

О ХИМИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ
 МЕТИЛЕНОВЫМ ГОЛУБЫМ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и А. А. ПЕТРОСЯН

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

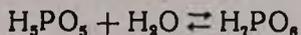
Поступило 10 II 1978

Исследовано влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и основного красителя на полноту выделения твердофазного ионного ассоциата соединения фосформолибдат-иона (ФМА) с катионом основного красителя метиленового голубого (МГ). Найден оптимальные условия образования этих соединений. Установлен состав образующихся соединений: $(МГ)_3ФМА$ и $(МГ)_5ФМА$. Второе из них получается в заметно широком интервале кислотности и концентрации реагирующих компонентов.

Рассмотрены возможности их применения в анализе.

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

Исследованием взаимодействия фосформолибденовой гетерополи-кислоты (ФМК) с основным красителем (ОК) кристаллическим фиолетовым (КФ) впервые было установлено образование в этой системе твердофазных соединений различного состава: $(КФ)_3ФМА$, $(КФ)_5ФМА$, $(КФ)_7ФМА$ [1]. При этом различие в составе последних находилось в четкой зависимости от кислотности исследуемых растворов и концентрации фосфат- и молибдат-ионов. Образование соединений вышеуказанного состава было объяснено ступенчатой гидратацией исходной ортофосфорной кислоты:



т. е. тем, что в зависимости от условий соответствующее твердофазное соединение получается при участии как H_3PO_4 , так и H_5PO_5 и H_7PO_6 кислот. По-видимому, состав ФМА-ОК соединений обусловлен и природой ОК, в частности, их растворимостью в воде, способствующей смещению равновесия между их различными формами.

Обеспечение оптимальных условий, необходимых для разработки высокочувствительного метода определения фосфат-иона, несомненно, требует изучения поведения ОК различной природы по отношению к ФМК. Ввиду отсутствия соответствующих литературных данных рассматриваемая зависимость может быть установлена лишь на основе экспериментальных данных.

Настоящее исследование имеет целью изучение взаимодействия фосфорномолибденовой гетерополикислоты с еще не изученным в этом аспекте красителем триазинового ряда — метиленовым голубым (МГ), который по интенсивности светопоглощения не уступает ранее изученному основному красителю кристаллическому фиолетовому (КФ) и в отличие от трифенилметановых красителей в достаточно широком интервале кислотности не подвергается протонизации.

Экспериментальная часть

Реагенты и методика исследования. В работе были использованы: 0,2М раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («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 МГ («ч. д. а.»).

Растворы необходимой концентрации были получены разбавлением исходных растворов дистиллированной водой и хранились в полиэтиленовой посуде. Применялись также азотная кислота («о.ч.») и ацетон («ч. д. а.»).

Методика исследования описана ранее [1]. О степени связывания фосфат-иона в соединении МГ-ФМА судили по оптической плотности (ОП) его ацетонового раствора. Последняя измерялась на спектрофотометре СФ-4А ($\lambda_{\text{max}} = 655 \text{ нм}$), а равновесные значения рН водных растворов — на потенциометре ЛПУ-01.

Влияние кислотности, концентрации МГ и MoO_4^{2-} -иона на состав МГ-ФМА твердофазного соединения. Ранее при использовании в качестве реагента основного красителя КФ впервые было показано, что кислотность и концентрация молибдат-иона взаимосвязанно влияют на равновесие образования ФМК [1]. Поэтому зависимость ОП ацетоновых растворов соединения МГ-ФМА от кислотности была изучена при различных исходных концентрациях молибдат-иона. Кривые рис. 1 четко иллюстрируют зависимость максимального связывания фосфат-иона в соединении МГ-ФМА от кислотности и концентрации молибдат-иона. При 0,048М концентрации молибдат-иона образование твердофазного соединения МГ-ФМА наблюдается в 2 н по азотной кислоте растворах, т. е. $\text{pH} = -0,3$ (рис. 1, кр. 1).

