

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.125.00

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНОМЫШЬЯКОВОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ
 КРАСИТЕЛЯМИ

З. А. КАРАПЕТЯН, Ф. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

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

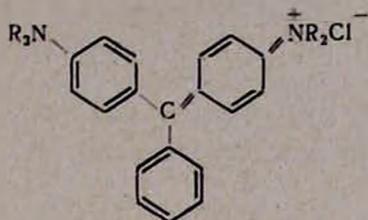
Поступило 19 VII 1979

Изучено образование и выделение твердофазных соединений молибденомышьяковой гетерополикислоты (ММК) с трифенилметановыми красителями: бриллиантовым зеленым (БЗ) и малахитовым зеленым (МЗ). Установлена стабилизация различных по составу молибденоарсенатов в зависимости от природы применяемого основного красителя: $(\text{БЗ})_3\text{ММК}$ и $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$. Разработан фотометрический метод определения мышьяка (V) в виде соединения $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 10.

При исследовании взаимодействия молибденомышьяковой гетерополикислоты с основным красителем (ОК) бутилпроламином [1], кристаллическим фиолетовым (КФ) [2] и малахитовым зеленым [2] было установлено образование и экстракция ионных ассоциатов, содержащих три катиона ОК. Изучение твердофазной реакции ММК с КФ показало, что в зависимости от кислотности и концентрации арсенат-иона в системе образуются соединения различного состава: $(\text{КФ})_3\text{ММК}$, $(\text{КФ})_5\text{ММК}$ и $(\text{КФ})_7\text{ММК}$ [3]. «Эффективная» основность ММК должна зависеть и от природы осаждающего ММК реагента-красителя. Сравнительное изучение ОК-ММК соединений преследует цель установления возможной стабилизации солей ММК с той или иной замещенностью в зависимости от природы реагента-красителя. Практический же интерес вопроса заключается в выявлении оптимальных условий фотометрического определения арсенат-иона в виде высокозамещенного ОК-ММК соединения постоянного состава, независимо от концентрационных условий его выделения.

В настоящей работе приводятся результаты подробного изучения трифенилметановых красителей бриллиантового зеленого (БЗ) и малахитового зеленого (МЗ) в качестве реагентов на ММК.



БЗ. $R = C_2H_5$ МЗ. $R = CH_3$

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. В работе были использованы: 10^{-3} М водный раствор Na_3AsO_4 , стандартизированный йодометрически; 0,12 М свежеприготовленный водный раствор $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ («ч.д.а.»), 0,1% водный раствор ОК («ч.д.а.»), конц. HNO_3 («ос.ч.») и ацетон («ч.д.а.»). Рабочие растворы необходимой концентрации получены разбавлением исходных водой. Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика исследования описана ранее [3—6]. Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{БЗ} = 630$ нм, $\lambda_{МЗ} = 620$ нм; $l = 0,1$ см), а равновесные значения рН водных растворов — потенциометром рН-340 со стеклянным электродом.

Влияние кислотности, концентраций MoO_4^{2-} и ОК на выход ионного ассоциата. Оптимальные условия образования ММК в растворах в литературе освещены неоднозначно. Известно, что ММК количественно образуется при температуре кипения [7]. При рН 1,0 ~ 20% арсената связывается в ММК. ММК была получена также при 0,8 н HCl [8] или 1 н HNO_3 с одновременным нагреванием испытуемых растворов на водяной бане в течение 5 мин. [2]. Количественное образование ММК в присутствии осаждающего ММК реагента-красителя происходит сразу после добавления соответствующих реактивов при комнатной температуре [3].

На рис. 1 и 2 приведены результаты изучения зависимости коэффициента молярного погашения (ϵ) ацетоновых растворов ОК-ММК соединений от кислотности среды, полученные при комнатной температуре, при различной исходной концентрации молибдат-иона.

При использованных концентрациях молибдат-иона создаются условия для количественного образования и выделения исследуемых ОК-ММК соединений в довольно широком интервале кислотности: рН 0,4—1,9 при использовании БЗ (кр. 2—5, рис. 1) и рН 0,5—1,9 в случае применения МЗ (кр. 2—5, рис. 2). Дальнейшее снижение кислотности и концентрации молибдат-иона до $3 \cdot 10^{-4}$ М не обеспечивало количественный выход исследуемых соединений.

Количественное исследование зависимости ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации ОК показало, что максимальный выход и индивидуальность ОК-ММК соединений обеспечиваются начиная

с $2 \cdot 10^{-4}$ М концентраций ОК и сохраняются при дальнейшем повышении последней до $5 \cdot 10^{-4}$ М (БЗ) и $1 \cdot 10^{-3}$ М (МЗ). При большой концентрации ОК начинается процесс выделения изополимолибдатов ОК и тем самым снижается выход ОК-ММК соединения в результате конкурентного взаимодействия ОК с изополимолибдат-ионами.

