

УДК 543.062+546.763

Փ.Վ. МИРЗОЯН, С.М. ВАРДАПЕТЯН

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В ВИДЕ МОЛИБДОХРОМИТА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО

Изучено взаимодействие молибдохромовой гетерополикислоты с основным красителем – кристаллическим фиолетовым. Определены оптимальные для образования молибдохромовой гетерополикислоты и ее соединения с кристаллическим фиолетовым условия: кислотность среды, концентрация молибдат-иона, концентрация красителя, интервал содержаний хрома, подчиняющихся закону Бера, а также состав образующегося ионного ассоциата.

В литературе [1] имеются сведения о соединениях Cr (III) с молибдатами щелочных металлов, состав которых выражается эмпирической формулой $3R_2O \cdot Cr_2O_3 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$. Согласно координационной теории для таких соединений возможны разные строения [2]. При первых попытках синтезировать такие соединения были получены высокозамещенные соли, которые позволяют делать заключение, что здесь образуются соли кислоты, имеющей основность выше трех. Описаны [3] молибдохромиты, в которых замещены более трех атомов водорода атомами щелочных металлов. Бейкер с сотрудниками получили свободную 6-молибдохромовую кислоту [4], которую представили формулой $H_3[CrO_6Mo_6O_{15}]$, несмотря на то, что наличие центрального октаэдра CrO_6 говорит в пользу координационной формулы $H_2[Cr(MoO_4)_6] \cdot H_2O$.

В литературе нет сведений о взаимодействии молибдохромовой гетерополикислоты (МХК) с основными красителями (ОК). Между тем сочетание хромоформных катионов основных красителей с многоосновной молибдохромовой гетерополикислотой является перспективным для разработки новых фотометрических методов определения хрома. Это дает возможность резко повысить чувствительность определения хрома.

В настоящей работе нами изучено взаимодействие МХК с ОК для выявления состава МХК, тех оптимальных условий, при которых осуществляется количественное образование самой МХК и ее высокозамещенного комплексного ассоциата (КА), и разработан новый сверхчувствительный метод определения хрома. Нами было изучено взаимодействие МХК с рядом основных красителей и с применением кристаллического фиолетового (КФ) разработан высокочувствительный фотометрический метод определения хрома [5].

Реагенты, методика исследования и аппаратура. Исходный $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор хрома (III) готовили растворением точной навески перекристаллизованной соли $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде, подкислен-

ной серной кислотой, 0,0048 М раствор Na_2MoO_4 – растворением точной навески $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) в дистиллированной воде, водный раствор красителя – растворением точной навески кристаллического фиолетового (ч.д.а.) в теплой дистиллированной воде. Использовали также ацетон (ч.д.а.), H_2SO_4 (ос.ч.), HNO_3 (х.ч.), NaOH (ч.д.а.), KSCN (ч.д.а.), бутилацетат (ч.д.а.). Рабочие растворы Cr(III) , H_2SO_4 , HNO_3 готовили разбавлением исходных дистиллированной водой. Оптическую плотность (ОП) исследуемых растворов измеряли спектрофотометром СФ-26 при длине волны $\lambda = 595$ нм, а равновесный pH растворов – потенциометром pH-340 со стеклянным электродом. Осадки соединения КФ–МХК отделяли центрифугированием исследуемых растворов в течение 2 минут лабораторной центрифугой ОПн-3 (3000 об/мин).

В конические центрифужные пробирки вводили определенные количества растворов, содержащих Cr(III) , Na_2MoO_4 , H_2SO_4 , и создавали оптимальную для количественного образования МХК кислотность (начальная кислотность – $\text{pH}_{\text{нач}}$), одновременно доводя объем дистиллированной водой до 4 мл. Хорошо перемешивали и оставляли на 25 мин. для максимально полного образования МХК. Затем создавали оптимальную для образования комплексного ассоциата (КА) кислотность ($\text{pH}_{\text{КА}}$) введением H_2SO_4 , далее вводили необходимые количества реагента-красителя, довели объем водой до 10,0 мл и перемешивали до заметного образования твердофазного соединения КФ–МХК. Осадок отделяли центрифугированием и декантацией растворов. Раствор использовали для определения равновесного значения pH. Осадок промывали в 3,0 мл воды, снова отделяли центрифугированием и в той же пробирке растворяли в 3,0 мл ацетона, содержащего 1,0 мл 2,0 М раствора HNO_3 , затем довели объем ацетоном до 10,0 мл. Перемешивали и измеряли оптическую плотность полученных растворов. Одновременно проводили контрольные опыты с целью установления степени образования изополимолибдатов КФ.

