

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛИБДЕНОГЕРМАНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и З. Х. АЙРИЯН

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

Поступило 30 XI 1978

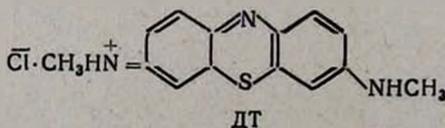
Установлено, что молибденогерманиевая кислота с основными красителями диметилтионином и метиленовым зеленым в широком интервале кислотности и концентрации компонентов образует соответствующие четырехзамещенные твердофазные соединения, ацетоновые растворы которых обладают высокой светопоглощаемостью ($\bar{\epsilon} = 2,45 \cdot 10^5$).

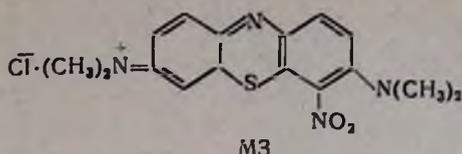
Рис. 4, библ. ссылок 8.

Соединения молибденогерманиевой гетерополикислоты (МГК) с катионами основных красителей (ОК), как правило, обеспечивают высокую чувствительность фотометрического определения германия и тем самым представляют большой интерес. Однако эти соединения всесторонне не исследованы. Тому причиной наличие сложных равновесий образования МГК в водных растворах, усугубляющихся одновременным выделением твердофазных солей ОК с не связанными в МГК изополимолибдат-ионами, избыток которых обычно создается в растворе для обеспечения количественного выхода МГК.

Ранее в качестве ОК были использованы ксантеновые [1], антипириновые [2], трифенилметановые [3, 4], а также гемицианиновый катионный розовый [5]. Однако установленные при этом ограниченные концентрационные условия не способствовали выделению высокозамещенных ОК-МГК соединений.

В настоящей работе в качестве катионов, замещающих водородные ионы МГК, были использованы красители тиазинового ряда: диметилтионин (ДТ) и метиленовый зеленый (МЗ). При этом преследовалась цель—выявить условия для получения высокозамещенной соли МГК, т. е. ОК-МГК соединений.





Экспериментальная часть

Реагенты, методика исследования и аппаратура. Были использованы: $5 \cdot 10^{-3}$ М исходный раствор Ge (IV), приготовленный растворением навески GeO_2 («ос. ч.») в дистиллированной воде с добавлением небольших количеств NaOH (pH $\sim 7,2$); 0,024 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»); HNO_3 («ос. ч.»; d 1,41); 0,2 М раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч. д. а.»); 0,1% водный раствор ОК («ч. д. а.»), ацетон («ч. д. а.»). Все растворы хранились в полиэтиленовой посуде.

К раствору, содержащему определенные количества Ge (IV) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляли HNO_3 и создавали оптимальную для количественного образования МГК кислотность (далее будет упоминаться как «начальная кислотность» — $\text{pH}_{\text{нач}}$). В раствор вводили определенные количества молибдат-иона, объем раствора доводили водой до 5 мл, размешивали и оставляли на 10—15 мин. для максимального образования МГК. Затем создавали оптимальную для выделения ОК-МГК соединения кислотность («конечная кислотность» — $\text{pH}_{\text{кон}}$), добавляли определенные количества эксалат-иона (при необходимости), реагента-красителя и доводили водой объем до 10 мл. После размешивания раствора до заметного выделения осадка ОК-МГК соединения отделяли его центрифугированием в течение 1 мин. (лабораторная центрифуга марки ЦЛК-1 при режиме 3000 об/мин), раствор осторожно декантировали и измеряли его pH (потенциометром рН-340). Осадок в пробирке растворяли в 10 мл ацетона, содержащих 1,0 мл 8 н HNO_3 . О степени связывания Ge (IV) в МГК судили по оптической плотности (ОП) полученного раствора, измеренной на спектрофотометре СФ-4А ($b=0,1$ см, $\lambda_{\text{дт}}=610$ нм; $\lambda_{\text{мз}}=640$ нм). Параллельно проводили «холостой» опыт, контролирующий образование изополимолибдатов ОК.

