

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №4, 2011 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18 + 546-328 + 535.24

ПРОЯВЛЕНИЕ БОЛЕЕ ТРЕХ ОСНОВНОСТИ
12-МОЛИБДОФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ В ЕЕ
РЕАКЦИИ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ ФУКСИНОМ

Փ. Վ. МИРЗОЯН, А. А. КАРАПЕТЯН, Н. А. ОГАНЯН и Л. С. БАГДАСАРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, II пер., дом 10
Факс: (374 10)231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

Поступило 26 IX 2011

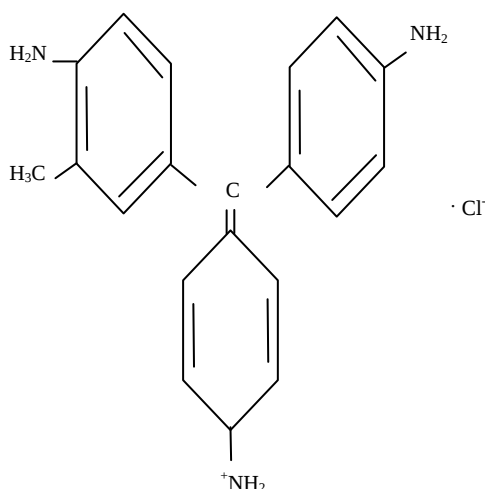
Методами физико-химического и химического анализов установлено, что из молибдофосфорных гетерополикислот (МФК) различных рядов по молибдену, находящихся в химическом равновесии в водных растворах, с основным красителем фуксином (R) избирательно реагирует 12-МФК, образуя мало растворимый в воде комплексный ассоциат, в котором число ассоциированных катионов R равно пяти. Экспериментально установлено, что оптимальная кислотность проведения реакции зависит от используемой концентрации молибдена (VI) и при повышении последней смещается в более кислую область: от pH 1,541,8 при $C_{Mo(VI)} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ M до pH 0,640,8 при $C_{Mo(VI)} = 9,6 \cdot 10^{-3}$ M. В пределах указанной зоны оптимальной кислотности (pH 0,640,8) чувствительность реакции постоянна и высока: $\epsilon = (3,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Она обусловлена высоким числом (5) катионов R в комплексном ассоциате и не объяснима до сих пор принятым составом 12-МФК: $H_3[PMo_{12}O_{40}]$. Обсуждены химизм образования комплексного ассоциата и его возможное строение.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылок 18.

Ранее проведенными нами исследованиями было показано, что использование основных красителей (ОК) в качестве реагентов для молибдофосфорной гетерополикислоты (МФК) позволяет установить образование комплексных ассоциатов МФК различного внешнесферного состава, в зависимости от кислотности проведения реакции [1-3] и, особенно, природы ОК [4-8]. Составы полученных комплексных ассоциатов

часто не объяснимы на основе существующих в настоящее время представлений химизма образования МФК: например, в случае 12-МФК – составом $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$. Следовательно, сравнительное изучение взаимодействия МФК с ОК различной природы представляет определенный теоретический интерес и позволяет 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 основным красителем фуксином (R) ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$).



Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реагенты, аппаратура и методика исследования. Использовали 0,01 *M* исходный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."), стандартизированный гравиметрически [9], 0,24 и 0,024 *M* растворы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."), 0,1% водный раствор реагента красителя фуксина ("ч.д.а."), конц. HNO_3 ("ос.ч.") (пл. 1,41) и ацетон ("ч.д.а."). Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде.

Методика исследования описана ранее в [1-9, 13-16, 18]. Сущность ее заключается в выделении соединения ОК-МФК в твердом виде и дальнейшем исследовании его ацетоновых растворов. Растворы МФК выдерживали 10 мин (до введения красителя). Оптическую плотность (ОП) исследуемых ацетоновых растворов измеряли спектрофотометром "СФ-26", учитывая, что значение ϵ красителя сохраняется и в комплексном ассоциате [17]. Равновесное значение pH водных растворов измеряли потенциометром "рН-340". Одновременно проводили холостые опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов фуксина.

