

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ НА СОСТАВ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНА ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. А. КАРАПЕТЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
 Ереванский государственный университет

Поступило 13 V 1977

Исследовано влияние кислотности на состав твердофазного соединения: анион фосфорномолибденовой гетерополикислоты—катион основного красителя. В качестве последнего использован кристаллический фиолетовый (КФ). Установлено, что в зависимости от кислотности исследуемого раствора в интервале  $\ln \text{HNO}_3$ —рН 1,7 образуются ионные ассоциаты состава:  $(\text{КФ})_3\text{ФМК}$ ,  $(\text{КФ})_5\text{ФМК}$  и  $(\text{КФ})_7\text{ФМК}$ . При постоянной кислотности аналогичное изменение состава исследуемого соединения наблюдается также при последовательном снижении концентрации фосфат-иона.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Ранее было установлено [1], что при взаимодействии фосфоромолибдат-аниона (ФМА) с катионом основного красителя кристаллического фиолетового (КФ), образуются ионные ассоциаты различного состава. При сравнительно высоких концентрациях фосфат-иона выделяется соединение  $(\text{КФ})_3\text{ФМА}$ , содержащее 3 катиона реагента-красителя. Из разбавленных растворов фосфата выделяется твердофазное соединение, содержащее семь катионов красителя  $(\text{КФ})_7\text{ФМА}$ . Это различие было объяснено изменением состава самой фосфорномолибденовой гетерополикислоты, точнее, изменением состава исходной фосфорной кислоты вследствие ее ступенчатой гидратации.



Сдвиг равновесий (1) и (2) вправо, естественно, зависит не только от разбавления раствора фосфата, но и от его кислотности, с повышением которой гидратация будет подавляться. Для экспериментального подтверждения этого предположения следовало детально изучить влияние кислотности на равновесия (1) и (2), определить составы образующихся при этом соединений и установить оптимальные условия их образования.

## Экспериментальная часть

*Реагенты и методика исследования.* Используются:

0,2 М водный раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  («ч.»), стандартизированный гравиметрически; 0,12М свежеприготовленный водный раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  («ч.»); 0,1% водный раствор основного красителя кристаллического фиолетового («ч.д.а»).

Растворы нужной концентрации были получены разбавлением исходных дистиллированной водой. Все растворы хранились в полиэтиленовой посуде.

Были применены азотная кислота («ос.ч.») и ацетон («ч.д.а.»).

Методика исследования описана ранее [2]. О степени связывания фосфат-иона в соединении КФ-ФМК судили по оптической плотности (ОП) их ацетоновых растворов. Последняя измерялась на спектрофотометре СФ-4А ( $\lambda = 595 \text{ нм}$ ), а равновесные значения рН водных растворов—на потенциометре ЛПУ-01.

*Влияние кислотности на состав фосфоромолибдата КФ.*

Следует отметить, что подобная зависимость изучалась и другими авторами, но при одной определенной концентрации молибдат-иона. Однако наши предварительные опыты показали, что практически полного связывания фосфат-иона в соединение КФ-ФМК можно достичь при различной кислотности, если одновременно регулировать и концентрацию молибдат-иона. Последнее представляет интерес для разработки соответствующего метода количественного определения фосфат-иона, установления более широкой области оптимальной кислотности, а также четкого определения возможности повышения чувствительности определения микрограммовых количеств фосфат-иона.

Приведенные на рис. 1 результаты экспериментов, проведенных с вышеуказанной целью, свидетельствуют о том, что с повышением кислотности исследуемого раствора понижается мольный коэффициент погашения ( $\epsilon$ ) ацетоновых растворов соответствующего ионного ассоциата КФ-ФМК. Переход от слабых растворов (рН 1,4—1,7, кр. 3) к более кислым (рН 0,8—1,1, кр. 2 и рН 0,0—0,3 кр. 1) приводит к снижению величины мольного коэффициента погашения ацетоновых растворов соединения КФ-ФМК  $\epsilon = 5,8 \cdot 10^5$  (кр. 3),  $\epsilon = 5 \cdot 10^5$  (кр. 2) и  $\epsilon = 3 \cdot 10^5$  (кр. 1). Последнее значение мольного коэффициента сохраняется неизменным при дальнейшем повышении кислотности и одновременном увеличении концентрации молибдат-иона. Понижение кислотности (рН 1,7—1,8) приводит к уменьшению  $\epsilon$  ацетоновых растворов, что, очевидно, обуславливается как разложением фосфоромолибденовой кислоты, так и необходимостью снизить концентрацию молибдата натрия, иначе при этих условиях образуется простая соль молибдата с КФ\*.

