (координационное число 4), т. е. кислот с меньшей основностью, чем считали раньше [2]. Необоснованное приписывание гетерополисоединениям высокой основности отмечают авторы более поздней работы [3].

Вышеприведенные противоречия в вопросе о составе ГПК, очевидно, можно объяснить недостаточной изученностью равновесий образования ГПС в растворах. По-видимому, следовало исследовать эти равновесия в зависимости от степени гидратации исходной фосфорной кислоты. Так, например, в водных растворах ортофосфорной кислоты H_3PO_4 определенной концентрации возможно образование гетерополикислоты, отвечающей формуле $H_{3-n}[PO_4]_n$, а с разбавлением исходного раствора создается возможность дальнейшей ее гидратацией: $H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_7PO_6$, получить соответствующую гетерополикислоту с теоретически ожидаемой основностью, а именно, семиосновную $H_7[P(MoO_4)_6]$.

Данное исследование имеет целью на примере фосфорномолибденовой кислоты (ФМК) детально изучить возможные в этой системе равновесия в широком интервале концентраций реагирующих компонентов. В основу методики была положена реакция образования твердофазного ионного ассоциата—аниона ФМК с катионом основного красителя кристаллического фиолетового (КФ). Образующийся ионный ассоциат в водных растворах не растворим, но хорошо растворяется в ацетоне. Рассматриваемый ацетоновый раствор ионного ассоциата обладает высоким светопоглощением и поскольку с одной молекулой ФМК, соответственно ее основности, вступают в реакцию несколько молекул красителя, чувствительность определения заметно возрастает. Это позволяет изучать равновесия образования ФМК при низкой концентрации гетерополианиона ФМК (10^{-6} — 10^{-7} М).

Для получения и отделения соединений КФ-ФМК была применена достаточно простая методика. Образующееся соединение КФ-ФМК центрифугировали, осадок промывали, растворяли в ацетоне и измеряли оптическую плотность (ОП) ацетонового раствора КФ-ФМК. Ничтожные значения ОП «холостых» опытов свидетельствовали о том, что в избранных условиях простая соль КФ с молибдат-ионом практически не образуется.

Влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и КФ на состав образующегося ионного ассоциата КФ-ФМК

Известно, что образование ФМК в заметной мере зависит от кислотности и повышение последней приводит к разрушению ФМК. Связывание фосфат-иона в ФМК, несомненно, зависит и от концентрации молибдат-иона. Для практически полного связывания фосфат-иона необходим определенный избыток молибдата. Поэтому зависи-

мость ОП ацетоновых растворов от кислотности была изучена при различных концентрациях молибдат-иона. Полученные данные приведены на рис. 1.

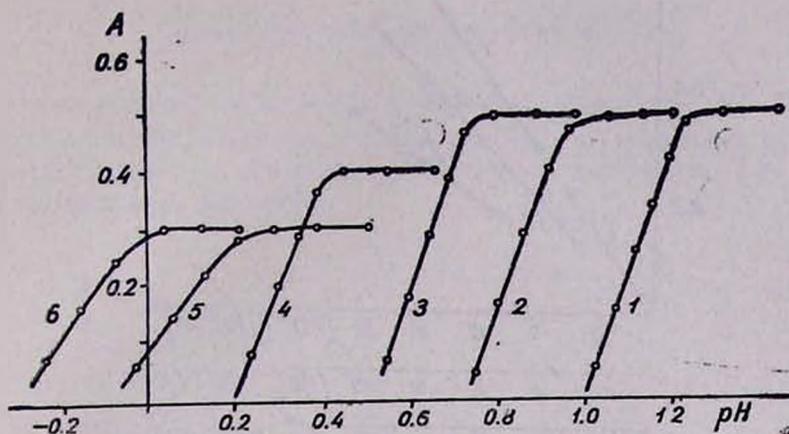


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия. $[\text{MoO}_4^{2-}]$, г-ион/л·10²: 1 — 0,6; 2 — 1,2; 3 — 2,4; 4 — 6,0; 5 — 18; 6 — 36. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, $b = 0,1$ см.

При $(0,6-2,4) \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдата для практически полного связывания фосфат-иона в соединение КФ-ФМК оптимальный интервал кислотности равен рН 0,75—1,50.