Кислотность и концентрация Mo(VI) при получении соединения МФК·nR.

Известно, что на процесс образования "желтой" формы МФК кислотность и концентрация молибдат-иона действуют взаимосвязанно [10]. Эта закономерность наблюдается и нами [1-8]. В связи с этим взаимодействие R с МФК и изополимолибдат-ионами изучали при различных концентрациях молибдена(VI) и азотной кислоты и при постоянной концентрации R. Результаты, представленные на рис. 1, показывают, что фуксин реагирует как с МФК, так и с имеющимся в растворах МФК избытком молибдена(VI) с образованием мало растворимых в воде комплексных ассоциатов (кр. 1-6, 1'-6').

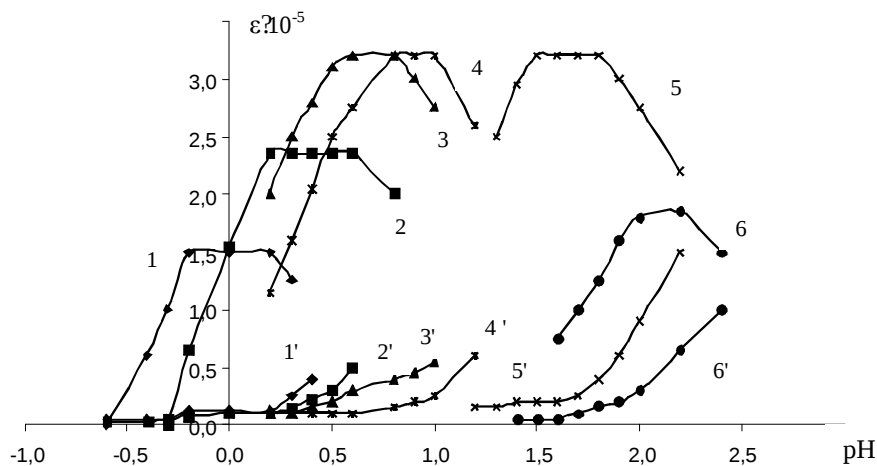


Рис. 1. Зависимости значений ϵ ацетонных растворов соединений R с МФК (кр. 1-6) и изополимолибдат-ионами (кр. 1'-6') от кислотности. $C_{P(V)} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_R = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $C_{Mo(VI)}, \text{ M} \cdot 10^{-3}$: 1, 1' - 36; 2, 2' - 12; 3, 3' - 9,6; 4, 4' - 4,8; 5, 5' - 2,4; 6, 6' - 0,6; $l = 0,1 \text{ см}$; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$.

Однако растворимость солей с МФК намного меньше, что и позволяет путем варьирования кислотности выявить условия для образования этой соли в индивидуальном состоянии. Согласно полученным данным, при использованных концентрациях молибдат-иона $((2,4-9,6) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1})$ создаются условия для количественного выделения твердофазного МФК·nR соединения в достаточно широком интервале кислотности (pH 0,6-1,8) (кр. 3-5, рис. 1). В пределах всей указанной зоны чувствительность реакции постоянна и весьма высока: $\epsilon = (3,2(0,1) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$, что говорит в пользу неизменности внешнесферного состава образующегося комплексного ассоциата. Дальнейшее снижение кислотности влечет за собой выделение значительных количеств простых солей R и соответственно выход МФК·nR соединения падает из-за конкурентных взаимодействий (рис. 1, кр. 5, 5'). Повышение концентрации молибдат-иона смещает область оптимальной кислотности в сторону более кислых сред (кр. 1,2, рис. 1) и одновременно снижает ОП исследуемых аце-

тоновых растворов вследствие подавления процесса образования самой МФК. По всей вероятности, при этом образуются высокополимеризованные и неакционноспособные формы молибдена(VI). Не исключается также снижение эффективности основности МФК под действием неорганической кислоты (HNO_3), а также уменьшение при этом концентрации реакционноспособной формы R.

