

УДК 546.289



Փ.Վ. МИРЗОЯН, Э.Х. АЙРИЯН, Ж.В. САРКИСЯН, С.М. ВАРДАПЕТЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУКСИНА С МОЛИБДОГЕРМАНИЕВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ

Установлено, что 8-молибдогерманиевая кислота образует с основным красителем фуксином в интервалах $\text{pH } 0,9 + 1,2; 1,7 + 2,2; 4,0 + 5,0$ комплексный ассоциат с четырьмя ассоциированными катионами красителя. Реакция отличается высокой контрастностью и чувствительностью ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Изучение состава и условий выделения комплексных ассоциатов (КА) органических основных красителей (ОК) с молибдогерманиевой гетерополи-кислотой (МГК) представляет интерес как с точки зрения понимания химизма образования МГК, так и установления условий, повышающих чувствительность методов фотометрического определения германия [1–8].

В настоящей работе впервые изучается реакция органического основно-го красителя фуксина (ФН) с МГК с целью установления условий, обеспе-чивающих индивидуальность и количественность выделения КА, а также выяснения зависимости состава последнего от условий его образования и природы ОК.

Реагенты, методика исследования и аппаратура. В работе использо-ваны $5,73 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ исходный раствор германия (IV), приготовленный растворе-нием навески GeO_2 (квалификации ос.ч.) в дистиллированной воде с добав-лением небольших количеств NaOH (для обеспечения $\text{pH} \approx 7,2$); $0,024 \text{ М}$ раствор $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.); $0,1\%$ -ный раствор ФН (ч.); азотная кислота (ос.ч.); серная кислота (ос.ч.); ацетон (ч.д.а.); бутиловый эфир уксусной кис-лоты (ч.); 5% -ный раствор тиомочевины (ч.); $0,1573 \text{ М}$ раствор $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.); 50% -ный раствор роданида аммония (ч.). Все растворы хранили в полиэ-тиленовой посуде.

К раствору, содержащему определенные количества германия (IV) и находящемуся в конической центрифужной пробирке, добавляли азотную кислоту и создавали оптимальную для количественного образования МГК кислотность – $\text{pH } 1,4 + 4,0$ (далее будет упоминаться как $\text{pH}_\text{К}$). В раствор вво-дили определенные количества молибдена (VI), объем раствора доводили до $5,0 \text{ мл}$ дистиллированной водой, перемешивали и оставляли на $10\text{--}15$ ми-нут для максимально полного образования МГК. Затем создавали опти-мальную для выделения КА кислотность ($\text{pH}_\text{К}$) введением раствора азотной

кислоты, добавляли определенные количества раствора оксалата натрия (при необходимости), реагента-красителя и доводили объем до 10,0 мл водой. После перемешивания раствора до заметного образования хлопьев малорастворимого КА отделяли последний центрифугированием в течение 1 минуты (центрифуга ЦЛК-1, 3000 об/мин), раствор осторожно декантировали и измеряли его pH (рН-метром-милливольтметром рН-340). Осадок в пробирке растворяли в 10 мл ацетона, содержащих 0,5 мл 2,0 М азотной кислоты. О степени связывания германия (IV) в МГК судили по оптической плотности (ОП) полученного раствора, измеренной на спектрофотометре СФ-4А ($\lambda_{\text{max}}=550 \text{ нм}$). Параллельно проводили контрольные опыты для установления степени выделения изополимолибдатов фуксина.

Результаты и их обсуждение. Оптимальной для количественного образования МГК является область значений pH_K 1,7÷2,2 по азотной кислоте [5–7]. Образовавшись при этой кислотности, МГК не разрушается в более кислых средах [9,10]. Это позволяет установить условия, исключающие выделение простых солей ФН, одновременно обеспечивает количественный выход КА. Была изучена зависимость ОП исследуемых ацетоновых растворов от $\text{pH}_{\text{КА}}$ при постоянных pH_K и концентрации молибдена (VI) (рис.1). Максимальное образование КА наблюдается в интервале $\text{pH}_{\text{КА}}$ 0,9÷1,2, где ацетоновые растворы обеспечивают максимальное и практически постоянное значение ϵ ($2,5 \cdot 10^5$) в условиях бесцветности ацетоновых растворов контрольных опытов.

