

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես    **59, №3, 2006**    Химический журнал Армении

УДК 546.18+535.24

**ОСНОВНОСТЬ И СОСТАВ ВНУТРЕННЕЙ КООРДИНАЦИОННОЙ  
СФЕРЫ МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ  
ПО ЕЕ РЕАКЦИИ С НЕЙТРАЛЬНЫМ КРАСНЫМ**

**Փ. Վ. МИРЗОЯՆ, Զ. Մ. ԱՅՐԻԱՆ, Լ. Ա. МИРЗОЯՆ, Ա. Ա. КАՐԱՓԵՏՅԱՆ,  
Ն. Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ և Լ. Մ. ՕԳԱՆԵՏՅԱՆ**

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

Поступило 25 X 2005

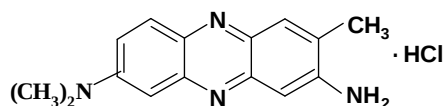
Установлено, что основной краситель нейтральный красный (НК) избирательно взаимодействует с молибдофосфорной гетерополиоксидом (МФК) 10-ого ряда по молибдену. Оптимальная кислотность проведения реакции зависит от используемой концентрации молибдат-ионов и при повышении последней смещается в более кислую область: от pH 1,5 ÷ 1,8 при  $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  М до pH 0,6 ÷ 0,9 при  $C_{Mo(VI)} = 9,6 \cdot 10^{-3}$  М. Методами изомольных серий и препаративного анализа выделенных твердых фаз показано, что в указанных концентрационных условиях образуется комплексный ассоциат состава  $[PMo_{10}O_{36}] \cdot 7HK$ . Тем самым установлено, что эффективная основность 10-МФК равна семи. Чувствительность реакции высокая ( $\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$ ). Обсуждена возможная структура образующегося соединения.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 12.

Метод твердофазного выделения продуктов реакций гетерополиоксидов (ГПОК) с основными красителями (ОК), впервые примененный нами, позволил установить образование комплексных ассоциатов молибдофосфорной гетерополиоксидом (МФК) различного состава по внешней координационной сфере, в зависимости от кислотности проведения реакции [1-4] и, особенно, природы ОК [5-8].

Составы соединений часто не объяснимы на основе существующих в настоящее время представлений химизма образования МФК. Расширение ассортимента применяемых ОК как реагентов на МФК позволило бы сделать ценные выводы о химизме образования МФК в водных растворах и природе образующихся на ее основе комплексных ассоциатов.

В настоящей работе приводятся результаты изучения реакции МФК с нейтральным красным:



Ранее НК был использован в качестве реагента для экстракционно-фотометрического определения МФК [9]. Условия определения оказались жесткими, в связи с чем возникла необходимость предварительного отделения образующегося соединения от избытка молибдат-иона и самого реагента экстракцией диизопропилкетонем. Состав образующегося соединения не изучался. Судя по достигнутому значению коэффициента молярного погашения растворов соединения НК-МФК ( $\epsilon = 3,6 \cdot 10^4$ ), число катионов НК в образующемся КА приближается к одному ( $\epsilon_{\text{НК}} = 4,4 \cdot 10^4$ ).

## Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Использовали 0,01 М исходный раствор  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , стандартизованный гравиметрически [10]; рабочие растворы готовили разбавлением исходного дистиллированной водой; 0,24 и 0,024 М растворы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(2\text{H}_2\text{O})$  (“ч.д.а.”); 0,1% водный раствор реагента красителя (“ч.”);  $\text{HNO}_3$  (“ос.ч.”) (пл. 1,4) и ацетон (“ч.д.а.”). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Оптическую плотность ацетоновых растворов соединений НК с МФК и изополимолибдат-ионами измеряли спектрофотометром “СФ-26” при 535 нм, а значения рН водных растворов – стеклянным электродом (потенциометр “рН-340”). Осадки соединений отделяли центрифугированием в течение 2 мин при 3000 об/мин (центрифуга ОПН-3).

**Кислотность и концентрация Мо(VI) при получении соединения МФК с НК.** Взаимодействие НК с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена (VI) и азотной кислоты и постоянной концентрации НК. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что область кислотности максимального образования соединения МФК с НК определяется используемыми при получении МФК концентрациями молибдат-иона. Чувствительность реакции высокая ( $\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$ ), она почти на порядок превышает ранее описанную в [9] и не зависит от кислотности в широком интервале последней: рН 0,6 ÷ 1,8.

