

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОЛИБДОТАНТАЛОВОЙ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ТОЛУИДИНОВЫМ
ГОЛУБЫМФ. В. МИРЗОЯН, В. М. ТАРАЯН и А. А. КАРАПЕТЯНИнститут общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ереванский государственный университет

Поступило 27 III 1985

Установлено, что образовавшаяся при pH 1,2—4,1 молибдотанталовая кислота (МТК) количественно взаимодействует с основным красителем (ОК) толуидиновым голубым (ТГ) при pH 0,25—0,75 с образованием соответствующей пятизамещенной соли. Установлены оптимальные концентрации молибдат-иона, реагента-красителя и тантала (V), при которых выход образующегося соединения максимален, а простые соли ОК не образуются. Показано, что полученная соль является производной 12-МТК. Использование образующегося соединения позволило разработать высокочувствительный фотометрический метод определения тантала (V):

$$\varepsilon = 2,1 \cdot 10^5, C_{\text{min}} = 0,015 \text{ мкг/мл}, C_{\text{II}} = 0,018 \text{ мкг/мл}, C_{\text{III}} = 2,714 \text{ мкг/мл}.$$

Показано, что метод избирателен по отношению ко многим элементам, в том числе и ниобию (допустимы содержания ниобия до 100 мкг).

Рис. 6, табл. 3, библ. ссылок 16.

Число работ по изучению и применению гетерополисоединений тантала весьма ограничено. В 1964 г. впервые было показано, что тантал при pH 1,5—2,0 в присутствии 10 мл 1% раствора Na_2MoO_4 образует желтую 12-МТК. Последняя неприменима для количественных определений. Комплекс восстанавливается дихлоридом олова в среде H_2SO_4 (1:1) с образованием гетерополисини с $\lambda_{\text{max}} = 820 \text{ нм}$ [1]. Однако жесткость условий проведения и низкая селективность реакции препятствуют использованию этой формы МТК в химическом анализе.

Описана также тройная молибдокремневотанталовая гетерополи-кислота [2], образующаяся в 0,15—0,20 М растворах H_2SO_4 при 300 и 5000-кратном избытках Si^{IV} и Mo^{VI} , соответственно. Использование продукта восстановления этой кислоты ($\lambda_{\text{max}} = 730—750 \text{ нм}$) приводит к низкой чувствительности определения ($\varepsilon = 6 \cdot 10^4$), узким интервалам определяемых количеств тантала (0,1—0,8 мкг/мл) и кислотности (0,15—0,20 М H_2SO_4), а также к низкой селективности. Из множества органических реагентов наиболее эффективными являются основные красители на фторотанталат-анион [3—14]. Соответствующие реакции часто отличаются сравнительно более высокими чувствительностью ($\varepsilon = 1,1 \cdot 10^5$ [11]) и селективностью и пригодны для определения $\geq 0,2 \text{ мкг/мл}$ содержаний тантала.

Позже нами было показано, что чувствительность фотометрического определения тантала может быть резко повышена использованием реакций этих же реагентов с МТК [15].

Однако в настоящее время практически отсутствуют данные, которые дали бы ценную информацию о закономерностях образования соединений МТК-ОК в весьма разбавленных растворах МТК и позволили бы обоснованно рекомендовать наиболее благоприятные условия для фотометрического определения тантала с повышенной чувствительностью.

В настоящей статье приведены результаты изучения реакции МТК с толуидиновым голубым (ТГ).