Результаты и их обсуждение. В литературе о составе МХК нет единого мнения [1–4], поэтому ее сочетание с ОК может быть перспективным для выяснения этого вопроса. Эффективную основность МХК можно определить, исходя из значения светопоглощения соединения КФ–МХК. Такой подход дает возможность исследовать образование МХК при весьма малых концентрациях хрома (III).

При изучении взаимодействия гетерополиоксидов с ОК в первую очередь нужно установить оптимальные концентрационные условия образования ГПК. Учитывали мы и то обстоятельство, что МХК, являясь чувствительной к кислотности в момент своего образования, в последствии не разрушается в условиях несравнимо более высокой кислотности. Это дало нам возможность выбрать такой интервал кислотности ($\text{pH}_{\text{КА}} = 1,25 - 1,30$), при котором полностью подавляется образование простых солей красителя, но заметно не снижается выход соединения КФ–МХК.

На основании вышеизложенных наблюдений, а также с учетом того обстоятельства, что при выбранной конечной кислотности изополимолибдаты КФ практически не образуются, представилась возможность исследовать область кислотности максимального образования самой МХК на основе светопоглощения ее соединения с КФ. При этом варьировалась кислотность в начальном объеме 4,0 мл с поддержанием $\text{pH}_{\text{КА}}$ постоянным и

равным 1,25–1,35. Была изучена зависимость молярного коэффициента поглощения (ϵ) ацетоновых растворов соединения КФ–МХК от $\text{pH}_{\text{нач}}$ при исходной концентрации Cr(III) , молибдат-ионов и реагента-красителя. Результаты данные приведены на рис.1. Максимальное образование МХК наб-

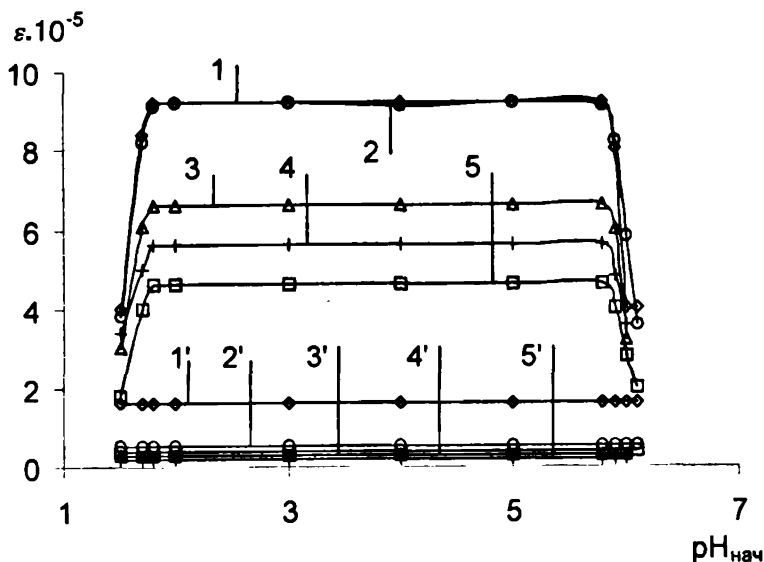


Рис.1. Зависимость образования соединения КФ с МХК (кр. 1–5) и изополимолибдат-ионами (кр. 1' – 5') от $\text{pH}_{\text{нач}}$: $C_{\text{Cr}}=5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (1; 2; 3; 4), $C_{\text{Cr}}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ (5), $C_{\text{Cr}}=0$ (1'–5'), $C(\text{MoO}_4^{2-})=3,84 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (2,2'; 4,4'; 5,5'), $C(\text{MoO}_4^{2-})=4,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (1,1'), $C(\text{MoO}_4^{2-})=2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (3,3'), $C_{\text{KФ}}=2,45 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (1,1'; 2,2'; 3,3'; 5,5'), $C_{\text{KФ}}=1,23 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (4,4').

людается в интервале pH 1,8–5,8 (кр. 1, 2, 5). Увеличение исходной концентрации молибдат-иона в растворе от $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (кр. 3, 3') до $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (кр. 2, 2') приводит к возрастанию значения ϵ исследуемых ацетоновых растворов до $9,2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которое остается практически постоянным при дальнейшем увеличении концентрации молибдат-иона (кр. 1, 1'). Это обстоятельство свидетельствует о количественном образовании МХК и КФ–МХК соединений. Низкое значение ϵ при сравнительно большой концентрации хрома (III) и оптимальной концентрации молибдат-иона объясняется недостатком реагента-красителя (кр. 4, 4'). В последующих этапах исследований МХК была получена при $\text{pH}_{\text{нач}}$ 4,0–4,5.

