

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA**

*Հայաստանի քիմիական հանդես*  
Химический журнал Армении 76, № 3, 2023 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2023.76.3-191

**ОБЩАЯ, НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**О ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА  $\beta$ -“ЯДРА” ПОЛИОКСИМОЛИБДАТА  
ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**А.А. КАРАПЕТЯН, Э.Х. АЙРИЯН, Н.А. ОГАНЯН, Л.А. МИРЗОЯН,  
Л.С. БАГДАСАРЯН**

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: hairiyanelza@gmail.com  
Поступило: 06.07.23

В данной работе впервые описываются условия синтеза устойчивого в водных растворах  $\beta$ -“ядра” полиоксимолибдата (ПОМ) железа (III) в виде новой молекулярной (“ядерной”) формы в мономерном состоянии. Оптимальные условия образования ПОМ железа (III) устанавливали по светопоглощению продукта взаимодействия молибдата с катионами железа (III) в ультрафиолетовой области спектра. Установлена область светопоглощения ПОМ железа (III), кинетика и оптимальная кислотность по отношению к изменению кислотности, молибдат иону и времени выдержки после его количественного образования. Показано, что ПОМ железа (III) образуется при pH 3,4–5,4, при соотношении исходных количеств  $\nu(\text{FeIII}) : \nu(\text{MoVI}) = 1:6$  и устойчив до 96 часов. Впервые установлено, что ПОМ железа (III) в разработанных оптимальных условиях образует малорастворимый в воде комплексный ассоциат с шестью ассоциированными катионами кристаллического фиолетового (КФ), образуя весьма малорастворимый в воде комплексный ассоциат. Полученные данные свидетельствуют об образовании нового  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа (III) состава  $(\text{OH})_6[\text{H}_3\text{FeMo}_6\text{O}_{18}]$ .

Рис. 6, библиографических ссылок 11.

Гетерополиоксиметаллы (ГПОМ) относятся к обширному классу соединений, называемых металл-кислородными кластерами [1]. Они являются комплексными соединениями весьма сложного состава и строения. ГПОМ широко применяются в таких областях, как катализ, аналитическая химия, медицина, электроника, лакокрасочная промышлен-

ленность и др. [2]. Однако, несмотря на большой объем информации по гетерополисоединениям, вопросы о химизме их образования в водных растворах, максимальной основности и внутреннего состава, остаются дискуссионными. Этому имеются объективные причины: многообразие форм полиоксиметаллов, вариации при изменении условий их синтеза, выраженная склонность к поликонденсации и образованию конгломератов в водных растворах [3].

Из простых форм наиболее изучены насыщенные полиоксиметаллы так называемых двенадцатых рядов [4], однако о низких рядах научная информация ограничена.

В данной работе описываются условия синтеза  $\beta$ -“ядра” полиоксимолибдена (ПОМ) железа (III) в водном растворе в виде новой молекулярной (“ядерной”) формы в мономерном состоянии, которая нами представляется комплексным ассоциатом (КА) шестого по молибдену ряда. Полученный КА весьма устойчив длительное время, не подвергается поликонденсации и не образует малорастворимых в воде конгломератных форм.

#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

**Реагенты, аппаратура и методика исследования.** Использовали 0,01M раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а”), 0,1M раствор  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (“ч.д.а”), 0,1% водный раствор реагента красителя кристаллического фиолетового (КФ) (“ч.д.а”), конц.  $\text{HNO}_3$  (“о.с.ч.”), (пл. 1,41) и ацетон (“ч.д.а”). Рабочие растворы готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой и хранили в полиэтиленовой посуде. Оптическую плотность (A) исследуемых растворов измеряли спектрофотометром “СФ-26” при  $L = 1,0 \text{ см}$  (где L толщина кюветы), объем (V) исследуемых растворов доводили водой до 10 мл ( $V = 10 \text{ мл}$ ). Равновесное значение pH водных растворов измеряли потенциометром “pH -340”. Одновременно проводили “холостые” опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов (их оптическая плотность – Ахол.). Осадки соединений отделяли центрифугированием на лабораторной центрифуге ЦЛК-1.