Результаты и их обсуждение

Установление условий образования МГК. Авторы ранее проведенных исследований [1—5] при изучении оптимальной для образования МГК кислотности основывались на собственной ее светопоглощаемости. Более убедительным представляется вести поиски оптимальной кислотности образования МГК не на основе интенсивности светопоглощения желтой формы МГК, которая изменяется как с изменением выхода МГК, так и с изменением ее внутрисферного строения (α - и β - формы [6—8]), а исходить из светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МГК с ОК, т. е. ОК-МГК соединения. Последнее позволило бы

установить оптимальные для количественного образования МГК условия в широком интервале кислотности независимо от строения ее внутренней координационной сферы. Образование в системе изополимолибдатов ОК было устранено путем последующего повышения кислотности.

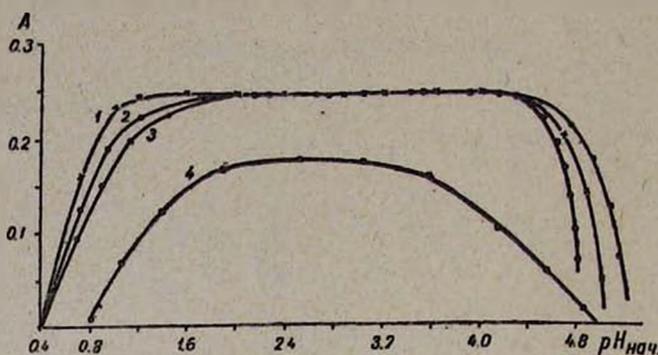


Рис. 1. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1, 2) и МЗ-МГК (3, 4) соединений от начальной кислотности. $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[OK] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $[MoO_4^{3-}]$, М $\cdot 10^3$: 1—2, 4; 2, 3—1, 2; 4—0,72; Конечная кислотность: 1 2—2 и HNO_3 ; 3, 4—рН 0,2.

На рис. 1 приведена зависимость ОП ацетоновых растворов ОК-МГК соединений от «начальной кислотности»* при различной концентрации молибдат-иона. В условиях конечной кислотности ОК-МГК, тем самым и МГК, соединение вовсе не образуется. Следовательно, приведенный на рис. 1 интервал кислотности свидетельствует об оптимальных условиях образования самой МГК, не зависящих от природы примененного ОК. При этом четко отмечается достаточно широкий и оптимальный для количественного образования МГК интервал кислотности—рН 1,5—4,3, если в исследуемом растворе предварительно обеспечена $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М (кр. 2, 3). Дальнейшее повышение последней вдвое, не влияя на выход МГК, несколько расширяет интервал оптимальной кислотности—рН 1,1—4,4 (кр. 1). Одновременно четко выявляется и оптимальная для количественного образования МГК концентрация молибдат-иона $\geq 1,2 \cdot 10^{-3}$ М.

Таким образом, интервал оптимальной «начальной кислотности», установленный на основе светопоглощаемости ОК-МГК соединений, полностью включает значения рН, при которых наблюдается максимальное образование α - и β -МГК [6—8]. С другой стороны, в отличие от α - и β -МГК, которые отличаются устойчивостью и спектрофотометрическими характеристиками, ацетоновые растворы ОК-МГК соединений, полученные в указанном интервале кислотности, характеризуются постоян-

* Для измерения рН_{нач.} были поставлены отдельные опыты.

ством ОП и почти на два порядка большим коэффициентом молярного погашения ($\epsilon = 2,45 \cdot 10^5$) Эти особенности, несомненно, повышают интерес аналитического использования ОК-МГК соединений.

Условия выделения твердофазных ОК-МГК соединений. С целью установления условий, исключающих выделение простых солей ОК и обеспечивающих количественный выход ОК-МГК соединений, была изучена зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от конечной кислотности при постоянных $\text{pH}_{\text{нач.}}$ и $[\text{MoO}_4^{2-}]$ (рис. 2). Диметилтионин более склонен к образованию труднорастворимых в воде изополимолибдатов (кр. 1'). В связи с этим индивидуальный выход исследуемого соединения наблюдается в достаточно узком интервале кислотности—2,0—2,5 N HNO_3 (кр. 1), при $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М. Образование и выделение изополимолибдатов МЗ подавляется при $\text{pH} \leq 1,0$ (кр. 3'), что позволяет выделить МЗ-МГК соединение в достаточно широком интервале кислотности— pH 1,0—1,5 N HNO_3 (кр. 3). При повышении концентрации молибдат-иона интервал оптимальной кислотности заметно сужается— pH 0,7—1,5 N HNO_3 (кр. 2), поскольку выделение соответствующих изополимолибдатов имеет место при более высокой кислотности (кр. 2').