Однако соответствующая кривая свидетельствует о далеко неполном связывании фосфат-иона в соединении МГ-ФМА. По-видимому, в указанных условиях создаются неблагоприятные условия для образования этого соединения. Причиной, несомненно, является высокая кислотность раствора, которая одновременно способствует изменению и концентрации, и состава молибдат-иона.

При этом светопоглощение исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА возрастает, затем, проходя через промежуточное значение (кр. 4), достигает максимального значения $\epsilon = 5 \cdot 10^5$ и сохраняет его в достаточно широком интервале кислотности ($\text{pH} 0,7-1,7$) (кр. 5-7). В связи с

неполным переходом фосфат-иона в твердофазное соединение при дальнейшем снижении кислотности и концентрации молибдат-иона коэффициент молярного светопоглощения ацетоновых растворов МГ-ФМА падает (кр. 8). Следует отметить, что снижение кислотности по сравнению со значениями, приведенными на рис. 1, способствует резкому возрастанию ОП «холостых» растворов и одновременному снижению дифференциальной ОП исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА соединений. Заслуживает внимания и то обстоятельство, что испытуемый краситель в отличие от ранее использованного КФ практически не подвергается протонизации. Повышение концентрации МГ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ — $5,0 \cdot 10^{-4}$ М) приводит к тем же результатам.

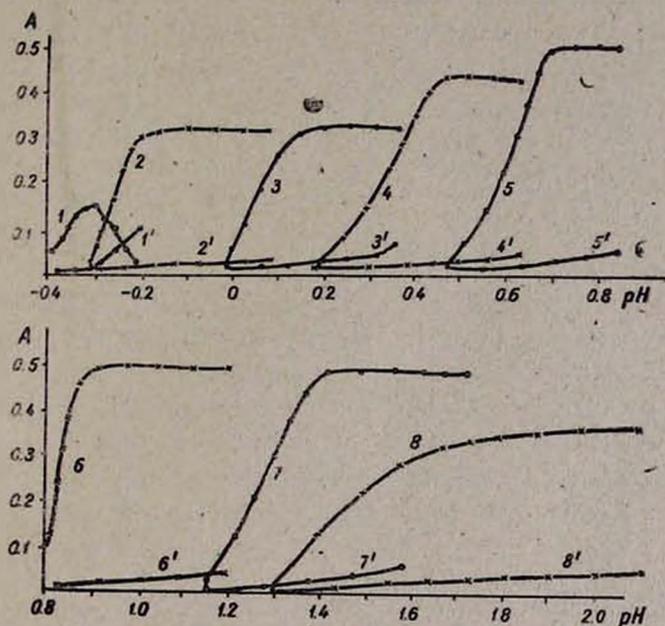


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов от кислотности при различной исходной концентрации молибдат-иона. $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; $[\text{МГ}] = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 0,1$ см: 1–8 — исследуемые, 1'–8' — «холостые». $[\text{MoO}_4^{2-}]$, г-ион/л $\cdot 10^2$: 1, 1'—48; 2, 2'—24; 3, 3'—12; 4, 4'—4,8; 5, 5'—2,4; 6, 6'—1,2; 7, 7'—0,6; 8, 8'—0,34.

Ранее наблюдаемые [1] общие закономерности повторяются и повышение значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов МГ-ФМА соединения от $3,2 \cdot 10^5$ и до $5 \cdot 10^5$ следует объяснить изменением состава исходной формы фосфорной кислоты (т. е. H_3PO_4), тем самым состава ФМК и твердофазного МГ-ФМА соединения. Последнее было установлено методом изомолярных серий.

Опыты ставились при различной кислотности и различной суммарной концентрации основных компонентов (табл. 1).