Снижение чувствительности реакции наблюдается и при $C_{\text{Mo(VI)}} < 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (кр. 6, рис. 1), по-видимому, вследствие неполного связывания P^{V} в 12-МФК.

Влияние концентрации красителя. Вышеизложенные закономерности образования МФК·nR установлены в условиях постоянной концентрации реагента-красителя. В найденных оптимальных условиях кислотности и концентрации молибдат-иона была изучена зависимость выхода МФК·nR соединения от концентрации R. Данные, полученные при pH 0,6 и 1,8, т.е. при двух предельных значениях оптимальной кислотности, представлены на рис. 2 и свидетельствуют о том, что в указанном интервале кислотности и при использованной концентрации молибдат-иона выход МФК·nR соединения максимален при $(0,6-1,2) \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ концентрации R (кр. 1,2). Дальнейшее повышение C_R приводит к снижению контрастности реакции, и вследствие конкурентной реакции R с изополимолибдат-ионами (кр. 1', 2') чувствительность реакции с МФК несколько снижается. Замечено также, что для количественного образования комплексного ассоциата требуется заметный избыток красителя, что отличает данную систему от ранее изученных.

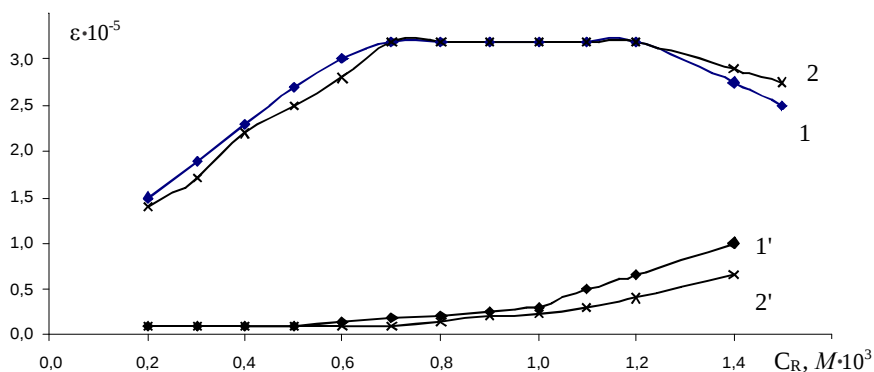


Рис. 2. Зависимости значений ϵ ацетоновых растворов соединений R с МФК (кр. 1, 2) и изополимолибдат-ионами (кр. 1', 2') от концентрации R. $C_{\text{P(V)}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH: 1, 1' - 1,6; 2, 2' - 0,6; $l = 0,1 \text{ см}$; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$.

Состав соединения МФК·nR. Для определения внешнесферного состава МФК·nR соединения был использован метод изомолярных серий. Опыты проводили при различной кислотности (pH 0,6 и 1,5) и суммарной концентрации основных компонентов (R и МФК). Экспериментальные точки зависимостей оптической плотности ацетоновых растворов

от состава раствора, приведенные на рис. 3, отвечают соотношению R:МФК=5:1.

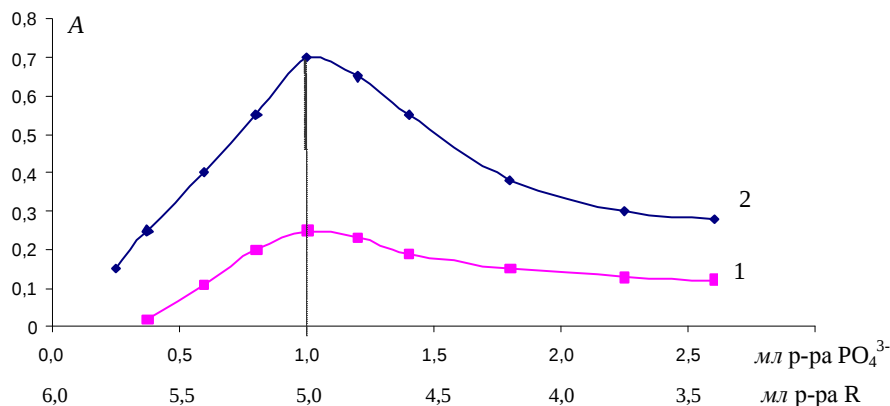


Рис. 3. Зависимости оптической плотности (A) ацетоновых растворов комплексного ассоциата МФК · nR от изомольного состава водных растворов (изомольные серии).

