

НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ
МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ НЕКОТОРЫХ
3-х, 4-х и 5-ти ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В
РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
(Обзор)

Э. Х. АЙРИЯН, [Ф. В. МИРЗОЯН], А. А. КАРАПЕТЯН,
Н. А. ОГАНЯН, Л. А. МИРЗОЯН, Л. А. 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 11.07.2024

В данной статье представлен широкий спектр результатов работ за многие годы по исследованию синтеза молибденовых гетерополикислот в разбавленных водных растворах некоторых 3-х, 4-х и 5-ти валентных элементов в зависимости от центрального комплексообразователя, кислотности среды и кинетики образования. Впервые были изучены реакции взаимодействия молибденовых гетерополикислот с основными красителями различных рядов в зависимости от кислотности среды, от концентрации молибдена (VI), от маскирующих агентов и природы красителя. Было установлено, что в разбавленных водных растворах присутствуют гетерополикислоты различных по молибдену рядов, которые в зависимости от природы красителя и условий образования комплексных ассоциатов, могут образовывать соли различных основностей.

Предложенная нами модель дает возможность о представлении механизма образования гетерополикислот и их комплексных ассоциатов.

Табл. 5, библиограф. ссылок 54.

Ключевые слова: гетерополисоединения (ГПС), молибден, германий, кремний, тантал, ниобий, арсен, фосфор, галлий, хром, алюминий.

Введение: Гетерополисоединения (ГПС) составляют обширную группу многоосновных гетерополикислот (ГПК) и их солей с комплексными анионами сложного состава. Они изучаются вот уже несколько столетий и до сих пор представляют большой теоретический и практический интерес. Дискуссионным остается химизм их образования, вопрос основности и внутреннего состава. Гетерополисоединения в основном известны как в виде малорастворимых в воде конгломератов переменного состава, в которых число функциональных гидрооксогрупп безусловно снижено за счет их участия в реакциях поликонденсации при образовании конгломератных форм.

Исследования по химии ГПС начиная с 1980 года проводились и в нашей лаборатории, под руководством член. кор. Академии Наук Арм. ССР Тараян В.М. и канд. хим. наук Мирзояна Ф.В. и продолжают по сей день. В отличие от зарубежных школ, синтез и свойства различных ГПК нами изучались при их весьма малых концентрациях в водных растворах ($n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-7}$ моль/л), т.е. в условиях, когда они практически находятся в мономерном состоянии. Поскольку непосредственное изучение ГПК невозможно из-за низкого их светопоглощения, в качестве ключа для реализации такой возможности, впервые использованы избирательные реакции ГПК с основными красителями (ОК). Светопоглощение образующихся комплексных ассоциатов (КА) высоко, а окраска мультиплетно возрастает с ростом числа связанных в КА катионов красителей (R). Этот подход позволил установить беспрецедентные данные по составу комплексных ассоциатов ГПК и предложить новые представления о химизме образования ГПК в разбавленных водных растворах.

До этого было принято считать, что в растворах образуются лишь додекамолибденовые ГПК. Бесспорный факт существования ГПК меньших по молибдену рядов объяснялось деградацией соединений 12-ого ряда при переходе к неоптимальным условиям, и, следовательно, они считались менее устойчивыми [1].

Основность ГПК, в основном, представлялась низкой, равной, например, четырем – в случае ГПК четырехвалентных элементов, трем – для ГПК трех- и пятивалентных элементов. Это представление базировалось на составе солей ГПК, замещенность которых также соответственно была низкой. Тем не менее, описаны соли с высокой степенью замещенности, которые не объяснялись имеющимися на то время представлениями об основности ГПК [1-11].

Нашими многочисленными исследованиями было показано, что реакции молибденовых ГПК с ОК в весьма разбавленных водных растворах, могли стать ключом для решения вопросов как основности, так и внутреннего состава ГПК. Для выяснения закономерностей образования ГПК в разбавленных водных растворах, особую роль играют исследования их химических свойств. Поэтому нами особое внимание уделялось реакциям ГПК с ОК, приводящим к образованию комплексных ассоциатов с очень высоким коэффициентом светопоглощения ($\epsilon_{\text{ОК-ГПК}} = R \cdot \epsilon_{\text{ОК}} \text{ моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), где R число ассоциированных катионов ОК в КА. Такой выбор объясняется тем, что количественное образование ГПК, при определенной концентрации Mo^{VI} , возможно в достаточно широком интервале кислотности, исключая образование простых солей (изополимолибдатов) ОК.

