

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛИБДЕНОСИЛИКАТА АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО

Ф. В. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

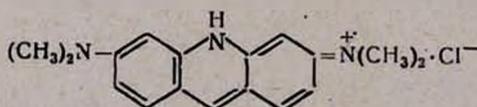
Поступило 3 VII 1980

На основе светопоглощения ацетоновых растворов молибденосиликата акридинового оранжевого найдены оптимальные для количественного образования молибденокремневой кислоты условия (рН 1,4—4,0). Молибденосиликат акридинового оранжевого образуется и количественно выделяется в интервале рН 0,1—0,7. Последний смещается и значительно расширяется в присутствии щавелевой кислоты (рН 0,35—6,5). Найдены оптимальные концентрации молибдат- и силикат-ионов, реагента-красителя, при которых образуется и выделяется восьмизамещенная соль молибденокремневой кислоты 1-2-ого ряда.

Рис. 6, табл. 1, библиографических ссылок 26.

Составу и строению молибденокремневой гетерополикислоты (МКК) посвящено огромное число исследований. Однако имеющиеся литературные данные несколько противоречивы. Согласно координационной теории МКК представляется восьмиосновой— $H_8[SiMo_{12}O_{42}]$, степень замещенности солей МКК соответствует четырехосновности $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ кислоты [1—4]. В пользу последнего представления говорят также результаты исследований с использованием основных красителей (ОК) в качестве экстракционных реагентов на МКК [5—10]. Нами было показано, что при исследовании соответствующих твердофазных реакций использование ОК позволяет внести определенную ясность в обсуждаемый вопрос основности гетерополикислот [11—21]. Было установлено, что образование трудно растворимых в воде гетерополиисоединений того или иного состава, помимо ряда других факторов, определяется природой основного красителя.

В настоящей работе приводятся результаты исследований взаимодействия МКК с основным красителем—акридиновым оранжевым (АО).



Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и методика исследования. Применяли 10^{-2} М водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} \sim 2,5$), концентрация которого была установлена гравиметрически [22]; 0,12 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.»); 0,2 М раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч.д.а.»); HNO_3 («ос.ч.», $d_{\text{пл}} = 1,41$); 0,1% водный раствор дважды перекристаллизованного из спирта препарата реагента-красителя («ч.д.а.»); ацетон («ч.д.а.»). Рабочие растворы получали разбавлением исходных растворов дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде. Методика получения и отделения соединения ОК-МКК описана ранее [14, 17, 21]. Ниже упоминаются «начальная кислотность» ($\text{pH}_{\text{нач}}$), т. е. оптимальная для образования МКК кислотность, и «конечная» ($\text{pH}_{\text{кон}}$) — оптимальная для образования и выделения соединения АО-МКК кислотность. Осадок соединения АО-МКК отделяли центрифугированием (центрифуга марки ЦЛК-1, при режиме 3000 об/мин) и растворяли в ацетоне, содержащем в 10 мл 0,5 мл 2 н HNO_3 .

Оптическую плотность (А) полученного раствора измеряли спектрофотометром СФ-4А ($\lambda_{\text{max}} = 495 \text{ нм}$, $b = 0,1 \text{ см}$), а pH соответствующего водного раствора — потенциометром рН-340.

Условия образования МКК. При изучении оптимальной для образования МКК кислотности исходили из интенсивности светопоглощения

продукта внешнесферного взаимодействия МКК с основным красителем, т. е. соединения АО-МКК. Это позволило установить оптимальные для количественного образования МКК условия в широком интервале кислотности, независимо от ее α - и β -форм [23—25].

На рис. 1 приведена зависимость значений коэффициента молярного поглощения (ϵ) ацетоновых растворов соединения АО-МКК от $\text{pH}_{\text{нач}}$, полученная при постоянных $\text{pH}_{\text{кон}}$, концентрации молибдат-иона и реагента-красителя. Избранная «конечная кислотность» ($\text{pH}_{\text{кон}} 0,5$) практически не разрушает образовавшуюся МКК, полностью подавляет образование и выделение твердофазных изополимолибдатов АО, а также образование самой МКК, если эта кислотность создается в момент ее

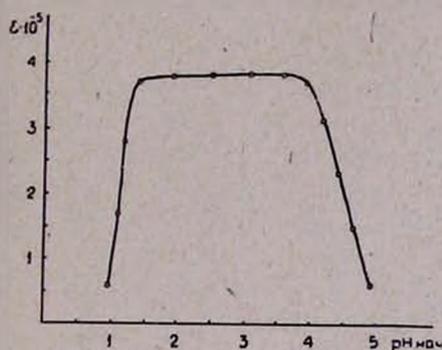


Рис. 1. Зависимость образования МКК от кислотности среды. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{АО}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH}_{\text{кон}} = 0,5$.

