

МОЛИБДЕНОСИЛИКАТЫ НЕКОТОРЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ АНАЛИТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

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

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

Поступило 28 XII 1979

Установлены оптимальные условия образования молибденокремневой гетерополи-
 кислоты (МКК), основываясь на светопоглощении ацетоновых растворов твердофазных
 соединений последней с основными красителями (ОК) трифенилметанового ряда: бран-
 лиантовым зеленым (БЗ), малахитовым зеленым (МлЗ) и метиловым зеленым (МЗ).

Одновременное образование твердофазных солей ОК с изополимолибдат-ионами
 подавляется действием азотной кислоты или добавленным оксалат-иона. Ацетоновые
 растворы ОК-МКК соединений обладают высокими значениями молярного коэффи-
 циента погашения ($\epsilon_{\text{БЗ-МКК}} = 4,3 \cdot 10^5$, $\epsilon_{\text{МлЗ-МКК}} = 3,2 \cdot 10^5$ и $\epsilon_{\text{МЗ-МКК}} = 4,8 \cdot 10^5$),
 что позволило разработать высокочувствительный метод определения микроколи-
 честв кремния.

Рис. 7, табл. 5, библиографических ссылок 13.

Число работ, посвященных аналитическому определению микроко-
 личеств кремния в виде молибденосиликатов основных красителей, огра-
 ниченно [1—8].

В настоящей работе приводятся результаты подробного изучения
 особенностей образования как самой МКК, так и продуктов ее взаимо-
 действия с основными красителями с целью обеспечения индивидуаль-
 ности их образования и разработки методики аналитического определе-
 ния микроколичеств кремния.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Применяли: 10^{-2} моль/л водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (рН 2,6), концентрация которого была установлена гравиметрически [9]; 0,12 моль/л раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), 0,2 моль/л водный раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч. д. а.»); HNO_3 («ос. ч.», $d = 1,41$); 0,1% водный раствор реагента-красителя ОК («ч. д. а.»), ацетон («ч. д. а.»). Рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде.

Оптическую плотность (A) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{\text{МЗ}} = 620 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{БЗ}} = 630 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{МЗ}} = 640 \text{ нм}$, $l = 0,1 \text{ см}$), а равновесный рН водной фазы — потенциометром рН-340. Твердофазные соединения отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 1—2 мин на лабораторной центрифуге марки ЦЛК-1 (3000 об/мин).

Результаты и их обсуждение

Устойчивление условий образования МКК. Оптимальная для количественного образования МКК кислотность и концентрация молибдат-иона были определены на основе светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МКК с ОК. В этом варианте светопоглощение не зависит от внутренней координационной сферы МКК и определяется природой ОК, выходом и составом ОК-МКК соединений [6—8].

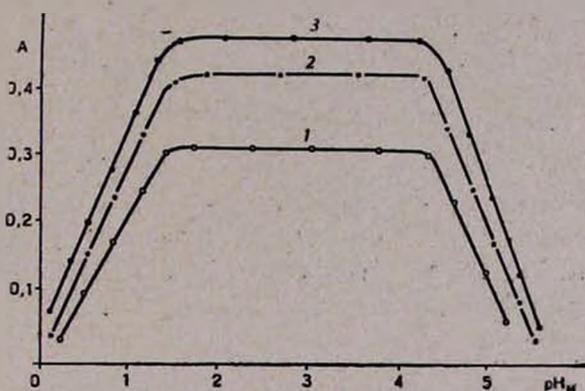


Рис. 1. Зависимость выхода МКК от кислотности среды (pH_n): $[\text{SiO}_3^{2-}] \cdot 10^{-5}$, $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 1 — $[\text{МлЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH}_n 0,75$; 2 — $[\text{БЗ}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH}_n 2,4$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,08$ моль/л. 3 — $[\text{МЗ}] = 5,16 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\text{pH}_n = 1,15$.