Количественно образовавшиеся КА легко можно выделить в твердую фазу из-за их очень малой растворимости в воде. Впервые, используя метод выделения твердофазных продуктов реакций молибденовых ГПК с ОК путем центрифугирования, нами обнаружено, что реакции молибденовых ГПК с ОК перспективны как для выявления новых форм ГПК, так и для четкого представления реальных равновесий в растворах молибденовых ГПК.

В условиях количественного образования молибденовых ГПК непосредственно изучать взаимодействие последних с ОК невозможно из-за реакции ОК с имеющимися в растворе изополимолибдат-ионами.

Эта помеха нами устранялась двумя способами:

1. дальнейшим повышением кислотности, после предварительного обеспечения количественного образования молибденовых ГПК, для оптимального взаимодействия ОК с ГПК;
2. введением соединений, маскирующих избыточное количество молибдена (VI) и изучением реакции ГПК с ОК в интервале оптимальной для количественного образования молибденовых ГПК.

Были изучены реакции молибденовых ГПК с центральными атомами элементов различных валентностей – Э(III) – (Al, Cr, Ga), Э(IV) – (Si, Ge) и Э(V) – (P, As, Nb, Ta) с ОК тиазиновых, трифенилметановых, родаминовых и акридиновых рядов, в зависимости от кислотности среды проведения реакций, природы и концентрации реагента красителя, концентрации молибдена (VI), маскирующего агента и других факторов. Был разработан новый способ твердофазного выделения комплексных ассоциатов, который прост в выполнении, экспрессен, обеспечивает высокую воспроизводимость результатов и контрастность реакций.

Реакции ГПК с ОК приводят к образованию КА с очень высоким коэффициентом светопоглощения. Интенсивность окраски продуктов

реакции пропорциональна числу катионов ОК: $\xi_{\text{ГПК}(\text{Mo(VI)})\text{-ОК}} = R\xi_{\text{ОК}}$, это и позволило легко проследить за возможными изменениями внешне-сферного состава ГПК(Mo^{VI})-РОК, в зависимости от условий их синтеза. С другой стороны, в связи с возможностью количественного выделения продуктов реакций в твердую фазу, методом центрифугирования, их составы легко контролировать известными химическими способами.

В данной статье приведены обобщенные результаты наших исследований в виде таблиц.

Таблица 1

Составы солей ГПК Ge^{IV} в зависимости от природы ОК и pH проведения реакций. Условия образования ГПК: $\text{pH}_{\text{МГК}} (2.4 \div 4.0)$; $\text{C}(\text{MoO}_4^{2-}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\text{C}(\text{Ge}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

№	ОК	Состав ГПК·mОК	pH образования	$\xi \cdot 10^{-5}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Литература
1	Нейтральный красный -,,-	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_8[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.4÷0.1 0.2÷5.0	1.7 3.2	[11]
2	Кристалл. фиолет. -,,- -,,-	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.1÷0.4 0.7÷0.9 1.5÷6.0	1.8 3.2 4.2	[12]
3	Акрифлавин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0÷3.8	3.2	[13]
4	Фуксин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0.9÷1.2 1.7÷2.2 4.0÷5.0	2.5	[14]
5	Родамин С	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	1.1÷4.8	5.0	[15]
6	Родамин 6Ж	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	3М HCl÷pH 3.2	5.0	[16]
7	Аурамин -,,-	$\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	0.5÷1.4 2.2÷4.4	1.4 2.0	[17]
8	Сафранин Т	$\text{R}_6\text{H}_2[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	3.7÷6.0	3.0	[18]
9	Нильский синий	$\text{R}_8[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.15÷4.2	2.4	[19]
10	Пиронин Ж	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_8\text{O}_{30}]$	-0.15÷6.0	2.7	[19]
11	Диметилтионин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_9\text{O}_{33}]$	3.2÷6.0 или 2М-2.5М HNO_3	2.4	[20]
12	Брил. зеленый -,,- -,,- -,,-	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$ $\text{R}_3\text{H}_5[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$ $\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$ $\text{R}_8[\text{GeMo}_{10}\text{O}_{36}]$	-0.1÷0.65 0.8÷1.2 1.4÷2.2 2.5÷4.0	2.3 3.5 4.4 8.8	[21]
13	Малахитовый зеленый -,,- -,,-	$\text{R}_2\text{H}_6[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$ $\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$ $\text{R}_8[\text{GeMo}_{11}\text{O}_{39}]$	-0.23÷0.27 0.5÷1.2 2.0÷4.8	1.7 3.1 6.2	[22]
14	Акридиновый оранж.	$\text{R}_8[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0.45÷4.8	3.5	[23]
15	Метиленовый голубой	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{42}]$	0.45÷5.0	4.5	[24]