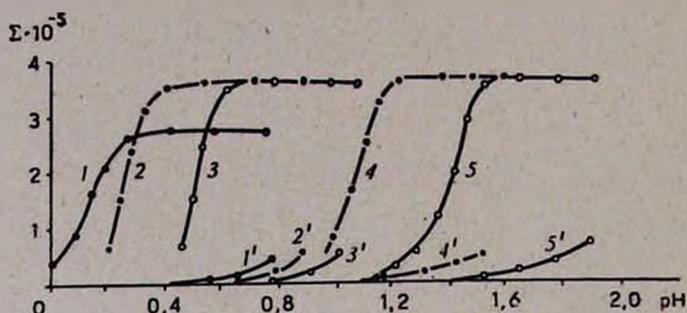


Рис. 1. Зависимость ϵ в ацетоновых растворах соединений БЗ с ММК (1—5) и изополимолибдат-ионами (1'—5') от кислотности. $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{БЗ}] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1' — 18; 2, 2' — 4,8; 3, 3' — 2,4; 4, 4' — 1,2; 5, 5' — 0,6.

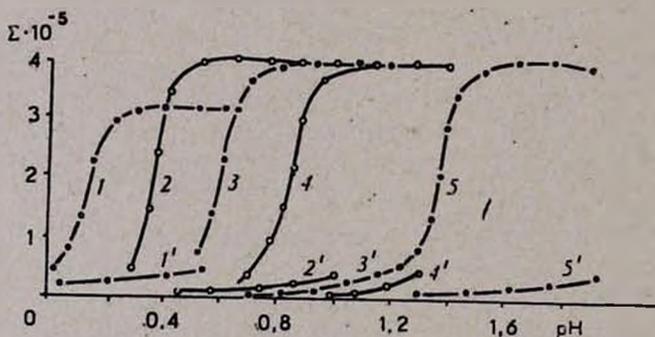


Рис. 2. Зависимость ϵ в ацетоновых растворах соединений МЗ с ММК (1—5) и изополимолибдат-ионами (1'—5') от кислотности. $[\text{AsO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $[\text{МЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1' — 18; 2, 2' — 4,8; 3, 3' — 2,4; 4, 4' — 1,2; 5, 5' — 0,6.

Заметное снижение значений ϵ в исследуемых ацетоновых растворах и, следовательно, подавление образования ОК-ММК соединений наблюдаются в сравнительно кислых растворах (кр. 1 рис. 1 и кр. 1 рис. 2).

Постоянство значения ϵ в интервале оптимальной кислотности, несомненно, свидетельствует о постоянстве состава образующих ОК-ММК соединений и тем самым повышает интерес их аналитического использования с целью фотометрического определения арсенат-иона.

Состав ОК-ММК соединений. Соотношение основных компонентов (ОК и ММК) в изучаемых твердофазных соединениях было установлено методом изомолярных серий при различной кислотности и суммар-

ной концентрации ОК и ММК (табл. 1). Максимумы на соответствующих графиках достаточно четко выражены (рис. 3).

Таблица 1
Данные изомолярных серий для системы ОК—ММК

pH	$[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, M · 10 ³	$\sum [\text{OK}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$, M · 10 ⁵	ОК : ММК
ОК = БЗ			
1,6	0,6	9,3	3 : 1
0,3	18,0	7,9	3 : 1
0,3	18,0	3,95	3 : 1
ОК = МЗ			
1,7	0,6	8,5	5 : 1
0,85	2,4	7,5	5 : 1
0,85	2,4	1,5	5 : 1
0,5	4,8	7,2	5 : 1

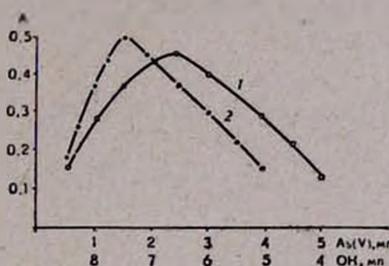


Рис. 3. Графические зависимости ОП—состав растворов для системы ОК—ММК. pH=1,65; $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $v_a = v_o = 10$ мл; $[\text{OK}] + [\text{ММК}] = 8,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; ОК: 1 — БЗ; 2 — МЗ.

