

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

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №1, 2012 Химический журнал Армении

НЕОГРАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.28 + 546-328 + 535.24

**ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДОКРЕМНИЕВОЙ
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ И ЕЕ КОМПЛЕКСНОГО АССОЦИАТА
С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ НЕЙТРАЛЬНЫМ КРАСНЫМ**

Փ. Վ. ՄԻՐՅՕՅԱՆ, Զ. Մ. ԱՅՐԻՅԱՆ, Ն. Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԻՐՅՕՅԱՆ

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., д. 10
Факс: (374 10)231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

Поступило 30 IX 2011

Установлено, что из молибдодокремниевых гетерополикислот (МКК) различных рядов по молибдену, находящихся в химическом равновесии в водных растворах, с основным красителем (ОК) нейтральным красным (НК) избирательно реагирует МКК 10-ого ряда по молибдену, образуя мало растворимый в воде комплексный ассоциат с восемью ассоциированными катионами НК – 10-МКК·8НК.

Оптимальная кислотность получения гетерополикислот – pH 1.4ч4.2. Оптимальная кислотность образования комплексного ассоциата – pH – 0.30ч0.85, в случае подавления образования изополимолибдатов НК повышением концентрации HNO_3 и pH -0.2ч5.5, когда реакция проводится в условиях маскировки не связанного в комплексе молибдена(VI) оксалатом натрия. Чувствительность реакции высокая ($\epsilon = 3.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Обсужден возможный химизм образования 10-МКК.

Рис. 5, табл. 3, библиограф. ссылок 16.

Сочетание МКК с основными красителями перспективно не только в смысле повышения чувствительности спектрофотометрического определения кремния, но и для установления не замеченных до настоящего времени возможных ее форм по внутрисферному составу, находящихся в химическом равновесии в водных растворах МКК.

Принято считать, что в результате конденсации молибденовой кислоты с ортокремниевой кислотой образуется лишь додекамолибденовая гетерополикислота кремния (12-МКК) состава $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ [1]. Не по-

лучены и практически не описаны свойства МКК меньших рядов по молибдену. Осуществить непосредственный синтез отдельных этих форм МКК оказалось невозможным. Бесспорный факт существования МКК меньших 12 рядов по молибдену представляется как результат деградации 12-МКК при переходе к неоптимальным условиям. В плане выяснения истинного химизма образования МКК различных рядов по молибдену особый интерес представляют реакции МКК с основными красителями, которые, по ранее описанным нашим данным [2-6], именно в оптимальных концентрационных условиях образования МКК позволяют стабилизировать из находящихся в химическом равновесии МКК различных рядов по молибдену только лишь одну форму определенного ряда.

Настоящая работа посвящена детальному изучению взаимодействия МКК с основным красителем НК, который в этом плане используется впервые. В ходе изучения преследовали цель:

1. обеспечить высокую контрастность реакции путем установления концентрационных условий, полностью исключающих взаимодействие НК с имеющимся в растворе МКК избытком молибдена (VI);
2. выявить концентрационные условия количественного образования и выделения твердофазного комплексного ассоциата;
3. установить внешне- и внутрисферные составы комплексного ассоциата и тем самым характеризовать ту отдельную из равновесных форм МКК, которая реакционноспособна по отношению к НК.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реагенты, аппаратура и методика исследования. Применяли $1.0 \cdot 10^{-2}$ М исходный водный раствор $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH}_{\text{раствора}} 2.3$ по HNO_3), стандартизированный гравиметрически [7], рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой, 0.12 М раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), 0.2 М водный раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч.д.а.»), 0.1% свежеприготовленный водный раствор реагента красителя («ч.»), HNO_3 («ос.ч.») (пл.=1,41) и ацетон («ч.д.а.»). Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде.

