

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18+535.24

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОЛИБДЕНОФОСФОРНОЙ
 ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ
 КРАСИТЕЛЕМ—МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ

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

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 V 1979

Исследовано влияние кислотности, концентрации молибдат-иона и самой фосфорной кислоты на число внешнесферных реакционноспособных атомов водорода в молекуле молибденофосфорной гетерополикислоты (МФК), способных замещаться катионами основного красителя—метилового зеленого (МЗ).

Показано, что с понижением кислотности и концентрации фосфат-иона это число возрастает с 3 до 5 и 7, т. е. в соответствующих условиях выделяются твердофазные соединения различного состава: $(\text{MЗ})_3\text{МФК}$, $(\text{MЗ})_5\text{МФК}$ и $(\text{MЗ})_7\text{МФК}$. Внутрисферный состав при этом остается неизменным— $\text{P} : \text{Mo} = 1 : 12$.

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 18.

Согласно координационной теории [1], состав молибденофосфорной гетерополикислоты можно выразить формулой $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Эта кислота в свободном виде не получена, но экспериментально получены ее трехзамещенные соли [2], в которых степень замещенности совпадает с основностью координационно-ненасыщенной $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ кислоты. Результаты рентгенографических исследований солей молибденофосфорной гетерополикислоты, как правило, говорят в пользу последней [3].

Применение основных красителей (ОК) в качестве реактивов на МФК позволило получить только лишь трехзамещенные соли. В соответствии с этим были выделены ОК·МФК соединения с молярным коэффициентом погашения $1,7 \cdot 10^5$ — $2,7 \cdot 10^5$ (в зависимости от природы ОК) [4—9].

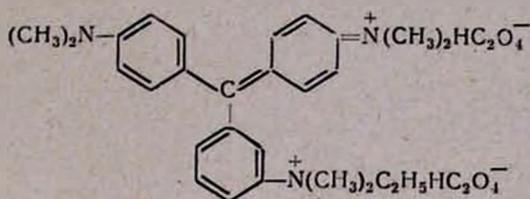
Тем не менее в литературе упоминаются и высокозамещенные соли МФК, в которых степень замещенности достигает семи [2], хотя, согласно современной теории образования гетерополикислот (ГПК), такая возможность сомнительна [10, 11].

Следует отметить, что в каждой из изученных систем исследований в широком интервале концентрации компонентов не было проведено.

хотя очевидно, что состав образующихся разномещенных солей МФК должен определяться в основном этим фактором.

Ранее при изучении взаимодействия МФК с основным красителем—кристаллическим фиолетовым, нами было установлено, что в зависимости от концентрационных условий возможно образование соединений различного состава, содержащих 3, 5 и 7 молекул реагента-красителя [12—13].

В данной статье приводятся результаты, полученные при изучении взаимодействия МФК с основным красителем—метиловым зеленым (МЗ).



Соответствующие твердофазные соединения МЗ-МФК отделяли и далее обрабатывали согласно ранее разработанной методике [13]. О степени связывания фосфат-иона в соединениях МЗ-МФК и о характере полученных соединений судили по оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов выделившихся осадков МЗ-МФК соединения.

Экспериментальная часть

Применяли следующие реагенты: 0,5 М водный раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.), стандартизированный весовым методом [14]; 0,02 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.); HNO_3 (ос. ч.); 0,1% водный раствор красителя метилового зеленого (С. J. № 42590)* и ацетон (ч.д.а.). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

ОП ацетоновых растворов выделенных ионных ассоциатов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda=640$ нм), а рН водных растворов—рН-метром ЛПУ-0,1 со стеклянным электродом.

Влияние кислотности, концентрации МЗ и MoO_4^{2-} -иона на полноту образования соединения МЗ-МФК.

В литературе нет единого мнения об оптимальной для образования МФК кислотности.

Согласно авторам работы [15], устойчивость МФК с кристаллическим фиолетовым обеспечивается при рН 1,0—2,0 по HNO_3 . Авторами работы [5] ионный ассоциат МФК с кристаллическим фиолетовым был получен при рН 0,2—0,5. Применена также 0,5—0,7 м по соляной или серной кислоте кислотность [8]. Во всех случаях влияние кислотности на степень образования МФК изучалось независимо от концентрации молибдат-иона. Известно, что на процесс образования «желтой формы» МФК или соответствующей «сини» кислотность и концентрация молибдат-иона действуют взаимосвязанно [16, 17]. Эта закономерность наб-

* Reanal.