На рис. 1 приведена зависимость A ацетоновых растворов ОК-МКК соединений от начальной кислотности (pH_n), для измерения которой были поставлены отдельные опыты. Приведенный на рис. 1 интервал кислотности (pH 1,5—4,2) указывает на оптимальные условия образования самой МКК и практически не зависит от природы применяемого ОК [8].

Условия выделения твердофазных ОК-МКК соединений. Изучена зависимость выхода ОК-МКК соединений от конечной кислотности (pH_k) при постоянных pH_n и различной концентрации молибдат-иона.

Как показывают данные, приведенные на рис. 2, при pH_n 2,0 и концентрации молибдат-иона, равной $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ацетоновые растворы МлЗ-МКК соединения обеспечивают максимальное и практически постоянное значение A (0,32) при pH_k 0,45—1,7 (рис. 2, кр. 1).

Однако оптимальный интервал pH_x ограничен значениями $A_{хол}$ (рис. 2, кр. 1') и равен 0,45—1,2. Повышение концентрации молибдат-иона вдвое приводит к сужению оптимального интервала pH_x 0,4—0,7, поскольку изополимолибдат-ионы осаждаются в более кислых условиях (рис. 2, кр. 2, 2'). 8-кратное повышение концентрации молибдат-иона еще больше сужает интервал pH_x (0,35—0,5) (кр. 3, 3', рис. 2).

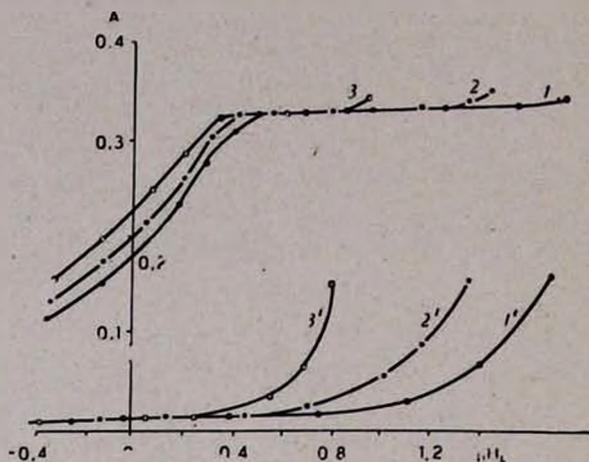


Рис. 2. Зависимость выхода соединений МлЗ с МКК (1, 2, 3) и изополимолибдат-ионами (1', 2', 3') от конечной кислотности (pH_x). $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH_n 2,0, $[МлЗ] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[MoO_4^{2-}] \cdot 10^3$: 1, 1' — 1,2; 2, 2' — 2,4; 3, 3' — 9,6.

Аналогичная закономерность наблюдается при изучении зависимости выхода БЗ-МКК соединения от конечной кислотности (рис. 3).

При концентрации молибдат-иона, равной $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и pH_n 2,0 оптимальный интервал конечной кислотности pH_x 0,75—1,3 (рис. 3, кр. 1, 1'). Увеличение концентрации молибдат-иона вдвое сужает интервал pH_x до 0,7—0,9 (рис. 3, кр. 2, 2').

Изучение зависимости выхода соединений МЗ-МКК от конечной кислотности, подробно приведенное в работе [7] показало, что при концентрации молибдат-иона, равной $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, оптимальный интервал pH_x 1,05—1,25.

Большой интерес представляет возможность выделения ОК-МКК соединений из менее кислых сред, т. е. при условиях образования самой МКК (рис. 1). Этому мешает одновременное выделение в осадок соединений ОК с изополимолибдат-ионами, обладающими аналогичными с соответствующими ОК-МКК соединениями спектральными характеристиками. Для маскировки избыточного количества молибдат-иона была применена щавелевая кислота. Результаты исследований зависимостей выхода ОК-МКК соединений от кислотности среды при различной исходной концентрации оксалат-иона приведены на рис. 4, 5 и 6.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, при концентрации молибдат- и оксалат-ионов, равной $(1,2-4,8) \cdot 10^{-3}$ моль/л и $(1,0-8,0) \cdot 10^{-2}$ моль/л, соответственно, оптимальный интервал кислотности образования и выделения МлЗ-ММК соединения pH_k 1,4—4,25.

