

الگوهای وابستگی به قدرت یونی برای ثابت‌های پایداری سیستمهای Mo(VI)-EDTA و Mo(VI) - NTA در محلول آبی سدیم پرکلرات

نویسنده‌گان: کاوش مجلسی^۱، کریم زارع^{۱,۲*}، فرانک تیموری^۱

نشانی: ۱- گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

۲- گروه شیمی، دانشگاه شهید بهشتی

چکیده:

تشکیل کمپلکس‌های مولیبدن (VI) با نیتریلوتری استیک اسید (NTA) و اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (EDTA) با استفاده از روش‌های پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری مورد مطالعه قرار گرفتند. دما در ۲۵°C ثابت نگاه داشته شد و قدرت یونی ۰/۳۰ و ۰/۵ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات می‌باشد. ترکیب کمپلکسها توسط روش تغییرات پیوسته تعیین شدند. مولیبدن (VI) با NTA کمپلکس ۱:۱ به صورت $[MoO_4L]^{\pm}$ و با EDTA کمپلکس ۲:۱ از نوع $[MoO_4L_2]^{\pm}$ تشکیل می‌دهد. L^{\pm} و L^{\pm} به ترتیب نمایانگر لیگاند‌های کاملاً تفکیک شده NTA و EDTA در pH مشخص شده می‌باشند. ثابت‌های پروتونه شدن لیگاندها (با استفاده از روش پتانسیومتری) و ثابت‌های پایداری (با استفاده از روش اسپکتروفوتومتری) در دمای ۲۵°C و قدرتهای یونی مختلف تعیین شدند. وابستگی ثابت‌های پروتونه شدن و ثابت‌های پایداری به قدرت یونی با استفاده از معادله ساده‌ای از نوع دیای-هوکل ارزیابی شدند. نهایتاً الگوهای تأثیر قدرت یونی بر روی مقادیر ثابت‌های پایداری دو کمپلکس مورد بررسی قرار می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی: ثابت پایداری، قدرت یونی، مولیبدن (VI)، NTA، EDTA، ثابت پروتونه شدن.

مقدمه

در سالهای اخیر مطالعات گسترده‌ای در مورد واپستگی ثابت‌های پایداری تعدادی از کمپلکس‌های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و برخی از فلزات واسطه ((V) Mo(VI)، (V) بدلیگاندهای مختلف (آلی، معدنی و اسیدهای آمیته) انجام شده است، اما در مورد واپستگی ثابت پایداری کمپلکس‌های فلزات واسطه با آمینویلی کربوکسیلیک اسیدها به قدرت یونی کارهای اندکی تا به حال انجام شده است.^۱ در مقالات مختلف توسط قریب و همکاران، واپستگی ثابت پایداری کمپلکس‌های فنیل آلانین با دی اکسوسوانادیم (V)^۲، مولیبدن (VI)^۳ با گلوتامیک اسید^۴ و مولیبدن (VI)^۵ با سیستین^۶ به قدرت یونی مورد بررسی قرار گرفته است.

کولا و همکاران ثابت‌های پایداری و ترکیب کمپلکس‌های مولیبدن (VI) با EDDA، MIDA و IDA را در pHهای مختلف و دمای ۰-۲۵°C به روش‌های پتانسیومتری و NMR گزارش کردند و حتی ساختمان آنها را نیز در محلول تعیین کردند^{۷-۸}. زارع و همکاران با استفاده از روش‌های پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری ترکیب کمپلکس‌های مولیبدن (VI)، تنگستن (VI) و وانادیم (V) را با EDDA، IDA، EDTA و NTA در قدرت یونی ثابت ۳ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات در دمای ۰-۲۵°C مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. در کار حاضر تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با NTA و EDTA در گستره قدرت یونی ۰/۰۵ تا ۰/۱ مول بر لیتر از سدیم پرکلرات در دمای ۰-۲۵°C مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. ترکیب کمپلکسها براساس روش تغییرات پیوسته تعیین و ثابت‌های پایداری در قدرت‌های یونی مختلف و pH=۶/۰ محاسبه شدند.