Полученный осадок полностью растворяется при добавлении 0,3 мл 2 н HNO_3 (конечный объем 10 мл). Десятикратное повышение количества HNO_3 не приводит к изменению спектральной характеристики полученного раствора.

образования. Приведенный на рис. 1 интервал кислотности однозначно свидетельствует об оптимальных условиях образования самой МКК, хотя при этом измерялась интенсивность светопоглощения соединения АО-МКК. Одновременно четко отмечается достаточно широкий и оптимальный для количественного образования МКК интервал кислотности—рН 1,4—4,0, если в исследуемом растворе предварительно обеспечена $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрация молибдат-иона. Этот интервал практически не зависит от природы реагента-красителя и наблюдался ранее при использовании ряда других красителей [14, 17, 21]. Дополнительно проведенным экспериментом было установлено, что дальнейшее повышение концентрации молибдат-иона не вызывает изменений в значениях ОП исследуемых ацетоновых растворов.

Интервал оптимальной $pH_{нач}$ практически полностью охватывает значения рН, при которых наблюдается максимальное образование α - и β -МКК. В отличие от этих форм МКК, водные растворы которых отличаются интенсивностью окраски почти в 2 раза, ацетоновые растворы соединений АО с α - и β -МКК характеризуются постоянством А и почти на два порядка более высоким коэффициентом молярного погашения ($\bar{\epsilon} = 3,7 \cdot 10^5$). Эти особенности, несомненно, повышают интерес к аналитическому использованию соединения АО-МКК.

Образование соединения АО-МКК в зависимости от $pH_{кон}$. С целью нахождения условий количественного образования соединения АО-МКК, одновременно исключаящих выделение изополимолибдатов АО, была изучена зависимость А исследуемых растворов от $pH_{кон}$ при

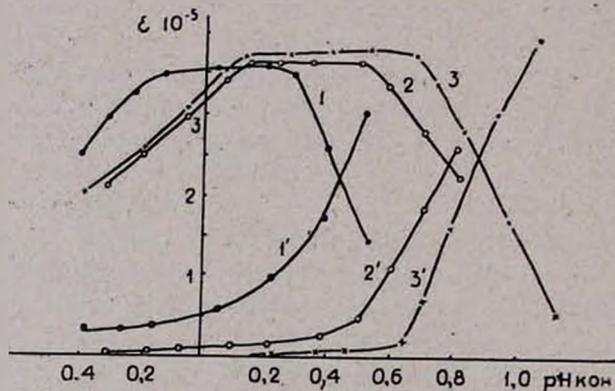


Рис. 2. Зависимости образования соединений АО с МКК (1—3) и изополимолибдат-ионами (1'—3') от конечной кислотности. $[SiO_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $pH_{нач}$ 2, 3—2,6; $[MoO_4^{2-}] \cdot 10^3$, М: 1, 2, 1', 2'—2,4; 3, 3'—1,2; $[АО] \cdot 10^4$, М: 1, 1'—2,4; 2, 3, 2', 3'—1,2.

постоянных концентрациях молибдат-иона и АО (рис. 2). Согласно рис. 2, при $1,2 \cdot 10^{-3}$ М концентрации молибдат-иона соединение АО-МКК количественно образуется и выделяется в интервале $pH_{кон}$ 0,1—

0,7, в условиях полного отсутствия изополимолибдатов АО (кр. 3). При $pH_{кон} > 0,7$ резко возрастает степень выделения изополимолибдатов АО (кр. 3'), что приводит к снижению выхода соединения АО-МКК, по-видимому, вследствие конкурентного взаимодействия реагента-красителя с изополимолибдат-ионами. Двухкратное повышение концентрации молибдат-иона при той же концентрации АО (кр. 2,2'), практически не влияя на значения в исследуемых растворах, заметно сужает интервал оптимальной кислотности ($pH_{кон} 0,1—0,5$) по причине выделения изополимолибдатов АО в более кислой области. Последнее имеет место также и при повышении концентрации АО (кр. 1,1').

Сопоставление этих результатов с ранее полученными [14, 17, 21] позволяет заключить, что, в отличие от «начальной кислотности», оптимальный для количественного образования и выделения соединений ОК-МКК интервал «конечной кислотности» в значительной мере обуславливается природой ОК.