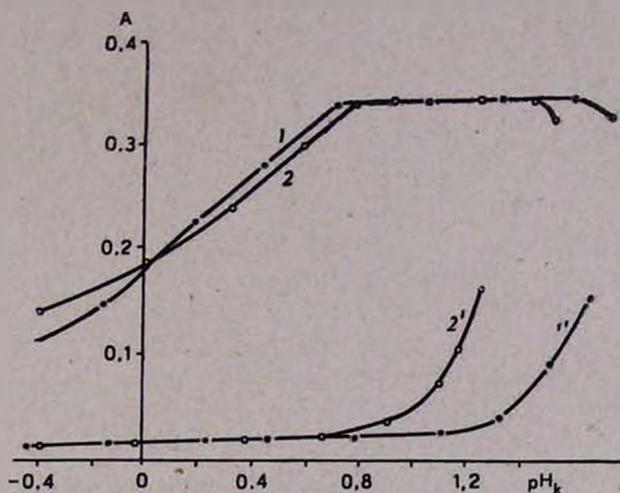


Рис. 3. Зависимость выхода соединений БЗ с ММК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от конечной кислотности (pH_k). $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; pH_n 2,0, $[\text{БЗ}] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{MoO}_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^3$: 1, 1'—1,2; 2, 2'—2,4.

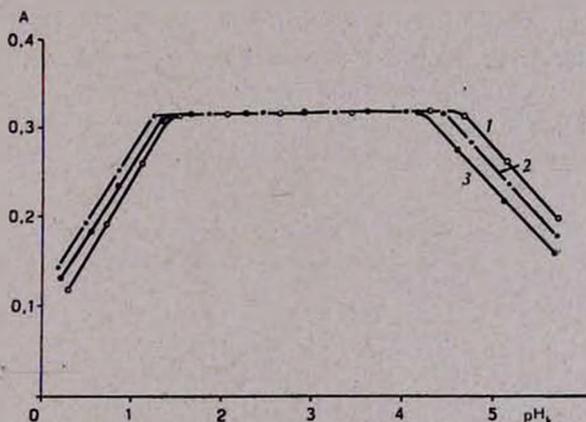


Рис. 4. Зависимость выхода соединения МлЗ—ММК от pH_k при различной исходной концентрации оксалат-иона. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH_n 2,1, $[\text{МлЗ}] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $[\text{MoO}_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^3$: 1, 1', 2, 2'—1,2; 3, 3'—4,8. $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1'—1,0; 2, 2', 3, 3'—8,0. $A_{\text{хол}} < 0,005$.

Количественный выход БЗ-ММК соединения при концентрации молибдат-иона, равной $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, и оксалат-иона— $8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л имеет место в интервале pH_k 1,7—4,4 (рис. 5, кр. 2,2'). Снижение концентрации оксалат-иона до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л приводит к увеличению

$A_{хол}$ и, следовательно, к сужению оптимального интервала кислотности pH_k 2,2—3,5 (рис. 5, кр. 1,1').