Опыты по изучению влияния концентрации реагента-красителя (КФ) показали, что независимо от кислотности и концентрации молибдат-иона ОП ацетоновых растворов достигает своего максимального значения при $1,5 \cdot 10^{-4}$ М концентрации КФ.

Зависимость выхода соединения КФ-ФМК от концентрации фосфат-иона

При найденных оптимальных условиях образования соединения КФ-ФМК была изучена зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона (рис. 2).

Из приведенных на рис. 2 данных следует, что прямолинейная зависимость $A-[\text{PO}_4^{3-}]$ наблюдается при различных, достаточно отличающихся друг от друга, интервалах, а именно, $3,5-7,0 \cdot 10^{-5}$ М, $5 \cdot 10^{-6}-2 \cdot 10^{-5}$ М и $1 \cdot 10^{-7}-2 \cdot 10^{-6}$ М. Привлекает внимание и то обстоятельство, что с понижением концентрации фосфат-иона интервал подчиняемости основному закону фотометрии последовательно расширяется. Найденное явление, очевидно, следует объяснить образованием соединений КФ-ФМК различного состава. Об этом наглядно свидетельствуют кривые насыщения, полученные для фосфат-ионсодержащих растворов различной концентрации (рис. 3).

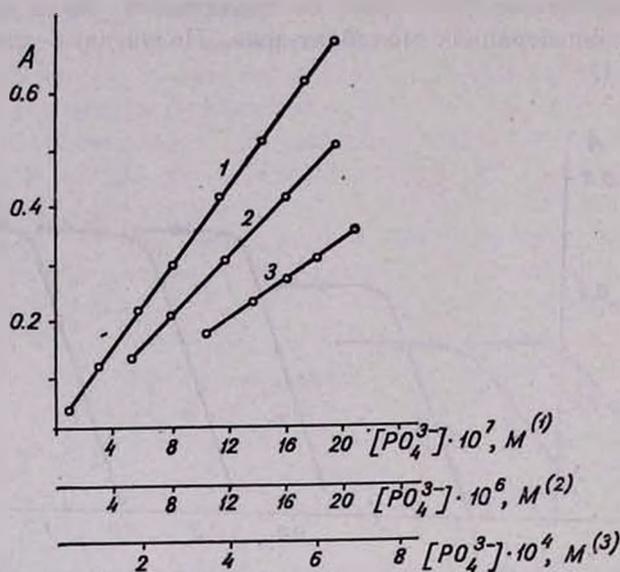


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона: 1 — $b=0,5$ см; 2 — $b=0,1$ см, ацет. растворы разбавлены в 2 раза; 3 — $b=0,1$ см, ацет. растворы разбавлены в 6 раз. $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; pH 1,0. $[\text{KF}] = 2,45 \cdot 10^{-4}$ М.

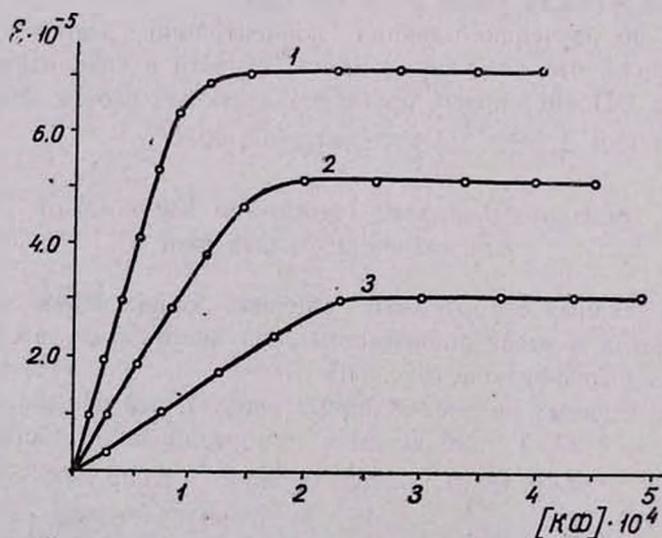


Рис. 3. Зависимость ОП ацетоновых растворов от концентрации КФ при различных исходных концентрациях фосфат-иона. $[\text{PO}_4^{3-}]$, г-ион/л · 10^5 : 1 — 0,1, 2 — 1,0; 3 — 10. $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л; pH 1,0.

При прочих равных условиях мольный коэффициент погашения ацетоновых растворов КФ-ФМК резко повышается при разбавлении исходного раствора фосфата.

