

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.289 + 546-328 + 535.24

ХИМИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДОГЕРМАНИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ С ОСНОВНЫМ КРАСИТЕЛЕМ НИЛЬСКИМ ГОЛУБЫМ

Փ. Վ. МИРЗОЯН

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 7 XII 2011

Установлено, что из молибдогерманиевых гетерополикислот (МГК) различных рядов по молибдену, находящихся в химическом равновесии в водных растворах, с основным красителем (ОК) нильским голубым (НГ) избирательно реагирует МГК 8-ого ряда по молибдену, образуя мало растворимый в воде комплексный ассоциат с восемью ассоциированными катионами НГ—8-МГК·8НГ.

Оптимальная кислотность получения гетерополикислот – pH 2.4ч4.2. Оптимальная кислотность образования комплексного ассоциата – pH -0.2ч1.4 в случае подавления образования изополимолибдатов НГ повышением концентрации HNO₃ и pH -0.2ч4.6, когда реакция проводится в условиях маскировки не связанного в комплексе молибдена(VI) оксалатом натрия. Чувствительность реакции высокая ($\epsilon = 2.5 \cdot 10^5 \text{ л.моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Обсужден возможный химизм образования 8-МГК.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 29.

Синтезу, изучению строения, а также применению в качестве эффективных катализаторов в синтетической органической химии самой 12-молибдофосфорной кислоты и ее солей посвящены многие работы [1-4]. Несмотря на большой объем информации по синтезу и использованию молибдогерманиевых гетерополикислот, механизм их образования до сих пор не выяснен. Дискуссионными остаются вопросы их основности и внутрисферного состава. По внутрисферному составу устойчивой представляется 12-МГК, основность которой принимается равной четырем – H₄[GeMo₁₂O₄₀]. МГК меньших по молибдену рядов мало описаны.

Предполагают, что они образуются в результате деградации 12-МГК при переходе к неоптимальным условиям, и отщепление каждого из связанных молибдат-ионов приводит к повышению основности полученной МГК [5].

Для решения этих дискуссионных задач, как показали наши исследования, весьма информативны избирательные реакции МГК с катионами ОК различных рядов, приводящие к образованию мало растворимых в воде комплексных ассоциатов (КА).

Реакции МГК с ОК изучены и изучаются многими исследователями. Большая часть исследований преследует цель практического использования продуктов реакции в химическом анализе в связи с ожидаемой высокой чувствительностью определений. Это определенно относится к работам, в которых продукты реакций стабилизируются в водных растворах [6-9] или же отделяются флотацией органическими растворителями [10-13]. Последние, как известно, извлекают и простые соли ОК, что вынуждает проводить исследования в весьма жестких условиях, к тому же, в основном не обеспечивающих количественное образование продуктов реакции. Ни в одной из этих работ не оказалось возможным изучить зависимость состава продуктов от условий их получения и, особенно, от кислотности.

Впервые, используя метод выделения твердофазных продуктов реакций МГК с ОК путем центрифугирования, нами показано, что реакции МГК с ОК перспективны для выявления новых форм МГК и для четкого представления реальных равновесий в растворах МГК [14-25].

Высокое светопоглощение продуктов реакции МГК с ОК позволяет проследить за ходом протекания реакций при весьма малых концентрациях МГК (порядка 10^{-5} – 10^{-7} моль/л), когда МГК, по всей вероятности, находится в виде мономеров.

О взаимодействии НГ с МГК пока не имеется сведений. Представленные в данной работе результаты изучения реакций МГК с НГ вносят значительную ясность в вопросы химического состава и возможной структуры 8-МГК.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Реагенты, аппаратура и методика исследования. В работе использованы: $6 \cdot 10^{-3}$ М исходный раствор германия(IV) с рН 7,2, приготовленный растворением 0.1441 г GeO_2 («ос.ч.») в дистиллированной воде с добавлением небольших количеств NaOH («ос.ч.») в виде разбавленного раствора и разбавлением до 100 мл водой; рабочий раствор германия (IV)

($1 \cdot 10^{-4}$ М) получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой; 0.02 М раствор молибдена (VI), полученный растворением 2.904 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.») в 500 мл дистиллированной воды; 0.1% раствор красителя, приготовленный растворением 0.100 г препарата («ч.д.а.») в 100 мл дистил-

206

лированной воды; водные растворы HNO_3 («ос.ч.») и H_2SO_4 («ос.ч.») различных концентраций; 0.2 М раствор оксалата натрия, приготовленный растворением 2.680 г $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ («ч.») в 100 мл дистиллированной воды. Все растворы хранили в полиэтиленовой посуде. В качестве растворителя КА использовали ацетон («ч.д.а.»).