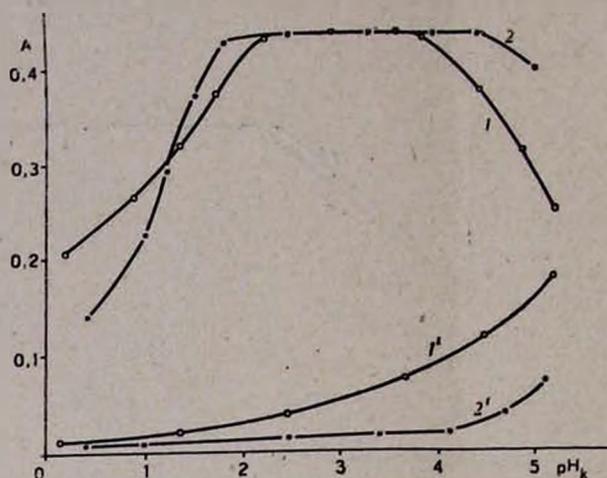


Рис. 5. Зависимость выхода соединений БЗ с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от pH_k , при различной исходной концентрации оксалат-иона. $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, pH_H 2,1, $[B3] = 4,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $[MoO_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[C_2O_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1' — 1,0; 2, 2' — 8,0.

Сопоставление данных зависимостей выхода БЗ-МКК соединений от конечной кислотности в отсутствие (рис. 3) и в присутствии (рис. 5) оксалат-иона указывает на заметно более высокую чувствительность ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^5$) в последнем варианте. Это обстоятельство однозначно указывает на изменение состава образующегося в этих условиях БЗ-МКК соединения.

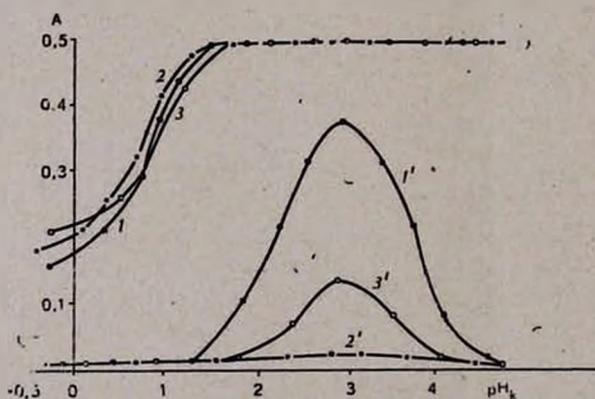


Рис. 6. Зависимость выхода соединений МЗ с МКК (1, 2, 3) и изополимолибдат-ионами (1', 2', 3') от pH_k при различной исходной концентрации оксалат-иона. $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH_H 2,1, $[M3] = 5,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $[MoO_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1', 2, 2' — 1,2; 3, 3' — 4,8. $[C_2O_4^{2-}]$, моль/л $\cdot 10^2$: 1, 1' — 1,0; 2, 2', 3, 3' — 8,0.

Количественный выход МЗ-МКК соединения в присутствии $8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л концентрации оксалат-иона и $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л молибдат-иона наблюдается в интервале pH_k 1,3–4,5 (рис. 6, кр. 2,2'). 8-кратное снижение концентрации оксалат-иона (рис. 6, кр. 1,1') или же 4-кратное увеличение концентрации молибдат-иона (рис. 6, кр. 3,3') приводит к заметному образованию простых солей МЗ с изополимолибдат-ионами в интервале pH 1,6–4,2 (рис. 6, кр. 1',3').

Для каждой из приведенных систем была исследована зависимость выхода ОК-МКК соединений от концентрации реагента-красителя. Как показали соответствующие эксперименты, независимо от pH_k количественный выход соединений имеет место при $(1,5–8,2) \cdot 10^{-4}$ моль/л концентрации МлЗ, $(3,4–9,2) \cdot 10^{-4}$ моль/л БЗ и $(2,6–9,8) \cdot 10^{-4}$ моль/л — МЗ. Дальнейшее повышение концентрации ОК приводит к заметному выделению изополимолибдатов соответствующих ОК.

Состав ОК-МКК соединений. Отношение (n) основных компонентов (ОК и МКК) в образующемся ионном ассоциате было определено методом изомолярных серий (табл. 1). В указанных концентрационных условиях соотношение основных компонентов равно 4, кроме системы БЗ-МКК (при pH_k 0,7) в отсутствие оксалат-иона. При этом $n=3$. По-видимому, в этих условиях осаждается кислая соль МКК, содержащая три однозарядных катиона БЗ. Повышение pH_k до 2,0–4,0 создает условия для замещения всех атомов водорода катионами БЗ.