Согласно данным табл. 1, состав МГ-ФМА соединений находится в зависимости от концентрационных условий. В более кислой среде ($\text{pH} = -0,2$) и при сравнительно высокой концентрации молибдат-иона соотношение МГ:ФМА получается равным 3:1. Это соотношение хорошо объясняет низкое значение ϵ ацетоновых растворов исследуемых соединений $[(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^5]$ в сравнительно кислых растворах (кр. 2 и 3 рис. 1). Аналогично ранее описанной системе с КФ [1] в этих условиях образование МГ-ФМА соединения, по-видимому, происходит на основе ортофосфорной кислоты.

Таблица 1
Данные изомольярных серий системы МГ-ФМА

pH	$[\text{MoO}_4^{-2}] \cdot 10^3$	$\Sigma [\text{МГ}] + [\text{ФМА}] \cdot 10^5$	МГ : ФМА
-0,2	24,0	4,5	3:1
-0,2	24,0	9,0	3:1
0,75	2,4	4,0	5:1
0,75	2,4	6,2	5:1
0,75	2,4	9,0	5:1
0,75	2,4	13,5	5:1
1,0	1,2	4,5	5:1
1,0	1,2	9,0	5:1
1,0	1,2	13,5	5:1
1,0	1,2	18,0	5:1
1,50	0,6	4,5	5:1
1,50	0,6	9,0	5:1
1,50	0,6	18,0	5:1

Привлекает внимание то обстоятельство, что в отличие от КФ используемый краситель более склонен к образованию МГ-ФМА соединения с соотношением компонентов 5:1. Согласно данным таблицы, а также кр. 5—7 рис. 1, соединение указанного состава образуется в более широком интервале кислотности и концентрации реагирующих компонентов. При использовании основного красителя КФ образование соединения аналогичного состава наблюдалось лишь в заметно узком интервале концентрации и являлось как бы промежуточным этапом образования (КФ)₇ФМК соединения.

В случае с МГ последнее вовсе не образуется, что, очевидно, обусловлено его заметной растворимостью.

Возможности аналитического использования МГ-ФМА соединения. С целью выяснения возможностей использования (МГ)₃ФМА и (МГ)₅-ФМА соединений для определения микроколичеств фосфат-иона была изучена зависимость ОП их ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона (рис. 2). Установлено, что светопоглощение ацетоновых

растворов $(\text{MГ})_3\text{ФМА}$ соединений подчиняется основному закону фотометрии в интервале $2 \cdot 10^{-6} - 2,8 \cdot 10^{-5}$ М концентрации фосфат-иона. Для $(\text{MГ})_5\text{ФМА}$ соединения этот интервал независимо от сочетания кислотности и концентрации молибдат-иона (кр. 5—7, рис. 1) равен $1 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ М.

Определение фосфат-иона в виде $(\text{MГ})_3\text{ФМК}$ соединения осуществимо в присутствии $1 \cdot 10^{-5}$ М концентрации арсенат-иона. Оптимальные условия: $\text{pH} = -0,2 - 0$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 0,024$ М, $[\text{MГ}] = (1,5 - 5,0) \cdot 10^{-4}$ М.

Независимо от того, в виде какого из двух вышеустановленных соединений осуществляется определение фосфат-иона, допустимое количество силикат-иона составляет $2 \cdot 10^{-2}$ М. При этом к раствору, содержащему фосфат- и силикат-ионы и необходимые количества азотной кислоты, следует добавить раствор молибдата натрия, предварительно подкисленный азотной кислотой до $\text{pH} \sim 1,0$. Последнее необходимо для устранения возможности образования кремнемолибденовой гетерополиокислоты. Оптимальные условия определения фосфат-иона в виде $(\text{MГ})_5\text{ФМК}$ соединения: $\text{pH} 0,9 - 1,2$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{MГ}] = (1,5 - 5,0) \cdot 10^{-4}$ М или $\text{pH} 0,7 - 0,8$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ М, $[\text{MГ}] = (1,5 - 5,0) \cdot 10^{-4}$ М.

