

Спектрофотометрическое исследование гетерополианиона $P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$

Петрушина Г.А.¹, Вишникин А.Б.¹, Цыганок Л.П.¹, Базель Я.Р.^{2,3}, Андрух В.³

¹Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Украина

²Ужгородский национальный университет, Украина

³Университет П. Шафарика, Кошице, Словакия

При исследовании взаимодействия аскорбиновой кислоты (АК) с гетерополианионом структуры Доусона 18-молибдодифосфатом (18-МФК) установлено образование двух видов гетерополисиней (ГПС). До соотношения АК:18-МФК = 1:1 накапливается двухэлектронный продукт восстановления (ГПС-2), начиная с соотношения 2:1 единственным продуктом является четырехэлектронная синь (ГПС-4). Если образование ГПС-2 происходит довольно быстро, то образование ГПС-4 уже несколько замедлено.

При pH 4,0 максимум основной полосы поглощения растворов двухэлектронной ГПС находится при 790 нм, молярный коэффициент составляет $1,17 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹, для четырехэлектронной ГПС соответственно – 680 нм и $2,16 \cdot 10^4$ моль⁻¹·л·см⁻¹. В спектрах поглощения изученных ГПС справа от основной полосы присутствует интенсивное плечо примерно при 950 нм, отвечающее одной или двум полосам. Поглощение в этой области обычно относят к межвалентному переносу электрона $Mo^V \rightarrow Mo^VI$ между октаэдрами MoO_6 .

Положение максимумов полос поглощения растворов ГПС-2 и ГПС-4 зависит от кислотности раствора. Для ГПС-2 максимум полосы поглощения смещается гипсохромно от $\lambda = 820$ нм при pH 5,0 до $\lambda = 760$ нм при pH 2,0. Выше и ниже этих значений характер спектров уже не меняется. Это свидетельствует о том, что при pH 2,0 и ниже существует двухпротонированная ГПС $H_2P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$, а выше pH 4,0 – полностью депротонированная ГПС. При подкислении основная полоса ГПС-4 также смещается гипсохромно. Для ГПС-4 полностью депротонированную форму при pH больше 5 получить не удастся из-за высокого отрицательного заряда. ГПС-2 образуется полностью и устойчива в области pH 3,75–4,75, где она депротонирована ($P_2Mo_{18}O_{62}^{8-}$). Уменьшение светопоглощения и скорости восстановления при возрастании кислотности связано с уменьшением разности редокс-потенциалов систем 18-МФК и АК и, следовательно, смещением равновесия $H_2AK + P_2Mo_{18}O_{62}^{6-} \leftrightarrow 2H^+ + P_2Mo_{18}O_{62}^{8-} + AK$ влево. Наличие площадки при pH = 2,5 – 3,0 может быть объяснено существованием в этой области монопротонированной формы $HP_2Mo_{18}O_{62}^{7-}$. ГПС-2 неустойчива при pH больше 5,0.

Полученные данные послужили основой новой методики спектрофотометрического определения АК в фармацевтических препаратах, соках и напитках. Существенным преимуществом 18-МФК по сравнению с молибдодифосфатами структуры Кеггина является его более высокая устойчивость по отношению к оксикислотам. Градуировочный график линеен в интервале 10^{-6} – 10^{-5} моль/л при использовании 5 см кюветы и 10^{-5} – 10^{-4} моль/л для 0,5 см кюветы. Предел обнаружения АК составил $2,4 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Работа поддержана Грантовым Агентством APVV (проект SK-UA-0009-09) Словацкой Республики. Петрушина Г.А. благодарит Международный Вишеградский Фонд за возможность стажировки на кафедре аналитической химии Университета Павла Йозефа Шафарика в Кошице.