**Кислотность и концентриционные условия получения  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа(III).** На пути установления химизма образования полиоксиметаллов одним из важных направлений является синтез их первичных структурных единиц-ядер в водных растворах. Однако до настоящего времени нет литературных данных о возможности синтеза ПОМ железа (III) в водных растворах. Описаны лишь кластеры полиоксимолибдатов и полиоксивольфраматов Fe(III) [5,6], которые в виде осадков выделяются из насыщенных растворов и по существу

являются неорганическими полимерами переменного состава, в которых число функциональных гидроксогрупп снижено за счет их участия в реакциях поликонденсации при образовании конгломератных форм. В этих работах не установлен истинный состав соединений, и только представлены предполагаемые формулы. Однако известно, что образовавшиеся в водных растворах ПОМ могут существенно отличаться и составом, и свойствами от ПОМ в твердом состоянии [7,8].

В данной работе впервые описываются условия синтеза устойчивого в водных растворах  $\beta$ -“ядра” ПОМ железа (III), который нами представляется комплексным соединением шестого по молибдену ряда.

Образование полиоксимолибдата железа (III) изучалось в широком интервале pH 0,5÷7,0 при различной исходной концентрации молибдат иона и различной выдержке растворов во времени (от 3 мин до 96 часов). Опыты проводились при комнатной температуре. Одновременно были поставлены контрольные опыты ( $A_{хол} \leq 0,03$ ). Оптимальные условия образования ПОМ железа (III) устанавливали по светопоглощению продукта взаимодействия молибдата с катионами железа (III) в ультрафиолетовой области спектра при соотношении исходных количеств  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$ .

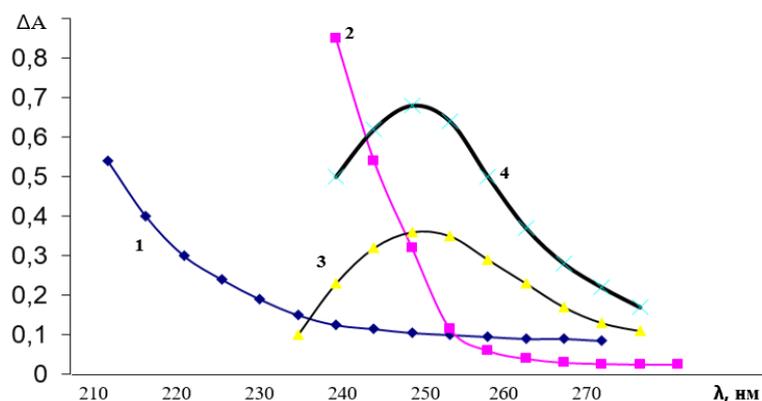


Рис. 1. Кривые светопоглощения водных растворов железа (III) (кр. 1), молибдат иона (кр. 2) и полиоксимолибдата железа (кр. 3 и 4)  $C_{Fe^{III}} = 2 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 1 и 3) и  $3 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 4);  $C_{Mo^{VI}} = 1,2 \cdot 10^{-4} M$  (кр. 2,3) и  $1,8 \cdot 10^{-5} M$  (кр. 4);  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$ ,  $L = 1,0$  см;  $V = 10$  мл

Согласно полученным данным, установлено отклонение светопоглощения комплекса от аддитивности. Максимальное светопоглощение комплекса наблюдалось при длине волны 250 нм (рис. 1) и не изменялось при выдержке растворов более часа, что говорит о большой устойчивости новой формы ПОМ железа (III).

Было установлено, что при указанном соотношении компонентов максимальное образование комплекса наблюдалось при pH 3,1÷5,4 (рис. 2).