Полученные результаты говорят о том, что в каждой исследуемой системе, независимо от используемой кислотности, связанной с нею концентрации молибдат-иона и суммарной концентрации компонентов изомолярных серий, ОК образует с ММК соединения постоянного состава: БЗ : ММК = 3 : 1 и МЗ : ММК = 5 : 1. Практически такие же отношения получаются при сопоставлении значений ϵ ацетоновых растворов ОК-ММК соединения (составляющие $(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^5$ для БЗ-ММК и $(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^5$ в случае МЗ-ММК) и ацетоновых растворов соответствующего реагента-красителя (в среднем $1,15 \cdot 10^5$ и $0,77 \cdot 10^5$, соответственно). Это обстоятельство подтверждает объективность данных, полученных методом изомолярных серий. Одновременно оно свидетельствует и о практически количественном выделении ОК-ММК соединений, что было установлено также путем анализа осадков исследуемых соединений на содержание арсенат-иона. С этой целью полученные при оптимальных

условиях осадки ОК-ММК соединений растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 и после нейтрализации раствором KOH в полученных растворах определяли арсенат-ион в виде соединения КФ-ММК [3] и соединений ММК с МЗ и БЗ.

Таким образом, в отличие от аналогичной системы с КФ [3], в которой изменение внешнесферного состава ОК-ММК соединения наблюдалось при изменении как кислотности, так и концентрации самого арсенат-иона, в рассматриваемых системах изменение внешнесферного состава ОК-ММК соединений происходит лишь в зависимости от природы осаждающего ММК реагента-красителя.

Для выяснения внутрисферного состава исследуемых соединений был проведен анализ осадков ОК-ММК на содержание молибдена.

Осадок ОК-ММК соединения, полученный при оптимальных условиях и содержащий $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион As (V) , после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 ($d=1,83$) и проводили определение молибдена роданидным методом [9]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией бутилацетатом. Одновременно проводили «холостой» опыт. ОП «холостых» опытов не превышала 0,025. Полученные результаты приведены в табл. 2. Одновременно проводился анализ осадков КФ-ММК соединений, условия выделения которых описаны ранее [3].

Таблица 2

Результаты анализа осадков ОК-ММК соединений

ОК	pH	As (V), г-ион $\cdot 10^7$	Mo (VI), г-ион $\cdot 10^7$	ОК : *As (V) : Mo (VI)
БЗ	1,3	$0,99 \pm 0,01$	$9,9 \pm 0,1$	3,0 : 0,99 : 9,9
МЗ	1,1	$1,50 \pm 0,01$	$10,2 \pm 0,1$	5,0 : 1,0 : 10,2
КФ	0,3	$0,98 \pm 0,01$	$12,0 \pm 0,15$	3,0 : 0,98 : 12,0
КФ	0,9	$1,00 \pm 0,01$	$12,2 \pm 0,15$	5,0 : 1,0 : 12,2
КФ	1,45	$1,00 \pm 0,02$	$12,1 \pm 0,2$	7,0 : 1,0 : 12,1

* Соотношение ОК : As (V) дается по данным изомольярных серий и по отношению $\epsilon_{\text{ОК-ММК}}/\epsilon_{\text{ОК}}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае использования МЗ и БЗ в качестве осаждающих ММК реагентов в системе образуются и выделяются молибденоарсенаты ненасыщенного 10-го ряда. Применение КФ приводит к стабилизации и выделению насыщенных 12-молибденоарсенатов. Достоинно внимания то обстоятельство, что последние являются 3, 5 и 7 замещенными по внешнесферному составу [3], несмотря на то, что 12-молибденомышьяковая гетерополикислота представляется лишь трехосновой [10].

Химико-аналитические характеристики $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$ соединения. $(\text{МЗ})_5\text{ММК}$ соединение, ацетоновые растворы которого интенсивно окрашены ($\epsilon=3,9 \cdot 10^5$), использовано при разработке высокочувствительного

фотометрического метода определения арсенат-иона. Оптическая плотность его ацетоновых растворов, полученных при $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ рН 0,7—1,1, $[\text{МЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ и различных количества арсенат-иона, подчиняется закону Бера до концентрации 1,700 $\mu\text{кг As/мл}$ (конечный объем 10 мл). Предел обнаружения мышьяка (C_{min}), определенный на основании десяти параллельно поставленных «холостых» опытов по 3S-критерию, составляет 0,0075 $\mu\text{кг As (V)/мл}$ (конечный объем 10 мл). Относительное стандартное отклонение определения арсенат-иона (S_r) было рассчитано в широком интервале концентрации последнего на основании десяти параллельно поставленных опытов. Результаты в виде графика приведены на рис. 4 и показывают, что нижним пределом (C_{II}) определения мышьяка можно считать 0,0187 $\mu\text{кг As/мл}$, при котором $S_r = 0,225$.

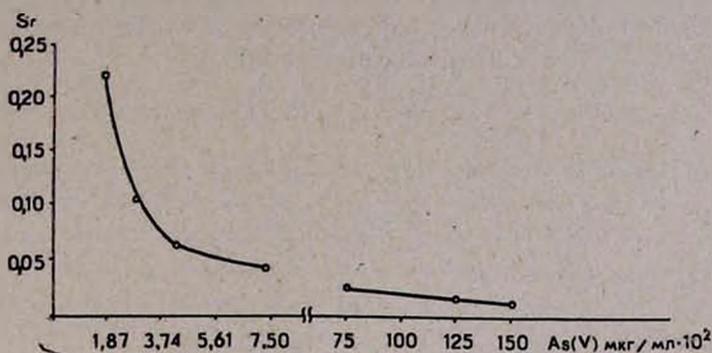


Рис. 4. Зависимость S_r определения мышьяка от его концентрации.