قسمت تجربی مواد شیمیایی

سدیم پرکلرات، پرکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، سدیم مولیبدات، اتلین دی‌امین تراستیک اسید (EDTA) و نیتریلوتری استیک اسید (NTA) با درجه خلوص بالا از شرکت E.Merck تهیه و

بدون خالص سازی مصرف شده‌اند. محلول رقیق سدیم هیدروکسید از یک صافی شیشه‌ای مناسب عبور داده شده و در ظرف پلی‌اتیلن نگهداری شده است. در تمام اندازه‌گیریها از آب دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $1/3 \pm 0.1$ میکروزیمنس استفاده شده است.

دستگاه‌ها

pH متر مورد استفاده از شرکت HORIBA مدل pH METER M-12 بوده است، صحت pH متر 0.1 ± 0.01 می‌باشد. غلظت یون هیدروژن توسط الکترود شیشه‌ای ترکیبی S8720 اندازه‌گیری می‌شود.

اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری توسط اسپکتروفوتومتر دو پرتوی UV-vis مدل Shimadzu 2101PC که مجهز به یک کامپیوتر از نوع Acer Mate 486 SX/250 است انجام می‌شود. یک حمام آب از نوع mLW8UH با دقت $0.1^\circ C$ مورد استفاده قرار گرفته است. سل اسپکتروفوتومتر به قطر ۱۰ mm و از جنس کوارتز می‌باشد.

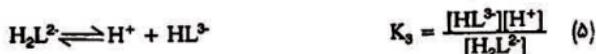
نتایج و بحث ثابت‌های تفکیک

تعادلات تفکیک NTA و EDTA در الکتروولتیهای مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند ولی براساس متون موجود هیچگونه گزارشی در مورد وابستگی ثابت‌های تفکیک این لیگاندها به قدرت یونی وجود ندارد.^۱ برای NTA تعادلات زیر مورد مطالعه قرار گرفتند:



الکوهای و پستگی به قدرت یونی برای ...

برای EDTA تعادلات زیر مورد مطالعه قرار گرفتند:



ثابت‌های تکیک با استفاده از روش پتانسیومتری و یک برنامه کامپیوترا مناسب محاسبه شدند.

تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با NTA و EDTA مطالعات اسپکتروفوتومتری

با استفاده از روش تغیرات پیوسته جذب محلولهای مولیدن (VI) و NTA با غلظت کل ۰/۰۰۶ مول بر لیتر در ناحیه UV (۲۷۰ nm تا ۲۶۰ nm) در pH=۶/۰ اندازه گیری شدند. در مورد محلولهای مولیدن (VI) و EDTA اندازه گیری در ناحیه ۲۶۵ nm تا ۲۶۰ nm انجام شدند. مقادیر جذب براساس معادله (۶) تصحیح شدند و نتایج حاصل در نمودار (۱) برای کمپلکس مولیدن (VI) با NTA رسم شده‌اند:

$$A_c = A_{obs} - \varepsilon_0 [Mo] \quad (6)$$

A_c و A_{obs} به ترتیب جذب تصحیح شده کمپلکس، جذب مشاهده شده و ضریب جذب مولی مولیدن می‌باشند. مقادیر ε_0 در کسر مولی مولیدن برابر با یک محاسبه شدند. در نمودار (۱) ماکریزم موجود نمایانگر تشکیل کمپلکس ۱:۱ برای NTA می‌باشد و در نمودار مشابهی تشکیل کمپلکس ۲:۱ برای EDTA اثبات می‌شود. ضرایب جذب مولی کمپلکس، ۱/۶ از قسمت خطی نمودار (۱) محاسبه شدند.

