

УДК 543.422.3:546.19 543.422:3.544:54-328

*Л.П. Цыганок, А.Б. Вишникин, Т.А. Денисенко*

**ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
15-МОЛИБДО-3-ВОЛЬФРАМОДИФОСФАТА СТРУКТУРЫ ДОУСОНА**

**Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара**

Изучены химико-аналитические свойства 15-молибдо-3-вольфрамодифосфата структуры Доусона на примере реакции восстановления аскорбиновой кислотой. Найдены спектрофотометрические характеристики, интервалы рН образования 2-х- и 4-х- электронной гетерополисией, рассчитаны величины формальных  $\text{red-ox}$  потенциалов, позволяющие предлагать изученный гетерополианион для селективного определения восстановителей.

---

© Л.П. Цыганок, А.Б. Вишникин, Т.А. Денисенко, 2013

**Введение**

Гетерополикомплексы структуры Кеггина (12-ГПК) –  $XM_{12}O_{40}^{n-}$  ( $X=P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}, Ga^{III}$ ;  $M=Mo(VI), V(V), W(VI)$ ) или их комбинации нашли широкое применение в анализе, как аналитические формы для определения центральных атомов (X), значительно реже – в качестве аналитических реагентов для определения восстановителей. ГПК обладают уникальными свойствами и возможностями модификации их состава и свойств. Они образуют монолигандные ГПК (молибденовые, вольфрамовые, ванадиевые) и разнолигандные с замещением от 1 до 11 атомов лиганда, например  $PMo_xW_{12-x}O_{40}^{3-}$ . Для них также характерно замещение одного или нескольких лигандов на ионы d- и f- металлов с образованием металл-замещенных ГПК [1]. 12-ГПК наиболее широко используется в спектрофотометрическом анализе для определения центральных атомов ( $P^V, As^V, Si^{IV}, Ge^{IV}, Ga^{III}$ ), благодаря их способность к восстановлению части атомов лигандов с образованием интенсивно окрашенных соединений гетерополиси-ней (ГПС) [2–5]. Кроме того, также широко используются образуемые 12-ГПК интенсивно окрашенные малорастворимые ионные ассоциаты с катионными формами органических красителей, в том числе и для концентрирования их сорбцией на твердых сорбентах [6–8].

18-ГПК структуры Доусона являются структурными производными 12-ГПК:  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$  ( $X=P^V, Si^{IV}, M=Mo(VI), V(V), W(VI)$ ). Однако они менее востребованы в анализе, их нельзя использовать как аналитические формы для определения центральных атомов (X), так как они образуются в их избытке. Известно, что 18-ГПК структуры Доусона используются для определения органических веществ – фенолов и их производных (реактив Фолина и Фолина-Чиокальту) [9].

Данные о высоких red-ox потенциалах пары 18-ГПК/18-ГПС, использование их в электрокатализе, реже в электроаналитической химии, позволяют прогнозировать возможность их применения в качестве окислительно-восстановительных реагентов в спектрофотометрии [10–12].

На примере 18-молибдодифосфатаниона нами были показаны широкие возможности использования его для определения восстановителей и окислителей, а также восстановителей и окислителей при совместном присутствии за счет селективного влияния pH на их окислительно-восстановительную способность [13–14]. Недостатком 18-молибдодифосфат-аниона является необходимость буферировать растворы из-за его недостаточной устойчивости.

Расширить круг определяемых веществ с помощью 18-ГПК можно путем модификации их состава, переходя от монолигандных (молиб-

деновых, вольфрамовых, ванадиевых) к разнолигандным ГПК. Согласно литературным данным, 15-молибдо-3-вольфрамодифосфат обладает высоким окислительно-восстановительным потенциалом и используются в катализе [15]. Эти данные позволяют предположить перспективность изучения химико-аналитических свойств  $P_2Mo_{15}W_3O_{62}^{6-}$  и использования его в спектрофотометрии и в электрохимических методах анализа.