При  $C_{\text{Мо(VI)}} > 9,6 \cdot 10^{-3}$  М наблюдается некоторое снижение чувствительности реакции. Это могло быть связано с подавлением диссоциации взаимодействующей с НК формы МФК и снижением ее “эффективной” основности или же изменением взаимодействующей формы МФК, основность которой меньше. Тем самым комплексобразование в указанных концентрационных условиях подлежит изучению. Снижение чувствительности реакции наблюдается и при  $C_{\text{Мо(VI)}} < 1,2(10^{-3}$  М, по-видимому, вследствие неколичественного образования МФК.

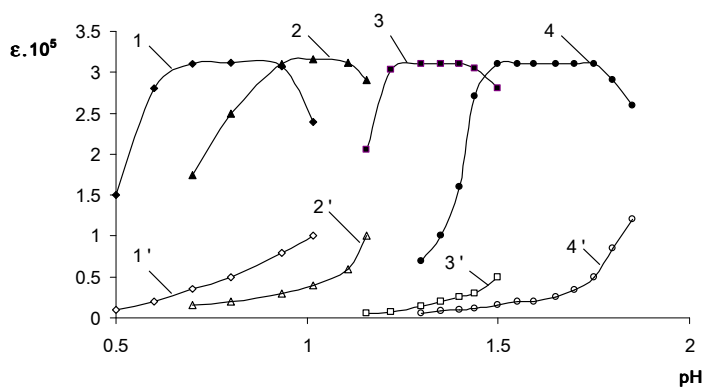


Рис. 1. Зависимости величин  $\epsilon$  ацетоновых растворов соединений НК с МФК (кр.1-4) и изополимолибдат-ионами (кр.1'-4') от кислотности при различной концентрации молибдена (VI).  $C_{P(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{НК} = 1,7 \cdot 10^{-4}$  М;  $C_{Mo(VI)} \cdot 10^{-3}$ , М: 1, 1' – 9,6; 2, 2' – 4,8; 3, 3' – 2,4; 4, 4' – 1,2.

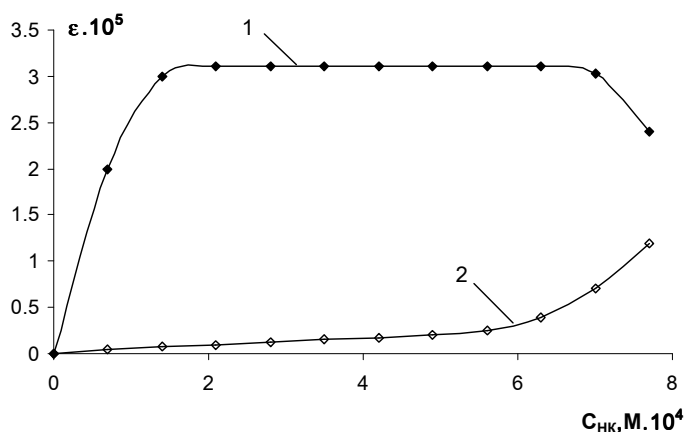


Рис. 2. Зависимости величин  $\epsilon$  ацетоновых растворов соединений НК с МФК (кр.1) и изополимолибдат-ионами (кр.2) от  $C_{НК}$  в процессе их образования.  $C_{P(V)} = 1 \cdot 10^{-5}$  М;  $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  М; pH 1,6.

Постоянное значение  $\epsilon$  соединения МФК с НК при варьировании кислотности и концентрации молибдена (VI) при его получении свидетельствует о том, что в изученных условиях образуется соединение постоянного состава по внешней координационной сфере.

**Оптимальная концентрация НК.** Количественность образования соединения МФК с НК зависит и от концентрации последнего. Эта зависимость была изучена при  $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  М и pH 1,6. Результаты в виде графика представлены на рис. 2. Указанное выше значение  $\epsilon = 3,1 \cdot 10^5$  обеспечивается уже при  $C_{НК} = 1,4 \cdot 10^{-4}$  М и сохраняется при повышении  $C_{НК}$  до  $6,6 \cdot 10^{-4}$  М. Дальнейшее повышение  $C_{НК}$  приводит к снижению контрастности реакции, и вследствие конкурентной реакции НК с изополимолибдат-ионами чувствительность реакции с МФК несколько снижается.