людалась и нами при изучении оптимальных условий образования молибденофосфата кристаллического фиолетового [13].

Поэтому зависимость ОП ацетоновых растворов соединения МЗ-МФК от кислотности была изучена при различной концентрации молибдат-иона (рис. 1).

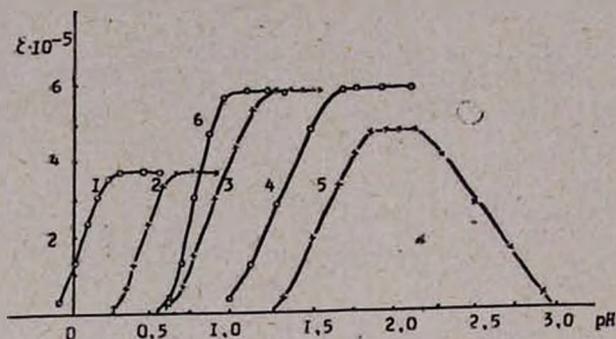


Рис. 1. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от кислотности при различных исходных концентрациях молибдата натрия $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{МЗ}] = 4 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, М $\cdot 10^3$: 1 — 18, 2 — 9,6, 3 — 2,4, 4 — 1,2, 5 — 0,6, 6 — 1,2 (СГ-форма МЗ).

Из представленных на рис. 1 данных следует, что максимальное связывание фосфат-иона в соединение МЗ-МФК находится в четкой зависимости от кислотности и концентрации молибдат-иона.

Последовательное снижение кислотности при каждой отдельной концентрации молибдат-иона привело к повышению значения ОП «холостых» растворов, поэтому в каждом отдельном случае исследование проводили в области кислотности, где значение ОП «холостых» не превышало 0,05. Кривые 1 и 2 (рис. 1) свидетельствуют о том, что коэффициент молярного погашения ацетоновых растворов МЗ-МФК соединения, полученного в интервале рН 0,3—0,75, равен примерно $3,6 \cdot 10^5$. Это значение в практически в 3 раза больше в ацетонового раствора реагента-красителя ($1,24 \cdot 10^5$).

Ранее нами было показано, что определенное таким способом отношение ОК к МФК подтверждает результаты изомолярных серий [13]. Следовательно, молибденофосфат-анион взаимодействует с тремя молекулами красителя МЗ. В этих концентрационных условиях ОК-МФК соединения такого же состава были выделены и при использовании других основных красителей [4—9,13].

Снижение кислотности и одновременное уменьшение концентрации молибдат-иона (кр. 3 рис. 1) приводят к повышению ϵ исследуемых ацетоновых растворов до значения примерно $5,8 \cdot 10^5$, которое можно объяснить выделением в системе $(\text{МЗ})_3\text{МФК}$ соединения. Аналогичного состава соединение было получено ранее, при использовании кристаллического фиолетового [13]. Вышеприведенные значения ϵ исследуемых соединений сохраняются и при варьировании концентрации МЗ в интервале $(2-5) \cdot 10^{-4}$ М независимо от использованной кислотности. Дальнейшее уве-

личение концентрации реагента, практически не влияя на ОП «холостых» растворов, подавляет образование самих исследуемых соединений. При $6 \cdot 10^{-1}$ М концентрации молибдат-иона количественное связывание фосфат-иона в МЗ-МФК соединение не обеспечивается (кр. 5 рис. 1). Последнее, по-видимому, вызвано не снижением кислотности, а, скорее, сравнительно низкой концентрацией молибдат-иона*.

Графические зависимости рис. 1, по сравнению с соответствующими кривыми, полученными при использовании кристаллического фиолетового [12, 13] и некоторых других примененных нами основных красителей, заметно смещены в сторону менее кислых сред. Это следует объяснить одновременным действием содержащегося в молекуле продажного препарата МЗ оксалат-иона. Последний, по-видимому, частично маскируя изополимолибдат-ионы, препятствует образованию изополимолибдатов МЗ и тем самым позволяет выделить исследуемые соединения в сравнительно менее кислых растворах.