**Экспериментальная часть**

$P_2Mo_{15}W_3O_{62}^{6-}$  (18-МВДФК) получали замещением трёх атомов молибдена вольфрамом в водном растворе, содержащем  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  и ионы  $WO_4^{2-}$  в кислой среде (pH=2–5). Включение W(VI) контролировали по изменению электронных спектров в УФ-области (220–340 нм).

Для работы использовали следующие реактивы: перекристаллизованный из водно-спиртовой среды  $Na_2WO_4$ , NaOH «ч.д.а.»,  $H_2SO_4$  «х.ч.», раствор аскорбиновой кислоты ( $H_2A$ ), приготовленной на свежeproкипячённой дистиллированной воде. Водный раствор  $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$  (18-МДФК) с концентрацией  $10^{-2}$  моль/л готовили растворением соли  $(NH_4)_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot 14H_2O$  [16].

Измерение электронных спектров в УФ и видимой областях производили на спектрофотометре СФ–26 (Россия, ЛОМО), pH измеряли на универсальном иономере ЭВ–74 со стеклянным индикаторным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения.

**Результаты и их обсуждения**

Окислительные свойства 18-МВДФК обусловлены преимущественным содержанием более электроакцепторного Mo(VI) в лиганде. Согласно литературным данным [1] три W(VI) расположены в виде «шапки» в ГПА, а восстанавливается, как правило, Mo(VI), расположенный в двух шестичленных кольцах, каждый из шести октаэдров  $MoO_6$  (рис 1). Наличие W(VI) в лиганде способствует повышению устойчивости гетерополианиона (ГПА).

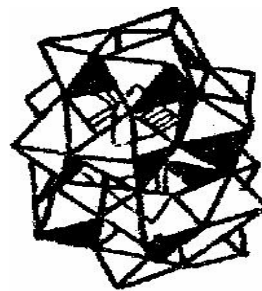


Рис 1. 18- гетерополианион структуры Доусона

При восстановлении аскорбиновой кислотой 15-молибдо-3-вольфрамодифосфат образует два восстановленных синих продукта при соотношении  $[H_2A]:[18-МВДФК]=1:1$  и  $2:1$ , т.е.

двухэлектронную (18-МВДФС-2) и четырёхэлектронную (18-МВДФС-4) гетерополисини (рис. 2). Окраска растворов при восстановлении интенсивно развивается в течение 15 мин, затем остаётся постоянной длительное время.

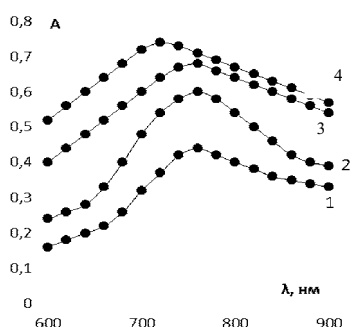


Рис. 2. Электронные спектры поглощения 18-МДФС-2 (1), 18-МВДФС-2 (2) и 18-МДФС-4 (3) 18-МВДФС-4 (4) (рН=2, С(18-МВДФК)=10<sup>-4</sup> моль/л, С(АК)=10<sup>-4</sup> моль/л (1,2) и 2·10<sup>-4</sup> моль/л (2,4), l=0,5 см)

Полученные продукты отличаются электронными спектрами поглощения: λ<sub>max</sub> основной полосы 18-МВДФС-2 соответствует 760 нм, а λ<sub>max</sub> основной полосы 18-МВДФС-4 гипсохромоно смещается к 720 нм при рН=2–3 (рис. 2, кривая 1,4). Спектры поглощения 18-МДФС-2 и 18-МДФС-4, образующихся при восстановлении аскорбиновой кислотой 18-молибдодифосфата при соотношении [Н<sub>2</sub>А]:[18-МВДФК]=1:1 и 2:1, характеризуются λ<sub>max</sub>=760 нм (рис. 2, кривая 2,3).