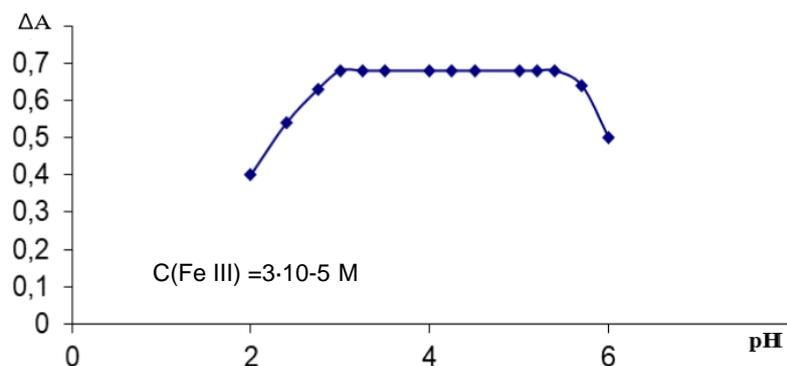


Рис. 2. Зависимость образования полиоксимолибдата железа (III) от кислотности.  $C(\text{Fe}^{\text{III}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ,  $\lambda = 250 \text{ нм}$

По результатам наших исследований при повышении соотношения  $\nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) : \nu(\text{Fe}^{\text{III}})$  больше чем 6:1 (12:1 и 24:1) область максимального поглощения на спектре сохранялась и не наблюдался рост интенсивности окраски растворов (рис. 3). Этим данная система отличается от аналогичных систем  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$  и  $\text{Al}^{\text{III}}$  [9, 10]. Это говорит о том, что, по всей вероятности, в изученных условиях образуется лишь одно соединение с соотношением  $\nu(\text{Fe}^{\text{III}}) : \nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1:6$ .

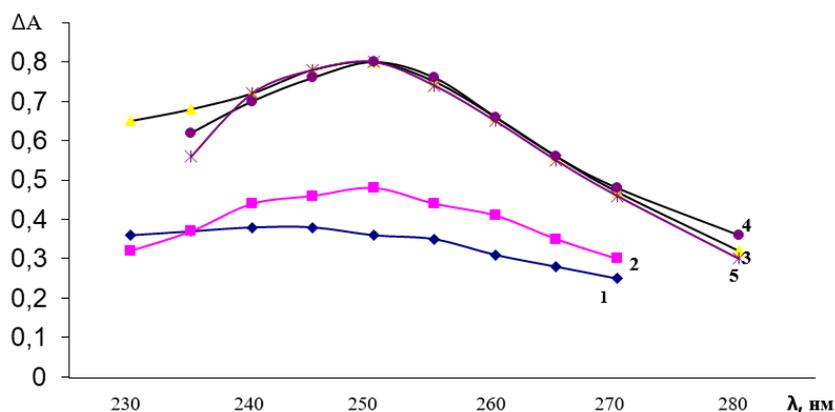


Рис. 3. Кривые светопоглощения полиоксимолибдата железа (III) при различном соотношении исходных количеств  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и  $\text{Mo}^{\text{VI}}$   $C(\text{Fe}^{\text{III}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $\nu(\text{Fe}^{\text{III}}) : \nu(\text{Mo}^{\text{VI}}) = 1:4$  (кр. 1),  $1:5$  (кр. 2),  $1:6$  (кр. 3),  $1:12$  (кр. 4),  $1:24$  (кр. 5);  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$

С практической точки зрения важно, что при выдержке растворов ПОМ железа (III) до 96 часов оптическая плотность исследуемых растворов максимальна и постоянна в широком интервале кислотности: pH 3,4÷5,4 (рис. 4).