Образующиеся твердофазные соединения отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 1-2 мин (лабораторная центрифуга «ОПн 3», 3000 об/мин) и растворяли в 10 мл ацетона. Равновесные значения pH водных растворов измеряли стеклянным электродом (потенциометр «рН 340»). Оптическую плотность (А) ацетоновых растворов соединений НК с МКК и изополимолибдат-ионами измеряли спектрофотометром «СФ-26». При этом был учтен тот факт, что значение ϵ красителя сохраняется в комплексном ассоциате [8]. Детальная методика исследования подобных систем описана нами ранее [2,4]. Впервые ис-

пользуемая нами методика изучения реакций гетерополикислот с ОК позволяет количественно выделить комплексные ассоциаты с высокой по красителю степенью ассоциации, что в дальнейшем подтверждено и другими исследователями [9,10]. Отделенные декантацией осадки соединения $\text{МКК} \cdot n\text{НК}$ растворяли в ацетоне, подкисленным 0,4 мл 0,2 М HNO_3 , получая истинные окрашенные растворы. Параллельно проводили «холостые опыты», контролирующие степень образования изополимолибдатов НК.

Кислотность и концентрация Mo^{VI} при получении соединения $\text{МКК} \cdot n\text{НК}$. В отличие от других исследователей [9,10] опыты проводили не с препаративным реагентом МКК, а с синтезированным нами непосредственно в водном растворе, при $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Si(IV)}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,0 \cdot 10^{-7}$ М и pH 1,44.2.

В условиях количественного образования МКК непосредственно изучить взаимодействие последней с НК невозможно из-за реакции НК с имеющимся в растворе изополимолибдат-ионами. Эта помеха нами устранялась двумя способами: 1) дальнейшим повышением кислотности, после предварительного обеспечения количественного образования МКК при pH 1,44.2 и, следовательно, изучением взаимодействия НК с МКК вне интервала оптимальной для образования МКК кислотности; 2) введением маскирующего избыточный молибден(VI) оксалат-иона и изучением реакции МКК с НК в интервале оптимальной для количественного образования МКК кислотности.

Установлено, что реакцию НК с МКК возможно провести, если повысить кислотность среды после получения МКК в указанном на рис. 1 интервале кислотности. Из данных рисунка следует, что количественное образование и выделение твердофазного комплексного ассоциата $\text{МКК} \cdot n\text{НК}$ наблюдается при pH – 0,30ч0,85. В этих условиях молярный коэффициент светопоглощения комплексного ассоциата высокая: $\epsilon = 3,3 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹. При этом заметного взаимодействия НК с изополимолибдат-ионами не наблюдается.

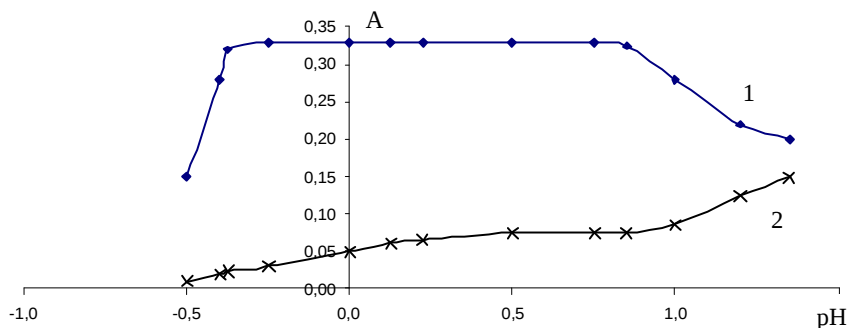


Рис. 1. Зависимость значений A ацетоновых растворов соединений НК с МКК (1) и изополимолибдат-ионами (2) от pH. $C_{\text{Si(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{НК}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ М; pH_{при получении МКК} 2,4; l = 0,1 см, $\lambda = 530$ нм.