В конические центрифужные пробирки вводили определенные объемы растворов Ge(IV) , Na_2MoO_4 , минеральной кислоты (общий объем 5 мл), хорошо перемешивали и оставляли на 10 мин для максимального образования МГК (рН полученных растворов далее обозначали через рН_к). Затем создавали оптимальную для образования КА кислотность (рН_{ка}), при необходимости вводили определенные объемы $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, затем раствор НГ, разбавляли водой до 10 мл и перемешивали до образования хлопьев мало растворимого в воде КА. Хлопья отделяли центрифугированием и декантацией растворов (центрифуга ОПн-3, 3000 об/мин, $\tau=3$ мин) и в тех же пробирках растворяли в 10 мл ацетона. Измеряли оптическую плотность полученных ацетоновых растворов при 630 нм спектрофотометром «СФ-26». Равновесные значения рН водных растворов, полученных после центрифугирования, измеряли потенциометром «рН-340».

Параллельно проводили «холостые опыты», контролирующие степень образования изополимолибдатов НГ.

Кислотность и концентрация Mo^{VI} при получении соединения $\text{МГК} \cdot n\text{НГ}$. В условиях количественного образования МГК непосредственно изучить взаимодействие последней и НГ невозможно из-за реакции НГ с имеющимися в растворе изополимолибдат-ионами. Эта помеха нами устранялась двумя способами: 1) дальнейшим повышением кислотности после предварительного обеспечения количественного образования МГК при рН 2.4ч4.2 и, следовательно, изучением взаимодействия НГ с МГК вне интервала оптимальной для образования МГК кислотности; 2) введением маскирующего избыточный молибден (VI) оксалат-иона и изучением реакции МГК с НГ в интервале оптимальной для количественного образования МГК кислотности.

Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что при использовании первого способа количественное образование и выделение твердофазного комплексного ассоциата $\text{МГК} \cdot n\text{НГ}$ наблюдается при рН -0.2ч1.4 после предварительного получения МГК в интервале рН 2.4ч4.2. Молярный коэффициент светопоглощения КА

высокий
—
 $\epsilon=2.5 \cdot 10^5$

л (моль⁻¹/см⁻¹). При этом заметного взаимодействия НГ с изополимолибдат-ионами не наблюдается.

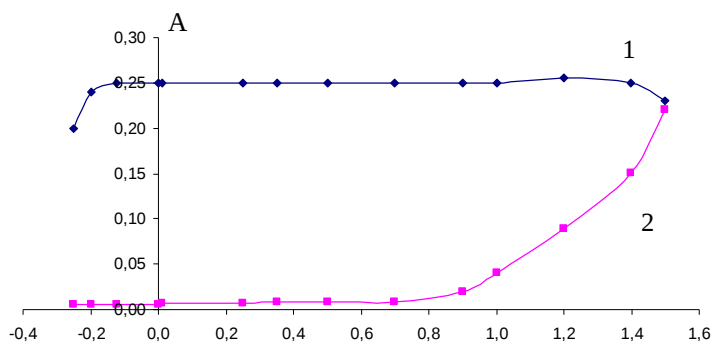


Рис. 1. Зависимость значений оптической плотности (А) ацетоновых растворов соединений НГ с МГК (1) и изополимолибдат-ионами (2) от рН_{КА}. $C_{Ge} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_{НГ} = 1.41 \cdot 10^{-3} M$; $C_{Мо} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$; рН_{при получении МГК} 2.5; $l = 0.1 \text{ см}$; $\lambda = 630 \text{ нм}$.