Результаты изучения зависимости выхода соединения КФ-ФМК от концентрации реагента-красителя показали, что ее дальнейшее по-

\* В избранных нами условиях ОП «холостых» растворов не превышала 0,05.

вышенне при соответствующих кислотностях не приводит к росту мольного коэффициента погашения исследуемого соединения КФ-ФМК.

Ацетоновые растворы выделенных при этом осадков имеют идентичные электронные спектры ( $\lambda_{\text{max}} = 595 \text{ нм}$ ), т. е. спектры однозарядной формы КФ.

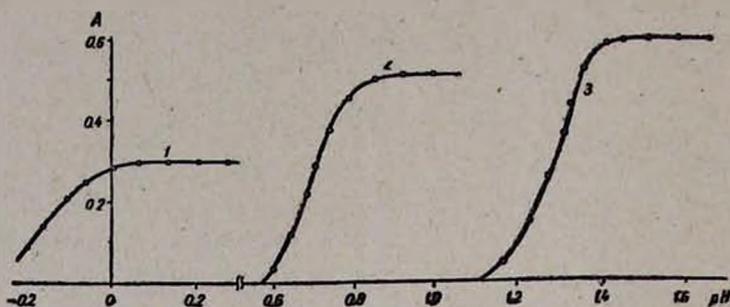


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  ( $\text{г-ион/л} \cdot 10^3$ ): 1 — 18, 2 — 1,2, 3 — 0,525.  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$ ,  $[\text{КФ}] = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ г-моль/л}$ ,  $b = 0,1 \text{ см}$ ,  $\lambda = 595 \text{ нм}$ .

На основании вышеизложенного можно прийти к выводу, что изменение в ацетоновых растворах КФ-ФМК (полученных при различной кислотности) имеет место благодаря тому, что как в образовании ФМК, так и КФ-ФМК принимают участие различно гидратированные формы фосфорной кислоты, т. е. соединения различного состава.

*Состав образующихся соединений и условия, оптимальные для их образования*

Для определения соотношения основных компонентов (КФ и ФМК) в исследуемых многокомпонентных соединениях был использован метод изомольных серий. При этом были поставлены серии опытов с различными суммарными концентрациями. Результаты приведены в таблице.

*Таблица*  
Состав выделенных КФ-ФМК соединений при различных кислотностях и суммарных концентрациях компонентов

pH	$[\text{ФМК}] + [\text{КФ}] \cdot 10^5 \text{ М}$	КФ : ФМК
0,1	5,0—47,5	3 : 1
1,0	1,9—9,5	5 : 1
1,0	19—47,5	3 : 1
1,5	0,9	7 : 1
1,5	1,8—18	5 : 1

Соотношение компонентов в соединении, выделенном из растворов с рН 0,1 независимо от суммарных концентраций, равно 3:1. В менее кислых растворах это соотношение увеличивается до 5:1 (рН 1,0) и 7:1 (рН 1,5). Соответствующие графические зависимости характеризуются достаточно четкими экстремумами (рис. 2).