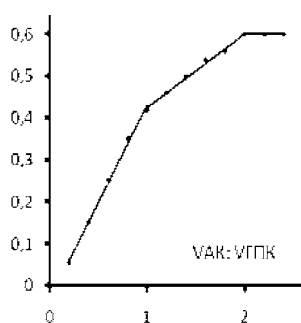


Рис. 3. Зависимость светопоглощения 18-МВДФС-2 и 18-МВДФС-4 от соотношения 18-ГПА: АК (рН=2, λ=760 нм, l=0,5 см, С(18-МВДФК)=10<sup>-4</sup> моль/л)

Интенсивность поглощения обеих ГПС зависит от рН растворов (табл. 1).

Таблица 1  
Величины молярных коэффициентов 18-МВДФС-2 и 18-МВДФС-4 при различных значениях рН, λ=760 нм

рН	ε <sub>18-МВДФС-2</sub>	ε <sub>18-МВДФС-4</sub>
1,0	6200	11200
2,0	7800	11600
3,0	12000	14800
4,0	13200	16000

Оптимальный интервал рН образования 18-ГПС-2 3–4, образование 18-ГПС-4 смещено в менее кислую область (табл. 1). Образование двух ГПС подтверждено данными потенциометрического титрования растворов 18-МВДФК раствором аскорбиновой кислоты при разных значениях рН (рис. 4).

Нумерация кривых соответствует величине рН. Наиболее четкие скачки титрования получены при рН 3 и 4. Первый скачок титрования соответствует образованию 18-МВДФС-2, второй – 18-МВДФС-4, третий – 18-МВДФС-6, он частично перекрывается со вторым за счет окисления последней растворённым кислородом и характеризует наличие смеси четырёх и шести электронных синей. Однако третий скачок больше и четче, чем для 18-МДФК [12], что подчеркивает более высокую устойчивость вольфрамозамещённого ГПА по сравнению с молибденовым.

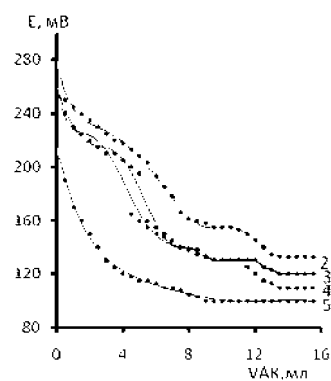
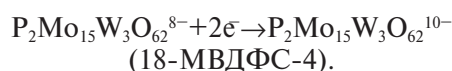
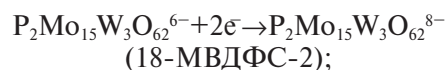


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования 18-МВДФК раствором аскорбиновой кислоты. С (18-МВДФК)=10<sup>-2</sup> моль/л, С(АК)=10<sup>-2</sup> моль/л, V(18-МВДФК)=5 мл

По данным потенциометрического титрования рассчитаны формальные окислительно-восстановительные потенциалы пар 18-МВДФК/18-МВДФС-2 и 18-МВДФК/18-МВДФС-4 (табл. 2). Полученные данные, позволяют судить о достаточной окислительной способности 18-МВДФК. В ниже представленном ряду ГПК окислительная способность убывает: 18-МВДФК > 18-МВДФС-2 > 18-МВДФС-4. В этом ряду 18-МВДФС-4 является самым сильным восстановителем, а 18-МВДФК – окислителем, что позволяет прогнозировать возможность определения восстановителей и окислителей с использованием изученных реакций. Процессам восстановления соответствуют следующие полуреакции:



Основная полоса в спектрах поглощения 18-МВДФС-2 соответствует 740–760 нм, а 18-МВДФС-4 – 700–720 нм, величины молярных коэффициентов зависят от рН растворов (табл. 2).

Зависимость молярного поглощения от рН раствора свидетельствует о протонизации ГПС для понижения её заряда ( $\text{H}_2\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{W}_3\text{O}_{62}^{6-}$  и  $\text{H}_4\text{P}_2\text{Mo}_{15}\text{W}_3\text{O}_{62}^{6-}$ ).