При снижении кислотности одновременно выделяются и изополимолибдаты НГ, и изучение реакции НГ с МГК при рН > 1.4 становится невозможным. Эта проблема полностью устраняется, если реакция НГ с МГК проводится в присутствии оксалат-иона, который маскирует избыточный молибден (VI) (второй способ). Использование 0.01 M оксалат-иона позволяет обеспечить количественный выход МГК·пНГ в широком интервале рН – от -0.2 до 4.6 (рис. 2), при этом чувствительность реакции остается неизменной и высокой – $\epsilon = 2.5 \cdot 10^5 \text{ л (моль}^{-1} \text{ см}^{-1})$.

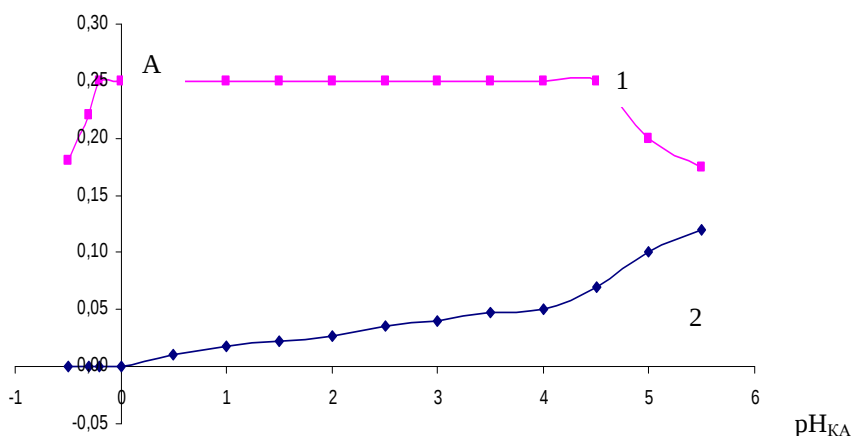


Рис. 2. Зависимость значений А ацетоновых растворов соединений НГ с МГК (1) и изополимолибдат-ионами (2) от рН_{КА}. $C_{Ge} = 1 \cdot 10^{-5} M$; $C_{НГ} = 1.41 \cdot 10^{-3} M$; $C_{Мо} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$; рН_{при получении МГК} 2.5; $l = 0.1 \text{ см}$; $\lambda = 630 \text{ нм}$.

В вышеуказанных оптимальных условиях (рН_{при получении МГК} 2.7; $C(Ge^{IV}) = 1 \cdot 10^{-5} M$; рН_{при получении МГК·пНГ} 0.6 или 2.5 (в случае использования 0,01 M Na₂C₂O₄)) была изучена зависимость степени образования МГК·пНГ от концентрации НГ и молибдена (VI). Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Оптимальные условия получения комплексного ассоциата МГК·nНГ
в отсутствие и в присутствии маскирующего агента рН_{при получении МГК} 2.8**

рН _{при получении МГК·nНГ}	C(C ₂ O ₄ ²⁻), М	C(Mo ^{VI}), М·10 ³	C(НГ), М·10 ⁴	ε·10 ⁻⁵
-0.2ч1.4	—	0.96ч5.0	2.82ч3.94	2.5
-0.2ч4.6	0.01	0.96ч7.0	2.82ч5.64	2.5

Очевидно, что использование оксалат-иона заметно улучшает концентрационные условия получения и выделения соединения МГК·nНГ.

Соотношение количеств НГ и МГК в продуктах реакции было установлено методом изомолярных серий, поставленных при различной кислотности и суммарной концентрации Ge^{IV} и НГ (рис. 3). Из приведенных данных следует, что, независимо от способа подавления реакции НГ с избыточным молибденом (VI), образуется комплексный ассоциат постоянного состава — МГК·8НГ.