$C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; pH 1,6; 1 = 0,1 см; $\lambda = 542,5 \text{ нм}$; $\Sigma(C_{\text{P(V)}} + C_{\text{R}})$, $\text{M} \cdot 10^5$: 1 – 6,0; 2 – 12.

Практически на тот же самый внешнесферный состав указывает отношение $\varepsilon_{\text{МФК} \cdot \text{nR}} / \varepsilon_{\text{R}}$ ($3,2 \cdot 10^5 / 6,4 \cdot 10^4$), что одновременно свидетельствует о практически количественном выделении МФК·nR соединения. Соотношение компонентов соединения МФК·nR установили также анализом осадков на содержание R, P^{V} и Mo^{VI} , выделенных при оптимальных условиях из растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-7}$ или $5 \cdot 10^{-8}$ моль P^{V} . Для установления содержания R выделенные осадки растворяли в ацетоне и по оптической плотности полученных растворов определяли R, используя предварительно построенный градуировочный график. Для определения P^{V} осадки соединения МФК·nR растворяли в 0,5 мл конц. HNO_3 и в полученных растворах (после их нейтрализации КОН) определяли P^{V} в виде молибдофосфата родамина С [11]. Для установления содержания Mo^{VI} осадки растворяли в 2,5 мл конц. H_2SO_4 ($\rho = 1,83$), и в полученных растворах определяли Mo^{VI} роданидным методом [12]. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали перекисью водорода путем длительного кипячения. В каждом отдельном случае были поставлены и "холостые" опыты. Результаты анализа приведены в табл. 1, из которой видно, что в данном случае в оптимальных концентрационных условиях реакционной формой МФК с R является насыщенная гетерополиоксислота предельного – 12-ого ряда. Судя по составу внешней координационной сферы, проявленная основность МФК равна пяти, но не трем, как это обычно представляется.

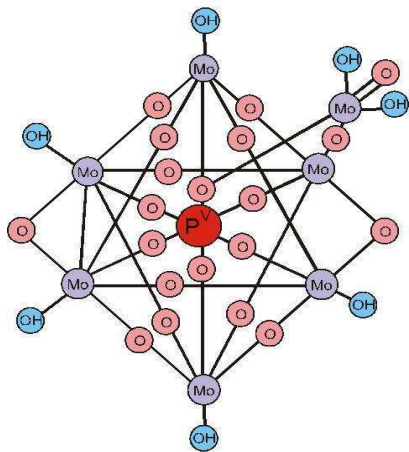
Таблица 1

Результаты анализа препаратов соединения МФК·nR (n = 6, p = 0.95)

Условия получения соединения			Найдено в осадках количество (v), моль 10^{-7}		
$C_{P(V)},$ $M \cdot 10^{-5}$	$C_{Mo(VI)},$ $M \cdot 10^{-3}$	$C_R, M \cdot 10^{-4}$	R	P ^V	Mo ^{VI}
1,0	4,8	6,3	5,00(0,05)	1,01(0,01)	12,01(0,05)
1,0	1,2	9,0	5,00(0,02)	0,99(0,01)	12,05(0,05)
0,5	4,8	6,3	2,50(0,03)	0,51(0,02)	6,02(0,03)
0,5	1,2	9,0	2,50(0,04)	0,50(0,01)	5,99(0,03)

В ранее проведенных нами исследованиях, в основу которых была положена соответствующая твердофазная реакция МФК с ОК, было установлено, что кристаллический фиолетовый (КФ) [1], метиловый зеленый (МЗ) [3], метиленовый голубой [2], малахитовый зеленый [5], родамин С (РС) [11] также образуют соединения состава ОК : МФК = 5:1. Эта основность, по-видимому, характерна для гетерополиоксидов пятивалентных элементов. В частности, она наблюдается нами и при изучении реакций молибдониобиевой (МНК) и молибдотанталовой (МТК) гетерополиоксидов с основными красителями тиазинового ряда толуидиновым голубым (ТГ) и триметилтионином (ТТ) [13-16] (табл. 2).