Состав образующихся соединений

Для определения соотношения основных компонентов (КФ:ФМК) был применен метод изомольных серий (рис. 4). Приведенные данные четко иллюстрируют зависимость соотношения компонентов от суммарной концентрации КФ и ФМК.

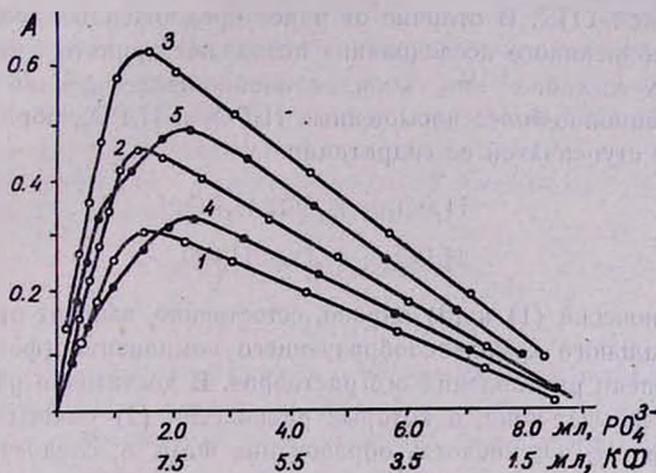
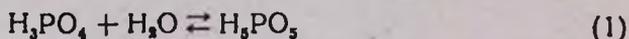


Рис. 4. Изомольные серии системы КФ-ФМК. $\sum [PO_4^{3-}] + [KФ]$, г-ион/л. $\cdot 10^5$:
 1 — 1,9, $b = 0,3$ см; 2 — 4,75, $b = 0,3$ см; 3 — 2,75, $b = 0,5$ см; 4 — 1,9, $b = 0,1$ см,
 ацет. растворы разбавлены в 2 раза; 5 — 47, $b = 0,1$, ацет. растворы разбав-
 лены в 2 раза. $[MoO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ г-ион/л, pH 1,0.

При суммарной концентрации компонентов $(0,95-4,75) \cdot 10^{-4}$ М соотношение компонентов (КФ:ФМК) оказалось равным 3:1. Снижение суммарной концентрации компонентов до $(2,0-4,0) \cdot 10^{-5}$ М приводит к повышению соотношения КФ:ФМК=5:1. С дальнейшим снижением суммарной концентрации компонентов кривые изомольных серий получают без четко выраженного максимума. В этой связи для однозначного решения вопроса о составе образующихся соединений был применен принципиально несколько иной эксперимент. В основу его были положены следующие соображения: 1) оптическая плотность КФ-ФМК соединений, безусловно, обуславливается реагентом-красителем КФ; 2) соотношение компонентов (КФ:ФМК) будет определяться отношением величин мольного коэффициента погашения исследуемых соединений и реагента-красителя. Мольные коэффициенты пога-

шения ацетоновых растворов соединения КФ-ФМК, образующихся в указанных на рис. 2 интервалах концентраций фосфат-иона, равны в среднем $3 \cdot 10^5$, $5 \cdot 10^5$ и $7,3 \cdot 10^5$, соответственно, в порядке снижения концентрации фосфат-иона. Усредненное значение мольного коэффициента погашения ацетоновых растворов реагента-красителя (КФ), определенное нами, равно $1,05 \cdot 10^5$. На основании величин, приведенных мольных коэффициентов погашения соединений КФ-ФМК и КФ, можно прийти к заключению, что соотношение компонентов ($n \rightarrow \text{КФ}:\text{ФМК}$) в исследуемых соединениях равно 3, 5 и 7, соответственно, что хорошо согласуется с соответствующими значениями, полученными методом изомольных серий. Изменение соотношения компонентов в соединениях КФ-ФМК следует объяснить изменением состава, самой фосфорно-молибденовой ГПК. В отличие от ранее предложенных теорий результаты вышеописанного исследования позволяют принять, что к образованию ГПК способна как координационно-ненасыщенная H_3PO_4 , так и координационно-более насыщенные H_5PO_5 и H_7PO_6 , образующиеся в результате ступенчатой ее гидратации.