Изучение условий количественного образования и выделения соединения КФ–МХК в индивидуальном состоянии, т.е. в условиях практически полного отсутствия изополимолибдатов КФ представляет практический интерес. Поэтому была исследована зависимость ϵ исследуемых растворов от конечной кислотности при различных концентрациях молибдат-иона. Результаты, приведенные на рис.2, показывают, что соединение КФ–МХК при оптимальной концентрации молибдат-иона $C(\text{MoO}_4^{2-})=3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ количественно выделяется в области $\text{pH}_{\text{КА}}$ 1,20–1,45. Резкое уменьшение значений ϵ при $\text{pH}_{\text{КА}} < 1,20$ объясняется или разложением МХК под действием серной кислоты, или же подавлением образования КА вследствие дальнейшей протонизации красителя, а при $\text{pH} > 1,45$ – конкурентным взаимодействием КФ с изополимолибдат-ионами.

Результаты, приведенные на рис.3, показывают, что для количественно-

го образования соединения КФ–МХК оптимальной является концентрация реагента-красителя в интервале $(2,40-3,12) \cdot 10^{-4} M$. При этом выход и ϵ соединения КФ–МХК постоянны, а сигналы холостых опытов очень малы. При

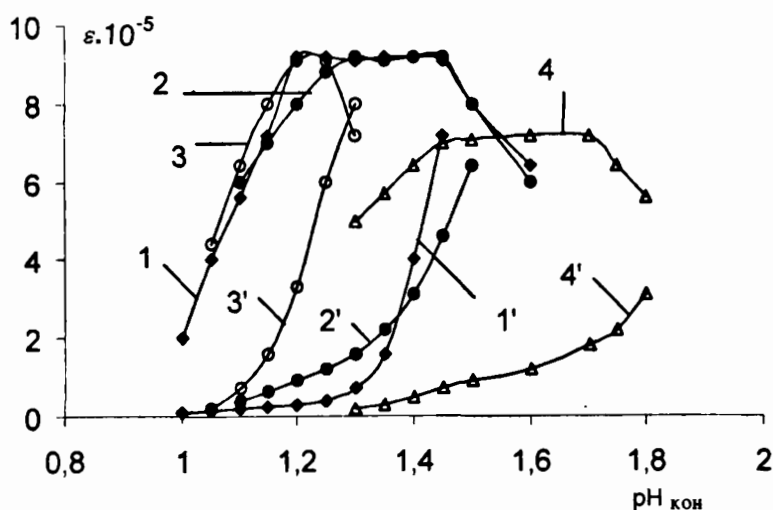


Рис.2. Зависимость образования соединения КФ с МХК (кр. 1–4) и изополимолибдат-ионами (кр.1'– 4') от $pH_{кон}$ при различных концентрациях молибдат-иона: $C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} M$ (1,1'), $C(MoO_4^{2-}) = 4,8 \cdot 10^{-4} M$ (2,2'), $C(MoO_4^{2-}) = 7,0 \cdot 10^{-4} M$ (3,3'), $C(MoO_4^{2-}) = 2,4 \cdot 10^{-4} M$ (4,4').

$C_{КФ} < 2,40 \cdot 10^{-4} M$ соединение КФ–МХК количественно не образуется, а при $C_{КФ} > 3,12 \cdot 10^{-4} M$ резко возрастают сигналы как холостых растворов, так и соединения КФ–МХК (т.е. на фоне соединения КФ–МХК простые соли КФ образуются в большей степени), значения которых не постоянны, что может резко сказываться на воспроизводимости и точности результатов при определении хрома (III).

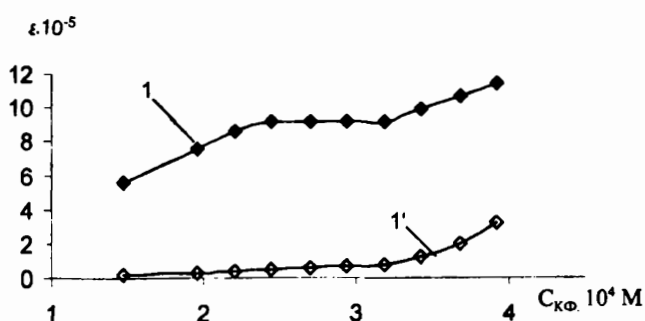


Рис.3. Зависимость образования соединения КФ с МХК (1) и изополимолибдат-ионами (1') от концентрации реагента-красителя.