Таблица 1'

Данные изомолярных серий для системы ОК-МКК

pH_{II}	pH_k	ОК	$[MoO_4^{2-}]$, моль/л · 10 ³	$[C_2O_4^{2-}]$, моль/л · 10 ²	$\sum [SiO_3^{2-}] + [OK]$, моль/л · 10 ⁵	ОК : МКК
2,1	0,65	МлЗ	1,2	—	4,0; 6,0	4:1
2,2	0,7	БЗ	1,2	—	4,0; 6,0	3:1
2,2	4,1	БЗ	1,2	1,0	4,0; 8,0	4:1
2,1	3,7	МЗ	1,2	8,0	4,0; 8,0	4:1

Достоверность установленного состава ОК-МКК соединений подтверждается и тем, что ε образующегося соединения во всех случаях равно в n раз больше ε самого красителя, определенного в том же растворителе ($\varepsilon_{МлЗ} = 0,77 \cdot 10^5$; $\varepsilon_{БЗ} = 1,15 \cdot 10^5$; $\varepsilon_{МЗ} = 1,2 \cdot 10^5$). Фактически при связывании ОК в ОК-МКК соединение его спектральные характеристики сохраняются и происходит лишь возрастание ε образующегося соединения в соответствии с составом последнего.

Это обстоятельство подтверждает объективность данных, полученных методом изомолярных серий. Одновременно оно свидетельствует и о практически количественном выделении ОК-МКК соединений, что было установлено и несколько иным способом. Осадки ОК-МКК соединений после их выделения при соответствующих оптимальных условиях разрушали, растворяя в 0,5 мл конц. HNO_3 ($d=1,41$) с одновременным на-

греванием в течение 5—10 мин на водяной бане. После этого в полученном растворе заново создавали оптимальные условия для выделения соответствующего ОК-МКК соединения. Полученные при этом осадки после их отделения центрифугированием растворяли в ацетоне и фотометрировали. Были получены практически те же значения. А, что и при первоначальном выделении ОК-МКК соединения.

Для выяснения состава внутренней координационной сферы вышеуказанных соединений был проведен анализ на содержание молибдена в этих соединениях, полученных при различных условиях. Осадок ОК-МКК соединения, полученный при установленных выше оптимальных условиях и содержащий $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион кремния, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 ($d = 1,83$). Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды и последние переносили в ту же мерную колбу.

В полученном растворе молибден (VI) определяли роданидным методом [11]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата*. Экстракт фотометрировали при 460 нм. Одновременно проводили «холостой» опыт ($A_{хол} \leq 0,025$). Содержание молибдена определяли по предварительно заготовленному градуировочному графику.

Результаты анализа ОК-МКК соединений по молибдену приведены в табл. 2, в которую включены и результаты определения молибдена в ионном ассоциате КФ-МКК**.

Как видно из данных табл. 2, независимо от начальной кислотности, концентрации молибдат-иона, конечной кислотности и природы ОК, т. е. независимо от внешнесферного состава исследуемых соединений, соотношение концентраций молибдена и кремния (в г-ион) постоянно и равно восьми, т. е. образование ОК-МКК соединений происходит на основе ненасыщенного 8-молибденокремневой гетерополиоксидной кислоты.

Химико-аналитические характеристики (МлЗ)₄ МКК соединения. Вышеприведенные результаты свидетельствуют о том, что все изученные нами молибденосиликаты с успехом могут быть применены для разработки соответствующего абсорбциометрического метода определения кремния.