**Состав соединения МФК с НК.** Соотношение МФК и НК в образующемся соединении установлено методом изомолярных серий. Экстремальные точки зависимостей оптической плотности ацетоновых растворов от состава раствора, приведенные на рис.3, отвечают соотношению НК:МФК = 7:1, независимо от суммарной концентрации основных компонентов. Практически на тот же самый состав указывает отношение  $\epsilon_{\text{МФК-НК}}/\epsilon_{\text{НК}}$  ( $3,1 \cdot 10^5/4,4 \cdot 10^4 \approx 7$ ).

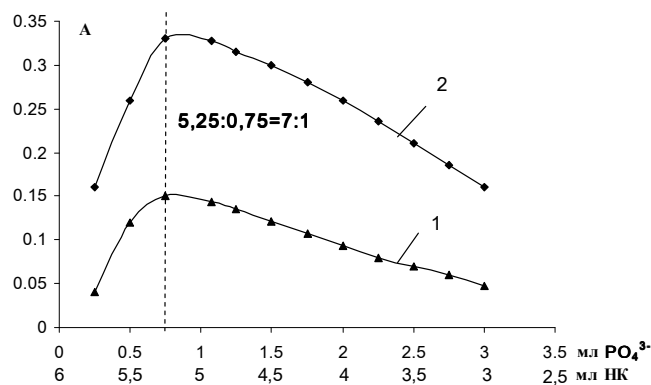


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (A) ацетоновых растворов МФК-НК от изомолярного состава водных растворов (изомолярные серии).  $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ ; pH 1,6;  $\square C_{\text{P(V)}} + C_{\text{НК}} \cdot \text{М} \cdot 10^5$ . 1 – 6,0; 2 – 12 ; 1 = 0,1 см.

Соотношение компонентов соединения МФК с НК было установлено также анализом осадков, выделенных при оптимальных условиях из растворов, содержащих  $1,0 \cdot 10^{-7}$  или  $5,0 \cdot 10^{-8}$  моля фосфора(V).

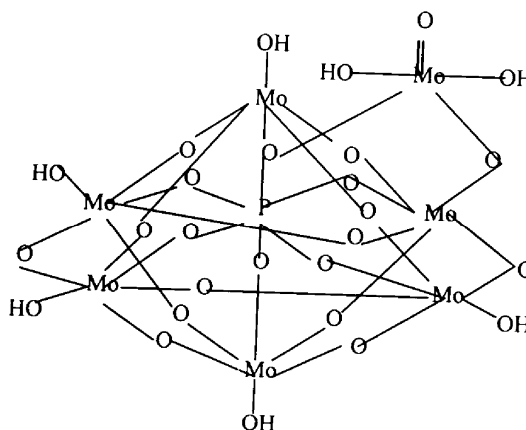
Для установления содержания НК выделенные осадки растворяли в ацетоне и по оптической плотности полученных растворов определяли НК, используя предварительно построенный градуировочный график. Для определения фосфора (V) осадки соединения МФК-НК разрушали в 0,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и в полученных растворах, после их нейтрализации КОН определяли фосфор (V) в виде молибдофосфата малахитового зеленого [5]. Для установления содержания Мо (VI) осадки разрушали в 2,5 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в полученных растворах определяли Мо (VI) роданидным методом [11]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом водорода путем длительного кипячения. Градуировочный график получали в аналогичных условиях. Результаты анализа свидетельствуют о выделении соединения 10-МФК, содержащего семь ассоциированных катионов НК (табл.).

## Результаты анализа препаратов соединения МФК с НК (n=6, P=0,95)

| Условия получения соединения      |                                  |                                 | Найдено в осадках количество ( ),<br>моль $\times 10^{-7}$ |                 |                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|------------------|
| $C_{P(V)},$<br>$M \times 10^{-5}$ | $C_{Mo(VI)},$ $M \times 10^{-3}$ | $C_{НК},$<br>$M \times 10^{-4}$ | НК                                                         | P(V)            | Mo(VI)           |
| 1,0                               | 4,8                              | 1,8                             | $7,00 \pm 0,05$                                            | $0,99 \pm 0,01$ | $10,11 \pm 0,06$ |
| 1,0                               | 1,2                              | 3,0                             | $7,00 \pm 0,03$                                            | $1,03 \pm 0,01$ | $10,05 \pm 0,05$ |
| 0,5                               | 4,8                              | 1,8                             | $3,50 \pm 0,04$                                            | $0,51 \pm 0,02$ | $5,05 \pm 0,07$  |
| 0,5                               | 1,2                              | 3,0                             | $3,50 \pm 0,01$                                            | $0,49 \pm 0,03$ | $4,99 \pm 0,08$  |