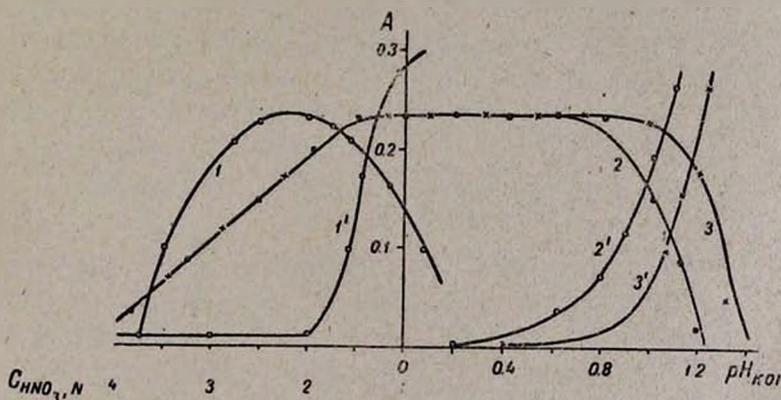


Рис. 2. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1) и МЗ-МГК (2, 3) соединений от конечной кислотности. $[\text{Ge (IV)}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{OK}] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH}_{\text{нач.}}$ 2,5; $[\text{MoO}_4^{2-}]$, М $\cdot 10^3$: 1, 3 — 1,2; 2 — 2,4; 1', 2', 3' — соответствующие „холостые“.

Согласно полученным результатам, устранение образования в системе простых солей ОК позволило бы расширить интервал оптимальной для выделения ОК-МГК соединений кислотности. Этому, по-видимому, могло бы способствовать маскирование не связанных в МГК изополимолибдат-ионов. Ранее с этой целью была использована щавелевая кислота в сильноокислой среде [4] и поэтому она оказалась неэффективной. Нами маскирующая способность оксалат-иона определенной концентрации исследовалась в зависимости от кислотности среды при различной исходной концентрации молибдат-иона. Это позволило сместить

интервал оптимальной для количественного выделения ОК-МГК соединений кислотности в сторону слабокислых сред и впервые получить ОК-МГК соединение в условиях образования самой МГК.

При $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3} M$ соединение ДТ-МГК количественно выделяется в интервале рН 3,2—6,0 в условиях практически полного отсутствия изополимолибдатов ДТ (кр. 1, 1'). Увеличение концентрации молибдат-иона до $4,8 \cdot 10^{-3} M$ несколько сужает этот интервал—рН 4,2—6,5 (кр. 2, 2'). В случае использования основного красителя метиленового зеленого введение в систему оксалат-иона полностью устраняет образование и выделение изополимолибдатов МЗ во всем изученном интервале кислотности. Количественное выделение МЗ-МГК соединения осуществляется в интервале рН—0,05÷5,5, если в растворе создана $[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3} M$ (кр. 3). Увеличение концентрации молибдат-иона несколько расширяет этот интервал: рН—0,1÷6,0 (кр. 4). При постоянном рН_{кон.} был определен нижний предел концентрации молибдат-иона и реагента-красителя, достаточный для обеспечения максимального выхода ОК-МГК соединения, а также верхний предел, еще позволяющий получить ОК-МГК соединение в индивидуальном состоянии. Полученные результаты позволили установить, что ДТ-МГК соединение независимо от конечной кислотности (2н HNO или рН_{кон.} 4,0 в присутствии оксалат-иона), а также МЗ-МГК соединение при рН_{кон.} 0,2 количественно выделяются в интервале $9 \cdot 10^{-4}—7,2 \cdot 10^{-3} M$ концентрации молибдат-иона. Этот интервал значительно расширяется для МЗ-МГК соединения и составляет $9,6 \cdot 10^{-4}—3,2 \cdot 10^{-2} M$, если его выделение осуществляется при рН_{кон.} 4,0 в присутствии оксалат-иона (0,06 M). Количественный выход ОК-МГК соединений независимо от вышеуказанных условий их выделения и природы ОК имеет место при $[OK] = 1,7 \cdot 10^{-4} M$. В случае МЗ дальнейшее повышение последней до $10^{-2} M$ не привело к заметному выделению простых солей и изменению выхода МЗ-МГК соединения. Для ДТ-МГК соединения оптимальная концентрация ДТ в заметной мере определяется условиями его выделения и составляет $(1,7—2,7) \cdot 10^{-4} M$ (2н HNO₃) и $(1,7—6,8) \cdot 10^{-4} M$ (рН_{кон.} 4,0), соответственно.