Среднее значение ϵ ацетоновых растворов соединения КФ–МХК составляет $(9,2 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Отношение этого значения к величине ϵ ацетонового раствора самого реагента-красителя, равного в среднем $(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, составляет в среднем 9, т.е. указывает на вы-

деление в системе твердофазной девятизамещенной соли МХК с КФ.

Внешнесферный состав образующегося соединения КФ–МХК (соотношение ν (КФ): ν (МХК)) был определен также и методом изомолярных серий. Опыты при этом ставили при двух различных суммарных концентрациях КФ и МХК, поддерживая $pH_{нач}$, $pH_{КА}$, концентрацию молибдат-ионов постоянными (рис.4). Экстремальной точке полученных при этом кривых отвечает соотношение КФ : МХК=9:1, т.е. в состав образующегося КФ–МХК соединения входит 9 однозарядных катионов КФ.

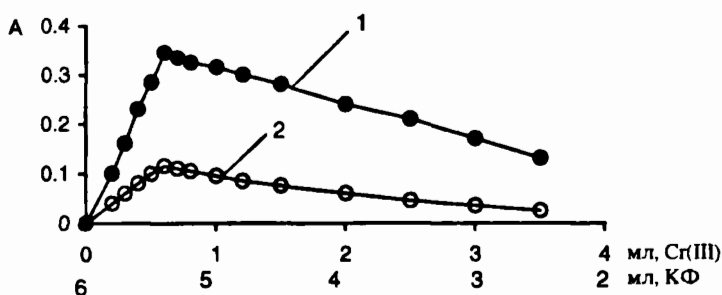


Рис.4. Изомолярные серии системы КФ–МХК: $C_{Cr} = C_{КФ} = 5 \cdot 10^{-5} M$ (1), $C_{Cr} = C_{КФ} = 2,5 \cdot 10^{-5} M$ (2), $C(MoO_4^{2-}) = 3,84 \cdot 10^{-4} M$; $l = 0,3$ см; $pH_{нач} = 4,0$; $pH_{кон} = 1,6$.

Был проведен также анализ выделяемых осадков на содержание хрома (III) и молибдена. Осадок соединения КФ–МХК, полученный при установленных оптимальных условиях $C(MoO_4^{2-}) = 3,8 \cdot 10^{-4} M$; $C(Cr) = 2 \cdot 10^{-6} M$; $C(КФ) = 2,4 \cdot 10^{-4} M$; $pH_{нач} = 4,0$; $pH_{КА} = 1,25-1,30$, после отделения центрифугированием и промывания водой в той же пробирке растворяли в 2 мл конц. серной кислоты ($\rho = 1,83$). При определении хрома (III) полученный раствор нейтрализовывали раствором гидроксида натрия до pH 7 и снова осаждали хром в виде соединения КФ–МХК, создавая оптимальные для этого концентрационные условия, согласно вышеприведенной методике. Полученный осадок после переосаждения растворяли в подкисленном ацетоне и фотометрировали при $\lambda = 595$ нм. Хром (III) определяли по предварительно снятому градуировочному графику. Одновременно проводили «холостой» опыт. При определении молибдат-иона раствор, полученный после растворения осадка соединения КФ–МХК в 2,0 мл конц. H_2SO_4 , осторожно переносили в 25 мл мерную колбу, пробирку несколько раз промывали небольшими порциями дистиллированной воды и последние также переносили в ту же колбу и объем доводили дистиллированной водой до метки. В полученном растворе молибден определяли роданидным методом [6]. Во избежание наложения полос поглощения реагента-красителя и роданида молибдена, последний отделяли экстракцией 10,0 мл бутилацетата. Экстракт фотометрировали при $\lambda = 460$ нм. Одновременно проводили «холостой» опыт. Содержание молибдена определяли по предварительно построенному градуировочному графику. Полученные результаты, приведенные в таблице, показывают, что при $C(MoO_4^{2-}) = 3,8 \cdot 10^{-4} M$; $C(Cr) = 2 \cdot 10^{-6} M$; $C(КФ) = 2,4 \cdot 10^{-4} M$; $pH_{нач} = 4,0$; $pH_{КА} = 1,25-1,30$ в изучаемой системе образуется девятизамещенная соль 12-молибдохромовой гетерополикислоты. Следовательно, состав вы-

деляющегося соединения следует представить в виде $R_9[Cr(Mo_2O_7)_6]$, где R – однозарядный катион красителя КФ.