Учитывая то обстоятельство, что МлЗ-МКК соединение, независимо от условий его образования, имеет постоянный состав, соответствующий осадок компактен, быстро выделяется и, наконец, что особенно важно, в условиях его выделения изополимолибдаты вовсе не образуются ($A_{хол} = 0,00$), методика определения силикат-иона нами разработана именно с применением этого соединения. При выбранных оптимальных условиях ($[Na_2MoO_4] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH_n 1,5—4,0; pH_k 0,5—1,1; $[МлЗ] = 2,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л) предел обнаружения кремния (C_{min}), оп-

* Однократной экстракцией количественно извлекается роданид молибдена.

** Условия образования КФ МКК соединения описаны ранее [8].

ределенный на основании 10 параллельно поставленных «холостых» опытов, по 3S-критерию, составляет 0,0056 мкг/мл (конечный объем 10 мл). Относительное стандартное отклонение при определении кремния (Sr) было рассчитано в широком интервале концентрации силикат-иона, на основании 10 параллельно поставленных опытов. Результаты расчетов приведены на рис. 7 в виде графика и показывают, что нижним пределом (C_{II}) определения кремния можно считать 0,006 мкг/мл, при котором $Sr=0,33$. Верхний предел определения составляет 0,64 мкг/мл (конечный объем 10 мл).

Таблица 2
Результаты анализа осадков ОК-МКК соединений

$[MoO_4^{2-}]$, моль/л · 10 ³	ОК	pH _н	pH _к	Mo (VI), г-ион · 10 ⁷	ОК : *Si (IV) : Mo (VI)
1,2	МЛЗ	2,1	0,7	8,1 ± 0,05	4 : 1 : 8,1
1,2		4,0	4,0	8,0 ± 0,05	4 : 1 : 8,0
1,2	БЗ	3,8	0,8	7,8 ± 0,1	3 : 1 : 7,8
1,2		2,0	0,8	8,1 ± 0,1	3 : 1 : 8,1
		1,5	0,8	7,9 ± 0,05	3 : 1 : 7,9
		2,0	3,5	7,8 ± 0,15	4 : 1 : 7,8
		3,6	3,5	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
1,2	КФ	4,0	0,85	7,8 ± 0,2	4 : 1 : 7,8
1,2		2,1	0,85	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
1,2		1,6	0,85	8,0 ± 0,15	4 : 1 : 8,0
1,2		4,0	4,0	7,9 ± 0,15	4 : 1 : 7,9
1,2	МЗ	2,0	1,1	8,0 ± 0,1	4 : 1 : 8,0
1,2		2,0	0,2	8,1 ± 0,15	2 : 1 : 8,1
1,2		2,0	4,0	7,8 ± 0,2	4 : 1 : 7,8
4,8		2,0	1,0	8,2 ± 0,2	4 : 1 : 8,2
4,8		2,0	4,0	7,9 ± 0,15	4 : 1 : 7,9

* Соотношение ОК : Si (IV) дается по данным изомолярных серий в отношении $\sigma_{ОК-МКК} / \sigma_{ОК}$.

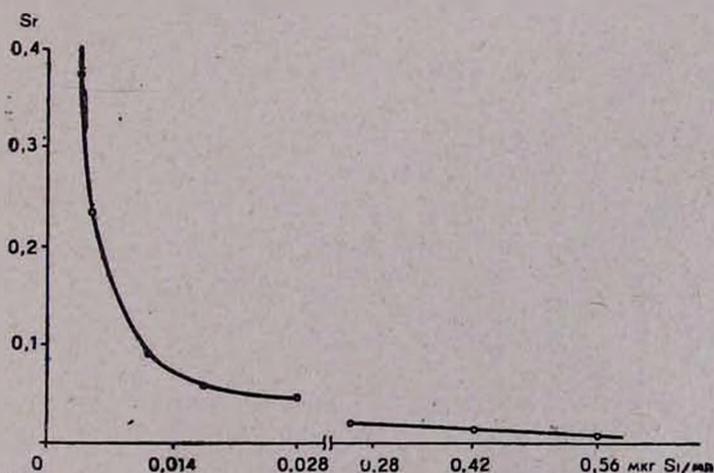


Рис. 7. Зависимость Sr от определяемой концентрации кремния.