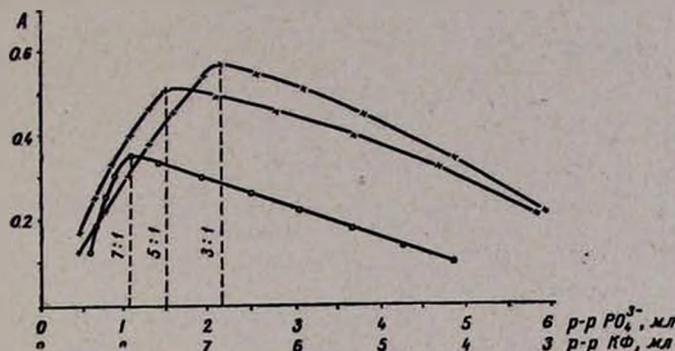


Рис. 2. Изомольные серии системы КФ—ФМК: 1 —  $\sum [PO_4^{3-}] + [КФ] = 9,0 \cdot 10^{-6}$  г-ион/л,  $[MoO_4^{2-}] = 5,25 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л, рН 1,5,  $b = 1,0$  см, 2 —  $\sum [PO_4^{3-}] + [КФ] = 1,9 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л,  $[MoO_4^{2-}] = 1,25 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, рН 1,0,  $b = 0,5$  см; 3 —  $\sum [PO_4^{3-}] + [КФ] = 3 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л,  $[MoO_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л, рН 0,1; ацетоновые растворы, разбавленные 3 раза,  $b = 0,1$  см.

Полученные результаты весьма убедительно подтверждают вышеизложенные объяснения химизма влияния кислотности.

Как показывают приведенные в таблице данные, при постоянной кислотности соотношение компонентов зависит также от концентрации фосфат-иона, а именно, увеличивается с уменьшением последней.

Из вышеизложенного следует, что факт образования в рассматриваемой системе КФ—ФМК соединений различного состава требует определения пределов концентрации фосфат-иона, при которых четко образуется только лишь одно из упомянутых соединений постоянного состава, обладающее постоянным мольным коэффициентом погашения.

С этой целью была изучена зависимость ОП ацетоновых растворов соединений КФ—ФМК от концентрации фосфат-иона при вышеуказанных кислотностях и концентрациях молибдата натрия (рис. 3).

Протяженность каждого горизонтального участка указывает на область образования соединения постоянного определенного состава. Об этом свидетельствует указанное на ординате значение мольного коэффициента погашения. Поскольку мольный коэффициент светопоглощения ацетоновых растворов КФ был определен нами ранее [1], то, зная эту величину, легко можно определить отношение катиона КФ и

ФМК в данном соединении. При кислотности исследуемого раствора, равной рН 0,1, в интервале концентрации фосфат-иона  $6 \cdot 10^{-7}$  М —  $5 \cdot 10^{-5}$  М образуется соединение с соотношением компонентов (КФ:ФМК) = 3:1 (прямая 1).

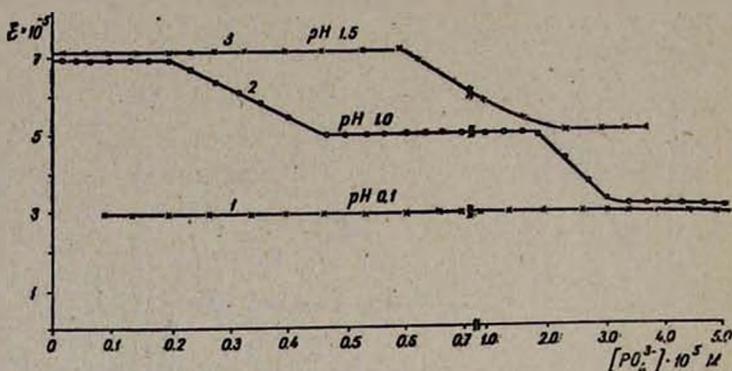
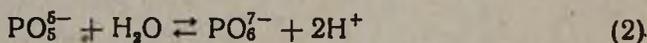
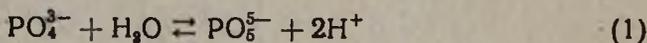


Рис. 3. Зависимость  $\epsilon$  ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона. [КФ] =  $2,45 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л, 1 — рН 0,1,  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2}$  г-ион/л; 2 — рН 1,0;  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л; 3 — рН 1,5  $[\text{MoO}_4^{2-}] = 5,25 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

Понижение кислотности до рН 1,0 значительно сужает область образования соединения указанного состава ( $3 \cdot 10^{-5}$  —  $5 \cdot 10^{-5}$  М). Одновременно на этой ломаной 2 наблюдается заметный интервал концентраций фосфат-иона, свидетельствующий об образовании индивидуальных соединений (КФ)<sub>5</sub>ФМ ( $4,5 \cdot 10^{-6}$  М —  $2 \cdot 10^{-5}$  М) и (КФ)<sub>7</sub>ФМ ( $1 \cdot 10^{-7}$  М —  $2 \cdot 10^{-6}$  М).