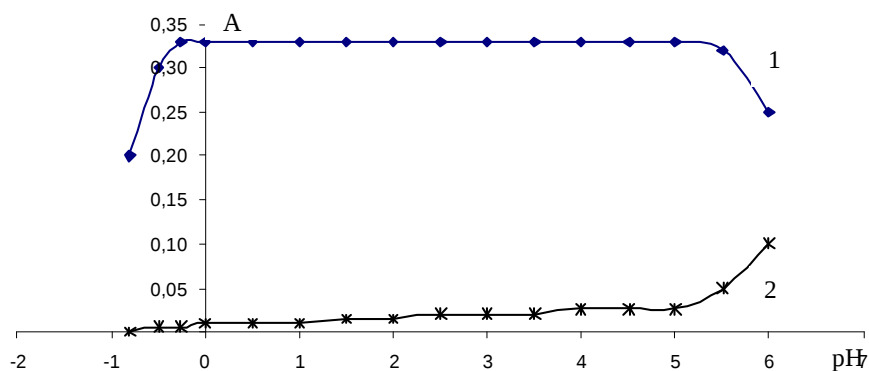


Рис. 2. Зависимость значений A ацетоновых растворов соединений НК с МКК (1) и изополимолибдат-ионами (2) от pH в условиях маскировки избытка молибдена(VI). $C_{Si(IV)} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_{НК} = 1.7 \cdot 10^{-4} M$; $C_{Mo(VI)} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$; $pH_{\text{при получении МКК}} 2.4$; $C(C_2O_4^{2-}) = 0.01 M$, $l = 0.1 \text{ см}$, $\lambda = 530 \text{ нм}$.

При снижении кислотности одновременно выделяются и изополимолибдаты НК, и изучение реакции НК с МКК при $pH > 0.85$ становится невозможным. Эта проблема полностью устраняется, если реакция НК с МКК проводится в присутствии оксалат-иона, который маскирует избыток молибдена(VI). Использование $0.01 M$ оксалат-иона позволяет обеспечить количественный выход МКК·нНК вплоть до $pH 5.5$ (рис. 2), и при этом чувствительность реакций остается неизменной и высокой – $\epsilon = 3.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Высокое значение светопоглощения продукта реакции (МКК·нНК) позволяет проследить за ходом протекания реакции при весьма малых концентрациях МКК ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), когда МКК, по всей вероятности, находится в мономерном состоянии.

В вышеуказанных оптимальных концентрационных условиях (pH при получении МКК 2.5; $C_{Si(IV)} = 1.0 \cdot 10^{-5} M$; pH при получении МКК·нНК 0,5 или 3.0 – в случае использования $0,01 M Na_2C_2O_4$) была изучена зависимость степени образования МКК·нНК от концентрации НК и молибдена(VI). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптимальные условия получения комплексного ассоциата МКК·нНК в отсутствие (1) и в присутствии (2) маскирующего агента. pH при получении МКК 2,2ч3,0

pH при получении МКК·нНК	$C(C_2O_4^{2-}), M$	$C_{Mo(VI)}, M \cdot 10^3$	$C_{НК}, M \cdot 10^4$	$\epsilon \cdot 10^{-5}$
-0.3ч0.85	—	0.96ч5.0	1.7ч4.5	3.3
-0.2ч5.5	0,001	0.96ч7.0	1.7ч6.0	3.3

Видно, что использование оксалат-иона заметно улучшает концентрационные условия получения и выделения соединения МКК·нНК.

Соотношение количеств НК и МКК в продуктах реакции было установлено методом изомолярных серий, поставленных при различной кислотности и суммарной концентрации Si(IV) и НК (рис. 3). Из приведенных данных следует, что независимо от способа подавления реакции НК с избытком молибдена(VI) образуется комплексный ассоциат постоянного состава – $\text{МКК} \cdot 8\text{НК}$, как при $\text{pH} - 0.30 \div 0.85$, так и при $\text{pH} - 0.2 \div 5.5$.