Как показывают данные табл. 2, пятизамещенные соли образуют и ГПК меньших по молибдену рядов. Это однозначно говорит о том, что основность, равная пяти, характерна для ГПК разных по молибдену рядов. Полученные данные никак не объяснимы исходя из представлений о трехосновности 12-МФК и легко объясняются на основе новых представлений о химизме образования ГПК в разбавленных растворах, выдвинутых нами ранее [8,18]. Согласно этим представлениям, 12-МФК является производным "ядра" α -МФК:

Рис. 4. Строение ядра α -7-МФК.

Как видно из представленной структуры, наличие семи ОН-групп, связанных с "ядром", обуславливает основность "ядра" α -МФК, равной семи, в том числе "сильной", равной пяти, и "слабой", равной двум: $(\text{HO})_5(\text{HO})_2[\text{PMo}_7\text{O}_{20}]$. Рост содержания молибдена(VI) α -МФК от α -7-МФК до α -12-МФК, вероятнее всего, обуславливается участием пяти ОН-групп с "сильной" основностью в стадийных реакциях конденсации с одной из двух ОН-групп молибденовой кислоты. При этом образуется второй – внешний, слой α -МФК, который может содержать от одного до пяти групп $-\text{O}-\text{MoO}_2-\text{OH}$.

Таблица 2

Составы комплексных ассоциатов ГПК·5R в зависимости от природы ОК

Основной краситель (R)	ГПК·5R	pH при получении ГПК·nR	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
кристаллический фиолетовый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,75ч1,5	5,0	[1]
метилловый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	1,0ч1,3	5,8	[3]
малахитовый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	0,25ч1,8	4,0	[5]
родамин С	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_8\text{O}_{30}]$	0ч1,6	6,25	[11]
толуидиновый голубой	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{NbMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,4ч0,85	2,10	[13]
триметилтионин	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{NbMo}_8\text{O}_{30}]$	0,35ч0,90	2,70	[14]
толуидиновый голубой	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{TaMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0,25ч0,75	2,10	[15]
триметилтионин	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{TaMo}_6\text{O}_{24}]$	-0,07ч0,60	2,50	[16]

Ввиду достаточной отдаленности этих групп друг от друга исключается возникновение мостиковых кислородных ($-\text{O}-$) связей между молибдат-ионами внешнего слоя. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между семиосновными α -МФК различных по молибдену рядов – от α -7-МФК до α -12-МФК. Каждая из этих форм α -МФК может стабилизироваться в виде мало растворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК. Как показывают результаты данного исследования, использование фуксина приводит к стабилизации α -12-МФК.

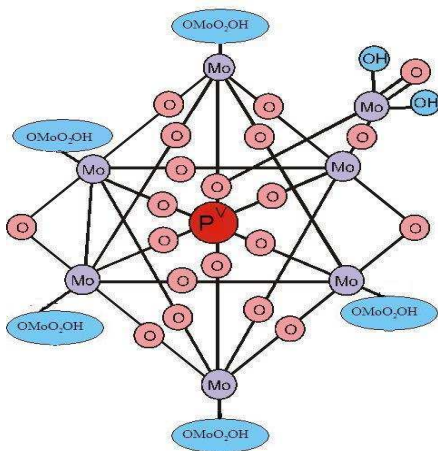
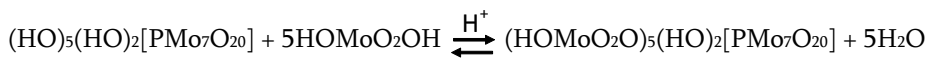


Рис. 5. Строение α -12-МФК.