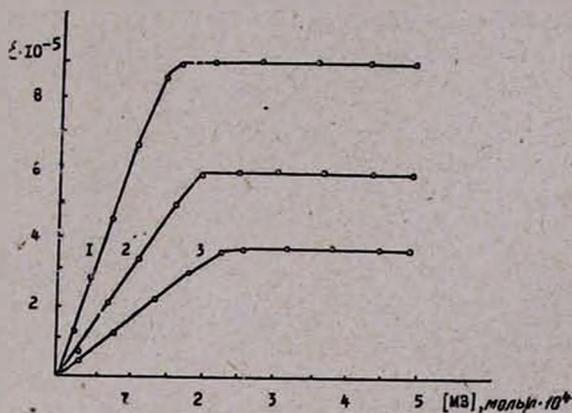


Рис. 2. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации МЗ при различной исходной концентрации фосфат-иона. $[\text{NaH}_2\text{PO}_4]$ М · 10³: 1 — 0,1, 2 — 1,0, 3 — 4,0. $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ М, рН 1,3.

Изменение состава МЗ-МФК соединения наблюдается не только при изменении кислотности, но и концентрации фосфат-иона. Согласно данным рис. 2, снижение концентрации фосфат-иона до $1 \cdot 10^{-6}$ М при постоянной кислотности и концентрации молибдата натрия приводит к резкому возрастанию значения ξ исследуемых ацетоновых растворов (в среднем $9 \cdot 10^5$, кр. 1), что может быть объяснено лишь образованием и выделением при этом семизамещенной соли МФК. Увеличение же концентрации фосфат-иона до $4 \cdot 10^{-6}$ М способствует образованию трехзамещенной соли МФК (кр. 3).

* Во избежание образования изополимолибдатов МЗ при повышенном значении рН следует уменьшить концентрацию молибдат-иона.

Опыты по установлению состава МЗ-МФК соединений методом изомолярных серий, в отличие от ранее описанных, не привели к определенным результатам. Последнее обстоятельство также можно объяснить разрушающим МФК действием содержащегося в молекуле МЗ биоксала-т-иона. Для экспериментального подтверждения такого предположения краситель МЗ предварительно был переведен в Cl^- -форму путем осаждения оксала-иона хлоридом кальция.

Использование полученной Cl^- -формы МЗ позволило устранить все вышеизложенные особенности, связанные с действием оксала-т-иона. Так, например, зависимость ОП исследуемых растворов от кислотности, установленная при $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации MoO_4^{2-} -иона (кр. 6 рис. 1), по сравнению с соответствующей зависимостью, полученной с МЗ в его биоксала-т-ионной форме (кр. 4 рис. 1), как и следовало ожидать, смещена в сторону более кислых сред и включает практически ту же область оптимальной кислотности, которая была установлена ранее, при использовании кристаллического фиолетового [13]. Значение ϵ исследуемых ацетоновых растворов не зависит от формы МЗ и равно в среднем $5,6 \cdot 10^5$, что свидетельствует о постоянстве состава МЗ-МФК соединения в этих условиях.

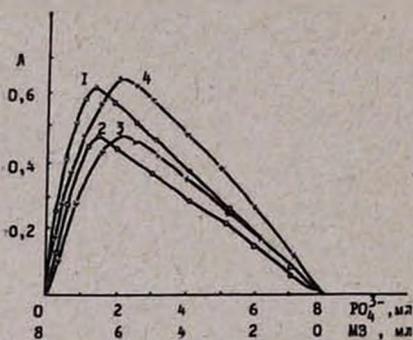


Рис. 3. Изомолярные серии системы МЗ-МФК. $b=0,1$ см, рН: 1, 2—0,5; 3, 4—1,0. $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$, $\text{M} \cdot 10^3$: 1, 2—9,6; 3, 4—1,2. $\sum [\text{MЗ}] + [\text{SiO}_3^{-2}]$, $\text{M} \cdot 10^4$: 1, 4—1,6; 2, 3—0,8.