По нашим представлениям, образование гетерополикислот (ГПК) происходит лишь на основе координационно-насыщенных исходных кислот  $H_{12-n} \text{Э}^n \text{O}_6$ , независимо от их внутрисферного состава. Состав внутренней координационной сферы представляется на основе одного и того же “остова” – “ядра” с послойным расположением атомов молибдена (VI) [12]. В дополнение к этому разными представляются нами составы “ядер”  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм ГПК.

Семиосновная 10-МФК представляется нами как производная  $\alpha$ -МФК, в первом – внутреннем слое («ядре») которой находятся семь атомов молибдена (VI), связанных с атомом фосфора через атомы кислорода (P-O-Mo) и между собой Mo-O-Mo связями. В результате образуется замкнутая жесткая структура, в центре которой находится атом фосфора в октаэдрическом окружении атомов кислорода, и она включает семь шестиатомных циклов. Это обуславливает высокую устойчивость “ядра”.



Как видно из представленной структуры, наличие семи OH-групп, связанных с “ядром”, обуславливает основность “ядра”  $\alpha$ -МФК, равной семи, в том числе “сильной” – равной пяти и “слабой” – равной двум:  $H_5 H_2 [PMo_7 O_{27}]$ . Рост  $\alpha$ -МФК от  $\alpha$ -8-МФК до  $\alpha$ -12-МФК, вероятнее всего, обуславливается участием пяти OH-групп с «сильной» основностью в стадийных реакциях конденсации с одной из двух OH-групп молибденовой кислоты. При этом

образуется второй – внешний слой  $\alpha$ -МФК, который может содержать от одного до пяти атомов молибдена. Между этими атомами, по-видимому, отсутствуют связи Mo-O-Mo в виду их достаточной отдаленности друг от друга. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между семиосновными  $\alpha$ -МФК различных по молибдену рядов: от  $\alpha$ -7-МФК до  $\alpha$ -12-МФК. Каждая из этих форм  $\alpha$ -МФК может стабилизироваться в виде малорастворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК.

Как показывают результаты данного исследования, использование нейтрального красного (НК) приводит к стабилизации  $\alpha$ -10-МФК.

**ՄՈԼԻԲԴԱՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅՈՒՆՆ  
ՈՒ ՆԵՐՔԻՆ ԿՈՈՐԴԻՆԱՅԻՆՆ ՈԼՈՐՏԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԸՍՏ ՉԵԶՈՔ  
ԿԱՐՄԻՐԻ ՀԵՏ ԴՐԱ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ**

**Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Է. Խ. ՀԱՅՐԻԱՆ, Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,  
Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ և Լ. Մ. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ**

Հաստատվել է, որ հիմնային ներկանյութ չեզոք կարմիրը (R) ընտրողաբար փոխազդում է ըստ մոլիբդենի 10-րդ շարքի մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթթվի (10-ՄՖԹ) հետ: Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է մոլիբդատ-իոնի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից տեղաշարժվում է ավելի թթվային մարզ՝  $pH\ 1,5 \div 1,8$  – ից, երբ  $C_{Mo(VI)} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  M մինչև  $pH\ 0,6 \div 0,9$ , եթե  $C_{Mo(VI)} = 9,6 \cdot 10^{-3}$  M:

Իզոմոլյար սերիաների և անջատված պինդ ֆազերի քիմիական անալիզի մեթոդներով ցույց է տրվել, որ նշված կոնցենտրացիոն պայմաններում առաջանում է  $[PMo_{10}O_{36}](7R)$  բաղադրությամբ կոմպլեքսային ասոցիատ: Ըստ այդմ էլ հաստատվել է, որ 10-ՄՖԹ-ի հիմնայնությունը յոթ է: Ռեակցիայի զգայունությունը բարձր է ( $\varepsilon=3,1(10^5)$ ): Քննարկվել է առաջացած միացության հնարավոր կառուցվածքը:

**BASIDITY AND COMPOSITION OF INTERNALLY DISTRIBUTED  
SPHEARES ON MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID –  
ACCORDING TO ITS REACTION WITH NEUTRAL RED**

**F. V. MIRZOYAN, E. Kh. HAIRYAN, L. A. MIRZOYAN, A. A. KARAPETYAN,  
N. A. OHANYAN and L. M. HOVHANISYAN**

In the conditions of stabile and excessive concentration of neutral-red its selective interaction has been investigated with molybdophosphoric acid (MPA) on the presence of isomolibdenic ions on various conditions of molybdenum (VI) and nitric acid. Has been shown that optimal acidity is defined on reaction medium depending on concentration of used  $Mo^{VI}$ . By increasing concentration of  $Mo^{VI}$  the range of optimal acidity is decreasing ( $pH\ 1.5 \div 1.8$  if  $C_{Mo(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-3}$  M;  $pH\ 0.6 \div 0.9$  if  $C_{Mo(VI)} = 9.6 \cdot 10^{-3}$  M). In this conditions optimal concentration of neutral-red generally is constant ( $1.4 \cdot 10^{-4} \div 6.6 \cdot 10^{-4}$  M). Sensitivity of reaction is higher –  $\varepsilon = 3.1 \cdot 10^5$ . Using method of izomolar-series composition of originated system has been shown according to relation  $\varepsilon_{MPH} \cdot NR / \varepsilon_{NR}$  and also composition of complex-association has been determined in the solid-state

consisting of the neutral-red,  $P^V$  and  $Mo^{VI}$  origination of complex-associations has been shown seven associations of NR cations with MPA (taken from the tenth range of molybdenum  $[PMo_{10}O_{36}] \cdot 7NR$ ). Possible structural formations of this system have been discussed. The structure of seven-sided 10-MPA consists of  $\alpha$ -MPA (with a nucleus in its) and contains two layers: the first internal layer ("nucleus") consists of seven atoms of molybdenum (VI) and corresponds to the formula  $H_7[PMo_7O_{27}]$ , and, more precisely it has the formula  $(HO)_5(HO)_2[PMo_7O_{20}]$ . In the presence of seven OH-groups connecting with nucleus seven-sided  $\alpha$ -MPA have been formed, where 5-sides are connected strongly and 2-sides-connected weakly. We suggest that this form presents a transferred form of  $\alpha$ -MPA having a nucleus. Formation of the second layer in the  $\alpha$ -MPA molecule can be interpreted with condensation reaction of five OH-groups (having strong basidity) with one of two OH-groups of molybdenic acid. This means that the second layer in  $\alpha$ -MPA molecule contains 1-5 atoms of molybdenum (VI), those are mobile and take part in chemical equilibrium processes for saturated  $\alpha$ -MPA where molybdenum can be varied from  $\alpha$ -7-MPA to  $\alpha$ -12-MPA. Each form of these  $\alpha$ -MPA have stabilization as poor dissolved complex- association in water, which appear after selective interaction with neutral-red. Application of basic dye NR is stabilizing  $\alpha$ -10-MPA and so, it is matching to the formula  $(R-O-MoO_2-O)_3(RO)_2(RO)_2[PMo_7O_{20}]$ , where  $R=NR$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1977, т. 30, № 1, с. 25.
- [2] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1978, т.31, №2-3, с.152.
- [3] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А. // Арм.хим.ж., 1980, т.33, №5, с.362.
- [4] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Арм.хим.ж., 1978, т.31, №8, с.597.
- [5] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г., Карапетян З.А., Саркисян Л.Г. // Арм.хим.ж., 1980, т.33, №4, с.295.
- [6] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Тараян В.М. // ЖАХ, 1986, т.41, №9, с.1601.
- [7] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П. // Арм.хим.ж., 1989, т.42, №2, с.92.
- [8] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Укр.хим.ж., 1980, т.46, №9, с.995.
- [9] Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Кулик В.И. // ЖАХ, 1966, т.21, №2, с.196.
- [10] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, т.2, 1969, с.1081.
- [11] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т.15, с.1025.
- [12] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Вардапетян С.М. // Сб. докладов международного семинара "Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ", Ереван, 2000, часть I, с.317.