Экспериментальная часть

Реагенты. Использовали $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор Та (V), приготовленный растворением в платиновой чашке 0,0452 г металлического тантала «ос. ч.» в смеси 5 мл конц. HNO_3 «ос. ч.» (пл. 1,41) с 5 мл конц. H_2SO_4 «ос. ч.» (пл. 1,83) и 5 мл HF «ос. ч.» выпариванием смеси до сухих солей, растворением остатка в 10 мл 4 М KOH «ос. ч.» с доведением объема раствора до 500 мл дистиллированной водой (рН раствора $\sim 12,0$). Использовали также 0,06 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч. д. а.», конц. HNO_3 «ос. ч.», 0,1 % водный раствор ТГ «ч. д. а.», ацетон «ч. д. а.». Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика и аппаратура. В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества раствора Та (V), Na_2MoO_4 и HNO_3 (общий объем 5 мл), хорошо перемешивали и оставляли на некоторое время для максимального образования МТК (рН этих растворов далее обозначен через рН_к). Затем создавали оптимальную для образования соединения МТК-ТГ кислотность (рН этих растворов далее обозначен через рН_с). Последнее отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1 и декантацией растворов. Осадки промывали в тех же пробирках 5 мл раствора HNO_3 с рН 0,5, снова отделяли центрифугированием и декантацией и растворяли в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 4 М HNO_3 . Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром СФ-26 (620 нм, $l=0,1$ см), рН—стеклянным электродом (потенциометр рН-340). Одновременно проводили контрольные опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов ТГ.

Результаты и их обсуждение

Исследование условий образования МТК. Оптимальные условия образования МТК впервые установлены путем изучения светопоглощения продукта внешнесферного взаимодействия МТК с катионами ТГ. При этом учитывали, что полученные в сравнительно менее кислых растворах МТК и МТК-ОК устойчивы к дальнейшему повышению кислотности [1, 15], тогда как изополимолибдаты ОК при этом разрушаются. Таким образом, проведением реакции МТК с ТГ в более кислых растворах можно исключить образование изополимолибдатов ОК и установить интервал кислотности, благоприятный для образования МТК. Кислотность в процессе образования МТК варьировали в широком интервале: рН_к 0,4 ÷ 6,0. С целью одновременного установления

продолжительности формирования МТК опыты по изучению зависимости ее образования от pH_k были поставлены при различной выдержке растворов МТК во времени—от 3 до 60 мин, поддерживая постоянными концентрацию Na_2MoO_4 и pH_c . Опыты ставили при комнатной температуре. С целью установления степени индивидуальности соединения МТК-ТГ осадки последнего перед растворением неоднократно промывали предварительно выбранным промывным раствором (5 мл раствора HNO_3 с pH 0,5). Результаты, приведенные в табл. 1, указывают на практическую нерастворимость соединения и на его индивидуальность уже при первоначальном выделении. ОП параллельно поставленных контрольных опытов не превышала значения 0,005.

Таблица 1

Значения ОП шести параллельных ацетоновых растворов соединения МТК-ТГ, полученных из непромытых и многократно (n) промытых осадков.

$$C_{Ta}^{V} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \quad C_{Mo}^{VI} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ М},$$

$$C_{ТГ} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ М}, \quad pH_c = 0,45, \quad pH_k = 2,4$$

A	n	0	1	2	3
$A_{хол}$		0,010	0,005	0,005	0,005
		0,010	0,005	0,005	0,005
		0,005	0,005	0,005	0,005
		0,010	0,010	0,000	0,005
		0,005	0,005	0,005	0,005
		0,010	0,005	0,005	0,005
ΔA		0,210	0,210	0,205	0,210
		0,215	0,210	0,210	0,210
		0,210	0,215	0,210	0,210
		0,210	0,210	0,210	0,210
		0,210	0,210	0,210	0,210
		0,215	0,210	0,210	0,210

Результаты изучения кислотности образования МТК приведены на рис. 1. Из-за использованной низкой концентрации тантала (V) растворы МТК оказались бесцветными. Тем не менее, впервые примененный нами способ установления степени образования МТК, основанный на окраске не самой МТК, а продукта ее взаимодействия с ОК, позволил установить, что МТК количественно образуется в значительно более широком интервале кислотности— pH 1,2—4,1, по истечении 12 мин (кр. 3, рис. 1). Исследуемые ацетоновые растворы обладают весьма высоким коэффициентом молярного погашения ($2,1 \cdot 10^5$), что, несомненно, повышает интерес к использованию соединений МТК-ТГ для фотометрического определения тантала. В дальнейшем влияние ряда факторов на степень образования соединения МТК-ТГ изучали при pH_k : 1,35; 2,40; 3,5; 4,0.