В таблицах 1 и 2 обобщены условия синтеза и составы солей ГПК-ОК четырехвалентных элементов Ge(IV), Si(IV) с ОК различных групп. Примечательно, что концентрационные условия синтеза молибдогерманиевой кислоты (МГК) и молибдокремниевой кислоты (МКК) во всех случаях одинаковы и достаточны для синтеза 12-МГК [11–24] и 12-МКК [25–30]. Тем не менее, в результате высокоизбирательного взаимодействия ОК с МГК и МКК образуются комплексные ассоциаты различные по молибдену рядов от 8-МГК до 12-МГК и 8-, 10- и 12-МКК.

Таблица 2

Составы комплексных ассоциатов Si(IV) в зависимости от природы ОК и pH проведения реакций. Условия образования ГПК: $\text{pH}_{\text{МКК}} (1.4 \div 4.2)$; $\text{C}(\text{MoO}_4^{2-}) = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\text{C}(\text{Si}^{\text{IV}}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

№	ОК (R)	МКК·nR	pH при получении МКК·nR	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
1	Нейтральный красный	$\text{R}_8[\text{SiMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$-0.3 \div 5.5$	3.2	[25]
2	Кристаллический фиолетовый	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{30}]$	$0.69 \div 1.10$ $4.5 \div 6.5$	4.25	[26]
3	Бриллиантовый зеленый	$\text{R}_3\text{H}_5[\text{SiMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{30}]$	$0.72 \div 1.51$ $1.96 \div 4.40$	3.4 4.3	[27]
4	Малахитовый зеленый	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_8\text{O}_{30}]$ $\text{R}_8[\text{SiMo}_8\text{O}_{30}]$	$0.42 \div 1.40$ $2.60 \div 3.80$	3.2 6.2	[27]
5	Метиленовый голубой	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.1 \div 4.7$	4.5	[28]
6	Акридиновый оранжевый	$\text{R}_8[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.1 \div 0.7$ $0.35 \div 6.5$	3.7	[29]
7	Метиленовый зеленый	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.1 \div 6.5$	2.25	[28]
8	Диметилтионин	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$3.5 \div 6.5$	2.4	[29]
9	Метиловый зеленый	$\text{R}_4\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$1.0 \div 1.5$	4.7	[30]

Раньше принято было предполагать, что по внутрисферному составу устойчивой представлялась 12-МГК, основность которой принималась равной четырем – $\text{H}_4[\text{ЭMo}_{12}\text{O}_{42}]$, (где Э – Ge^{IV} , Si^{IV}). Гетерополиокислоты меньших по молибдену рядов мало описаны, предполагалось, что они образуются в результате деградации 12-МГК и 12-МКК при переходе к неоптимальным условиям и отщепление каждого из связанных молибдат-ионов приводит к повышению основности полученных МГК и МКК.

По нашим представлениям, даже при концентрационных условиях образования 12-МГК и 12-МКК в водных растворах существует

динамическое химическое равновесие между молибденовыми ГПК различных рядов от 8-МГК до 12-МГК [11-24] и 8-, 10- и 12-МКК [25–30] по молибдену. В результате избирательной реакции ОК с одной из вышеуказанных форм, динамическое химическое равновесие полностью способно передвигаться в сторону количественного образования одной из этих форм.

По выдвинутым нами представлениям химизма образования ГПК четырехвалентных элементов в разбавленных водных растворах КА можно представить как производное “ядра” α -МГК и α -МКК состава $(\text{HO})_4(\text{HO})_4[\text{Э}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]$.

Как видно, для “ядра” α -12-ГПК характерна восьмиосновность – как сумма “сильной” и “слабой” основностей, равная 4 и 4 соответственно [11–30].

Нами были исследованы также образования ГПК пятивалентных элементов P(V), As(V), Nb(V), Ta(V) с различными ОК (табл. 3, 4, 5) [31–49].

Исходя из данных приведенных в вышеуказанных таблицах реакции ГПК с ОК в зависимости от природы красителя в одних и тех же концентрационных условиях стабилизируются в соединения различного по молибдену: 7-ого [42, 47], 8-ого [38, 45, 46, 48], 10-ого [34–37, 41] и 12-ого [31–33, 39, 40, 43, 44, 48, 49] рядов.