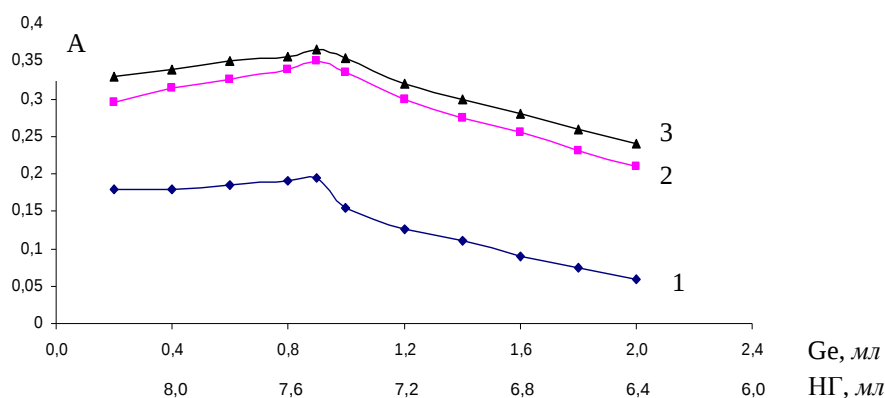


Рис. 3. Изомолярные диаграммы системы НГ-МГК, полученные в отсутствие (кр. 1, 3) и в присутствии (кр. 2) оксалата натрия. рН_{при получении МГК} 2.5; C_{Мо} = 1.2·10⁻³ М; l = 0.3 см; λ = 630 нм; рН_{при получении МГК·8НГ}: кр. 1, 3 – 0.25; кр. 2 – 4.0; Σ[Ge(IV)+(НГ)], М: кр. 2,3 – 4·10⁻⁵; кр. 1 – 2·10⁻⁵.

Аналогичные данные по составу комплексного ассоциата получены также методом насыщения, препаративным анализом и по отношению значений молярных коэффициентов светопоглощения – $n = \epsilon_{\text{МГК} \cdot n\text{НГ}} / \epsilon_{\text{НГ}} = 2.8 \cdot 10^5 / 3.2 \cdot 10^4 \approx 8$.

Для установления содержания Мо^{VI} осадки МГК·nНГ растворяли в 0.5 мл конц. H₂SO₄ и в полученных растворах определяли Мо^{VI} роданид-ным методом [26]. Предполагая, что внутрисферный состав МГК, а тем

самым и состав продукта реакции могут меняться в зависимости от рН_{ка}, соединения МГК·nНГ выделялись при трех различных, но оптимальных значениях рН_{ка}. Краситель в полученных сернокислых растворах разлагали пероксидом

водорода путем длительного кипячения. Градуировочный график получали в аналогичных условиях.

Таблица 2

Исходные данные и результаты анализа препаратов соединения МГК·nНГ на содержание Ge^{IV} , Mo^{VI} и НГ. (n = 6, p = 0.95)

$\text{pH}_{\text{при получении МГК} \cdot \text{nНГ}}$	Определено			$\text{V}_{\text{НГ}}:\text{V}_{\text{Ge}}:\text{V}_{\text{Mo}}$
	НГ, $\text{моль} \cdot 10^7$	Ge^{IV} , $\text{моль} \cdot 10^7$	Mo^{VI} , $\text{моль} \cdot 10^7$	
0.7	8.00 ± 0.03	1.02 ± 0.01	8.01 ± 0.02	7.84:1.00:7.85
1.0	8.04 ± 0.01	1.01 ± 0.02	8.02 ± 0.03	7.96:1.00:7.94
3.2	8.02 ± 0.04	1.04 ± 0.05	8.04 ± 0.02	7.70:1.00:7.73

Результаты химического анализа (табл. 2) показывают, что использование НГ приводит к образованию комплексного ассоциата с восемью ассоциированными катионами НГ на основе МГК 8-ого ряда по молибдену – $[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}] \cdot 8\text{НГ}$.

Достоин внимания тот факт, что 8-МГК оказалась реакционноспособной формой и в реакциях с ОК других рядов (табл. 3). Однако число ассоциированных катионов ОК в продуктах реакции оказалось равным четырем, хотя концентрационные условия проведения реакции получения МГК были практически идентичными.

Не меняя условия получения МГК, при использовании НГ впервые устанавливается образование КА на основе той же 8-МГК с восемью ассоциированными катионами ОК. Это однозначно свидетельствует о присущей 8-МГК максимальной основности, равной восьми. Кислотность получения МГК (pH 2.44.2) соответствует ее α -форме [5, 27]. α -МГК меньших по молибдену рядов, устойчивых в растворах и реакционноспособных по отношению к ОК, нами не обнаружены, да и в литературе не описаны. В рамках недавно выдвинутых нами представлений [28, 29] 8-МГК является «ядерной» формой α -МГК со строением, представленным на рис. 4.