Условия образования соединения МТК-ТГ. При постоянном pH_c изучали зависимость степени образования соединения МТК-ТГ от pH_k . В процессе образования МТК растворы выдерживали в течение 12—20 мин. Практически независимо от того, при каком pH_k получена МТК,

заметное взаимодействие ее с ТГ и развитие окраски соответствующих растворов начинается в интервале pH_c 0,05—0,25, а в интервале pH_c 0,25—0,75 ОП растворов достигает максимального значения. В интервале pH_c 0,25—0,5 изополимолибдаты ТГ полностью отсутствуют (рис. 2, кр. 1' и 2'). При дальнейшем снижении кислотности заметно возрастает степень выделения изополимолибдатов ТГ (рис. 2, кр. 1' и 2'), что уже при pH_c 0,8 приводит к снижению выхода соединения МТК-ТГ, по-видимому, вследствие конкурентной реакции ТГ.

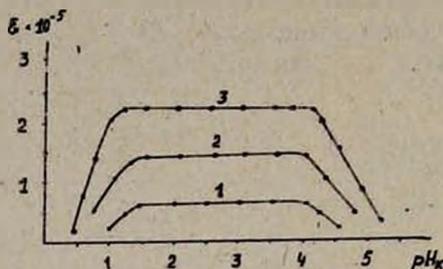


Рис. 1. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединения МТК-ТГ от pH_c , полученного при различной выдержке раствора МТК.

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М, pH_c 0,35,
Время выдержки (мин): 1 — 3, 2 — 6, 3 — 12 : 60.

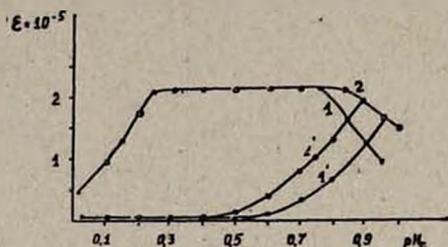


Рис. 2. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ТГ с МТК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2'), полученных при различных pH_c .

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{MoVI} = 2,95 \cdot 10^{-3}$ М,
 $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М, pH_c : 1, 1' — 1,45;
2, 2' — 3,50.

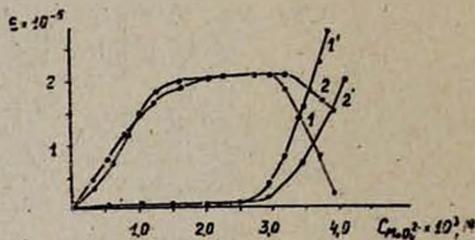


Рис. 3. Зависимость значений ϵ в ацетоновых растворах соединений ТГ с МТК (1, 2) и изополимолибдат-ионами (1', 2') от концентрации молибдена (VI).

$C_{TaV} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{TG} = 6,7 \cdot 10^{-5}$ М,
 pH_c 0,35, pH_c : 1, 1' — 1,45, 2, 2' — 3,50.

Были поставлены серии опытов по изучению выхода соединений ТГ с МТК и изополимолибдат-ионами, в зависимости от концентрации молибдат-иона (рис. 3) и ТГ (рис. 4). Как видно, для получения соединения МТК-ТГ оптимальными являются: $C_{MoVI} = (2,0-3,0) \cdot 10^{-3}$ М и $C_{TG} = (0,5-2,75) \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации указанных компонентов приводит к снижению выхода исследуемого соединения по вышеотмеченной причине.

Состав соединения МТК-ТГ. Для установления соотношения основных компонентов ТГ и МТК, использован метод изомольярных серий.