Исходя из данных таблиц, в основу которых была положена твердофазная реакция ГПК с ОК, видно что в зависимости от природы ОК могут образоваться как КА с составом ОК:ГПК = 3:1, также ОК:ГПК = 5:1 и ОК:ГПК = 7:1.

Полученные данные, никак не объяснимы, исходя из представлений о трехосновности 12-ГПК, и легко объясняются на основе новых представлений о химизме образования ГПК в разбавленных водных растворах, выдвинутых нами ранее [18].

Согласно нашим представлениям наличие семи ОН-групп, связанных с “ядром”, обуславливает основность “ядра” α -ГПК, равной семи, в том числе “сильной”, равной пяти, и “слабой”, равной двум: $(\text{HO})_5(\text{HO})_2[\text{Э}^{\text{V}}\text{Mo}_7\text{O}_{20}]$. Рост содержания молибдена (VI) α -ГПК от α -7-ГПК до α -12-ГПК, 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 -ГПК, который может содержать от одного до пяти групп – $\text{O-MoO}_2\text{-OH}$.

Ввиду достаточной отдаленности этих групп друг от друга исключается возникновение мостиковых кислородных (-О-) связей между молибдат-ионами внешнего слоя. Это и определяет подвижность атомов молибдена второго слоя и наличие химических рав-

новесий между семиосновными α -ГПК различных по молибдену рядов – от α -7-ГПК до α -12-ГПК. Каждая из этих форм α -ГПК может стабилизироваться в виде мало растворимого в воде комплексного ассоциата вследствие ее избирательного взаимодействия с ОК.

Образование последней можно выразить следующим суммарным уравнением:

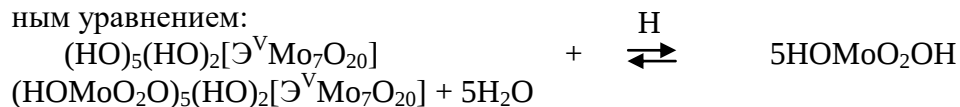


Таблица 3

Проявление различной основности МФК в зависимости от природы ОК и кислотности среды

№	ОК (R)	Степень замещенности в КА	pH образования КА	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
1	Кристаллический фиолетовый	$\text{R}_3\text{H}_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.01 \div 0.28$	3.1	[31]
		$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.80 \div 1.22$	5.2	
		$\text{R}_7 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$1.42 \div 1.62$	7.3	
2	Метиленовый зеленый	$\text{R}_3\text{H}_4[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.05 \div 0.55$	3.6	[32]
		$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.70 \div 1.22$	6.0	
		$\text{R}_7 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$1.48 \div 1.7$	8.8	
3	Нильский голубой	$\text{R}_7 [\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$0.35 \div 1.15$	3.1	[33]
4	Малахитовый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$0.25 \div 1.75$	4.0	[34]
5	Бриллиантовый зеленый	$\text{R}_3\text{H}_4[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$0.35 \div 1.95$	3.4	[34]
6	Нейтральный красный	$\text{R}_7 [\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$0.60 \div 0.90$	3.1	[35]
7	Метиленовый голубой	$\text{R}_3\text{H}_4[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	-0.2	5.2	[36]
		$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$0.90 \div 1.20$	5.1	
8	Фуксин	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{10}\text{O}_{36}]$	$0.60 \div 1.80$	3.2	[37]
9	Родамин С	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_8\text{O}_{30}]$	$0.00 \div 1.60$	6.2	[38]
10	Метилевый зеленый	$\text{R}_5\text{H}_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{42}]$	$1.00 \div 1.30$	5.8	[39]

Таблица 4

Проявление различной основности ММК в зависимости от природы ОК и кислотности среды

№	ОК (R)	Степень замещенности в КА	pH образования КА	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
1	Кристаллический фиолетовый	$R_3H_4[AsMo_{12}O_{42}]$ $R_5H_2[AsMo_{12}O_{42}]$ $R_7[AsMo_{12}O_{42}]$	$0.01 \div 0.40$ $0.88 \div 1.30$ $1.45 \div 1.60$	3.1 5.2 7.3	[39]
2	Малахитовый зеленый	$R_5H_2[AsMo_{12}O_{36}]$	$0.5 \div 1.92$	4.0	[40]
3	Бриллиантовый зеленый	$R_3H_4[AsMo_{12}O_{36}]$	$0.44 \div 1.90$	3.4	[40]
4	Акридиновый оранжевый	$R_7[AsMo_{10}O_{36}]$	$0.30 \div 1.00$	3.17	[41]
5	Родамин С	$R_7[AsMo_{10}O_{27}]$	$-0.2 \div 1.40$	8.8	[42]
6	Родамин 6Ж	$R_7[AsMo_{12}O_{42}]$	$-0.4 \div 0.8$	7.3	[43]
7	Метиленовый голубой	$R_5H_2[AsMo_{12}O_{36}]$	$-0.05 \div 0.80$	4.31	[44]