В табл. 3 приведены соотношения концентраций (моли) элементов, не мешающих определению силикат-иона при его $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрации. Разработанная методика была применена для определения кремния в реактивах: КОН, NaOH и Na_2CO_3 . Правильность результатов анализа проверена методом добавок (табл. 4), а также результатами определения кремния в стандартном образце стали (табл. 5). Метод применен также при определении кремния в различных почвенных водных вытяжках. При этом отпадает необходимость предварительного перевода полимерных форм в мономерно-димерную, поскольку при образовании МКК происходит деполимеризация силикатов [12, 13].

Таблица 3
Избирательность реакции МЛЗ с МКК
(взято 0,28 мкг Si/мл)

Ион элемента	Э: Si, моли	Ион элемента	Э: Si, моли
Na	120000	Te (IV)	80
K	120000	Pd	11
Sr	60000	In	10
Cu	30000	P (V)	10
Ni	21000	As (V)	8
Co	12000	Al	5
Mg	10000	Hg (II)	5
Ba	10000	Fe (III)	1
Li	7500	Ti (III)	1
Ca	1000	Ga	0.5
B	500	Ge	0.2

Таблица 4
Правильность результатов анализа.
Проверка методом добавок $n=12$; $p=0,95$

Объект анализа	Введено Si, мкг	\bar{c} , мкг	S , мкг	$\Delta \bar{c}$, мкг	$\Delta \bar{c} \pm \delta_{\Delta \bar{c}}$, мкг
KOH	—	2,38	0,059	0,01	$0,01 \pm 0,04$
	0,70	3,10	0,064	0,72	$0,72 \pm 0,05$
	1,40	3,79	0,074	1,42	$1,42 \pm 0,07$
	2,80	5,16	0,079	2,80	$2,80 \pm 0,06$
NaOH	—	2,61	0,070	0,02	$0,02 \pm 0,04$
	0,70	3,30	0,096	0,69	$0,69 \pm 0,06$
	1,40	4,00	0,099	1,39	$1,39 \pm 0,06$
	2,80	5,40	0,078	2,78	$2,78 \pm 0,07$
Na_2CO_3	—	1,40	0,068	0,02	$0,02 \pm 0,05$
	0,58	1,97	0,082	0,58	$0,58 \pm 0,07$
	1,12	2,51	0,078	1,13	$1,13 \pm 0,06$
	1,68	3,07	0,080	1,68	$1,68 \pm 0,07$

Правильность результатов анализа.
Проверка по стандартному образцу стали (№ 131)

Аттестационное содержание Si, %	$m' = 0,01$ т, мг	n	\bar{c} , мг	S	$\bar{c} \pm \delta$ ($p=0,95$)
0,36	1000	12	3,59	0,082	$3,59 \pm 0,05$

Методика определения. К предварительно нейтрализованному исследуемому раствору, содержащему 0,06—6,40 мг Si и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляют 0,5 мл 0,024 моль/л Na_2MoO_4 , 0,1—0,5 мл 0,2 н HNO_3 и 3 мл воды. Для измерения pH_n ставят отдельный опыт (pH_n должен быть в интервале 1,5—4,2). Содержимое размешивают и оставляют на 10—15 мин для полного образования МКК. Затем добавляют 0,4—3,0 мл 2 н HNO_3 (или же 0,4—8,0 мл 0,2 н HNO_3 и 4 мл 0,2 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 1 мл 0,1% водного раствора МлЗ и доводят объем водой до 10 мл. Раствор вновь размешивают до заметного образования твердофазного (МлЗ)₄МКК соединения, отделяют последний 1—2-минутным центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 (3000 об/мин), раствор декантируют и измеряют pH_k , который должен быть в интервале 0,5—1,1 без применения оксалат-иона или же в интервале 1,4—4,5 с применением $8,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л оксалат-иона. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона и полученный раствор фотометрируют при 620 нм, по отношению к «холостому» раствору*. Количество кремния определяют по предварительно снятому градуировочному графику или же методом добавок.