Результаты анализа соединения КФ–МХК при $pH_{нач}=4,0$; $pH_{КА}=1,25-1,30$

$vКФ: vМХК^*$	$vCr, \text{ моль} \cdot 10^8$	$vMo(VI), \text{ моль} \cdot 10^7$	$vCr: vMo(VI)$
9:1	2,00	2,40	1,0:12,0
9:1	1,96	2,50	1,0:12,2
9:1	2,00	2,36	1,0:11,8
9:1	4,01	4,70	1,0:11,7

* Установлено методом изомолярных серий и отношением $\epsilon(КФ-МХК): \epsilon(КФ)$.

Соединение КФ–МХК, обладающее высоким значением коэффициента молярного погашения, представляет несомненный интерес для аналитического определения наногаммовых количеств хрома (III). Окраска ацетоновых растворов соединения КФ–МХК, полученных при $pH_{нач}=4,0$; $pH_{КА}=1,25-1,30$; $C(MoO_4^{2-})=3,8 \cdot 10^{-4} M$; $C(КФ)=2,4 \cdot 10^{-4} M$ и различных количествах хрома (III), подчиняется закону Бера в интервале содержаний хрома (III) 2,6–260 нг/мл (конечный объем – 10,0 мл), $(5 \cdot 10^{-8}-5 \cdot 10^{-6} M)$. При построении графика рис. 5 для каждой концентрации хрома (III) проведены 16–18 параллельных определений. Согласно полученным результатам при $C_{Cr} < 2,6$ нг/мл воспроизводимость заметно падает ($S_r = 0,31$) вследствие затруднения процесса агрегации соединения КФ–МХК, а при $C_{Cr} > 260$ нг/мл ($S_r = 0,022$) значения ϵ соответствующих ацетоновых растворов снижаются вследствие неполного образования соединения КФ–МХК, что при определении хрома (III) приводит к заниженным результатам.

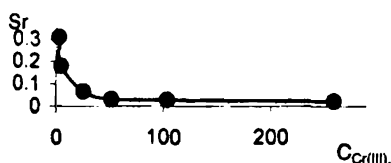


Рис. 5. Зависимость относительного стандартного отклонения от концентраций хрома (III), (нг/мл).

Таким образом, при определении очень малых количеств хрома (III) в различных хромсодержащих объектах нами рекомендуется перевести хрома (III) в МХК, затем в соединение КФ–МХК, последнее отделить центрифугированием, осадок растворить в подкисленном ацетоне и измерить оптическую плотность. Это обеспечит высокую чувствительность, экспрессность, широкий интервал определяемых количеств хрома (III).

ИОНХ НАН РА, ЕГУ

Поступила 23.06.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Шахова З.Ф., Гаврилова С.А. – Ж.неорган. химии, 1958, т.3, с.1370.
2. Rosenheim A., Schwer H. – Z.Anorg.Chem., 1914, v.89, p.224.
3. Mair J.H. – J. Chem. Soc., 1950, №5, p.2364.
4. Baker L., Foster G., Tan W. Scholnik F., Cutcheon T. – J. Am. Chem. Soc., 1955, v.77, p.2136.
5. Мирзоян Ф.В., Вардапетян С.М., Аджемян О.А. А.с. СССР, N1755186, 1990; в Б.И.1992, №30.
6. Зайчикова Л.Б. – Заводск. лаборатория, 1949, т.15, № 9, с.1025.

Ֆ.Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Ս.Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ

ՔՐՈՄԻ ԼՈՒՍԱԶԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԲՅՈՒՐԵՂԱԿԱՆ
ՍԱՆՈՒՇԱԿԱԳՈՒՅՆԻ ՍՈԼԻԲՂԱՔՐՈՄԻՏԻ ՏԵՍՔՈՎ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է մոլիբդաքրոմային հետերոքազմաթթվի փոխազդեցությունը հիմնային ներկանյութ բյուրեղական մանուշակագույնի հետ: Հաստատվել են մոլիբդաքրոմային հետերոքազմաթթվի և բյուրեղական մանուշակագույնի հետ նրա միացության առաջացման օպտիմալ պայմանները: Որոշվել է առաջացած իոնական ասոցիատի բաղադրությունը: Մշակվել է քրոմի մանոգրամային քանակների լուսաչափական որոշման եղանակ:

F.V. MIRZOYAN, S.M. VARDAPETYAN

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM IN THE FORM OF CRYSTAL VIOLET MOLYBDOCHROMITE

Summary

The interaction of molybdochromic heteropolyacid with Crystal Violet basic dye has been studied. The optimal conditions for formation of molybdochromic heteropolyacid and its compound with Crystal Violet have been estimated: acidity of medium, concentration of molybdate-ion, concentration of dye, the range of chromium contents submitted to the Beer's law. The composition of complex ionic associate has been determined.

Photometric method of nanogramic amounts of chromium has been worked out.