Таблица 5

Проявление различной основности МТК и МНК в зависимости от природы ОК и кислотности среды; $C(Mo^{VI}) = 2.95 \cdot 10^{-3} M$; $C(E^V) = (5 \cdot 10^{-7} \div 2 \cdot 10^{-5}) M$, pH 1.1 ÷ 2.3

№	ОК (R)	Степень замещенности в КА	pH образования КА	$\varepsilon \cdot 10^{-5}$	Литература
1	Метиленовый голубой -, -	$R_3H_4[NbMo_8O_{30}]$ $R_3H_4[TaMo_8O_{30}]$	$0.45 \div 0.70$ $0.45 \div 0.75$	3.3 3.3	[45] [46]
2	Триметилтионин -, -	$R_5H_2[NbMo_7O_{27}]$ $R_5H_2[TaMo_7O_{37}]$	$0.35 \div 0.90$ $0.07 \div 0.6$	2.7 2.5	[47]
3	Метиленовый зеленый	$R_3H_4[NbMo_8O_{30}]$	$0.30 \div 0.75$	1.6	[48]
4	Толуидиновый голубой -, -	$R_5H_2[NbMo_{12}O_{42}]$ $R_5H_2[TaMo_{12}O_{42}]$	$0.40 \div 0.85$ $0.25 \div 0.75$	2.1 2.1	[48] [49]

Изучение условий образования молибденовых гетерополиоксидов трехвалентных элементов – Al(III), Ga(III), Cr(III), а также их реакций с трифенилметановыми основными красителями, позволило установить неизвестные ранее особенности образования ГПК этих элементов в весьма разбавленных водных растворах.

Согласно имеющимся ранее представлениям молибденовые ГПК алюминия, галлия и хрома рассматривались как имеющие структуру Кегина, т.е. как производные исходных координационно ненасыщенных кислот общей формулой $H_5\dot{E}^{III}O_4$.

Следует отметить, что взаимодействия этих ГПК с ОК по нашим данным происходят чрезвычайно избирательно – из большого ряда изученных ОК данные ГПК взаимодействуют только с кристаллическим фиолетовым (КФ) [50–53], образуя КА одинакового внешнего состава, с 9-ю ассоциированными катионами КФ и внутреннего состава с 12-ю атомами Mo^{VI} .

Вышеизложенные данные показывают несоответствие теории Кегина, но объясняются известной координационной теорией Миолати-Розенгейма [1] представленной общей формулой $H_{12-n}\dot{E}O_6$ (где n – валентность $\dot{E}$).

Составы полученных нами КА соответствуют формуле $R_9[\dot{E}^{III}Mo_{12}O_{42}]$, где R – однозарядный катион КФ и легко объясняются представленной нами теорией [54].

В результате полученных нами данных по изучению ГПК всех вышеупомянутых элементов были разработаны высокочувствительные фотометрические методы определения в виде комплексных ассоциатов соответствующих ГПК с ОК, которые просты в выполнении, экспрессны и все они защищены авторскими свидетельствами.

ՆՈՍՐ ԶՐԱՅԻՆ ԼՈՒՇՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ՈՐՈՇ 3-, 4-, 5 – ԱՎԱԼԵՆՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՅԻՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՅՄԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՆՈՐ ՊԱՏԿԵՐԱՅՈՒՄՆԵՐԸ

**Է. Ք. ՀԱՅՐԻՑԱՆ, [Ֆ. Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ], Ա. Ա. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Ն. Ա. ՕՀԱՆՅԱՆ,
Լ. Ա. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Լ. Ս. ԲԱԴԴԱՍԱՐՅԱՆ**