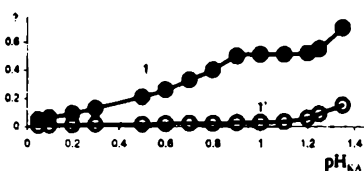


Рис. 1. Зависимость оптической плотности ацетоновых растворов КА (кр.1) и "простых" солей (кр.1') от $\text{pH}_{\text{КА}}$: $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $C_{\text{ФН}} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $l = 0,3 \text{ см}$.

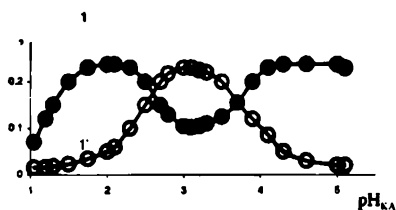


Рис. 2. Зависимость оптической плотности ацетоновых растворов КА (кр.1) и "простых" солей (кр.1') от $\text{pH}_{\text{КА}}$ при наличии в растворе оксалат-иона: $C_{\text{Ge(IV)}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $C_{\text{Mo(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $C_{\text{ФН}} = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,02 \text{ моль/л}$; $l = 0,1 \text{ см}$.

Сопоставив эти данные с полученными ранее [5–8], можно заключить, что фуксин, содержащий в молекуле неалкилированные аминогруппы и, следовательно, обладающий высокой основностью, не пригоден в качестве реагента в сильноокислых растворах из-за легкости его протонирования. Согласно данным рис.1, при $\text{pH} < 0,9$ образование КА подавляется вследствие дальнейшей протонизации ФН, а при $\text{pH} > 1,2$ происходит образование и выделение изополимолибдатов красителя.

Реакцию образования КА изучали также в условиях маскирования несвязанных в МГК изополимолибдат-ионов. Ранее с этой целью была использована щавелевая кислота, однако в сильноокислой среде она оказалась малоэффективной [1,4]. В дальнейшем было показано, что маскирующая способность оксалат-ионов повышается в слабоокислых растворах [5–8]. При на-

личии в растворе $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л оксалата натрия интервал кислотности максимального образования КА смещается в менее кислую область: pH 1,7÷2,2 (рис.2), где образование изополимолибдатов реагента подавлено полностью. В интервале pH_{КА} 2,0÷4,0 возрастает степень выделения простых солей – изополимолибдатов реагента. Согласно литературным данным, при этой кислотности максимально образуется димолибдат-ион, точнее HMo_2O_7^- [11]; именно он, по-видимому, и склонен в наибольшей степени к образованию малорастворимой в воде соли с красителем.

Начиная с pH 4,0 и до pH 5,0, снова подавляется образование простых солей, а КА выделяется количественно. Таким образом, маскирование молибдена (VI) оксалат-ионами создает возможность для выделения КА в индивидуальном состоянии, причем непосредственно при кислотности образования самой МГК.

В установленных оптимальных условиях (pH_{КА} 0,9÷1,2 и 4,0÷5,0) реакция образования КА характеризуется практически постоянной и максимальной чувствительностью $\epsilon = (2,5 \pm 0,1) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что изменение кислотности от pH 0,9÷1,2 до pH 1,7÷2,2 и pH 4,0÷5,0 соответственно не влияет на внешнесферный состав КА. При трех различных значениях кислотности изучена также зависимость выхода КА от концентрации красителя. Результаты приведены на рис.3. При pH_{КА} 1,0 максимальный выход обеспечивается при $C_{\text{ФН}} = 1,45 \cdot 10^{-4}$ М. Дальнейшее повышение концентрации красителя повышает ОП растворов соответствующих контрольных опытов вследствие роста степени выделения изополимолибдатов красителя, что и снижает выход КА в результате конкурентного взаимодействия с красителем.

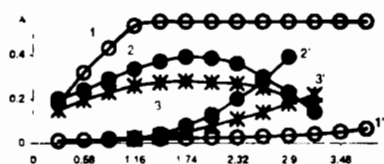


Рис. 3. Зависимость оптической плотности ацетоновых растворов КА (кр.1-3) и "простых" солей (кр.1'-3') от концентрации реагента-красителя:

$C_{\text{Гел(IV)}}$ для кр. 1, 1'; 3, 3' – 1,0; 2, 2' – 1,5 моль/л 10^5 ; $C_{\text{Мо(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ для кр. 2, 2'; 3, 3' – 0,02 моль/л; 1, 1' – в отсутствии оксалат-иона; pH_{изч} 2,2; pH_{КА} для кр. 1, 1' – 1,0; 2, 2' – 4,6; 3, 3' – 1,8; l для кр. 1, 1' – 0,3; 2, 2'; 3, 3' – 0,1 см; 1', 2', 3' – соответствующие "контрольные" опыты.