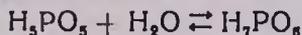
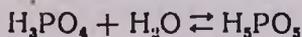
Сдвиг равновесий (1) и (2) вправо, естественно, зависит от концентрации центрального комплексобразующего компонента (фосфора), вернее, от степени разбавления его растворов. В достаточно разбавленных растворах фосфат-иона, в которых равновесие (2) смещено в сторону образования H_7PO_6 кислоты, образование ФМК и, следовательно, соединения КФ-ФМК, происходит согласно теории Миюлати-Розенгейма. При повышении концентрации фосфат-иона создаются условия для образования соединения КФ-ФМК на основе кислот H_5PO_5 или H_3PO_4 . Смещению вышеприведенных равновесий, несомненно, благоприятствует образование достаточно труднорастворимых соединений КФ-ФМК. Образование ГПС на основе кислоты H_3PO_4 наблюдается при сравнительно больших концентрациях фосфат-иона $\geq 5 \cdot 10^{-5}$ М. Для исследования этих соединений применялись препаративный и спектрофотометрический методы*, позволяющие фиксировать ГПС формулы $\text{H}_{8-n}[\text{ЭO}_4]$, а изучение равновесий ГПС в области заметно низких их концентраций общеизвестной методикой было невозможно.

* Известно, что ГПК не обеспечивают высокой чувствительности, т. к. мольный коэффициент погашения $\text{ФМК} = 2,4 \cdot 10^4$ [2].

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆԻՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ
 ՀԵՏ ՅՈՍՅՈՐԱՄՈՒԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈՒԼԻԹԲՎԻ
 ՓՈԽԱԶԴԻՅՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Զ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ֆոսֆոր-իոնի ելային կոնցենտրացիայի ազդեցությանը ֆոսֆորամոլիբդենային հետերոպոլիթթվի (ՖՄԹ) աղառաջացման ընդունակության վրա: Կիրառված մեթոդի հիմքում ընկած է հիմնային ներկանյութ բյուրեղային մանիշակագույնի (ԲՄ) հետ ՖՄԹ-ի անիոնի դժվարալուծ իոնական սսոցիատի առաջացման ռեակցիան: Բացահայտվել են այդ միացությունների առաջացման օպտիմալ պայմանները: Պարզվել է, որ նրանց ացետոնային լուծույթների մարման մոլայր գործակիցը կտրուկ բարձրանում է ֆոսֆոր-իոնի կոնցենտրացիայի փոքրացմանը զուգընթաց, որը պայմանավորվում է տարբեր բաղադրության հետերոպոլիմիացությունների (ՀՊՄ) առաջացմամբ: Դրանով իսկ ցույց է տրվել, որ ՀՊՄ ընդունակ են առաջացնելու ինչպես կոորդինացիոն ոչ հազեցած H_3PO_4 , այնպես էլ վերջինիս և ջրի քիմիական փոխազդեցությունից առաջացող կոորդինացիոն իմաստով հազեցած H_5PO_5 և H_7PO_6 թթուները՝

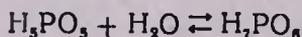
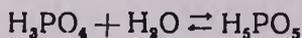


Միասնաձևում առաջացող իոնական սսոցիատների բաղադրությունը ճիշտ համապատասխանում է վերոհիշյալ թթուների հիմնայնությանը, այսինքն H —ՖՄԹ միացություններում կոմպոնենտների հարաբերությունը ստացվում է հավասար 1:3, 1:5 և 1:7:

ON THE INTERACTION BETWEEN THE BASIC CRYSTALLINE
 DYE CRYSTAL VIOLET AND PHOSPHOROMOLIBDIC
 HETEROPOLYACID

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and Z. A. KARAPETIAN

The formation of solid ionic associates was established to be the result of interaction between the basic dye crystal violet (CV) and phosphoromolibdic heteropolyacid (PMA). The ratio of the components (CV : PMA) in these associates correspond to 1:3, 1:5 and 1:7. It increases with decreasing concentration of phosphate ions. The formation of heteropolycompounds on the basis of H_3PO_4 and H_5PO_5 , H_7PO_6 acids has been established. H_5PO_5 and H_7PO_6 are formed as a result of the chemical interaction between H_3PO_4 and H_2O :



The molar absorbance of acetone solutions increases in the order $3 \cdot 10^5$ to $5 \cdot 10^5$ and $7 \cdot 10^5$, which states the ratio of components PMA : CV in ionic associates.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Реми, Курс неорганической химии, т. II, Изд. «Мир», М., 1974, стр. 187.
2. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 323, 408.
3. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, вып. 7, 1137 (1974).