Աշխատանքում ամփոփվել են մեր խմբի կողմից երկար տարիներ հետազոտված մի շարք եռավալենտ, քառավալենտ և հնգավալենտ տարրերի մոլիբդենային հետերոպոլիթթունների ստացման ուսումնասիրության արդյունքները՝ կախված կենտրոնական կոմպլեքսագոյացնող տարրի բնույթից, միջավայրի թթվայնությունից և առաջացման ժամանակամիջոցից (կինետիկայից): Առաջին անգամ ուսումնասիրվել են ստացված հետերոպոլիթթունների փոխազդեցության հնարավորությունները տարբեր շարքերի հիմնային ներկանյութերի հետ՝ կախված միջավայրի թթվայնությունից, ներկի, $Mo(VI)$ -ի կոնցենտրացիայից, մոլիբդատի ավելցուկը քողարկող նյութերի բնույթից: Փորձնականորեն հաստատվել է, որ նշված տարրերի մոլիբդենային հետերոպոլիթթունները կարող են առաջացնել փոփոխական բաղադրության կոմպլեքսային ասոցիատներ՝ ըստ հիմնայնության և մոլիբդենային շարքերի: Տվյալների ամփոփումը թույլ է տվել եզրակացնել, որ նոսր ջրային լուծույթներում միաժամանակ կա-

ըող են գոյություն ունենալ ըստ Mo (VI)-ի տարբեր հիմնայնության հետերոպոլիթթոններ:

Աշխատանքում տրված է մեր կողմից առաջարկված մոդել, որը պատկերացում է տալիս հետերոպոլիթթոնների և նրանց ասոցիատների առաջացման մեխանիզմի հնարավոր բացատրության մասին:

NEW CONCEPTS ON THE CHEMISM OF FORMATION OF MOLYBDENUM HETEROPOLYACIDS OF SOME 3-, 4- AND 5-VALENCE ELEMENTS IN DILUTE AQUEOUS SOLUTIONS

E. Kh. HAIRIYAN, [F. V. MIRZOYAN], A. A. KARAPETYAN,
N. A. OGANYAN, L. A. MIRZOYAN, L. A. BAGHDASARYAN

This paper presents a wide range of results from many years of work investigating the synthesis of molybdenum heteropolyacids in dilute aqueous solutions of some 3-, 4- and 5-valent elements as a function of the central complexing agent, the acidity of the environment and the kinetics of formation. The interaction reactions of molybdenum heteropolyacids with basic dyes of different series were studied for the first time depending on the acidity of the environment, on the concentration of molybdenum (VI), on masking agents and on the nature of the dye. It was found that in dilute aqueous solutions there are heteropolyacids of various molybdenum series, which, depending on the nature of the dye and the conditions for the formation of complex associates, can form salts of different basicities.

Our proposed model provides a representation of the mechanism of formation of heteropolyacids and their complex associates.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Никитина Е.А. – Гетерополисоединения. // Гос. науч. тех. изд. хим. литературы, М., 1962.
- [2] Федоров А.А. и др. – Аналит химия фосфора // Наука, М., 1974, с. 220.
- [3] Ганаго Л.И., Простак И.И. – Изучение германолибденового комплекса с красителями трифенилметанового ряда // ЖАХ, 1971 г, т. 26, с. 104–110.
- [4] Ripan R., Calu N. – Studiu polarografic asupra formarii acidului fosfo-12-molibdenic // Studia Univ. Babes – Bolyai, Ser. chem., 1964, e. 9, n. 2, p. 17–24.
- [5] Назаренко В.А. – Аналитическая химия германия // Наука, М., 1973.
- [6] Popa Gr., Paralecku S. – Acidul molybdo germanic si colorantii organici bazici. II Determinarea spectrophotometrica a germaniului cu aztrazon roz // FU – Rev chim. (RSR), 1970, 21, № 1, p. 43–45.
- [7] Wen Xinzong, Fu Changling – Spectrophotometric determination of sulfite in food by silicon molybdenum heteropolyacid // Proceedings of the spice, 2023, v. 12603, id. 1260303 7 p.