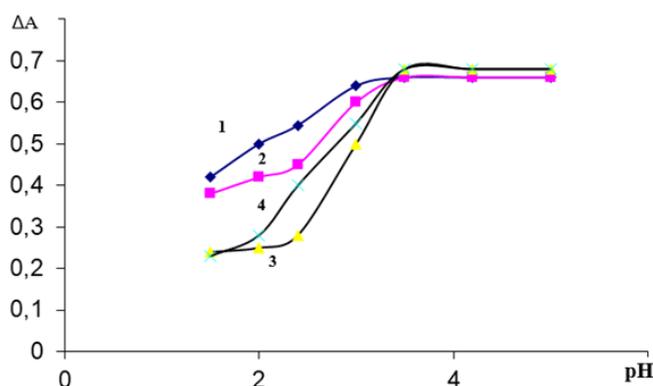


Рис. 4. Кривые светопоглощения водных растворов полиоксимолибдата железа(III) от pH, полученных при различной выдержке растворов во времени ( $\tau$ )

$C(Fe^{III}) = 3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C(Mo^{VI}) = 1.8 \cdot 10^{-4} M$ ; pH 4.45;  
 $\tau = 1 - 10 \text{ мин}$ ,  $2 - 20 \div 30 \text{ мин}$ ,  $3 - 24 \text{ ч}$ ,  $4 - 96 \text{ ч}$ ;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 250 \text{ нм}$

Были проведены также исследования для определения основности новой формы ПОМ железа (III). Впервые показано, что образующееся комплексное соединение реагирует с катионами основного красителя кристаллического фиолетового, образуя малорастворимый в воде комплексный ассоциат с золотистым блеском. После его выделения центрифугированием и растворением в ацетоне, подкисленном  $HNO_3$ , получается ярко окрашенный истинный раствор. Светопоглощение ацетоновых растворов КА, полученных в результате солеобразования ПОМ железа (III) с КФ можно использовать для определения основности методом насыщения.

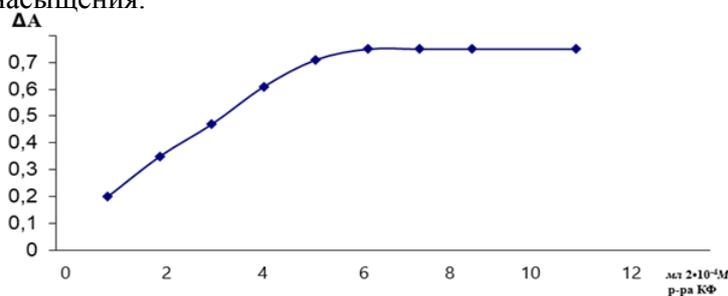


Рис. 5. Кривая насыщения полиоксимолибдата кристаллического фиолетового (КФ)

$C(Fe^{III}) = 3 \cdot 10^{-5} M$ ;  $C(Mo^{VI}) = 1.2 \cdot 10^{-4} M$ ;  $C_{КФ} = 2 \cdot 10^{-5} M$ ;  
 pH 4.8;  $L = 1,0 \text{ см}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $\lambda = 595 \text{ нм}$ ;  $\nu(\text{компл. аниона}) : \nu(\text{КФ}) = 1:6$

Согласно данным рис. 5 мольное соотношение КФ и ПОМ железа (III) равно 6:1. Это соотношение легко объясняется, если принимать, что в изученных условиях полиоксимолибдат Fe (III) находится в мономерном состоянии. Полученные данные по составу внешней координационной сферы свидетельствуют об образовании нового полиоксимолибдата железа (III) состава  $(\text{OH})_6[\text{H}_3\text{FeMo}_6\text{O}_{18}]$ .

В работе [10] представлена модель новой ПОМ, которая полностью объясняет полученные опытные данные.