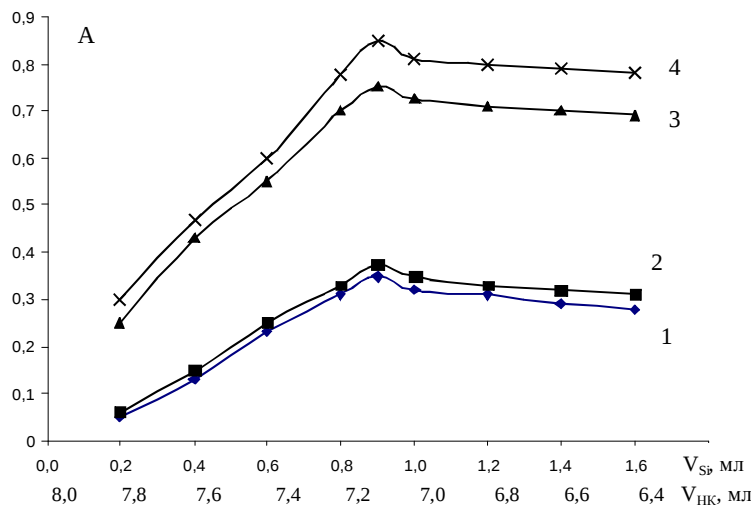


Рис. 3. Изомолярные диаграммы системы НК-МКК, полученные в отсутствие (кр. 1, 3) и в присутствии (кр. 2, 4) оксалата натрия. $\text{pH}_{\text{при получении МКК}} 2.5$; $\text{C}_{\text{Mo(VI)}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $l = 0.1 \text{ см}$, $\lambda = 530 \text{ нм}$; $\text{pH}_{\text{при получении МКК:НК}}$: Кр. 1.3 – 0.8, кр. 2.4 – 4.0; $\Sigma[\text{Si(IV)} + (\text{НК})]$; $\text{M} \cdot 10^5$: кр. 1.2 – 1.0 и кр. 3.4 – 2.0.

Аналогичные данные по составу комплексного ассоциата получены также препаративным анализом и по отношению $\epsilon_{\text{МКК-НК}}/\epsilon_{\text{НК}}$. Для установления содержания Mo^{VI} осадки растворяли в 0.5 мл конц. H_2SO_4 ($\rho = 1.83$) и в полученных растворах определяли Mo^{VI} роданидным методом [11]. Предполагая, что состав внутренней сферы МКК, тем самым и состав продукта реакции, может меняться в зависимости от кислотности, соединение $\text{МКК} \cdot 8\text{НК}$ получали при двух различных, но оптимальных значениях pH .

Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом водорода, путем длительного кипячения. Градуировочный график получали в аналогичных условиях.

Как показывают данные табл. 2, использование НК позволило впервые установить образование комплексного ассоциата на основе МКК 10-ого ряда по молибдену – $[\text{SiMo}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 8\text{НК}$.

Таблица 2

Исходные данные и результаты анализа твердофазного комплексного ассоциата МКК·8НК на содержание Si^{IV}, Mo^{VI} и НК (n = 6, p = 0,95)

рН при получении МКК·НК	Определено			v(НК):v(Si ^{IV}): v(Mo ^{VI})
	НК, моль·10 ⁷	Si ^{IV} , моль·10 ⁷	Mo ^{VI} , моль·10 ⁷	
0,5	8.00±0.02	1.02±0.02	10.02±0.01	7.92:1.00:10.01
	4.01±0.03	0.51±0.04	5.05±0.07	4.08:0.50:5.02
3,5	8.04±0.01	1.01±0.01	10.00±0.02	7.95:1.00:10.03
	4.00±0.04	0.50±0.02	4.98±0.05	4.01:0.50:4.95

Согласно ранее проведенным нами исследованиям, при образовании комплексных ассоциатов МКК·nОК, вследствие избирательного взаимодействия ОК, в ряде случаев стабилизируется также 8-МКК и 10-МКК (см. данные табл. 3). Избирательность взаимодействия ОК нами наблюдается и в аналогичных системах с молибдогерманиевой гетерополикислотой [12,13].