В табл. 3 приведены соотношения концентраций (в молях) элементов, не мешающих определению $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ концентрации арсенат-иона. Любые количества фосфат-иона приводят к завышенным результатам.

Таблица 3

Избирательность реакции МЗ с ММК

Ион элемента	Э : As	Ион элемента	Э : As
Li	15000	Tl (III)	2
Na	120000	Ge	100
K	120000	Cr (III)	50
Mg	20000	Te (IV)	16
Ca	100	Co	12000
Sr	60000	Ni	24000
Ba	15000	Cu (II)	30000
B	1000	Hg (II)	15
Fe (III)	2800	Pd (II)	160
Al	150000	Zn	84000
Ga	100	Si (IV)	150
In	20		

Методика определения. К предварительно нейтрализованному исследуемому раствору, содержащему 0,187—17,00 мкг As (V) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют 0,2 мл 0,12 M Na_2MoO_4 , 1,1—1,5 мл 2 N HNO_3 , 1 мл 0,1% раствора МЗ и доводят объем водой до 10 мл. Раствор размешивают до заметного образования твердофазного (МЗ)₅ММК соединения, отделяют последнее 1—2-минутным центрифугированием (лабораторная центрифуга ЦЛК-1, 3000 об/мин). Раствор декантируют и измеряют равновесный рН (рН должен быть в интервале 0,7—1,1). Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона и фотометрируют полученный раствор при 620 нм. Количество мышьяка определяют по предварительно снятому градуировочному графику или же методом добавок.

**ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ԷԵՏ
ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՐՍԵՆԱԿԱՆ ԷԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ձ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Յ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՏԱՆ և Լ. Դ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ

Ուսումնասիրվել և հաստատվել են հիմնային ներկանյութեր՝ շողակնեկանաչի (ՇԿ), դահանակականաչի (ԴԿ) և բյուրեղային մանիշակագույնի (ԲՄ) հետ մոլիբդենաարսենական թթվի (ՄԱԹ) առաջացրած ջրում դժվարալուծ միացությունների քանակական անջատման պայմանները (թթվություն, մոլիբդատ-, արսենատ-իոնների և հիմնային ներկանյութերի կոնցենտրացիաներ)։

Հաստատվել է, որ ՇԿ և ԴԿ ներկանյութերի կիրառման դեպքում քննարկվող համակարգերում անջատվում են (ՇԿ)₃ ՄԱԹ և (ԴԿ)₅ ՄԱԹ դժվարալուծ իոնական ասոցիատները, անկախ նրանց անջատման օպտիմալ կոնցենտրացիոն պայմաններից, Ցույց է տրվել, որ այդ միացությունները իրենցից ներկայացնում են շագանակա՛ծ 10-մոլիբդենաարսենական թթվի ածանցյալներ, ԲՄ—ՄԱԹ համակարգում անջատվում են 12-մոլիբդենաարսենատներ, որոնք կախված նստեցման կոնցենտրացիոն պայմաններից 3, 5 և 7 տեղակալված աղեր են ըստ ներկանյութի (ԴԿ)₅ ՄԱԹ միացության կիրառմամբ մշակվել է արսենի (V) ֆոտոմետրիկ որոշման զգայուն մեթոդ։

**THE INTERACTION OF MOLYBDENOARSENIC
HETEROPOLYACID WITH TRIPHENYLMETHANE DYES**

Z. A. KARAPETIAN, F. V. MIRZOYAN, V. M. TARAYAN
and L. G. MUSHEGIAN

The formation and separation of solid-phase compounds of molybdenoarsenic heteropolyacid (MAA) with triphenylmethane basic dyes such as: brilliant green (Bgr) and malachite green (Mgr). The stability of molybdenoarsenates of varying composition has been established, depending on the nature of the basic dye used. A sensitive photometric method has been elaborated for determining As(V) in the form of the compound (Mgr)₅ MAA.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Э. И. Чалая, В. Ф. Митченко, Зав. лаб., 32, 270 (1966).
2. А. К. Бабко, Е. М. Ивашковиц, ЖАХ, 27, 120 (1972).
3. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖНХ, 23, 3026 (1978).
4. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Э. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
5. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
6. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 31, 152 (1978).
7. M. Gean, Chim. anal., 37, 125, 163 (1955).
8. S. Wadelln, M. G. Mellen, Analyst., 77, 708 (1962).
9. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
10. Л. П. Казинский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, 1137 (1974).