Возможности выделения соединения АО-МКК в условиях образования МКК. Устранение образования в исследуемой системе изополимолибдатов АО позволило бы расширить интервал оптимальной для выделения соединения АО-МКК кислотности. Этому могло бы способствовать маскирование не связанных в МКК изополимолибдат-ионов. Маскирующая способность щавелевой кислоты в сильноокислой среде не эффективна [7] и проявляется в слабокислых растворах, т. е. в условиях количественного образования самой МКК [17, 21], поэтому ее изучали в зависимости от кислотности среды, в широком интервале последней и при различной исходной концентрации оксалат-иона (рис. 3). Как видно, интервал оптимальной для количественного выделения соединения АО-МКК кислотности в заметной мере расширяется. Создание в растворе 0,01 М концентрации оксалат-иона позволяет устранить образование изополимолибдатов АО вплоть до $pH_{кон} 8,0$ и осуществить количественное выделение соединения АО-МКК при $pH_{кон} 0,35—6,5$ (рис. 3, кр. 1, 1'). Однако при $pH_{кон} 0,4—1,8$ все же имеет место выделение некоторого количества изополимолибдатов АО (кр. 1'). Дальнейшее повышение концентрации оксалат-иона способствует выделению изополимолибдатов АО и расширению области кислотности их образования до $pH 4,0$ (кр. 2'). По-видимому, с реагентом твердофазное соединение образует сам оксалат-ион. В связи с этим интервал оптимальной для количественного образования соединения АО-МКК кислотности значительно сужается ($pH_{кон} 4,0—6,5$). Достоин внимания то обстоятельство, что МКК, помимо известной своей устойчивости по отношению к минеральной кислоте, проявляет заметную устойчивость и к повышению pH : при $pH > 5,0$ МКК не образуется (рис. 1), но после образования не разрушается даже при $pH 6,5$.

Зависимость выхода соединения АО-МКК от концентрации АО, молибдат- и силикат-ионов. Был определен нижний предел концентрации красителя АО, достаточный для обеспечения максимального выхода соединения АО-МКК, а также верхний ее предел, еще позволяющий полу-

чить соединение АО-МКК в индивидуальном состоянии. Опыты при этом ставили как в присутствии, так и в отсутствие оксалат-иона. Из рис. 4 видно, что количественное выделение соединения АО-МКК имеет место в достаточно узком интервале концентрации реагента-красителя— $(1,1-2,0) \cdot 10^{-4}$ М (кр. 1, рис. 4), если образование изополимолибдатов АО устраняется добавлением азотной кислоты. Введением в систему оксалат-иона этот интервал значительно расширяется— $(1,1-5,0) \cdot 10^{-4}$ М (кр. 2, рис. 4). При этом достаточно широк и рабочий диапазон концентрации молибдат-иона— $(1,2-8,0) \cdot 10^{-3}$ М (рис. 5).

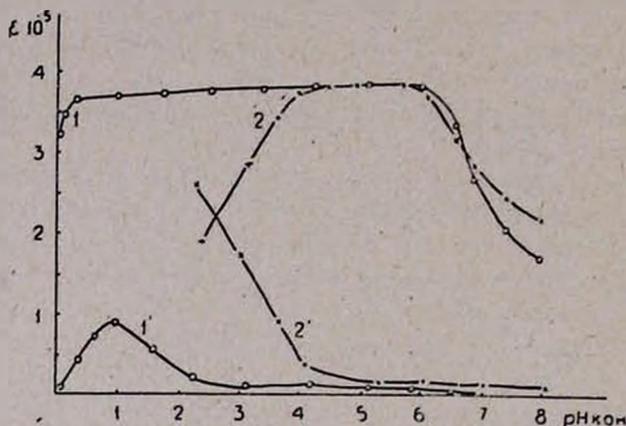


Рис. 3. Зависимости образования соединений АО с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от $\text{pH}_{\text{кон}}$, при различной исходной концентрации оксалат-иона. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{AO}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH}_{\text{нач}}$ 2,3—2,6. $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, М: 1, 1'—0,01; 2, 2'—0,08.