Таблица 3

Составы комплексных ассоциатов МКК·nОК в зависимости от природы ОК и кислотности проведения реакции. рН при получении МКК – 1,4ч4,2

ОК (R)	МКК·nR	рН при получении МКК·nR	ε·10 ⁻⁵	Литература
нейтральный красный	R ₈ [SiMo ₁₀ O ₃₆]	-0.3ч5.5	3.2	–
кристаллический фиолетовый	R ₄ H ₄ [SiMo ₈ O ₃₀]	0.69ч1.10 4.5ч6.5	4.25	[2]
бриллиантовый зеленый	R ₃ H ₅ [SiMo ₈ O ₃₀]	0.72ч1.51	3.4	[3]
	R ₄ H ₄ [SiMo ₈ O ₃₀]	1.96ч4.40	4.3	[3]
малахитовый зеленый	R ₄ H ₄ [SiMo ₈ O ₃₀]	0.42ч1.40	3.2	[3]
	R ₈ [SiMo ₈ O ₃₀]	2.60ч3.80	6.2	[3]
метиленовый голубой	R ₄ H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₂]	0.1ч4.7	4.5	[4]
акридиновый оранжевый	R ₈ [SiMo ₁₂ O ₄₂]	0.1ч0.7 0.35ч6.5	3.7	[5]
метиленовый зеленый	R ₄ H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₂]	0.1ч6.5	2.25	[4]
диметилтионин	R ₄ H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₂]	3.5ч6.5	2.4	[4]
метиловый зеленый	R ₄ H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₂]	1.0ч1.5	4.7	[6]

Достоин внимания тот факт, что число ассоциированных катионов ОК, равное восьми, характерно и для МКК указанных рядов по молибдену. С другой стороны, МКК различных рядов по молибдену образуют комплексные ассоциаты и с четырьмя ассоциированными катионами ОК, в зависимости от природы последних, а иногда и от кислотности проведения реакций. По недавно выдвинутым нами представлениям химизма образования гетерополиоксикислот в разбавленных водных растворах [14-16], описанный в настоящей работе комплексный ассоциат можно представить как производное «ядра» α -МКК состава $(\text{HO})_4(\text{HO})_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{22}]$:

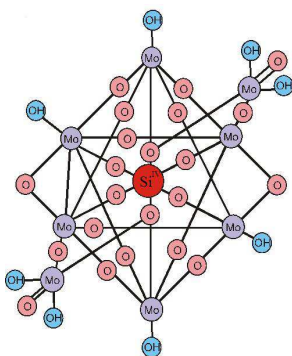


Рис. 4. Строение ядра α -МКК.

Как видно из представленной структуры, наличие восьми OH-групп, связанных с «ядром», обуславливает основность ядра α -МКК, равной восьми, в том числе «сильной», равной четырем (единичные OH группы, связанные с атомами Mo^{VI}), и «слабой», также равной четырем (когда с атомами Mo^{VI} связаны по две OH группы). Рост ряда по молибдену(VI) от α -8-МКК до α -12-МКК, вероятнее всего, обуславливается участием четырех OH-групп с «сильной» основностью в стадийных реакциях конденсации с одной из двух OH-групп молибденовой кислоты – $\text{HO}-\text{MoO}_2\text{OH}$. При этом образуется второй – внешний слой α -МКК, который может содержать от одной до четырех групп $-\text{O}-\text{MoO}_2\text{OH}$.

Достаточная отдаленность этих групп друг от друга предотвращает возникновение мостиковых кислородных ($-\text{O}-$) связей между молибдат-ионами внешнего слоя. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических равновесий между восьмиосновными α -МКК различных по молибдену рядов – от α -8-МКК до α -12-МКК. Каждая из этих форм может стабилизироваться в виде мало растворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК.

Как показывают результаты данного исследования, использование НК приводит к стабилизации α -10-МКК.