Экстремальные точки приведенных на рис. 5 графических зависимостей отвечают соотношению $TГ : MTK = 5 : 1$ независимо от кислотности образования МТК и суммарных концентраций основных компонентов. Это же соотношение получается при сопоставлении ϵ исследуемых растворов ($2,10 \cdot 10^5$) со значением $\epsilon_{TГ}$, полученным нами в том же растворителе и равным $\sim 4,1 \cdot 10^4$. Степень связывания тантала в МТК и далее в соединение МТК-ТГ была установлена анализом последнего, выделенного из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ моль Та (V), на содержание тантала по [15], после его полного разрушения 1 мл 16 М HNO_3 и последующей нейтрализации KOH. При этом были поставлены и контрольные опыты. Поправки на них оказались незначительными ($A_{хол} \leq 0,010$).

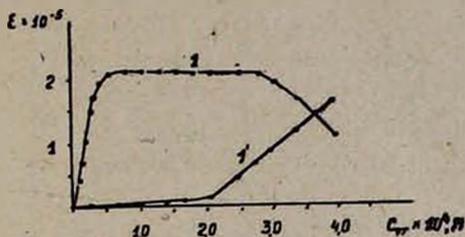


Рис. 4. Зависимость значений ϵ ацетоновых растворов соединений ТГ с МТК (1) и изополимолибдат-ионами (1') от концентрации ТГ.

$$C_{Ta}^V = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}, C_{Mo}^{VI} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ М}; pH_K 3,5, pH_c 0,35.$$

Соединение МТК-ТГ было проанализировано также на содержание молибдена (VI) одним из вариантов роданидного метода [16], после его полного разрушения 2,5 мл конц. H_2SO_4 . Результаты анализа соединения МТК-ТГ на содержание Мо и Та, приведенные в табл. 2, говорят о том, что независимо от кислотности в процессе образования МТК-ТГ стабилизирует и количественно выделяет насыщенный 12-молибдотанталат. Интересно отметить, что использование красителей метиленового синего в аналогичных концентрационных условиях приводит к стабилизации 8-МТК [15]. Тем самым доказываются сложность и ступенчатость процесса образования МТК в растворе и теоретическая значимость реакций гетерополиоксидов с ОК, приводящих к стабилизации гетерополиоксидов различных по молибдену рядов, зачастую при одинаковых условиях.

Использование окраски ацетоновых растворов соединения МТК-ТГ, как видно из рис. 6, создает возможность определять Та (V) в интервале $0,018 (C_n, S_r = 0,145) - 2,714 (C_n, S_r = 0,022)$ мкг Та/мл ($n = 20$). $C_{min} = 0,015$ мкг Та/мл, что было определено на основании значений ОП 20 параллельных «холостых» растворов, по 3S-критерию. Допустимые количества посторонних и сопутствующих танталу элементов приведены в табл. 3. Определению мешают любые количества P^V , As^V , Ge^{IV} и Si^{IV} . Важно, что определению Та не мешает ниобий, если МТК получается при pH 3,5—4,1. Определение тантала в присутствии ≤ 10 мкг Nb^V осуществляется как и в случае его чистых ра-

створов. При наличии в растворе $10-100 \text{ мкг Nb}^V$, ввиду образования заметной мути ниобиевой кислоты, определение тантала проводится после предварительного центрифугирования растворов МТК до введения ТГ. При pH_x 1,2—2,3 аналогичное соединение образует и Nb^V . При этом легко определяется сумма Ta^V и Nb^V .

Таблица 2

Результаты анализа твердофазного соединения
МТК-ТГ, полученного при $C_{\text{Ta}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$,
 $C_{\text{Mo}}=2,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{TГ}}=6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH}_c=0,35$,
 $V=10 \text{ мл}$, $\tau_{\text{выдерж}}=12-60 \text{ мин}$, $n=10$, $\rho=0,95$

pH_x	$\text{Ta}^V, \text{ моль} \cdot 10^7$	$\text{Mo}^{VI}, \text{ моль} \cdot 10^7$	$\text{Mo}^{VI} : \text{Ta}^V$
1,3	$0,99 \pm 0,01$	$12,01 \pm 0,02$	12,13
2,4	$1,00 \pm 0,02$	$12,01 \pm 0,01$	12,01
3,5	$0,99 \pm 0,02$	$12,00 \pm 0,01$	12,13
4,0	$1,00 \pm 0,01$	$12,00 \pm 0,02$	12,00