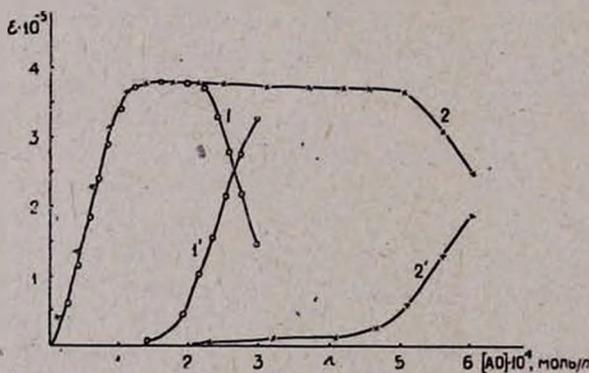


Рис. 4. Зависимости образования соединений АО с МКК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации АО. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{MoO}_4^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; $\text{pH}_{\text{нач}}$ 2,3—2,6; $\text{pH}_{\text{кон}}$: 1, 1'—0,2; 2, 2'—5,0 ($[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,08$ М).

Таким образом, введение в систему оксалат-иона заметно улучшает условия выделения соединения АО-МКК и позволяет осуществить его

и из слабых кислотных растворов, т. е. в условиях количественного образования самой МКК. Исследуемые ацетоновые растворы и в этом случае интенсивно окрашены ($\epsilon = 3,7 \cdot 10^5$) и могут быть использованы для фотометрического определения 0,0056–0,42 мкг/мл кремния (конечный объем 10 мл). Постоянство значения ϵ исследуемых растворов в широких интервалах концентраций реагирующих компонентов в условиях отсутствия изополимолибдатов АО однозначно свидетельствует об индивидуальности образующегося соединения АО-МКК.

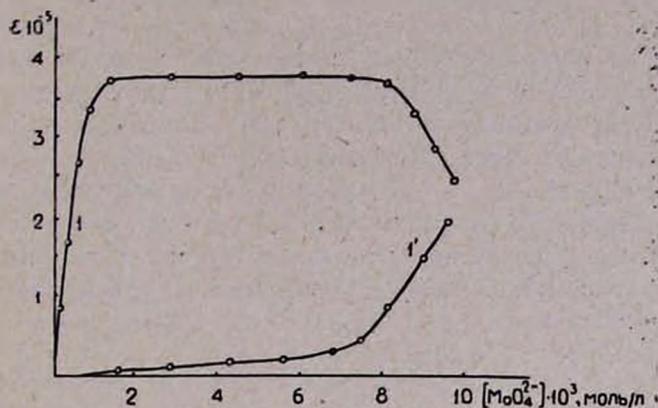


Рис. 5. Зависимости образования соединений АО с МКК (1) и изополимолибдат-нонами (1') от концентрации молибдат-иона. $[\text{SiO}_3^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $[\text{АО}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$ М; $\text{pH}_{\text{навч}}$ 2,3–2,6; $\text{pH}_{\text{кон}}$ 5,0; $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,08$ М.

Состав соединения АО-МКК. Отношение основных компонентов (АО и МКК) в исследуемом соединении было определено методом изомольярных серий. Опыты ставили как в присутствии, так и в отсутствие маскирующего молибдат-иона реагента, с двумя различными суммарными концентрациями компонентов (рис 6). «Холостой» опыт показал, что изополимолибдаты АО при этом вообще не образуются ($A_{\text{хол}} = 0,000$). Экстремальная точка соответствующих графиков указывает на соотношение $\text{АО} : \text{МКК} = 8 : 1$, которое четко воспроизводится независимо от суммарной концентрации компонентов изомольярной серии и использованного варианта вышеупомянутых оптимальных условий. Достоверность установленного состава подтверждается и тем, что ϵ ацетоновых растворов соединения АО-МКК ($3,7 \cdot 10^5$), полученных при оптимальных условиях, практически равно в 8 раз больше ϵ ацетонового раствора самого красителя, равного в среднем $4,6 \cdot 10^4$. Следовательно, в образующемся соединении АО-МКК спектральные характеристики красителя АО сохраняются и происходит лишь возрастание ϵ в соответствии с его составом. Хорошее совпадение теоретически ожидаемого и полученного ϵ свидетельствует о практически количественном образовании и выделении соединения АО-МКК.