Кривые изомолярных серий, полученные при двух различных суммарных концентрациях МЗ (в его Cl^- -форме), фосфата натрия, кислотности и концентрации молибдат-иона, приведены на рис. 3. Согласно кр. 1 и 2, полученным при $[\text{Na}_2\text{MoO}_4] = 9,6 \cdot 10^{-3}$ М и рН 0,5, в образующемся твердофазном соединении соотношение компонентов (МЗ и МФК) равно 3:1, т. е. состав исследуемого соединения можно выразить $(\text{MЗ})_3\text{МФК}$ -формулой. При рН 1,0 и $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона образуется соединение с соотношением компонентов МЗ:МФК=5:1, т. е. соединение состава $(\text{MЗ})_5\text{МФК}$ (кр. 3, 4).

Согласно вышеприведенным результатам, при связывании МЗ в соединения МЗ-МФК его спектральные характеристики сохраняются и происходит возрастание ϵ МЗ-МФК соединений в соответствии с их составом, установленным методом изомолярных серий. Это свидетельствует о практически количественном выделении фосфат-иона в виде соответствующего МЗ-МФК соединения. Количество выделения МЗ-МФК

соединения была установлена также несколько иным способом. Осадки МЗ-МФК соединений после их выделения при соответствующих оптимальных условиях разрушали и растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 , после чего в полученном растворе заново создавали оптимальные условия для выделения соответствующего МЗ-МФК соединения; полученные при этом осадки после их отделения центрифугированием растворяли в ацетоне и фотометрировали. При этом были получены те же значения ОП, что и при первоначальном выделении МЗ-МФК соединения.

Для выяснения состава внутренней координационной сферы исследуемых соединений был проведен их анализ на содержание молибдена. Осадок МЗ-МФК соединения, полученный при соответствующих оптимальных условиях, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз промывали небольшими порциями дистиллированной воды и перенесли в мерную колбу. Молибден в полученном растворе определяли роданидным методом [18].

Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата и фотометрировали при 465 нм. Одновременно проводили «холостой» опыт. Содержание молибдена определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица

Результаты анализа МЗ-МФК соединений

рН при выделении	PO_4^{3-} , г-ион $\cdot 10^7$	МЗ*, г-моль $\cdot 10^7$	Мо(VI), г-ион $\cdot 10^7$	МЗ : PO_4^{3-} : MoO_4^{2-}
0,6	1,0	3,0	$12 \pm 0,2$	3 : 1 : 12
1,3	1,0	5,0	$12 \pm 0,1$	5 : 1 : 12
1,3	0,3	2,1	$3,6 \pm 0,15$	7 : 1 : 12

* Дается на основании физико-химического анализа этих соединений в растворе.

Независимо от концентрации фосфат-иона, молибдата натрия и оптимальной кислотности, т. е. независимо от внешнесферного состава МЗ-МФК соединения, соотношение $\text{Mo(VI)} : \text{PO}_4^{3-}$ получается постоянным и равным 12 : 1.

Образование МЗ-МФК соединений в зависимости от концентраций фосфат-иона. Из вышеизложенного следует, что образование МЗ-МФК соединения того или иного состава обуславливается как кислотностью раствора, так и концентрацией фосфат-иона. Для выяснения оптимальных условий образования одного из МЗ-МФК соединений постоянного состава была изучена зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона при постоянной кислотности и кон-

центрации молибдат-иона (рис. 4). О составе образующихся твердофазных соединений судили по значениям ϵ их ацетоновых растворов.

При рН 0,3 соединение $(MЗ)_3MФК$ выпадает в довольно широком интервале концентрации фосфат-иона ($5 \cdot 10^{-7} - 2,7 \cdot 10^{-5}$ М) (кр. 1 рис. 4).



Рис. 4. Зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от концентрации фосфат-иона при различной кислотности и концентрации молибдат-иона.

$[MЗ] = 4 \cdot 10^{-4}$ М, рН: 1 — 0,3, 2 — 1,3. $[Na_2MoO_4]$, М · 10³: 1 — 18, 2 — 2,4.

Соединение $(MЗ)_5MФК$ образуется при рН 1,3 в интервале концентрации фосфат-иона $5 \cdot 10^{-6} - 2,5 \cdot 10^{-5}$ М (кр. 2 рис. 4). Уменьшение концентрации фосфат-иона до $4 \cdot 10^{-6}$ М (при той же кислотности) приводит к образованию $(MЗ)_7MФК$ соединения, которое не претерпевает изменения при последующем уменьшении концентрации фосфат-иона до $2 \cdot 10^{-7}$ М. В условиях образования последнего воспроизводимость результатов заметно падает. На рис. 4 приводятся средние результаты трех параллельно поставленных опытов.