При рН 1,5 значительно уменьшается интервал концентрации фосфат-иона, при котором выделяется твердофазное соединение (КФ)<sub>5</sub>ФМК (ломаная 3) и достаточно расширяется область выделения (КФ)<sub>7</sub>ФМК соединения ( $1 \cdot 10^{-7}$  М —  $6 \cdot 10^{-6}$  М).

Таким образом, образование соединения КФ-ФМК этого или иного состава находится в четкой зависимости также и от кислотности исследуемого раствора. Поскольку изучались растворы фосфат-иона довольно низких концентраций, то можно принять, что изменение претерпевают соответствующие анионы

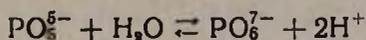
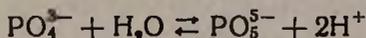


Сдвиг этих равновесий вправо при постоянной кислотности, естественно, зависит от степени разбавления фосфат-анионсодержащего раствора. На равновесия (1) и (2) должна влиять и кислотность среды. Повышение кислотности сдвинет равновесие в сторону образования  $\text{PO}_4^{3-}$ -аниона и соответственно гетерополисоединения соответствующего состава. Оба эти положения экспериментально подтверждаются.

**ԹԹՎՈՒԹՅԱՆ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՅՈՍՅՈՐԱՄՈՒԻԲԻԵՆԱԿԱՆ  
ԹԹՎԻ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԻԱՆԻՈՆԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ**

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

Ուսումնասիրվել է թթվություն ազդեցությունը ֆոսֆորամոլիբդենական հետերոպոլիթթվի (ՖՄԹ) աղագույացման ընդունակության վրա, ելնելով վերջինի և բյուրեղային մանուշակագույնի (ԲՄ) փոխազդեցությունից առաջացող դժվարալուծ իոնական ասոցիատների ացետոնային լուծույթների օպտիկական խտության արժեքների մեծությունից: Պարզվել է, որ կախված ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիայից և լուծույթների թթվությունից, ֆոսֆորամոլիբդենական հետերոպոլիթթուն ընդունակ է առաջացնելու ինչպես կոորդինացիոն իմաստով ոչ հագեցած  $H_3PO_4$ , այնպես էլ վերջինի և ջրի փոխազդեցության հետևանքով առաջացող կոորդինացիոն իմաստով առավել հագեցած  $H_5PO_5$  և  $H_7PO_6$  թթուները, համաձայն հետևյալ հավասարակշռությունների՝

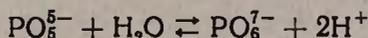
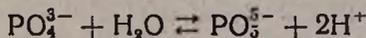


Թթվության որոշակի պայմաններում հաստատվել են ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիաների այն մարզերը, որտեղ առաջանում են որոշակի բաղադրությամբ, այն է կոմպոնենտների՝ ԲՄ:ՖՄԹ—3:1, 5:1 և 7:1 հարաբերությամբ և վերոհիշյալ թթուների հիմնայնությունը հաստատող իոնական ասոցիատներ:

**THE INFLUENCE OF ACIDITY UPON THE COMPOSITION OF  
PHOSPHOROMOLYBDIC ACID HETEROPOLYANION**

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

The formation of solid ionic associates was established to be the result of the interaction between the basic dye crystal violet (CV) and phosphoromolybdic heteropolyacid (PMA). The formation of heteropolycompounds on the basis of  $H_3PO_4$ ,  $H_5PO_5$ ,  $H_7PO_6$  acids has been found to depend on the acidity of the solutions and on the concentration of phosphate ions. The acids  $H_5PO_5$  and  $H_7PO_6$  were formed as a result of the chemical interaction between  $H_3PO_4$  and  $H_2O$  as follows:



The ratio of component (CV:PMA) in the associates was 3:1, 5:1 and 7:1, stating the formation of PMA on the basis of acids  $H_3PO_4$ ,  $H_5PO_5$  and  $H_7PO_6$ .

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карпетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).  
2. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карпетян, ДАН Арм. ССР, 63, № 3, 168 (1976).