Состав АО-МКК соединения говорит о том, что в реакции его образования приняли участие катионы основного красителя АО и восьмиос-

новая МКК. Последнее обстоятельство представляет заметный теоретический интерес, поскольку, согласно литературным данным, возможность образования столь высокоосновной МКК в соответствии с теорией Миолати-Розенгейма отрицается [2—4]. Для представления состава внутренней координационной сферы МКК осадок, полученный при установленных выше оптимальных условиях, после отделения центрифугированием в той же пробирке растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 («ос. ч.», $d = 1,83$). Полученный раствор осторожно переносили в 25 мл мерную колбу. Пробирку несколько раз обмывали небольшими порциями дистиллированной воды. Полюэды также были перенесены в мерную колбу. Кремний в полученном растворе, после его нейтрализации $NaOH$ («ос. ч.»), определяли в виде соединения МКК с метиленовым голубым [21], а молибден—роданидным методом [26]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена последний отделяли экстракцией 10 мл бутилацетата. Предварительно было установлено, что введение в водный раствор силикат-иона и АО не влияет на характер светопоглощения бутилацетатных экстрактов роданида молибдена и что последний количественно извлекается 1-кратной экстракцией. Экстракт фотометрировали при $\lambda_{max} = 460$ нм. Одновременно проводили «холостой» опыт ($A_{хол} \leq 0,035$ при $b = 0,3$ см).

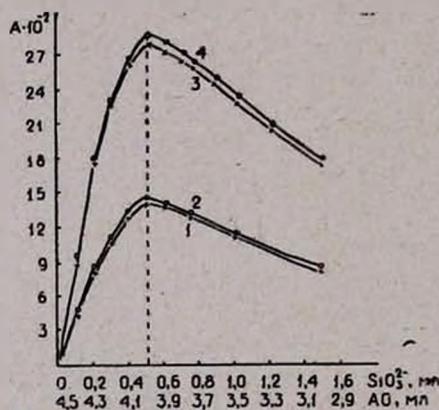


Рис. 6. Изомольярные серин системы АО—МКК. $pH_{нач}$ 2,30, $pH_{кон}$: 2, 4 — 0,2; 3 — 5,0 ($[C_2O_4^{2-}] = 0,01$ М); $\sum [SiO_3^{2-}] + [АО] \cdot 10^3$, М: 1, 2 — 4,5; 3, 4 — 9,0.

Содержание молибдена и кремния определяли по предварительно построенным градуировочным графикам. Результаты анализа шести параллельно полученных осадков соединения АО-МКК приведены в таблице. В исследуемом АО-МКК соединении соотношение $Mo:Si = 12:1$, что хорошо воспроизводится независимо от значений $pH_{нач}$ и $pH_{кон}$, следовательно, в условиях описанных опытов с реагентом-красителем взаимодействует кислота состава $H_8[SiMo_{12}O_{42}]$.

Описываемые методы определения молибдена и кремния были использованы также для установления внутрисферного состава соединений

МКК с красителями трифенилметанового ряда. При этом было установлено образование четырехзамещенных солей МКК [14, 17]. Достоинство внимания то обстоятельство, что в последнем случае внутрисферный состав МКК получается иной: $Mo : Si = 8 : 1$, хотя оптимальные концентрации компонентов при образовании МКК те же. Следовательно, образование соответствующих ионных ассоциатов с трифенилметановыми красителями происходит на основе кислоты $H_4[SiMo_8O_{28}]$.

Таблица

Результаты анализа соединения АО—МКК на Si и Mo

$pH_{нач}$	$pH_{кон}$	Si (IV), г-ион · 10 ⁷	Mo (VI), г-ион · 10 ⁷	Si (IV) : Mo (VI)
1,8	0,6	$0,99 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,2$	1 : 12,1
2,5	0,6	$0,98 \pm 0,01$	$12,1 \pm 0,1$	1 : 12,3
3,2	0,6	$1,00 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,2$	1 : 12,0
2,5	4,5	$1,03 \pm 0,02$	$12,1 \pm 0,1$	1 : 11,7
3,2	4,5	$1,00 \pm 0,01$	$12,0 \pm 0,2$	1 : 12,0

Таким образом, экспериментальным путем впервые установлено наличие в растворе молибденокремневой кислоты равновесия между двумя ее различными формами: $H_4[SiMo_8O_{28}]$ и $H_8[SiMo_{12}O_{42}]$. В зависимости от природы осаждающего МКК реагента-красителя, реакционноспособной по отношению к основному красителю является первая или вторая кислота.

Одновременное существование в растворе различных, отличающихся основностью, форм гетерополиоксидов — не исключение, а скорее всего закономерное явление, поскольку оно нами наблюдалось и в растворах молибденофосфорной [12, 13, 16, 19, 20] и молибденомышьяковой [15, 18] гетерополиоксидов.

ԱԿՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ՆԱՐՆՋԱԳՈՒՅՆԻ ՄՈՒԻԲԴԵՆԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

3. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ

Հիմնվելով ակրիդինային նարնջագույնի (ԱՆ) մոլիբդենասիլիկատի ացետոնային լուծույթների լուսակլանման վրա, հաստատվել են մոլիբդենասիլիկաթթվի (ՄՍԹ) քանակական առաջացումն ապահովող պայմանները՝ pH 1,4—4,0, $[MoO_4^{2-}] \geq 1,2 \cdot 10^{-3} M$:

ԱՆ—ՄՍԹ միացությունը առաջանում է քանակապես անջատվում է pH 0,1—0,7 միջակայքում: Օպտիմալ թթվություն միջակայքը բավականին ընդլայնվում է թրթնջկաթթվի ներկայությամբ (pH 0,35—6,5):

Հաստատվել են մոլիբդատ-, սիլիկատ-իոնների և ներկանյութի օպտիմալ այն կոնցենտրացիաները, որոնք ապահովում են 12-րդ շարքի ՄՍԹ-ի ութ-տեղակալված աղի առաջացումն ու անջատումը:

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF ACRIDINE ORANGE MOLYBDOSILICATE

F. V. MIRZOYAN

Optimal conditions, viz. pH 1.4—4.0 and $[\text{MoO}_4^{2-}] \geq 1.2 \cdot 10^{-3}$ M assuring the quantitative formation of molybdosilicic acid (MSA) on the basis of light absorption of acridine orange (AO) molybdosilicate in acetone have been confirmed.

The compound AO-MSA was formed and separated quantitatively in a pH range of 0.1—0.7. The range of optimal acidity may be enlarged considerably in the presence of oxalate ions (pH 0.35—6.5). The optimal concentrations of silicate and molybdate ions and AO have been found which render possible the formation and separation of the eight-substituted salt of the 12th series of MSA.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. А. Никитина, Гетерополисоединения, Госхимиздат, М., 1962, стр. 139.
2. Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тиринг, Г. Вюнш, Комплексные соединения в аналитической химии, Изд. «Мир», 1975, стр. 323.
3. Г. Реми, Курс неорганической химии, Изд. «Мир», М., 1974, т. 2, стр. 185.
4. Л. П. Казанский, Е. А. Торченкова, В. И. Спицын, Усп. хим., 43, 1137 (1974).
5. А. К. Бабко, Ю. Ф. Шкаравский, А. Галковска, Chem. anal. (PRL), 11, 1091 (1966)
6. З. Ф. Шахова, Е. Н. Дорохова, Е. И. Миронцева, ЖНХ, 13, 2743 (1968).
7. А. К. Бабко, Е. М. Ивашкович, ЖАХ, 27, 120 (1972).
8. А. Galkowska, L. Pszonicki, Talanta, 20, 749 (1973).
9. А. Т. Пилипенко, Ю. Ф. Шкаравский, Укр. хим. ж., 42, 1183 (1976).
10. В. П. Живописцев, Э. Г. Бондарева, Зав. лаб., 37, 1409 (1971).
11. В. М. Тараян, Ф. В. Мирзоян, Э. А. Карапетян, ДАН Арм. ССР, 63, 168 (1976).
12. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 30, 25 (1977).
13. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 31, 152 (1978).
14. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Зав. лаб., 44, 1184 (1978).
15. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖИХ, 23, 3026 (1978).
16. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, А. А. Петросян, Арм. хим. ж., 31, 597 (1978).
17. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, ЖАХ, 34, 1515 (1979).
18. Э. А. Карапетян, Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Арм. хим. ж., 33, 206 (1980).
19. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Э. А. Карапетян, Л. Г. Саркисян, Арм. хим. ж., 33, 295 (1980).
20. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, Э. А. Карапетян, Арм. хим. ж., 33, 362 (1980).
21. Ф. В. Мирзоян, В. М. Тараян, ЖАХ, 35, 1293 (1980).
22. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Бранд, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Изд. «Химия», М., ч. III, 1960, стр. 861.
23. J. D. H. Strickland, J. Am. Chem. Soc., 74, 861 (1952); Chem. a. Ind., № 2, 393 (1950).
24. W. Ketula, S. Rosolowski, Bull. Acad. Polon. Sci., 7, 351 (1959).
25. Е. Н. Дорохова, Т. И. Тихомирова, О. Г. Черкасона, Г. В. Прохорова, ЖАХ, 29, 2014 (1974).
26. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).