در نقطه ماکریزم منحنی، غلظت کمپلکس برابر است با:

$$[C] = \frac{A_c}{\varepsilon_1} \quad (7)$$

تشکیل کمپلکس ۱:۱ با NTA سه دنده دارای استوکیومتری ۱:۱:۲ طبق واکنش زیر است:

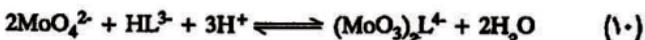


(۴)

الکواری و بستگی به قدرت یونی برای ...

$$K_s = [\text{MoO}_3\text{L}^3]/[\text{MoO}_4\text{L}^2][\text{L}^3][\text{H}^+] \quad (9)$$

تشکیل کمپلکس ۲:۱ با EDTA شش دندانه دارای استوکیومتری ۲:۱:۲ طبق واکنش زیر است:



$$K_s = [(\text{MoO}_3)_2\text{L}^4]/[\text{MoO}_4^{2-}]^2[\text{HL}^3][\text{H}^+]^3 \quad (11)$$

روابط زیر را برای غلظت کل مولیبدن، C_M و غلظت کل لیگاند، C_L در نقطه ماکزیمم منحنی می‌توان نوشت:

$$C_M = [\text{Mo}] + [\text{C}] \quad (12)$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{C}] \quad (13)$$

از جایگزینی روابط (۷) ، (۱۲) و (۱۳) در روابط (۹) و (۱۱) مقادیر K_s برای دو کمپلکس به دست می‌آیند. مقادیر $\log K_s$ در قدرتهای یونی مختلف به همراه نتایج گزارش شده در جداول (۱) و (۲) ارائه می‌شوند.

تمعادلات مولیبدن (VI) در محلولهای اسیدی مولیبدات پیچیده می‌باشند زیرا گونه‌های چند هسته‌ای مختلفی تشکیل می‌شوند.^۱ در pHهای بالاتر، به علت تشکیل MoO_4^{2-} کمپلکس تفكیک می‌شود.^۲ آئیون مولیبدات MoO_4^{2-} در محلولهای خنثی و قلیایی به صورت چهاروجهی است.

وابستگی ثابت‌های پایداری و تفكیک به قدرت یونی

وابستگی ثابت‌های پایداری و تفكیک به قدرت یونی توسط معادله‌ای از نوع دبای - هوکل ارائه می‌شوند^(۱,۱۲,۱۳)

$$\log K_s(I) = \log K_s(I_1) - AZ^\circ \left(\frac{I^{1/2}}{1 + BI^{1/2}} - \frac{I_1^{1/2}}{1 + BI_1^{1/2}} \right) + C(I - I_1) + D(I^{1/2} - I_1^{1/2}) \quad (14)$$

ساده کرد:

$$\log K_S(I) = \log K_S(I_1) - Z^* \left(\frac{I^{1/5}}{2+3I^{1/5}} + \frac{I_1^{1/5}}{2+3I_1^{1/5}} \right) + C(I-I_1) + D(I^{1/5}-I_1^{1/5})$$

C و D ضرایب تجربی هستند و مقادیر آنها با استفاده از روش رگرسیون و یک برنامه کامپیوتری مناسب محاسبه شدند؛ این مقادیر در جداول (۳) و (۴) ارائه می‌شوند. مقادیر C و D از طریق مینیمم کردن مقادیر U و با استفاده از روش غیرخطی حداقل مربعات گاووس - نیوتون تعیین شدند:

$$U = \sum_i (a_i - b_i)^2 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (17)$$

و a_i یک کمیت شبه تجربی و b_i یک کمیت محاسبه شده می‌باشد.