Видно, что в центре «ядерной» структуры 8-МГК находится атом Ge^{IV} в октаэдрическом окружении атомов кислорода и она включает восемь шестиатомных циклов. Это обуславливает высокую устойчивость «ядра».

Таблица 3

Составы соединений МГК·nОК в зависимости от природы ОК
и кислотности проведения реакции. $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$;
 $C(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ ч } 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{при получении МГК}} 2.4 \text{ ч } 4.2$

Основной краситель (R)	МГК·nОК	$\text{pH}_{\text{при получении МГК 2.4(4.2)}}$	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
кристаллический фиолетовый	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.1 ч 0.4	1.2	[14]
	$\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0.7 ч 0.9	3.2	[14]
	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	1.5 ч 6.0	4.2	[14]
акрифлавин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0 ч 3.8	3.2	[16]
родамин С	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	1.1 ч 4.8	5.0	[19]
родамин 6Ж	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	3M HCl ч pH 3,2	5.0	[20]
аурамин	$\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0.5 ч 1.5	1.4	[21]
	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	2.2 ч 4.4	2.0	[21]
сафрапин Т	$\text{R}_6\text{H}_2[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	3.7 ч 6.0	3.0	[25]
пиронин Ж	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.15 ч 6.0	2.7	[22]
диметилтионин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_9\text{O}_{33}]$	2.0 ч 2.5 M	2.45	[13]
	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_9\text{O}_{33}]$	3.2 ч 6.0	2.45	[13]
бриллиантовый зеленый	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$	-0.15 ч 0.65	2.3	[18]
	$\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$	0.8 ч 1.2	3.5	[18]
	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$	1.4 ч 2.2	4.4	[18]
	$\text{R}_8[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$	2.5 ч 4.0	8.8	[18]
малахитовый зеленый	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$	-0.23 ч 0.27	1.7	[17]
	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$	0.5 ч 1.2	3.1	[17]
	$\text{R}_8[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$	2.0 ч 4.8	6.2	[17]
акридиновый оранжевый	$\text{R}_8[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0.45 ч 4.8	3.5	[16]
метиленовый голубой	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0.45 ч 5.0	4.5	[15]

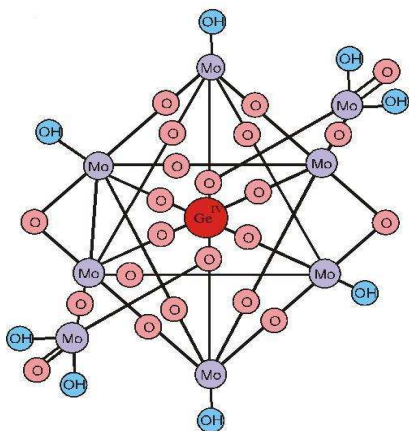


Рис. 4. Одно из возможных строений ядра α -МГК.

Наличие восьми –ОН групп, связанных с «ядром», обуславливает основность последнего, равной восьми, в том числе «сильной», равной четырем (по –ОН группам, связанными с атомами молибдена, у которых по шесть атомов кислорода), и «слабой», также равной четырем (по –ОН группам, связанными с атомами молибдена, у которых по пять атомов кислорода): $(\text{HO})_4(\text{HO})_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{22}]$. Очевидно, что в случае ранее примененных ОК 8-МГК реализовал свою «сильную» основность, равную четырем. НГ пока является единственным ОК, в реакции которой с 8-МГК реализуются все 8 единиц основности последней.

Очевидно, что образование α -МГК бульших по молибдену рядов могло произойти путем участия –ОН групп «сильной» основности «ядра» в реакциях конденсации с молибденовой кислотой ($\text{HO-MoO}_3\text{H}$), что и приводит к постепенному росту содержания Mo^{VI} в составе α -МГК от восьми до двенадцати. При этом изменения основности α -МГК не происходит, о чем свидетельствуют и экспериментальные данные по составам КА α -МГК бульших по молибдену рядов (табл. 3.)

