

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №3, 2002 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.42.062:546.882

КОНСТАНТЫ ДВУХФАЗНОГО РАВНОВЕСИЯ КОМПЛЕКСНЫХ
АССОЦИАТОВ МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ НИОБИЯ (У)
И ТАНТАЛА (У) С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

А. А. КАРАПЕТЯН, Ф. В. МИРЗОЯН и Ж. В. САРКИСЯН

Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 21 VI 2000

Представлен химизм образования комплексных ассоциатов молибденовых гетерополикислот ниобия (У) и тантала (У) с основными органическими красителями тиазинового ряда: метиленовым голубым (МГ), метиленовым зеленым (МЗ), толуидиновым голубым (ТГ) и триметилтионином (ТМТ). Рассчитаны условные константы двухфазного равновесия образования комплексных ассоциатов (КА), значения которых лежат в пределах $n \cdot 10^{-17}$ / $n \cdot 10^{-30}$, в зависимости от природы реагента-красителя и состава внешней координационной сферы образующихся КА.

Табл. 2, библиографических ссылок 12.

Молибденовые гетерополикислоты (ГПК) ниобия и тантала (У) мало изучены. Молибдониобиевая ГПК (МНК) впервые описана в работе [1]. Она в отличие от соответствующих гетерополикислот кремния, фосфора и мышьяка бесцветна и поэтому не нашла применения в анализе. В дальнейшем сделана попытка использовать ее восстановленную форму – гетерополисинь [2]. Однако низкая селективность и жесткость условий проведения реакции, а также недостаточная устойчивость окраски гетерополисини препятствовали аналитическому использованию этой формы ГПК.

Позже было показано, что тантал (У) также образует желтую 12-молибдотанталовую ГПК (МТК), которая однако не применима для количественных определений [3]. Соответствующая гетерополисинь, полученная восстановлением желтой формы дихлоридом олова в достаточно

жестких концентрационных условиях, также не представляет практического интереса из-за низких селективности и чувствительности реакции [3].

Нами впервые было показано, что эффективность реакций резко повышается, если молибденовые (невосстановленные) ГПК ниобия и тантала сочетать с основными красителями и определение вести по окраске образующихся при этом соединений [4-9].

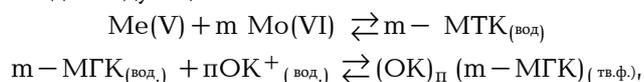
Использование катионных красителей тиазинового ряда: ди- и три-метилтионинов (ДМТ и ТМТ, соответственно), метиленового зеленого (МЗ), толуидинового голубого (ТГ) и метиленового голубого (МГ) позволило выделить и использовать комплексные ассоциаты с 2(5 ассоциированными катионами красителей. Это резко повышает чувствительность реакций – $\epsilon = 3.3 \cdot 10^5$ [8,9], которая по сравнению с так называемыми “желтыми” формами соответствующих ГПК повышается более, чем на два порядка. Достигнутая при этом чувствительность более, чем на порядок превышает также известную наиболее чувствительную реакцию образования молибдофосфорониобиевой гетерополисина ($\epsilon = 2,1 \cdot 10^4$) [10].

Важно отметить, что использование указанных твердофазных комплексных ассоциатов дает возможность на практике реализовать высокую чувствительность соответствующих реакций. Очевидно, этому способствует высокая устойчивость и весьма малая растворимость в воде образующихся комплексных ассоциатов, количественных данных по которым не имеется.

Нами сделана попытка частичного решения вопроса, а именно, рассчитаны условные константы двухфазного равновесия образования комплексных ассоциатов.

Количественная характеристика реакций ГПК с ОК весьма затруднена сложностью равновесий, имеющих в растворах как основных красителей, так и самих ГПК, а также особенностями реакций образования соответствующих комплексных ассоциатов. Как показано нами, в зависимости от условий проведения реакций, и особенно от природы ОК, стабилизируются и выделяются комплексные ассоциаты, которые отличаются составами как внутренней, так и внешней координационных сфер, а именно, 6-го по молибдену ряда соединений состава МНК·2ТМТ [4], МТК·3МЗ [7], МТК·5ТМТ [7], 8-го ряда соединений МНК·5ТМТ [4], МНК·3МГ [8] и МТК·3МГ [9], 10-го ряда соединений МНК·3МЗ [10], и 12-го ряда соединений МНК·5ТГ [5] и МТК·5ТГ [6].