Полученные результаты использованы для фотометрического определения фосфора в реактивных KHCO_3 («х. ч.»), KNaCO_3 («ч. д. а.») и Na_2CO_3 («ч.»). Соответствующую навеску растворяли в небольшом количестве воды, нейтрализовали азотной кислотой («ос. ч.») до $\text{pH} 0,5 - 1,0$ и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл. В 5 мл аликвотной части определяли фосфор в виде $(\text{MГ})_5\text{ФМА}$ соединения. Содержание фосфора находилось по калибровочному графику. Для повышения надежности определения одновременно применялся и метод добавок. Результаты определения приведены в табл. 2.

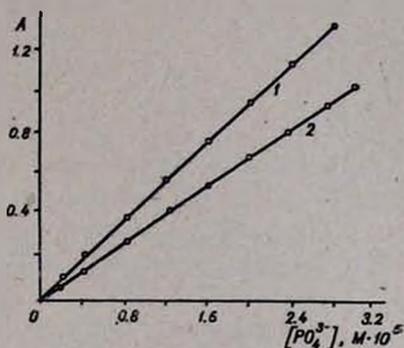


Рис. 2. Зависимость ОП ацетонных растворов $(\text{MГ})_3\text{ФМК}$ (1) и $(\text{MГ})_5\text{ФМК}$ (2) соединений от концентрации фосфат-иона. 1— $\text{pH} 0,75$ ($\text{pH} 1,0$, $\text{pH} 1,5$), 2— $\text{pH} -0,2$. $[\text{MГ}] = 4,5 \cdot 10^{-4}$ М, $b = 0,1$ см.

Таблица 2
Результаты определения фосфора ($n=7$, $\alpha=0,95$)

Образец (навеска, г)	\bar{X} , мкг, PO_4^{3-}	$\bar{X} \pm \epsilon_x$	$\pm \frac{\epsilon_x}{\bar{X}} 100\%$
KNaCO_3 (8)	37,40	$37,40 \pm 0,93$	2,50
Na_2CO_3 (3)	14,01	$14,01 \pm 0,49$	3,50
KHCO_3 (6)	10,81	$10,81 \pm 0,56$	5,18

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏԻ ՀԵՏ
ՖՈՍՖՈՐԱՄՈԼԻԲԵՆԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՔԻՄԻՉՄԻ ՄԱՍԻՆ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է թթվության, մոլիբդատ-իոնի և հիմնային ներկա-
նյութի կոնցենտրացիաների ազդեցությունը մեթիլենային կապույտի (ՄԿ)
հետ ֆոսֆորամոլիբդատ-իոնի (ՖՄԻ) առաջացրած չրում դժվարալուծ իոնա-
կան ասոցիատի անջատման լրիվության վրա: Հաստատվել են քննարկված
սիստեմում անջատվող միացությունների առաջացման օպտիմալ պայմաննե-
րը, ինչպես նաև նրանց թաղադրությունը, այն է (ՄԿ)₅ՖՄԻ և (ՄԿ)₃ՖՄԻ:
Դրանցից առաջինը ստացվում է թթվության և ռեագիրող բաղադրամասերի
կոնցենտրացիաների նկատելիորեն ավելի յայն միջակայքում:

ON THE CHEMISTRY OF THE INTERACTION BETWEEN
THE BASIC DYE METHYLENE BLUE AND PHOSPHOROMOLYBDIC
HETEROPOLYACID

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and A. A. PETROSSIAN

The effect of acidity, molybdate ion and basic dye concentrations
on the completeness of the isolation of the sparingly water-soluble ionic
associate formed between the phosphoromolybdate ion (PMI) and the
basic methylene blue (MB) dye has been investigated. The optimal con-
ditions of associate formation and their composition. [(MB)₅PMI and
(MB)₃PMI] were evaluated. It has been found that (MB)₃PMI was ob-
tainable in a large interval of acidity and reaction component concen-
trations.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Փ. Վ. Միրզոյան, Վ. Մ. Թարայան, Յ. Ա. Կարապետյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 30, 25 (1977).