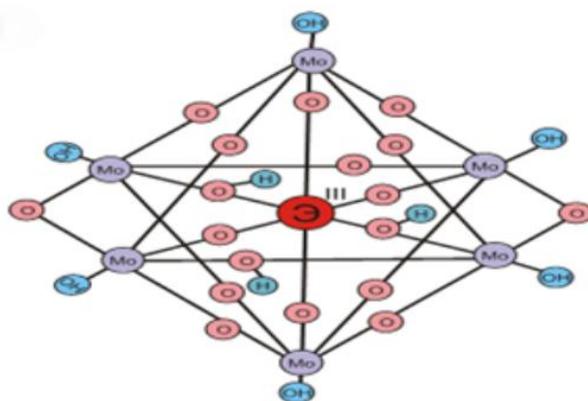


Рис. 6. Модель β-«ядра» ПОМ-а трехвалентного элемента (Э<sup>III</sup>)

Согласно представленной модели, наличие 6-и шестиатомных циклов в синтезированном ПОМ, обуславливают твёрдую структуру и большую его активность. Шесть гидроксогрупп, непосредственно связанных с ядром, обуславливают основность, равную шести, и это те группы, которые участвуют в солеобразующей реакции с катионом КФ. Полученный полиоксимолибдат железа (III) указанного состава является новой уникальной формой, которая как по химическому составу, так и по форме ранее не описана, синтезируется непосредственно в водном растворе в виде новой молекулярной (β-«ядерной») формы в мономерном состоянии, которая в растворе весьма устойчива длительное время, не подвергаясь поликонденсации и не образуя малорастворимых в воде конгломератных форм.

**ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԵՐԿԱԹԻ(III) ՊՈԼԻՕՔՍԻՄՈԼԻԲԴԱՏԻ  
β-«ՄԻՋՈՒԿԻ» ՍԻՆԹԵԶՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

**Ա.Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Է.Ք. ՀԱՅՐԻԵԱՆ, Ն.Ա. ՕԳԱՆՅԱՆ, Լ.Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ,  
Լ.Ս. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ**

Առաջին անգամ սինթեզվել է երկաթի (III) պոլիօքսիմոլիբդատի (ՊՕՄ) կա-  
յունը, ջրում լուծելի մոնոմերային ձևը: Երկաթի (III) ՊՕՄ-ի առաջացումը վերա-  
հսկվել է սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն մարզում՝ ըստ նրա սեփական լուսա-  
կլանման: Հաստատվել են քանակական առաջացումից հետո  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ի  
լուսակլանման մարզի կախվածությունը թթվությունից, ժամանակից և բաղադ-  
րիչների կոնցենտրացիայի փոփոխությունից: Ցույց է տրվել, որ  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ը  
քանակապես առաջանում է  $pH\ 3.4\div 5.4$  միջակայքում,  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$   
հարաբերությունից ղեկավարված և կայուն է ավելի քան 96 ժամ:

Առաջին անգամ հաստատվել է, որ նշված միացությունն առաջացման  
օպտիմալ պայմաններում փոխազդում է հիմնային ներկանյութ բյուրեղային մա-  
նուշակագույնի (ԲՄ) վեց կատիոնի հետ՝ առաջացնելով ջրում ղժվարալուծ կոմպ-  
լեքսային ասոցիատ (ԿԱ), ինչն էլ թույլ է տվել հավասարակշռությունից տե-  
ղաշարժի եղանակով որոշել  $Fe(III)$ -ի ՊՕՄ-ի հիմնայնությունը՝ ըստ ԿԱ լուսա-  
կլանման:

Ստացված տվյալները վկայում են, որ նշված պայմաններում առաջանում է  
 $Fe(III)$  պոլիօքսիմոլիբդատի՝ ջրում լուծելի,  $(OH)_6[H_3FeMo_6O_{18}]$  բաղադրու-  
թյամբ կայուն, նոր β-«միջուկային» ձև:

**ON THE POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF THE β-“CORE” OF IRON(III)  
POLYOXYMOLYBDATE IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**A.A. KARAPETYAN, E.Kh. HAYRIYAN, N.A. OGANYAN, L.A. MIRZOYAN,  
L.S. BAGHDASARYAN**

This work describes for the first time the conditions for synthesizing a stable form  
of β-"core" iron (III) polyoxymolybdate (POM) in aqueous solutions in the form of a  
new molecular ("nuclear") state in a monomeric state.