Таким образом, из МГК различных рядов по молибдену, находящихся в химическом равновесии в водных растворах, основной краситель НГ избирательно реагирует с МГК 8-ого ряда по молибдену. Состав образующегося при этом комплексного ассоциата по внешней координационной сфере впервые показывает, что, наряду с ранее наблюдаемой эффективной основностью, равной четырем, 8-МГК присуща и максимальная основность, равная восьми.

ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՆԵՂՈՍԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՑՏԻ ՀԵՏ ՍՈԼԻԲՐԱԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹ-ՎԻ ՓՈԽԱԶԴՅՈՒԹՅԱՆ ՔԻՄԻԶՍԸ

Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ

Հաստատվել է, որ ջրային լուծույթներում քիմիական հավասարակշռության մեջ գտնվող ըստ մոլիբդենի տարբեր շաքբերի մոլիբդագերմանիումական հետերոպոլիթթուներից ($\text{U}^{\text{Գ}}\text{Թ}$) հիմնային ներկանյութ նեղոսային կապույտի (R) հետ ընտրողաբար փոխազդում է 8- $\text{U}^{\text{Գ}}\text{Թ}$ -ն, առաջացնելով ջրում քիչ լուծվող կոմպլեքսային ասոցիատ, որում R -ի ասոցված կատիոնների թիվը ութ է:

Հետերոպոլիթթուները ստացվել են թթվության pH 2.4փ4.2 միջակայքում: R -ի հետ ռեակցիայի իրագործման օպտիմալ թթվությունը կախված է լուծույթներում առկա մոլիբդեն(VI)-ի ավելցուկի հետ R -ի ռեակցիայի ճնշման եղանակից: Եթե վերջինս իրագործվում է $\text{U}^{\text{Գ}}\text{Թ}$ -ի քանակական առաջացումն ապահովելուց հետո հանքային թթվի (HNO_3) կոնցենտրացիայի հետագա բարձրացմամբ, ապա կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման օպտիմալ թթվության միջակայքն է pH -0.2փ1.4: Վերջինս նկատելիորեն ընդլայնվում է (pH -0.2փ4.6), երբ ռեակցիան իրագործվում է 0.01 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -ով մոլիբդեն(VI)-ի ավելցուկի քողարկման պայմաններում: Թթվության նշված միջակայքերում ռեակցիայի զգայնությունը հաստատուն է և բարձր՝ $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^5 \text{ l/(mol}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$:

Քննարկվել է կոմպլեքսային ասոցիատի առաջացման քիմիզմն ու փոխազդող $\text{U}^{\text{Գ}}\text{Թ}$ -ի հնարավոր կառուցվածքը:

THE MECHANISM OF INTERACTION BETWEEN MOLYBDOGERMANIC HETEROPOLYACID AND THE BASIC DYE NILE BLUE

F. V. MIRZOYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA

10, d. 2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia

Fax: (374 10) 231275, e-mail: mirferd@rambler.ru

It is established that from molybdo germanic heteropoly acids (MGA) of different molybdenum rows being in chemical balance in water solutions, 8-MGA selectively reacts with nile blue basic dye, forming a slightly soluble in water and soluble in acetone complex associate.

The optimal acidity of the formation of MGA is pH $2.4 \div 4.2$. It has been shown that in the mentioned interval of acidity the reaction with MGA is hindered by the interaction of R with molybdenum (VI) excess, also present in the solution. The last reaction is suppressed, if after the quantitative formation of MGA at pH $2.4 \div 4.2$ the concentration of mineral acid (HNO_3) is increased. In this case the quantitative formation of the complex associate is provided in the interval pH $-0.2 \div 1.4$.

It is established that the reaction of R with the molybdenum (VI) excess present in the solution can also be suppressed when the last is disguised. When $0.01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 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 $-0.2 \div 4.6$. Thus the reaction of R with MGA can be conducted in conditions optimal for the formation of MGA acidity.