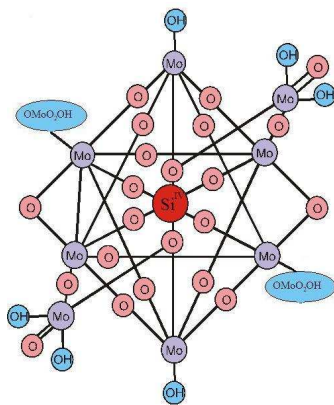
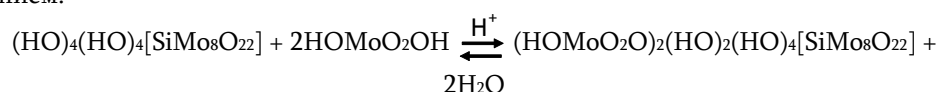


Рис. 5. Одно из возможных строений α -МКК.

Образование последней можно выразить следующим суммарным уравнением:



Как видно, у α -10-МКК сохраняется характерная для ее «ядра» восьмиосновность – как сумма «сильной» и «слабой» основностей, равная 4 и 4, соответственно. В реакции с НК реализуются все единицы основности α -10-МКК, чему способствует, по-видимому, образование в результате реакции весьма мало растворимого в воде комплексного ассоциата.

ՄՈԼԻԲԴԱՄԻՆԻՑԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹՎԻ ԵՎ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՑՈՒԹՅՈՒՆՔ ԿԱՐՄԻՐԻ ՀԵՏ ԴԻԱ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՏԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՔԻՄԻՉՄԱՆ

Ֆ. Վ. ՄԻՐՉՈՅԱՆ, Է. Ք. ՀԱՅՐԻՑԱՆ, Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ և Լ. Ա. ՄԻՐՉՈՅԱՆ

Հաստատվել է, որ ջրային լուծույթներում քիմիական հավասարակշռության մեջ գտնվող ըստ մոլիբդենի տարբեր շարքերի մոլիբդասիլիցիումական հետերոպոլիթթուներից (ՄՄԹ) հիմնային ներկանյութ չեզոք կարմիրի (R) հետ ընտրողաբար փոխազդում է 10-ՄՄԹ-ն, առաջացնելով ջրում քիչ լուծվող կոմպլեքսային ասոցիատ, որում R-ի ասոցված կատիոնների թիվը ութ է:

Ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է լուծույթներում առկա մոլիբդեն(VI)-ի ավելցուկի հետ R-ի ռեակցիայի ճնշման եղանակից: Եթե վերջինս իրագործվում է ՄՄԹ-ի քանակական առաջացումն ապահովելուց հետո հանքային թթվի (HNO_3) կոնցենտրացիայի հետագա մեծացմամբ, ապա կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման օպտիմալ թթվությունն է $\text{pH} -0.30$ և 0.85 : Վերջինս նկատելիորեն ընդլայնվում է ($\text{pH} -0.2$ և 5.5), երբ ռեակցիան իրագործվում է մոլիբդեն(VI)-ի ավելցուկի քողարկման պայմաններում ($0.01 \text{ M Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$):

Թթվության նշված միջակայքերում ռեակցիայի զգայնությունը հաստատուն է և բարձր՝ $\varepsilon = 3.3 \cdot 10^5 \text{ Լ} \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{սմ}^{-1}$:

Քննարկվել են կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման քիմիզմն ու հնարավոր կառուցվածքը:

CHEMISM OF FORMATION OF MOLYBDENUM SILICON HETEROPOLYACID AND ITS COMPLEX ASSOCIATE WITH NEUTRAL RED BASIC DYE

F. V. MIRZOYAN, E. H. AYRIYAN, N. A. OHANYAN and L. A. MIRZOYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan Str., d. 2, Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (374 10) 231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

It is established, that from molybdenum silicon heteropolyacids (MSA) of different molybdenum rows being in chemical balance in water solutions, 10-MSA selectively reacts to neutral red basic dye, forming a slightly soluble in water and soluble in acidified acetone complex associate.