Процесс образования комплексных ассоциатов условно может быть представлен в виде следующей схемы:



где Me(V) – это Nb (У) или Ta (У), m – МГК-МГК ряда m по молибдену.

Как установлено нами, в растворах сосуществуют различные формы МГК [4-9], о сравнительной устойчивости которых не имеется данных. Вследствие избирательного взаимодействия с ОК одна из форм количественно выделяется

в виде соответствующего малорастворимого соединения. Последнее обстоятельство позволяет условно принять, что равновесная концентрация m -МГК_(вод) равна концентрации $Me(Y)$, не связанного в соединении МГК-ОК. Равновесную концентрацию $Me(Y)$, связанного в соединении МГК-ОК, определяли по оптической плотности (ОП) ацетоновых растворов. Условные константы двухфазного равновесия рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{услов.}} = [OK^+]^n [MГК_{(\text{своб})}]$$

$[OK^+]$ принимается равной C_{OK^+} [11,12].

Условные данные и результаты $K_{\text{услов.}}$ при числе единичных определений, равном 5, сведены в табл. 1,2.

Таблица 1

Исходные данные и результаты расчета $K_{\text{услов.}}$ для соединений МНК-ОК

$$C_{\text{Нб}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}; C_{\text{MeO}_4^{2-}} = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ м}; V = 10 \text{ мл}; P = 0,95;$$

$$p_{\text{Нк}^*} = 1,3; p_{\text{Нс}^{**}} = 0,55$$

МНК-ОК	$C_{OK} \cdot 10^5 \text{ М}$	A_x	$p_{K_{\text{услов.}}}$
МНК-3МГ ($A_{\text{max}} = 0,33$)	3,13	0,190	18,71
	6,26	0,250	18,81
	7,82	0,275	18,59
	9,39	0,300	18,57
			$p_{K_{\text{услов.}}} = 18,67 \pm 0,09$
МНК-3МЭ ($A_{\text{max}} = 0,160$)	10,96	0,070	17,30
	13,70	0,110	17,31
	19,18	0,130	17,05
	21,91	0,145	17,01
			$p_{K_{\text{услов.}}} = 17,17 \pm 0,14$
МНК-5ТГ ($A_{\text{max}} = 0,210$)	5,4	0,080	27,49
	6,75	0,110	27,24
	9,45	0,160	26,87
	10,48	0,180	26,88
			$p_{K_{\text{услов.}}} = 27,12 \pm 0,24$
МНК-5ТМТ ($A_{\text{max}} = 0,260$)	3,27	0,020	26,73
	6,54	0,050	26,36
	9,81	0,080	26,86
	13,08	0,110	26,88
	16,35	0,135	26,61
			$p_{K_{\text{услов.}}} = 26,69 \pm 0,16$

* $p_{\text{Нк}}$ - p_{H} при получении ГПК, ** $p_{\text{Нс}}$ - p_{H} при получении ГПК · ОК

Таблица 2

Исходные данные и результаты расчета $K_{услов.}$ для соединений МТК-ОК

$C_{та} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_{мо о 4^2} = 2,95 \cdot 10^{-3} M$; $V = 10$ мл; $P = 0,95$;

$p^{Hк} = 2,3$; $p^{Hс} = 0,50$

МТК-ОК	$C_{ок} \cdot 10^5 M$	A_x	$pK_{услов.}$
	6,26	0,200	18,46
МТК-3МГ	9,39	0,250	18,06
($A_{max} = 0,330$)	12,52	0,300	18,07
	15,65	0,315	18,02
			$pK_{услов.} = 18,15 \pm 0,15$
	2,74	0,205	19,29
МТК-3МЗ	3,29	0,250	19,77
($A_{max} = 0,440$)	3,84	0,290	19,70
	4,38	0,330	19,72
	4,93	0,380	19,60
			$pK_{услов.} = 19,76 \pm 0,1$
	1,308	0,035	30,45
МТК-5ТМТ	1,962	0,050	30,46
($A_{max} = 0,225$)	2,616	0,065	30,27
	3,270	0,085	29,50
			$pK_{услов.} = 30,17 \pm 0,33$
	5,4	0,105	27,99
МТК-5ТГ	6,76	0,130	27,61
($A_{max} = 0,210$)	8,10	0,170	27,68
	10,80	0,200	27,53
			$pK_{услов.} = 27,70 \pm 0,14$

Весьма малые значения $K_{услов.}$ свидетельствуют о высокой устойчивости соединений МНК-ОК и МТК-ОК, что позволяет выделять их при достаточно низких концентрациях ниобия (У) и тантала (У) ($n \cdot 10^{-7} / n \cdot 10^{-5}$) моль/л.

ԹԻԱԶԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ ՆԻՈՒԲԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՏԱՆՏԱԼԻ (V) ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԹԹՈՒՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՐԱՏ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՏՆԵՐԻ ԵՐԿՖԱԶ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԱԿԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ:

Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ և Ժ. Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է թիագինային շարքի հիմնային օրգանական ներկանյութեր՝ մեթիլենային կապույտի, մեթիլենային կանաչի, սոլուիդինային կապույտի եւ տրիմեթիլթիոնինի հետ նիոբիումի (v) եւ

տանտալի (v) մոլիբդենային հետերոպոլիթթիոնների կոմպլեքսային ասոցիատների առաջացման քիմիզմը: Հաշվարկվել են կոմպլեքսային ասոցիատների (ԿԱ) երկֆազ հավասարակշռական պայմանական հաստատունները, որոնց արժեքները ընկած են $n \cdot 10^{-17}$ - $n \cdot 10^{-30}$ միջակայքում, կախված ներկանյութի բնույթից և ԿԱ-ի արտաքին կոորդինացիոն ոլորտի բաղադրությունից:

THE BIPHASE BALANCED CONSTANTS OF COMPLEX ASSOCIATES FORMED BY THE THIAZINE DYES AND HETEROPOLIACIDS NIOBIUM (V) AND TANTALIUM (V)

A. A. KARAPETYAN, F. V. MIRZOYAN and Zh. V. SARKISYAN

It is shown, that for high-sensitivity photometric determinations niobium (v) and tantalium (v) represent significant interest complex associates $(KA)_x$ molybdenic heteropolycarboxylic acids (HPA) with basic organic dyes.

The use of basic dyes of the thiazine series, such as di- and trimethylthionine, methylene green, toluidine blue and methylene blue, has allowed to allocate and to use complex associates dyes with 2x5 associates. It raises the sensitivity of reactions sharply – $\varepsilon = (2,1 \cdot 3,3) \cdot 10^5$, which in comparison with the so-called „yellow” forms corresponding HPA, raises more than two orders about. The sensitivity achieved before that, is more than one order higher than the most sensitive reaction of the formation of molybdophosphor-niobium heteropolibluic acid ($\varepsilon = 2,1 \cdot 10^4$) known before that.

The use of specified insoluble complex associates enables to realize high sensitivity of corresponding reactions in practice and determine small concentration. The high stability and rather little solubility of complex associates in water promotes this, about which there are no quantitative data.

The conditional balanced constants of biphasic complex associates are for the first time designed, whose values are within the limits of $n \cdot 10^{-17} \div n \cdot 10^{-30}$, depending on a nature of dye and the composition of the outer coordination sphere of CA.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Guyon I. C., Wallace G. W., Mellon M. G. // Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 640.
- [2] Забоева М. И., Сурин И. Г., Серкова А. В. // ЖАХ, 1973, т. 28, №9, с. 1736.
- [3] Guyon I. C. // Anal. Chim. Acta, 1964, v. 20, №4, p. 395.
- [4] Мирзоян Ф. В., Карапетян А. А. // ЖАХ, 1985, т. 40, №9, с. 1649.
- [5] Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 630.
- [6] Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №7, с. 401.
- [7] Мирзоян Ф. В., Карапетян А. А., Карапетян З. А. // ЖАХ, 1986, т. 41, №10, с. 1836.
- [8] Карапетян А. А., Мирзоян Ф. В. // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №46, с. 362.
- [9] Мирзоян Ф. В., Тараян В. М., Карапетян А. А. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 461.
- [10] Забоева М. И., Саврулина В. И. // Изв. вузов, химия и хим технология, 1968, т. 11, №5, с. 524.
- [11] Раманаускас Э. И., Невердаускене З. П., Буникене Л. В., Маргелите Ю. В. // Научные труды вузов Лит. ССР. Химия и хим. технология, 1974, т. 16, с. 111.
- [12] Раманаускас Э. И., Рачюкайтис Р. П. // Тезисы докладов I научной конференции химиков-аналитиков Прибалтийских республик и Белорусской ССР, Химия и хим. технология, Вильнюс, 1974, с. 2058.