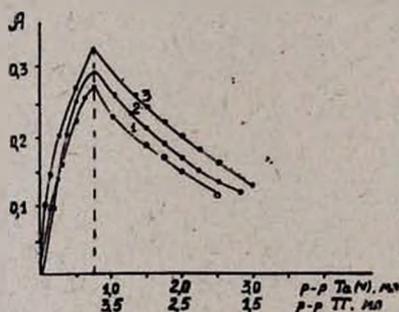


Рис. 5. Зависимость оптическая плотность (A) — состав изомолярных растворов. $\sum (C_{\text{TГ}} + C_{\text{Ta}}^V) = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH_c 0,50, pH_x : 1—4,0; 2—2,75; 3—1,45.

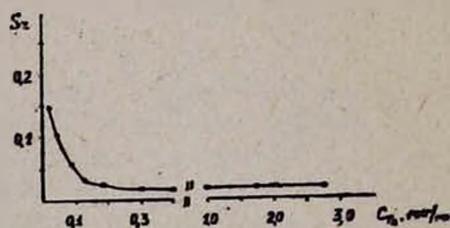


Рис. 6. Зависимость значений относительного стандартного отклонения от содержания тантала. $C_{\text{Mo}^{VI}}=2,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{TГ}}=6,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH_x 3,5; pH_c 0,35.

Таким образом, соединение 12-МТК-5ТГ, которое характеризуется довольно высоким значением ϵ и количественно образуется в широких диапазонах концентраций компонентов, исключая одновременное образование изополимолибдатов ТГ, может быть использовано для количественной оценки следовых содержаний тантала в танталониобиевых рудах и других объектах, после предварительного отделения или тантала, или суммы ниобия и тантала каким либо известным способом.

Выполнение определения. 1—2 мл анализируемого раствора, содержащего 0,18—27,1 мкг Та (V), помещают в 10 мл коническую центрифужную пробирку, находящуюся в гнезде лабораторного штатива. Затем добавляют 0,5 мл 0,06 M раствора Na_2MoO_4 и соответствующее количество HNO_3 для создания pH 1,2—4,1 в объеме 5 мл, доводят объем

до 5 мл водой, хорошо размешивают и оставляют на 12—20 мин для количественного образования МТК. Далее добавляют 0,7—2,0 мл 4 М HNO_3 , 0,5 мл 0,1% ТГ, доводят объем водой до 10 мл (рН раствора 0,25—0,75) и размешивают до заметного появления хлопьев ассоциата ТГ с МТК. Осадок ассоциата отделяют центрифугированием раствора при 3000 об/мин в течение 2 мин и последующей декантацией. Осадок в той же пробирке растворяют в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 4 М HNO_3 , и полученный раствор фотометрируют при 620 нм. Одновременно в тех же концентрационных условиях проводят «холостой» опыт ($A_{\text{хол}} \leq 0,005$ при $l = 0,1$ см). Количество тантала (V) определяют по градуировочному графику, полученному при аналогичных концентрационных условиях.

Таблица 3

Допустимые молярные соотношения посторонних ионов при определении $1 \cdot 10^{-7}$ моль тантала. рН_x 4,0

Ион (Э)	$C_{\text{Э}} : C_{\text{Тa}}$	Ион (Э)	$C_{\text{Э}} : C_{\text{Тa}}$
K	120 000	F ⁻	300
Na	120 000	F ⁻ (+H ₃ BO ₃)	4 000
Li	80 000	Fe (+H ₃ BO ₃ + F ⁻)	3 000
Co	70 000	V	300
Mg	60 000	C ₂ O ₄ ²⁻	160
Sr	60 000	H ₄ C ₄ O ₆ ²⁻	150
B	40 000	ЭДТА	40
Ni	40 000	Zr	20
Cu	30 000	Ti	17
Ba	12 000	Al	12
Cr ^{VI}	10 000	Ga	10
Ca	10 000	W	6