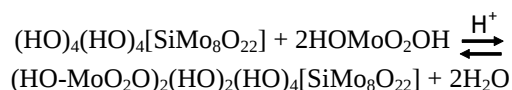
The optimal acidity of the formation of MSA is pH 1.4÷4.2. It has been shown, that in the mentioned interval of acidity the reaction with MSA is hindered by the interaction of R with molybdenum (VI)surfeit, also present in the solution. The last reaction is suppressed, if after the quantitative formation of MSA at pH 1.4÷4.2 the concentration of mineral acid (HNO₃) is increased. In this case the quantitative formation of the complex associate is provided in the interval pH -0.30÷0.85.

It is established, that the reaction of R with the molybdenum surfeit (VI) present in the solution can also be suppressed when the last is disguised. When 0.01 mol·l⁻¹ of sodium oxalate is used for the mentioned reason, the quantitative formation of the complex associate is provided in a wider interval of acidity – pH -0.2÷5.5. Thus the reaction of R with MSA can be conducted in conditions optimal for the formation of MSA acidity.

The composition of MSA, reacting to R is established by a chemical analysis of the formed solid phase complex associate. Using the isomolar method and the ratio $\varepsilon_{\text{MKK}_{\text{NR}}}/\varepsilon_{\text{R}}$ it has been determined, that the quantity of R bonded in one mole of complex associate equals to 8 moles. The high number of neutral red basic dye in the complex associate causes the high sensibility of the reaction: $\varepsilon = 3.3 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

The obtained data can be easily explained on the basis of our perception of the chemism of the formation of heteropolyacids in diluted solutions, according to which 10-MSA is a product of a α -MSA core with a composition (HO)₄(HO)₄[SiMo₈O₂₂]. The presence of eight OH groups bonded to the core causes the basicity of the α -MSA core, which is equal to eight, including the “strong”, which is equal to 4, and a “weak”, which is also equal to four. The increase of the molybdenum (VI) row from α -8-MSA to α -12-MSA is apparently caused by the participation of the four OH-groups with a “strong” basicity in phasic reactions of condensation with one of the two HO-groups of molybdenum acid –HO-MoO₂OH. During it a second – outer layer of α -MSA is formed, which can contain from one to four groups –O-MoO₂OH.

The formation of α -10-MSA can be expressed by this summary equation:



As it is shown, the formed α -10-MSA maintains its octabasicity, which is characteristic for a core. When forming a complex associate, all the eight units of α -10-MSA are used.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Tsldinos G.* // Ind.Chem., Prod. Res. Develop., 1974, v. 13, №4, p. 267.
- [2] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // ЖАХ, 1979, т. 34, вып. 8, с. 1515.
- [3] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №2, с. 122.
- [4] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М.* // ЖАХ, 1980, т. 35, вып. 7, с. 1293.
- [5] *Мирзоян Ф.В.* // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, №3, с. 214.
- [6] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* // Заводская лаборатория, 1978, т. 44, №10, с. 1184.
- [7] *Гиллебранд В.Ф., Лендель Т.Э., Брайт Т.А., Гофман Д.Н.*, Практическое руководство по неорганическому анализу, М., Госхимиздат, 1960, ч. III, с. 861.
- [8] *Сюй Шенцзе* // Феньси хуасюэ, КНР, 1983, т. 11, вып. 4, с. 312.
- [9] *Лебедева Л.И., Николаева Д.Н.* // Вестник ЛГУ, 1981, №16, с. 1025.
- [10] *Лебедева Л.И., Николаева Д.Н.* // ЖАХ, 1982, т. 37, №2, с. 260.
- [11] *Зайчикова Л.Б.* // Заводская лаборатория, 1949, №15, с. 1025.
- [12] *Мирзоян Ф.В., Петросян А.А., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Саркисян Ж.В.* // ЖАХ, 2000, т. 55, №3, с. 289.
- [13] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А., Вардапетян С.М.* // Информационные технологии и управление, Ереван, 2004, №4-2, с. 89.
- [14] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Вардапетян С.М.* // Международный семинар «Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ», Ереван, 2000, 2-7 октября, с. 113.
- [15] *Мирзоян Ф.В.* // Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 2007, 22-25 октября, сб. материалов, с. 25.
- [16] *Mirzoyan F.V.* // International polyoxometalate symposium Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009.