The composition of MGA reacting with R is established by a chemical analysis of the formed solid phase complex associate. Using the isomolar method and the ratio $\varepsilon_{\text{MKK-nR}}/\varepsilon_{\text{R}}$ ($\varepsilon_{\text{R}} = 3.2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) it has been determined that the quantity of R bonded in one mole of complex associate equals to 8 moles. The high number of in the complex associate causes the high sensibility of the reaction: $\varepsilon = 2.5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$.

The obtained data can be easily explained on the basis of our perception of the chemism of the formation of heteropoly acids in diluted solutions, according to which 8-MGA is a α -MGA core with a composition $(\text{HO})_4(\text{HO})_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{22}]$. The presence of eight OH groups bonded to the core causes the basicity of the α -MGA core, which is equal to eight, including the "strong", which is equal to 4, and a "weak", which is also equal to four.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Wang S.M., Yuan Y., Wang Q.S. // Journal of Molecular Structure, 2011, v.994 (1-3), p. 82.
- [2] Pizzo L.R., V6zquez P.G., C6ceres C.V., Blanco M.N. // Applied Catalysis A: General, 2003, v.256 (1-2), p. 125.
- [3] Dermeche L., Thouvenot R., Hocine S., Rabia C. // Inorganica Chimica Acta, 2009, v.362 (11), p. 3896.
- [4] Lapkin A., Bozkaya B., Mays T., Borello Luisa., Edler K., Crittenden B. // Catalysis Today, 2003, v.81 (4), p. 611.
- [5] Казанский Л.П., Торченкова Е.А., Спицын В.И. // Успехи химии, 1974, т. 43, №7, с. 1137.
- [6] Popa Gr., Paralesku J. // Talanta, 1969, v. 16, p. 315.

- [7] Живописцев В.П., Черепанова Т.Б. Межвузовский сборник научных трудов, Пермь, 1976, с. 119, 1979, с. 73.
- [8] Живописцев В.П., Черепанова Т.Б. // ЖАХ, 1977, т. 32, с. 977.
- [9] Wang Z., Zheng J. // Huaxue hangbao, Chemistry, 1983, v. 7, p. 19.
- [10] Ганаго Л.И., Простак И.И. // ДАН БССР, 1969, 13, с. 345.
- [11] Pora Gr., Paralesku J. // Rev. Chim. (RSR), 1970, v. 21, p. 43.
- [12] Ганаго Л.И., Простак И.И. // Изв. вузов, химия и хим. технология, 1971, т. 14, с. 1165.
- [13] Ганаго Л.И., Простак И.И. // ЖАХ, 1971, 26, с. 104.
- [14] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №2, с. 106.
- [15] Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyan E.Kh., Grigorian N.A. // Talanta, 1980, v. 27, p. 1055.
- [16] Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyan E.Kh. // Anal. Chim. Acta, 1981, v. 124, p. 185.
- [17] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А. // ЖНХ, 1984, т. 29, вып. 8, с. 1997.
- [18] Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. // ЖАХ, 1984, т. 39, вып. 11, с. 2010.
- [19] Айриян Э.Х., Мирзоян Ф.В. // ЖНХ, 1987, т. 32, вып. 2, с. 381.
- [20] Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Петросян А.А. // Укр. хим. ж., 1987, т. 53, №4, с. 391.
- [21] Мирзоян Ф.В., Петросян А.А., Айриян Э.Х., Карапетян А.А., Саркисян Ж.В. // ЖАХ, 2000, т. 55, №3, с. 289.
- [22] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Оганян Н.А. // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с. 50.
- [23] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А., Вардапетян С.М. // Информационные технологии и управление, Ереван, 2004, №4-2, с. 89.
- [24] 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.
- [25] Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А. // Ж. прикл. химии Армении, 2000, №1-2, с. 16.
- [26] Зайчикова Л.Б. // Заводская лаборатория, 1949, №15, с. 1025.
- [27] Halasz A., Pungor E. // Talanta, 1971, v. 18, p. 569.
- [28] Мирзоян Ф.В. / Международная конференция по химии и химической технологии, Ереван, 2007, 22-25 октября, сб. материалов, с. 25.
- [29] Mirzoyan F.V. / International polyoxometalate symposium Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009.