Образование последней можно выразить следующим суммарным уравнением:



Как видно, в представленной структуре α -12-МФК сохраняется характерная для ее ядра семиосновность – как сумма "сильной" и "слабой" основностей, равных 5 и 2, соответственно. Максимальная основность α -12-МФК, равная семи, в частности, была реализована в ее реакции с основным красителем кристаллическим фиолетовым при достаточном снижении кислотности среды [1]. Образование комплексного ассоциата с пятью ассоциированными катионами фуксина хорошо объясняется на основе представленной структуры α -12-МФК, как результат реакции по OH группам сильной основности, т.е. пяти функциональных -OH групп, имеющих в составе групп -O-MoO₂OH. Возможно, такому взаимодействию способствует также пространственная доступность указанных функциональных групп.

12-ՄՈԼԻԲԴԱՖՈՍՖՈՐԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՂՈՒԻԹՅՈՒՆ ԵՐԵՔԻՅ ԲԱՐՁՐ ՀԻՄՆԱՅՆՈՒԹՅԱՆ ԴՐՍԵՎՈՐՈՒՄԸ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹ ՖՈՒՔՍԻՆԻ ՀԵՏ ՌԵԱԿՑԻԱՑՈՒՄ

**Ֆ. Վ. ՄԻՐՁՈՅԱՆ, Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ,
Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ և Լ. Ս. ԲԱՂՎԱՄԱՐՅԱՆ**

Ֆիզիկաքիմիական և քիմիական անալիզի մեթոդներով հաստատվել է, որ ջրային լուծույթներում քիմիական հավասարակշռության մեջ գտնվող մոլիբդենային տարբեր շարքերի պատկանող մոլիբդաֆոսֆորական հետերոպոլիթթթյուններից (ՄՖԹ) հիմնային ներկանյութ ֆուքսինի (R) հետ ընտրողաբար փոխազդում է 12-ՄՖԹ-ն, առաջացնելով ջրում քիչ լուծվող կոմպլեքսային ասոցիատ, որում R-ի ասոցված կատիոնների թիվը հինգ է:

Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է մոլիբդեն(VI)-ի կիրառված կոնցենտրացիայից և վերջինիս մեծացումից տեղաշարժվում է ավելի թթվային մարզ՝ pH 1,5(1,8-ից, երբ $C_{Mo(VI)}=2,4\cdot 10^{-3}M$ մինչև pH 0,6(0,8, եթե $C_{Mo(VI)}=9,6\cdot 10^{-3}M$: Թթվության նշված միջակայքերում ռեակցիայի զգայնությունը հաստատուն է և բարձր՝ $\varepsilon=(3,2\pm 0,1)\cdot 10^5 l\cdot mol^{-1}\cdot sm^{-1}$: Ռեակցիայի այս զգայնությունը պայմանավորված է կոմպլեքսային ասոցիատում կապված R-ի կատիոնների բարձր թվով (5), որն անբացատրելի է 12-ՄՖԹ-ի մինչ այժմ ընդունված բաղադրությամբ՝ $H_3[PMo_{12}O_{40}]$: Քննարկվել է կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման քիմիզմն ու հնարավոր կառուցվածքը:

MANIFESTATION OF MORE THAN THREE BASICITY OF 12-MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLYACID IN ITS REACTION WITH BASIC DYE FUCHSINE

F. V. MIRZOYAN, A. A. KARAPETYAN, N. A. OHANYAN and L. S. BAGHDASARYAN

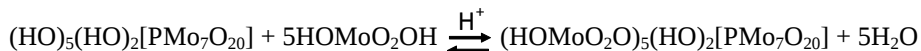
M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

It has been proved, that from molybdophosphoric heteropolyacids (MFA), belonging to different molybdenum rows and being in a chemical balance in solutions, 12-MFA selectively reacts to basic dye fuchsin (R), creating slightly soluble in water, complex associate, in which the number of bonded cations R is equal to five.