Таблица 2  
Зависимость потенциала пары 18-МВДФ/18МВДФС от рН раствора

рН	2	3	4
$E_{18\text{-МВФК}/18\text{-МВФС-2, В}}$	0,47	0,45	0,45
$E_{18\text{-МВФС-2}/18\text{-МВФС-4, В}}$	0,35	0,37	0,37

### Выводы

Полученные данные позволяют рекомендовать изученную форму  $18\text{-P}_2\text{Mo}_{15}\text{W}_3\text{O}_{62}^{6-}$  для разработки спектрофотометрических и электрохимических методик определения восстановителей (например  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ , органических серосодержащих веществ), ее преимущества: более высокая устойчивость в кислых средах, чем у молибденового ГПА, и более сильный окислитель, чем  $18\text{-P}_2\text{Mo}_x\text{W}_{18-x}\text{O}_{40}^{6-}$  ( $x=4-5$ ) –реактив Фолина-Чиокальту [9], 18-МВДФС-4 для определения окислителей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Наука, 1990. – 227 с.
2. Цыганок Л.П. Гетерополианионы структуры Кеггина – аналитически новые формы с регулируемыми свойствами в физико-химических методах анализа // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т.47. – № 7. – С.1184-1198.
3. Реакции гетерополиоксокислот с основными красителями и их применение в анализе / Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Казанский Л.П. и др. // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.34. – № 6. – С.965-973.
4. Papaconstantinou E., Pope M.T. Heteropolyblues V-electronic spectra one-to-six electron blues of 18-metaldiphosphate anions // Inorg. Chem. – 1970. – Vol.9. – № 3. – P.667-673.
5. Цыганок Л.П. Использование восстановленных гетерополиоксокислот в анализе // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.39. – № 3. – С.425-432.
6. Реакции гетерополиоксокислот с основными красителями и их применение в анализе / Алимарин И.П., Дорохова Е.Н. и др. // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.39. – № 6. – С.965-981.
7. Селиванова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Сорбционно-, СФ- и визуально-тестовое определение микроколичеств кремния в виде ИА 12-молибдосиликата с кристаллич.фиолетовым // Журн. аналит. химии. – 2010. – Т.65. – № 2. – С.147-152.
8. Sadier N.P., Jacobs H. Application of the Folin – Chioalcauteau reagent to desorption of salbufamol in pharmaceutical preparations // Talanta. – 1995. – Vol.42. – № 10. – P.1385-1388.
9. Alman M., Easton E.B. Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion  $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  immobilized on glassy carbon // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol.56. – № 7. – P.2847-2855.
10. Papadakis A., Souliotis A., Paraconstantinou E. Functionalization of electrodes with polyoxometalate  $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  and  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  // J. Electroanal. Chem. – 1997. – Vol.435. – № 1. – P.17-21.
11. Troupis A., Hiskia A., Paraconstantinou E. Photocatalytic reduction - recover y of silver using polyoxometalates // Applied Catal., ser.B. – 2003. – Vol.42. – № 3. – P.305-315.
12. Петрушина Г.А., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Восстановленный 18-молибдофосфат – новый реагент для определения  $\text{NO}_2^-$  ионов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.79-83.
13. Петрушина Г.А., Цыганок Л.П., Вишникин А.Б. Одновременное определение аскорбиновой кислоты и нитрит-ионов в мясных изделиях // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т.7. – № 1. – С.45-51.
14. Electrocatalysis by polyoxometalate-polymer system: reduction of nitrite and nitric oxid / B. Keita, A. Belhouari, L. Nadjo, R. Contact // J. Electroanal. Chem. – 1995. – Vol.381. – № 2. – P.243-250.
15. Determination ascorbic acid with well Dawson type molybdophosphate in sequential injection system / Vishnikin A.B., Sclenorova H., Soleh P., Petrushina G.A., Tsiganok L.P. // Analytical Letters. – 2011. – Vol.44. – № 3. – P.514-527.

Поступила в редакцию 3.09.2013