The optimal conditions for the formation of iron (III) POMs were determined from  
the light absorption of the product of the interaction of molybdate with iron (III) cations  
in the ultraviolet region of the spectrum.

The range of light absorption of POM iron (III), kinetics and optimal acidity  
concerning changes in acidity, molybdate ion and exposure time after its quantitative  
formation were established.

It has been shown that POM of iron (III) is formed at  $pH\ 3.4\div 5.4$ , with the ratio of  
initial amounts  $\nu(Fe^{III}) : \nu(Mo^{VI}) = 1:6$  and is stable up to 96 hours.

It has been established for the first time that, under the developed optimal  
conditions, iron(III) POM forms a complex associate with a low water solubility with  
six associated crystal violet (CV) cations, forming a very low water soluble complex  
associate. The obtained data indicate the formation of a new "β-core" of iron (III)  
POM with the composition  $(OH)_6[H_3FeMo_6O_{18}]$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Pope M.T., Muller A.* – Polyoxometalate Chemistry: An old field with new dimension in several disciplines // *Angev. Chem. Int Ed. Engl.*, 1991, v. 30, p. 34.
- [2] *Чернов Е.Б., Чернова Е.Е., Плотников В.М., Сидоренкова И. В.* - Синтез и исследование свойств гетерополисоединений декамолибдо-, декавольфрамгерманатов состава  $XZ_{10}O_{36}n$ -, где X - Ge, Z - Mo, W // *Известия Томского политех. Университета*, 2006, т. 309, № 1, с. 94.
- [3] *Максимов Г.М.* – Достижения в области синтеза полиоксометаллатов и изучение гетерополиоксидов // *Успехи химии*, 1995, т. 64, с. 480.
- [4] *Nagaraju P., Nayeem Pasha, Sai Prasad P.S. and Lingaiah N.* – Iron and vanadium containing molybdophosphoric acid catalyst for selective oxidation of alcohols with molecular oxygen // *Green Chem.*, 2007, v. 9, p. 1126.
- [5] *De-Liang Long, Paul Kögerler, Louis J. Tarrugia and L. Cronin* – Reactions of a  $\{Mo_{16}\}$ -type polyoxometalate cluster with electrophiles: a synthetic, theoretical and magnetic investigation // *Dalton Trans* 2005, p. 1372.
- [6] *John Fielden, Yurii Malaestean, Ellin A., Kögerler P.*- Inducing molecular growth in a  $\{Mo_5Fe_6\}$ -type nanocluster: synthesis, structure and properties of  $\{Mo_5(Mo)_2Fe_6^{III}\}$ - // *J.Clast. Sci.*, 2006, v. 17.
- [7] *Мирзоян Ф.В., Каранетян А.А., Оганян Н.А.* – Проявление более трех основности 12-молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты в ее реакции с основным красителем фуксином // *Хим. ж. Армении*, 2011, № 4, с. 484.
- [8] *Каранетян А.А.* - Сравнительное изучение взаимодействия молибдониобиевой гетерополиоксидной кислоты с красителями тиазинового ряда // *ж. Банбер*, 2014, № 1, с. 311.
- [9] *Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Каранетян А.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.*, - Условия синтеза и свойства устойчивого в водных растворах  $\beta$ -ядра полиоксимолибдата галлия (III) // *Хим. ж. Армении*, 2021, т. 74, с. 217.
- [10] *F.V.Mirzoyan* - The method of obtaining of molybdoaluminic heteropolycompounds by Mirzoyan / patent № 2225, 2008.
- [11] *Mirzoyan F.V.* - New understanding about formation chemistry of heteropolyacids in dilute aqueous solutions; International Polyoxometalate Symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 28 July – 1 August, 2009, p. 44.