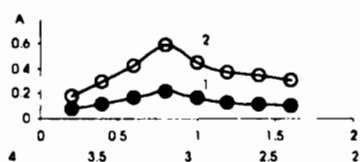


Рис. 4. Изомольярные системы ФН-МГК: $C_{\text{Мо(VI)}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; pH_{изч} 2,2; pH_{КА} 1,8; $C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,02$ моль/л; $\sum C_{\text{Гел(IV)}} + C_{\text{ФН}}$ для кр. 1 – 8,0; 2 – 4,0 моль/л 10^5 ; l для кр. 1 – 0,1; 2 – 0,3 см; $A_{\text{хол}} = 0$.

В условиях маскирования молибдена (VI) и pH_{КА} 1,8 или 4,6 количественный выход КА обеспечивается в более узком интервале концентраций реагента-красителя – $(1,2 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ М, а чувствительность реакции остается той же – $\epsilon = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Мольное соотношение основных компонентов КА (ФН и МГК) было оп-

ределено методом изомолярных серий. Опыты ставились при двух различных суммарных концентрациях МГК и ОК – при постоянных: кислотности ($\text{pH}_{\text{КА}}$ 1,0 и 1,8), концентрации молибдат- и оксалат-ионов. Из данных рис.4 видно, что в системе образуется и выделяется КА с четырьмя ассоциированными катионами красителя. В соответствии с этим коэффициент молярного погашения (ϵ) КА ровно в четыре раза больше $\epsilon_{\text{ФН}}$ ($0,62 \cdot 10^5$) $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наблюдается хорошее совпадение теоретически ожидаемого с практически количественным образованием и выделением КА постоянного состава. Следовательно, анализ твердофазного КА, полученного при оптимальных условиях как на содержание ФН, так и молибдена (VI) и германия (IV), позволил бы четко представить также состав внутренней координационной сферы КА.

Был проведен анализ твердофазного КА, выделенного в оптимальных условиях и при концентрации германия (IV), равной $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л , на содержание ФН, германия (IV) и молибдена (VI). Препарат КА растворяли в ацетоне и по ОП полученного раствора определяли ФН, используя предварительно построенный градуировочный график для ацетонового раствора самого реагента-красителя. Для определения германия (IV) препарат КА растворяли в 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и в полученном растворе, после его нейтрализации гидроксидом калия, определяли германий (IV) по известной методике [12]. А для молибдена (VI) препарат КА растворяли в 2,5 мл концентрированной серной кислоты и в полученном сернокислом растворе молибден (VI) определяли роданидным способом [13]. Во избежание наложения полос поглощения ФН и роданида молибдена метод был использован в его экстракционном варианте, т.е. роданид молибдена отделяли экстракцией бутилацетатом (10 мл). При этом ФН вовсе не экстрагируется. Экстракт фотометрировали при $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ нм}$. Одновременно проводили “холостой” опыт. Содержание молибдена определяли по предварительно полученному градуировочному графику.

Результаты анализа приведены в таблице и свидетельствуют о том, что КА образуется на основе 8-МГК и содержит четыре ассоциированных катиона красителя.

Результаты анализа твердофазного КА ($n = 8$; $P = 0,95$)

рН при получении КА	Определено, $10^{-7} \cdot \text{моль/л}$			$\nu \text{ ФН} : \nu \text{ Ge (IV)} : \nu \text{ Mo (VI)}$
	ФН	Ge (IV)	Mo (VI)	
1,0	$4,10 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,04$	$8,06 \pm 0,04$	3,9 : 1,0 : 7,7
2,2	$3,90 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,02$	$8,03 \pm 0,05$	3,9 : 1,0 : 8,0
3,5	$4,30 \pm 0,02$	$1,05 \pm 0,01$	$8,30 \pm 0,02$	3,9 : 1,0 : 7,9

Согласно теории образования гетерополикислот Кеггина, МГК представляется четырехосновной и только насыщенной по молибдену 12-го ряда. Координационно ненасыщенные МГК по этой теории являются продуктами деградации 12-МГК, имеющей место при действии щелочи, т.е. при снижении кислотности. Это к тому же должно повышать основность МГК ненасыщенного ряда: по две единицы при отщеплении каждого из молибдат-

ионов из состава МГК. Состав полученного КА фуксина с МГК никак не может быть объяснен по этой теории. Во-первых, КА образуется не в условиях пониженной кислотности, а при той же кислотности количественного образования МГК (рН 1,4÷4,0), а также при ее повышении. Во-вторых, эффективная основность 8-МГК не повышена, она та же, что и для 12-МГК (равна четырем).