The formed complex associate is easily separated by centrifugation and is soluble in acetone. The “R” number of cations, bonded in the complex associate is established by the isomolar series method, and also by the ratio $\varepsilon_{MFA-nR}/\varepsilon_R$. The containment of Mo^{VI} and P^V in the inner coordination sphere is established by the chemical analysis of separate solid phases of the complex associate. The optimal acidity for the execution of the reaction depends on the used concentration of Mo^{VI} and when it is increased, the optimal acidity shifts to a more acidic area: from pH 1,5-1,8 at $C_{Mo(VI)} = 2,4\cdot 10^{-3} M$ to pH 0,6-0,8 at $C_{Mo(VI)} = 9,6\cdot 10^{-3} M$. The execution of the reaction in conditions $C_{Mo(VI)} < 1,2\cdot 10^{-3} M$ and of lesser acidity leads to a decrease in the reaction’s sensitivity, apparently as a result of an incomplete binding of P^V in 12 MFA. The reaction’s sensitivity also decreases in conditions $C_{Mo(VI)} > 9,6\cdot 10^{-3} M$ and respectively in conditions of more acidity. Within the limits of the above-mentioned area of optimal acidity (pH 1,8-0,6) the sensitivity of the reaction is constant and high: $\varepsilon = (3,2\pm 0,1)\cdot 10^5 l\cdot mol^{-1}\cdot sm^{-1}$. This sensitivity of the reactions is due to a high number (5) of R cations in the complex associate and cannot be explained with the still acknowledged composition of 12-MFA: $H_3[PMo_{12}O_{40}]$.

The obtained data can be easily explained on the basis of new conceptions about the chemistry of formation of HPA in diluted solutions, according to which 12-MFA is a derivative from an α -MFA containment “core” $(HO)_5(HO)_2[PMo_7O_{20}]$, in which the presence of seven OH groups is based on its basicity, which is equal to seven, including a “strong” – equal to five, and “weak” – equal to two. The increase in containment of Mo^{VI} α -MFA from α -7-MFA to α -12-MFA is apparently based on the participation of five OH-groups with “strong” basicity in the phasic reactions of condensation with one of the two OH-groups of molybdenum acid. A new – outer layer of α -MFA is formed, which can contain from one to five groups of MoO_2-OH .

The formation of α -12-MFA can be expressed with this summary equation:



Apparently, α -MFA maintains a typical for a “core” α -MFA heptabasicity, representing a sum of “strong” and “weak” basicities, equal to 5 and 2 respectively. The formation of a complex associate with five bonded fuchsin cations is easily explained as a result of a reaction of α -12-MFA by OH-groups of strong basicity, that is five functional OH-groups, present in the O-MoO₂-OH groups. Probably, the spatial availability of these functional groups also contributes to this interaction.

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., Петросян А.А. // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, №8, с. 597.
- [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. // Укр. хим. ж., 1980, т. 46, вып. 9, с. 995.
- [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. // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, №2, с. 92.
- [7] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // Укр. хим. ж., 1980, т. 46, вып. 9, с. 995.
- [8] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 3, с.44.
- [9] Шарло Г. Методы аналитической химии. М., Химия, т. 2, 1969, с. 1081.
- [10] Ситникова Г.А., Проскурякова Г.Ф. Физико-химическое исследование фосфорномолибденового комплекса // Тр. Свердл. с-х ин-та, 1969, 15, с. 349.
- [11] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Тараян В.М. // ЖАХ, 1986, т. 41, вып. 9, с. 1601.
- [12] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, т. 15, с. 1025.
- [13] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян А.А. // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, №10, с. 630.
- [14] Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А. // ЖАХ, 1985, т. 40, вып. 9, с. 1649.
- [15] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян А.А. // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, №7, с. 401.
- [16] Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А., Карапетян З.А. // ЖАХ, 1986, т. 41, вып. 10, с. 1836.
- [17] Сюй Шенцзе // Феньси хуасюэ, КНР, 1983, т. 11, вып. 4, с. 312.
- [18] Mirzoyan F.V. // Collection materials of International polyoxometalate symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009.