- [8] *Grinenval Ewa, Ivean-Moric Basseti, Lefebore Frederic* – Reactivity of anhydrous Keggin-type molybdenum heteropolyacids with alkylsilanes. Syntheses and characterization // *Inorganica Chimica Acta*, 2011, v. 370, Issue 1, p. 297–303.
- [9] *Marta J., Wozniak Budych, Katarzine Stuszak, Bajak Anna* – The future of polyoxometalates for biological and chemical applications // *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, v. 493, 215306.
- [10] *Шевченко Д.С., Баянов В.А., Рахимова О.В.* – Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа // *Известия ЦПБГЭ. ТУ «ІЭТИ»*, 2016, № 8.
- [11] *Hairiyan E. Kh.* – Characterization of α -8 molybdogermanic acid according to its reaction with basic dye neutral red // *Chem. J. Arm.*, 2016, v. 69, p. 436.
- [12] *Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyan E.Kh., Grigoryan N.A.* – The mechanism of interaction between molybdogermanic acid and the basic dye cristal violet // *Talanta*, 1980, v. 27, p. 1055–1059.
- [13] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – Об основности и составе молибдогерманиевой гетерополикислоты // *Ж. неорг. химии*, 1984, т. 29, вып. 8, с. 1997.
- [14] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Саркисян Ж.В., Вардапетян С.М.* – Изучение взаимодействия фуксина с молибдогерманиевой гетерополикислотой // *Ученые записки ЕГУ*, 2001, № 3, с. 72–77.
- [15] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П., Петросян А.А.* – Спектрофотометрическое определение германия (VI) в виде молибдогерманата родамина С // *Укр. хим. ж.*, № 9, 1985, с. 391–394.
- [16] *Мирзоян Ф.В., Петросян А.А., Айриян Э.Х., Карапетя А.А., Саркисян Ж.В.* – 8-Молибдогерманат родамина 6Ж и его использование для фотометрического определения германия // *Ж. Анал. химии*, 2000, т. 55, № 3, с. 289.
- [17] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Оганян Н.А.* – Комплексные ассоциаты аурамина с 8-молибдогерманиевой гетерополикислотой и условия их получения // *Хим. ж. Арм.*, 2000, т. 53, № 1–2, с. 50.
- [18] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А., Мирзоян Л.А.* – Молибдогерманат основного красителя промежуточного по внешней сфере состава // *Ж. прикл. химии Армении*, 2000, № 1–2, с. 16–20.
- [19] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А., Вардапетян С.М.* – Стабилизация 8-Молибдогерманиевой гетерополикислоты в виде ионного ассоциата с основным красителем пиронином-Ж // *Информационные технологии и управление*, 2004, т. 2, № 4, с. 89.
- [20] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х.* – Взаимодействие молибдогерманиевой кислоты с тиазиновыми красителями // *Арм. хим. ж.*, 1979, т. 32, № 2, с. 106–112.
- [21] *Айриян Э.Х., Мирзоян Ф.В.* – Зависимость состава внешней сферы молибдогерманата бриллиантового зеленого от кислотности // *Ж. неорг. химии*, 1987, т. 32, вып. 2, с. 381–386.
- [22] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х.* – Изучение и использование реакции маляхитового зеленого с молибдогерманиевой гетерополикислотой // *Ж. Анал. химии*, 1984, т. 39, № 11, с. 2010–2014.

- [23] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – Об основности и составе молибдодерманиевой гетерополикислоты // Ж. неорг. химии, 1984, т. 29, № 8, с. 1997–2001.
- [24] *Mirzoyan F.V., Tarayan V.M., Hairyan E.Kh.* – Sensitive spectrophotometric determination of germanium as methylene blue 12-molybdogermanate // Anal. Chem. Acta, 1981, v. 124, p. 185–192.
- [25] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Оганян Н.А. и Мирзоян Л.А.* – Химизм образования молибдокремниевой гетерополикислоты и ее комплексного ассоциата с основным красителем нейтральным красным // Хим. ж. Армении, 2012, т. 65, № 1, с. 41–50.
- [26] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* – Аналитическое использование соединения кристаллического фиолетового с молибдокремневой кислотой // Ж. Аналит. химии, 1979, т. 34, № 8, с. 1515–1521.
- [27] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* – Молибденосиликаты некоторых красителей трифенилметинового ряда и возможности их аналитического использования // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 2, с. 122–132.
- [28] *Мирзоян Ф.В., Карапетян З.А.* – Способ определения кремния // А.С. СССР, 1985, № 1176243, опубл. в Б.И. № 35.
- [29] *Мирзоян Ф.В. и Тараян В.М.* – Условия количественного образования соединений молибдокремниевой кислоты с тиазиновыми красителями // Ж. Аналит. химии, 1980, т. 35, № 7, с. 1293–1300.
- [30] *Мирзоян Ф.В.* – Синтез и свойства молибдосиликата акридинового оранжевого // Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 214–222.
- [31] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* – О взаимодействии фосфорномолибденовой гетерополикислоты с основным красителем кристаллическим фиолетовым // Арм. хим. ж., 1977, т., № 1, с. 25–32.
- [32] *Тараян В.М., Мирзоян Ф.В., Карапетян З.А.* – К фотометрическому определению фосфора, мышьяка и кремния основными красителями // Док. Академии наук Арм. ССР, 1976, т. 29, № 3, с. 168–172.
- [33] *Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Оганян Н.А., Багдасарян Л.С.* – О химизме взаимодействия основного красителя нильского голубого с молибдофосфорной гетерополикислотой // Хим. жур. Армении, 2015, т. 68, № 1, с. 57–64.
- [34] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г., Карапетян З.А. и Саркисян Л.Г.* – Химизм взаимодействия молибдофосфорной гетерополикислоты с трифенилметановыми красителями // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 295–302.
- [35] *Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Карапетян А.А., Оганян Н.А., Оганесян Л.М.* – Основность и состав внутренней координационной сферы молибдофосфорной гетерополикислоты по ее реакции с нейтральным красным // Хим. жур. Армении, 2006, т. 59, № 3, с. 44–50.
- [36] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – О химизме взаимодействия фосфорномолибденовой гетерополикислоты с основным красителем метиленовым голубым // Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 8, с. 597–602.