Следовательно, более вероятным кажется существование в растворе различных отдельных молибдогерманиевых гетерополикислот, т.е. форм, отличающихся составом внутренней координационной сферы и способных переходить в одну определенную форму вследствие смещения равновесия, т.е. в результате избирательного вхождения реагента во внешнюю координационную сферу этой формы и образования соответствующего твердофазного КА. Не исключается также образование в растворе только одной единственной формы, имеющей как бы различные “молибдатные слои” внутренней координационной сферы, способные к отщеплению при избирательном взаимодействии с реагентом-красителем без изменения при этом эффективной основности данной формы.

Последнее предположение представляется более вероятным, и его экспериментальному подтверждению будут способствовать дальнейшие исследования, направленные на выяснение возможностей образования более сложных, четверных КА на основе описываемого КА 8-МГК с четырьмя ассоциированными катионами фуксина.

ИОНХ НАН РА, ЕГУ

Поступила 23.05.2000

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганаго Л.И., Простак И.А. – ДАН БССР, 1969, т.13, № 4, с.345.
2. Pora Gr., Paralescu I. – Talanta, 1969, v.16, p.315.
3. Pora Gr., Paralescu I. – Revista do chimie, 1970, v.21, p.93.
4. Ганаго Л.И., Простак И.А. – ЖАХ, 1971, т.26, №1, с.104.
5. Мирзоян Ф.В., Тараян В.М., Айриян Э.Х. – Арм.хим.ж., 1979, т. 32, №2, с.106.
6. Mirsoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyan E.Kh., Grigorian N.A. – Talanta, 1980, v.27, p.1055.
7. Mirsoyan F.V., Tarayan V.M., Hairiyan E.Kh. – Anal. Chim.Acta, 1981, v.124, p.185.
8. Мирзоян Ф.В., Айриян Э.Х., Мирзоян Л.А., Оганян Н.А. – Хим. ж. Армении, 2000, т.53, №1-2, с.50.
9. Моторкина Р.К. – ЖНХ, 1957, т.2, №1, с.92.
10. Шахова З.Ф., Моторкина Р.К. В кн.: Методы анализа редких и цветных металлов. М.: Изд-во МГУ, 1956, с.47.
11. Алексеева И.И. – ЖНХ, 1967, т.12, №7, с.1740.
12. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973, с.68.
13. Зайчикова Л.Б. – Зав. лаб., 1949, т.15, № 9, с.1035.

Ֆ.Վ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, Է.Խ. ՀԱՅՐԻՅԱՆ, Ժ.Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս.Մ. ՎԱՐԴԱՊԵՏՅԱՆ

ՖՈՒՔՍԻՆԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԱԳԵՐՄԱՆԻՈՒՄԱԿԱՆ ՀԵՏԵՐՈՊՈԼԻԹԹՎԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Հաստատվել է, որ 8-մոլիբդագերմանիումական թթուն միջավայրի թթվության $\text{pH } 0,9 \div 1,2$; $\text{pH } 1,7 \div 2,2$; $\text{pH } 4,0 \div 5,0$ միջակայքերում առաջացնում է հիմնային ներկանյութի չորս ասոցված կատիոն պարունակող կոմպլեքսային միացություն: Հետազոտված ռեակցիան աչքի է ընկնում բարձր զգայունությամբ ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$):

F.V. MIRZOYAN, E.Kh. HAIRIYAN, Zh.V. SARKISIAN, S.M. VARDAPETIAN

THE STUDY OF INTERACTION BETWEEN FUCHSIN
AND MOLYBDOGERMANIC HETEROPOLYACID

Summary

It has been estimated that 8-molybdo germanic acid during interaction with Fuchsin basic dye forms the complex associate with four associated cations of dye in the acidity $\text{pH } 0,9 \div 1,2$; $\text{pH } 1,7 \div 2,2$; $\text{pH } 4,0 \div 5,0$. This reaction is distinguished by its high contrasting and sensitivity ($\epsilon = 2,5 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).