بحث

کمپلکسهای مولیبدات با لیگاندهای کیلات کننده آرایش هشت وجهی دارند بنابراین تشکیل کمپلکس باید از طریق اضافه شدن لیگاند به یون مولیبدات انجام شود که در نتیجه عدد کوئوردیناسیون از ۴ به ۶ افزایش می‌یابد. اگرچه مولیبدن (VI) مانند سایر یونهای فلزی با عوامل کیلات کننده تشکیل کمپلکس می‌دهد ولی به علت وجود اکسیژن شیمی مولیبدن متفاوت است. بنابراین در اکثر کمپلکسهای مولیبدن (VI) MoO₃ یا MoO₂²⁺ واحد مرکزی کوئوردینه کننده است که با شکل هشت وجهی خود شدیداً تعداد مکانهای موجود برای تشکیل کمپلکس با لیگاندها را محدود می‌کند. نتیجه جالب توجه این رفتار در کمپلکس مولیبدن (VI) با EDTA نمایان است که دو یون مولیبدن با EDTA کوئوردینه می‌شوند. این موضوع در تضاد آشکار با کیلاتهای متداول فلزی-EDTA است که در آنها فقط یک یون فلزی با EDTA کوئوردینه می‌شوند. کولا^۵ نتیجه گیری کرد که در pH بین ۵ تا ۹ دو کمپلکس با ترکیب ۱:۱ و ۲:۱ تشکیل می‌شوند که البته نوع ۲:۱ غالباً است. مقایسه نتایج ما با کارهای گذشته نشان می‌دهد که علاوه بر تغییر قدرت یونی که موجب تفاوت مقادیر ثابت‌های پایداری می‌شود، علت دیگر اختلاف نتایج کار حاضر با مقالات گذشته فرض

وجود فقط نوع ۲: در محاسبات ما برای کمپلکس EDTA می‌باشد. مطالعات ساختمانی انجام شده در مورد کیلات $\text{Mo}_7\text{-EDTA}$ منجر به فرض تشکیل کیلاتهای ۱:۱ مولیبدن (VI) با متیل آیمینوودی استیک اسید (MIDA) و NTA شد.^{۸,۹} مطالعات NMR نشان داده‌اند که در مورد EDTA کمپلکس غالب به صورت ۱:۲ و برای MIDA و NTA کمپلکس حاصل به صورت ۱:۱ می‌باشند.^{۱۰} سدیم مولیبدات در حالت جامد به صورت چهاروجهی و در محلول به صورت هشت وجهی می‌باشد و سه موقعیت برای تشکیل کمپلکس دارد. EDTA نیز با توجه به چهارگره کربوکسیل انتهایی و دو عامل آینینی یک لیگاند شش دندانه است. بنابراین مولیبدن (VI) بالین لیگاند شش دندانه به صورت ۱:۲ کوتوردینه می‌شود.

طبق نمودار (۲) سیستم مولیبدن (VI)-NTA دارای ماکریمعی در قدرت یونی 10^{-3} است، در حالی که در نمودار (۳) مشاهده می‌شود که کمپلکس مولیبدن (VI) با EDTA می‌نیعمی در قدرت یونی 10^{-3} دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گیری کرد که در مورد کمپلکس EDTA قبل از نقطه مینیمم نیروهای جاذبه غالب هستند و بعد از نقطه مینیمم نیروهای دافعه غالب می‌باشند ولی برای کمپلکس مولیبدن (VI) با NTA عکس این موضوع صادق است، نتایج حاصل در توافق با نتایج منتشر شده قبلی می‌باشد.^{۱۱}

جدول (۱) - مقادیر متوسط $\log K_{\text{sp}}$ در $\text{pH}=6$ و قدرتهای یونی مختلف برای تشکیل کمپلکس مولیبدن (VI) با $=25^\circ\text{C}$, NTA

I/mol dm^{-3}	$\log K_{\text{sp}}$	شرایط تجربی	مرجع
10^{-1}	$18/72 \pm 0/20$		مقاله حاضر
10^{-3}	$19/36 \pm 0/10$		مقاله حاضر
10^{-5}	$18/08 \pm 0/30$		مقاله حاضر
	$18/60 \pm 0/20$	$I=3\text{M NaClO}_4$, $t=25^\circ\text{C}$	۹
	$18/09 \pm 0/04$	$I=1\text{M NaClO}_4$, $t=25^\circ\text{C}$	۱۰

الکوهای واپستگی به قدرت یونی برای ...