- [37] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П. и Тараян В.М.* – Фотометрическое определение фосфора в виде молибдофосфата родамина С // Ж. Аналит. химии, 1986, т. 42, № 9, с. 1601–1608.
- [38] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – Химизм образования фосфоромолибдата акридинового оранжевого // Укр. хим. ж., 1980, т. 46, № 9, с. 995–998.
- [39] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П.* – Взаимодействие родамина 6Ж с молибденовыми гетерополикислотами фосфора (V) и мышьяка (V) // Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 2, с. 92–99.
- [40] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* – Взаимодействи молибдофосфорной гетерополикислоты с основным красителем метиловым зеленым // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 5.
- [41] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Карапетян З.А.* – О химизме образования мышьякомолибденовой гетерополикислоты // Ж. неорг. химии, 1978, т. 23, № 11, с. 3026–3030.
- [42] *Карапетян З.А., Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Мушегян Л.Г.* – Изучение взаимодействия молибдомышьяковой гетерополикислоты с трифенилметановыми красителями // Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 206–213.
- [43] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – Оптимальные условия образования и выделения мышьякомолибдата акридинового оранжевого // Ж. неорг. химии, 1981, т. 26, № 10, с. 2729–2733.
- [44] *Мирзоян Ф.В., Саркисян Н.П.* – Высокочувствительный фотометрический экспресс метод определения мышьяка (V) // Завод. Лаборатория, 1986, т. 52, № 10, с. 14–17.
- [45] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Петросян А.А.* – Взаимодействие молибденномышьяковой гетерополикислоты с основным красителем метиловым голубым // Укр. хим. ж., 1980, т.46, № 7, с. 767–769.
- [46] *Карапетян А.А. и Мирзоян Ф.В.* – Изучение реакции молибдониобиевой гетерополикислоты с метиловым голубым и ее использование для повышения чувствительности фотометрического определения ниобия // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 362–371.
- [47] *Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А. и Карапетян З.А.* – Тиазиновые красители как фотометрические реагенты на молибдотанталовую кислоту // Ж. Аналит. химии, 1986, т. 41, № 10, с. 1836–1840.
- [48] *Мирзоян Ф.В., Карапетян А.А.* – Изучение и использование мультипленных реакций молибденовой гетерополикислоты с ди и триметилтионинами // 1985, т. 40, № 9, с. 1649–1656.
- [49] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М. и Карапетян А.А.* – Метиловый зеленый и толуидиновый голубой в качестве фотометрических реагентов на молибдониобиевую кислоту // Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 630–640.
- [50] *Мирзоян Ф.В., Тараян В.М. и Карапетян А.А.* – Изучение реакции молибдотанталовой гетерополикислоты с толуидиновым голубым // Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 7, с. 401–408.
- [51] *Мирзоян Ф.В., Вардапетян С.М.* – Реакция молибдогаллиевой гетерополикислоты с кристаллическим фиолетовым в слабокислой среде // Ж. “Караварум” (Уп-

равление), 2001, спец. выпуск: Химия, химические технологии и инженерная экология, Ереван 2001, с. 105–108.

- [52] *Мирзоян Ф.В., Варданян С.М.* – Фотометрическое определение хрома в виде молибдохрома кристаллического фиолетового // Ученые записки ЕГУ, 2001, № 2, с. 70–76.
- [53] *Мирзоян Ф.В., Варданян С.М., Айриян Э.Х.* – Фотометрическое определение галлия в виде молибдогаллата кристаллического фиолетового // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, № 1–2, с. 47.
- [54] *Mirzoyan F.V.* – New understandings about formation chemistry of heteropolyacids in dilute aqueous solutions // International polioxometalate symposium, Jacobs University, Bremen, Germany, 2009.