Таким образом, введение в систему оксалат-иона и одновременное снижение кислотности заметно улучшает условия выделения ОК-МГК соединений. Было установлено, что практически полное маскирование изополимолибдат-ионов и количественное выделение ОК-МГК соединений осуществимо в достаточно широком интервале концентрации оксалат-иона— $4 \cdot 10^{-3}—8 \cdot 10^{-2} M$. Достаточно широк и интервал концентрации германия, при котором ОП исследуемых ацетоновых растворов подчиняется основному закону фотометрии— $2 \cdot 10^{-7}—2,4 \cdot 10^{-5} M$ (МЗ-МГК) и $2 \cdot 10^{-7}—1,4 \cdot 10^{-5} M$ (ДТ-МГК).

Ацетоновые растворы исследуемых ОК-МГК соединений интенсивно окрашены ($\bar{\epsilon}_{\text{ДТ-МГК}} = 2,45 \cdot 10^5$, $\bar{\epsilon}_{\text{МЗ-МГК}} = 2,30 \cdot 10^5$), что свидетельствует о

высокой замещенности ОК-МГК соединений. Методом изомолярных серий, поставленных при различной кислотности и суммарной концентрации Ge (IV) и ОК, установлено образование и выделение в твердофазном состоянии четырехзамещенных солей МГК (рис. 4). Полученные результаты использованы для разработки высокочувствительного метода определения микроколичеств германия.

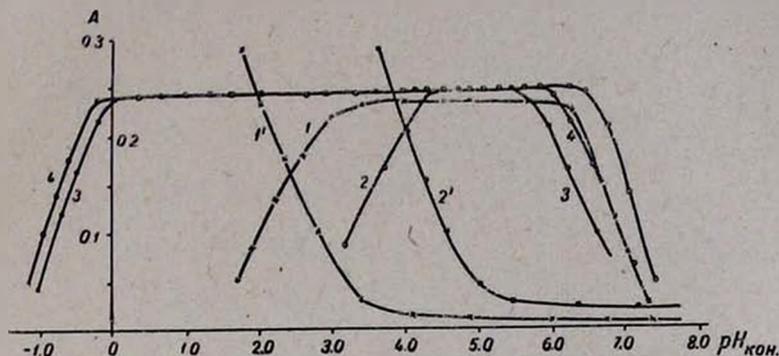
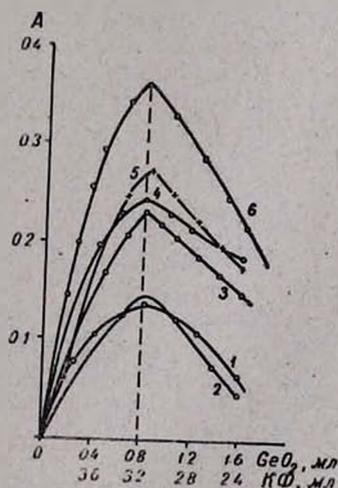


Рис. 3. Зависимость ОП ацетоновых растворов ДТ-МГК (1, 2) и МЗ-МГК (3, 4) соединений от конечной кислотности в присутствии оксалат-иона. $[Ge(IV)] = 1 \cdot 10^{-6}$ М; $pH_{нач.} = 2,5$; $[OK] = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $[MoO_4^{2-}]$, $M \cdot 10^3$: 1, 3 — 1,2; 2 — 4,8; 4 — 2,4; $[C_2O_4^{2-}]$, М: 1, 2 — 0,08, 3 — 0,01, 4 — 0,06.