Таким образом, применение метилового зеленого в качестве реагента на МФК, в основном, подтверждает ранее установленные нами закономерности образования ОК-МФК соединений различного состава, а именно: $(MЗ)_3MФК$, $(MЗ)_5MФК$ и $(MЗ)_7MФК$, ацетоновые растворы которых характеризуются величиной коэффициента молярного погашения $3,6 \cdot 10^6$, $5,8 \cdot 10^6$ и $9 \cdot 10^6$, соответственно.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐՎԱՆՅՈՒԹ՝ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ ԶԵՏ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՑՈՍՅՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹՔՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

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

Ուսումնասիրվել է թթվություն, մոլիբդատ և ֆոսֆատ-իոնների կոնցենտրացիաների ազդեցությունը մոլիբդենաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի (ՄՅՔ) աղազոյացման ընդունակության վրա:

Պարզվել է, որ թթվության և ֆոսֆատ-իոնի կոնցենտրացիայի նվազմանը զուգընթաց ՄՖՔ-ի մոլեկուլում մեթիլային կանաչ (ՄԿ) ներկանյութի կատիոններով տեղակալվելու ընդունակ ջրածնի ատոմների թիվը աճում է 3-ից մինչև 5 և 7, այսինքն սիստեմում առաջանում են $(\text{ՄԿ})_3\text{ՄՖՔ}$, $(\text{ՄԿ})_5\text{ՄՖՔ}$ և $(\text{ՄԿ})_7\text{ՄՖՔ}$ իոնական ասոցիատների նստվածքները: Վերջիններիս անալիզով պարզվել է, որ $\text{P}:\text{Mo}$ հարաբերությունը անկախ է համապատասխան ասոցիատի արտաքին ոլորտի բաղադրությունից և հավասար է 1:12:

INTERACTION BETWEEN MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID AND THE BASIC DYE METHYL GREEN

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

The influence of medium acidity, concentration of molybdate and phosphate ions on the salts formation ability of molybdophosphoric heteropolyacid (MPA) has been investigated. The number of hydrogen atoms in the MPA molecule able to be substituted by Methyl Green dye (MG) cations has been found to increase from 3 up to 5 and 7, with a decrease in the acidity and phosphate ion concentration, and solid phase compounds of different composition such as $(\text{MG})_3\text{MPA}$, $(\text{MG})_5\text{MPA}$, and $(\text{MG})_7\text{MPA}$ are precipitated out under proper conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Ripan, K. Luteanu, С. А., 50, 1650 (1956); 51, 3339 (1957).
2. Е. А. Никитина, Гетерополисоєдинєния, Госхимиздат, М., 1962, стр. 286.
3. П. П. Қазанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицин, Усп. хим., 43, 1137 (1974).
4. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, В. И. Кулик, ЖАХ, 21, 196 (1966).
5. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 33, 956 (1967).
6. А. С. Бабенко, Т. Т. Володченко, ЖАХ, 23, 1237 (1968).
7. Ю. Ф. Шкаравский, Е. М. Ивашкович, Укр. хим. ж., 35, 961 (1969).
8. В. П. Живописцев, В. А. Истомина, ЖАХ, 25, 1166 (1970).
9. В. П. Живописцев, В. А. Истомина, Уч. зап. Перм. ун-та, № 289, 285 (1973).
10. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1975, стр. 323, 408.
11. Р. Реми, Курс неорганической химии, Изд. «Мир», М., т. 2, 1974, стр. 187.
12. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапєтян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
13. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапєтян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
14. Г. Шарло, Методы аналитической химии, Изд. «Химия», М., 1969, стр. 1081.
15. К. Я. Шапиро, С. Н. Суворова, И. В. Волк-Карачевская, Науч. тр. Всес. ин-та по проекту ин-т тугоплавк. мет. и тверд. сплавов, № 15, 262 (1975).
16. Г. А. Ситникова, Г. Ф. Проскуракова, Тр. Свердл. с.-х. ин-та, 1969, 15, стр. 349; РЖХим, 20В, 107 (1969).
17. L. Duval, Chim. analyt., 45, 237 (1963); РЖХим. 1Г90 (1964).
18. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).