**ՏՐԻՑԵՆԻԿԱՄԵԹԱՆՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ
ՄՈՒԹԻՆԵՆԱՍԻԿԿԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՅ ԱՆԱԼԻՏԻԿ ԿԻՐԱՌՄԱՆ
ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ**

Յ. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ Լ Չ. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ծննելով տրիցենիկմեթանային շարքի հիմնային ներկանյութեր (Հն) դահանկե փանաչի (ԴԿ), շողակեն կանաչի (ՇԿ) և մեթիլային կանաչի (ՄԿ) հետ մոլիբդենասիլիկաթթվի (ՄԱԹ) առաջացրած դժվարալուծ միացությունների ացետոնային լուծույթների լուսակլանման մեծությունից, հաստատվել են ՄԱԹ-ի առաջացման ամենաբարենպաստ պայմանները:

Իզոպոլիմոլիբդատ-իոն-Հն կարծրաֆազ միացությունների միաժամանակյա առաջացումը ճնշվել է ազոտական թթվի կամ օքսալատ-իոնի ավելացմամբ:

* Раствор, приготовленный аналогично исследуемому; вместо анализируемого раствора добавляется вода. $A_{\text{хол}} = 0,00$ при $l = 0,1$ см.

Հն-ՄՍՅ միացությունների ացետոնային լուծույթները ունեն մարման մոլյար գործակցի բարձր արժեքներ՝ $\epsilon_{\gamma\text{-ՄՍՅ}} = 3,2 \cdot 10^5$, $\epsilon_{\beta\text{-ՄՍՅ}} = 4,3 \cdot 10^5$ և $\epsilon_{\delta\text{-ՄՍՅ}} = 4,8 \cdot 10^5$:

Դ՛-ՄՍՅ միացության առաջացման հիման վրա մշակվել է սիլիկատ-իոնի լուսաչափական որոշման ղգայուն մեթոդ:

MOLYBDOSILICATES OF SOME TRIPHENYLMETHANE DYES AND THE POSSIBILITY OF THEIR ANALYTICAL APPLICATION

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

The optimal conditions of molybdosilicon heteropolyacid (MSA) formation have been established on the basis of light adsorption studies of acetone solutions of solid-phase compounds of MSA with basic dyes (BD): brilliant green (BG), malachite green (MeG), and methyl green (MG).

The simultaneous formation of BD-isopolymolybdate ion solid-phase compounds was excluded by the addition of HNO_3 or oxalate ions. The molar extinction coefficients of BD-MSA compounds in acetone have been found to be very high: $\epsilon_{\text{MeG-MSA}} = 3.2 \cdot 10^5$; $\epsilon_{\text{BG-MSA}} = 4.3 \cdot 10^5$ and $\epsilon_{\text{MG-MSA}} = 4.8 \cdot 10^5$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. Голковска, Chem. analyt. (Polska), 11, 1091 (1966).
2. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева, ЖНХ, 13, 2743 (1968).
3. А. К. Бабко, Е. М. Иващкович, ЖАХ, 27, 120 (1972).
4. А. Galkowska, L. Pszonicki, Talanta, 20, 749 (1973).
5. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1970).
6. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, З. А. Карапетян, ДАН АрмССР, 63, 168 (1976).
7. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, Зав. лаб., 44, 1184 (1978).
8. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, З. А. Карапетян, ЖАХ, 34, 1515 (1979).
9. Е. Ф. Гиллебранд, Т. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. Н. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, М., Госхимиздат, 1960, ч. III, стр. 861.
10. И. И. Алексеева, ЖНХ, 12, 1840 (1967).
11. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
12. G. V. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 75, 2887 (1953).
13. M. Jean, Chim. Anal., 37, 125 (1955).