Рис. 4. Изомолярные серии систем: ДТ-МГК (2, 5) и МЗ-МГК (1, 3, 4, 6). $[MoO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[C_2O_4^{2-}] = 0,04$ М (кр. 1, 2, 4, 5) pH : 1, 2, 4, 5 — 4,0; 3; 6 — 0,2; $\sum [Ge(IV)] + [OK]$, $M \cdot 10^4$: 1, 2 — 0,4; 3, 4, 5 — 0,8; 6 — 1,6.



Методика определения. К раствору (≤ 2 мл), содержащему 0,14—10,2 мкг Ge (IV) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют HNO_3 , 0,5 мл 0,024 М раствора Na_2MoO_4 , объем раствора доводят до 3 мл и после размешивания оставляют на 10—15 мин. для количественного образования МГК (оптимальное значение pH 1,5—4,3). Затем добавляют 0,5 мл 0,2 М $Na_2C_2O_4$, 0,5 мл 0,1% раствора реагента красителя (ДТ или МЗ) и объем доводят до 10 мл. Размешивают до заметного выделения осадка ОК-МГК соединения, центрифугируют и после

отделения осадка декантацией растворяют его в 10 мл ацетона, содержащих 1 мл 8 н HNO_3 . Ацетоновый раствор фотометрируют при 610 (ДТ) или 650 нм (МЗ).

Содержание германия определяют с помощью предварительно построенного калибровочного графика. Для контроля полученных данных определение можно провести и методом добавок. Ошибка определения не превышает 3%.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԱԳԵՐՄԱՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԲԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹՆԵՐԻ ՀԵՏ

Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ և Է. Բ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է մոլիբդենադեմանական թթվի (ՄԳԹ) փոխազդեցությունը դիմեթիլթիոնինի և մեթիլենային կանաչի հետ: Հաստատվել են ՄԳԹ-ի բանական անալիզային ապահովող օպտիմալ պայմանները (рН 1,5—4,2, $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$).

Իզոպոլիմոլիբդատ-իոնների քողարկման նպատակով օքսալաթթվի կիրառումը հնարավորություն է տալիս рН—0,1—6,0 միջակայքում անշատելու նշված ներկանյութերի բառատեղակալված աղերը ՄԳԹ-ի հետ: Վերջիններիս ացետոնային լուծույթները ապահովում են բարձր լուսակլանում ($\epsilon = 2,45 \cdot 10^3$):

THE INTERACTION OF MOLYBDENOGERMANIC ACID WITH DIMETHYL THIONINE AND METHYLENE GREEN BASIC DYES

F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN and E. Kh. HAIRIYAN

The interaction of molybdenogermanic acid (MGA) with dimethyl thionine and methylene green basic dyes has been investigated and conditions providing a quantitative MGA yield have been established (рН=1.5—4.2, $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). It has been shown that the formation of tetrasubstituted salts of MGA was observed in the range of рН = 0.1~6.0, their acetonic solutions providing a high molar absorptivity ($\epsilon = 2.45 \cdot 10^3$).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gr. Popa, J. Paralescu, Talanta, 16, 315 (1969).
2. В. П. Живописцев, Т. Б. Черепанова, ЖАХ, 32, 974 (1974).
3. Л. И. Ганаго, И. А. Простак, ДАН БССР, 13, 345 (1969).
4. Л. А. Ганаго, И. А. Простак, ЖАХ, 26, 104 (1971).
5. Gr. Popa, J. Paralescu, Revista de chimie, 21, 43 (1970).
6. R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, Analyt. chim. acta, 33, 384 (1965).
7. F. Chauveau, P. Sonchay, R. Schaal, Bull. Soc. Chim. France, 1190 (1959)
8. A. Halász, E. Pungor, Talanta, 18, 557, 565 (1971).