ՄՈՒԻՐԳԵՆԱՏԱՆՏԱԼԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈՒԹՔՎԻ ԵՎ ՏՈՒՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԵՐԿՆԱԿՈՒԹՅՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Տ. Վ. ՄԻՋՈՑԱՆ, **Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ** և Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ рН 1,2—4,1 պայմաններում գոյացած մոլիբդենատանտալական թթուն (ՄՏԹ) рН 0,25—0,75 միջակայքում քանակապես փոխազդում է հիմնային ներկանյութ տոլուիդինային երկնագույնի հետ, առաջացնելով հինգտեղակալված դժվարալուծ աղ:

Որոշված են մոլիբդեն-իոնի, ներկանյութի և տանտալի (V) օպտիմալ կոնցենտրացիոն պայմանները, որոնց դեպքում ներկանյութի հասարակ աղերը չեն առաջանում, իսկ հետազոտվող միացությունը ապահովում է քանակական ելք:

Պարզված է, որ առաջանում է 12-րդ շարքի *USP*-ի հինգսեղակալված իոնական ասոցիատ: Վերջինիս կիրառմամբ մշակվել է տանտալի (V) որոշման զգայուն ֆոտոմետրիական եղանակ ($\varepsilon = 2,1 \cdot 10^5$, $C_{\min} = 0,015$ մկգ/մլ, $C_{\text{lower}} = 0,018$ մկգ/մլ, $C_{\text{upper}} = 2,714$ մկգ/մլ):

Մեթոդը ընտրողական է բազմաթիվ էլեմենտների, այդ թվում նիոբիումի հանդեպ:

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN MOLYBDOTANTALIC HETEROPOLYACID AND TOLUIDINE BLUE

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

It has been established that the molybdotantallic acid (MTA) formed in a pH range of 1.2—4.1 reacts quantitatively with the alkaline dye toluidine blue (TB) forming a hardly soluble five-substituted salt in a pH interval of 0.25—0.75. The optical concentrations of molybdenum ions, the dye and tantalum(V) have been found when no simple salts of the dye are formed, whereas the compound under investigation is obtained in quantitative yields. It has been demonstrated that an ionic associate of five-substituted MTA of the 12th series is formed. A highly sensitive photometric method has been developed for the determination of tantalum (V) [$\varepsilon = 2 \cdot 1 \cdot 10^5$, $C_{\min} = 0.015 \mu\text{g/ml}$, $C_{\text{lower}} = 0.018 \mu\text{g/ml}$, $C_{\text{upper}} = 2,714 \mu\text{g/ml}$]. The proposed method has been found to be selective with regard to numerous elements.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Guyon J. C. — Anal. Chim. Acta, 1964, vol. 20, № 4, p. 395.
2. Авт. свид. № 673609 (1979), СССР/Забоева М. И., Семьянников В. Н., Пейхвассер Н. Н. — Бюлл. изобр. 1979, № 26.
3. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. М., Лауэр Р. С. — ЖАХ, 1958, т. 13, № 4, с. 396.
4. Лауэр Р. С., Полуэктов Н. С. — Зав. лаб., 1959, т. 25, № 8, с. 903.
5. Алимарин И. П., Макарова С. В. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 1, с. 90.
6. Макарова С. В., Алимарин И. П. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 7, с. 847.
7. Donaldson E. M. — Talanta, 1983, vol. 30, № 7, p. 497.
8. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 7, с. 596.
9. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1970, т. 13, № 9, с. 1573.
10. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 10, с. 945.
11. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Бархударян С. Р. — ЖАХ, 1972, т. 37, № 1, с. 19.
12. Дорош В. М. — ЖАХ, 1963, т. 18, № 8, с. 961.
13. Павлова Н. Н., Блюм И. А. — Зав. лаб., 1962, т. 28, № 11, с. 1305.
14. Макарова С. В., Алимарин И. П. — ЖАХ, 1964, т. 19, № 5, с. 564.
15. Авт. свид. № 1081127 (1983), СССР/Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. — Бюлл. изобр. № 11 (1984).
16. Мирзоян Ф. В., Тараян В. М. — ЖАХ, 1980, т. 35, № 7, с. 1293.