جدول (۲) - مقادیر متوسط $\log K_e$ در $pH=6$ و قدرتهای یونی مختلف برای تشکیل کمپلکس
مولیبدن (VI) با EDTA در $t=25^\circ C$

$I/mol dm^{-3}$	$\log K_e$	شرایط تجربی	مرجع
۰/۱	$19/1 \pm 0/1$		مقاله حاضر
۰/۳	$18/4 \pm 0/15$		مقاله حاضر
۰/۵	$18/6 \pm 0/1$		مقاله حاضر
	۲۷/۰۲	$I=3M\ NaClO_4, t=25^\circ C$	۹
	۲۶		۸

جدول (۳) - پارامترهای واپستگی ثابتیهای تفکیک و ثابتیهای پایداری برای سیستم
 $25^\circ C$ در دمای $Mo(VI) + NTA$

گونه	C	D	Z^*
K_3	$1/144$	$-0/906$	۶
K_2	$1/136$	$-1/016$	۴
K_1	$-1/94$	$-0/774$	۲
MoO_3L^3-	$28/562$	$-36/277$	۶

جدول (۴) - پارامترهای واپستگی ثابتیهای تفکیک و ثابتیهای پایداری برای سیستم
 $25^\circ C$ در دمای $Mo(VI) + EDTA$

گونه	C	D	Z^*
K_2	$-1/104$	$-0/929$	۴
K_3	$9/504$	$-12/225$	۶
$(MoO_3)_2L^4-$	$-9/560$	$11/187$	۴

Ionic Strength Dependence Patterns for the Stability Constants of Mo(VI)-NTA & Mo(VI)-EDTA Systems in Sodium Perchlorate Aqueous Solution

Authors : Kavosh Majlesi¹, Karim Zare^{1,2}, Faranak Tehmouri¹

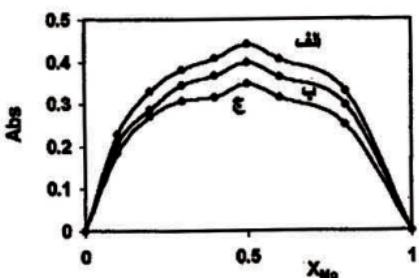
Address: 1- Chemistry Department, Islamic Azad University, Science & Research Campus

2- Chemistry Department, Shahid Beheshti University

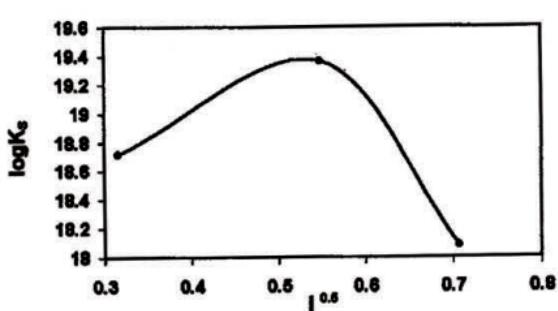
The complexation of molybdenum (VI) with nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) have been studied using potentiometric and spectrophotometric techniques. The temperature was kept constant at 25 °C and the ionic strength was (0.1 , 0.3 and 0.5) mol dm⁻³ in NaClO₄. The composition of the complexes were determined by the continuous variations method. Molybdenum (VI) forms a 1:1 complex with NTA of the type (MoO₃L³⁻) and a 2:1 complex with EDTA of the type [(MoO₃)₂L]⁴⁻, where L³⁻ and L⁴⁻ represent the fully dissociated NTA and EDTA anion at the specified pH. The protonation constants of the ligands (using the potentiometric technique) and the stability constants (using the spectrophotometric technique) were determined at 25 °C and at different ionic strengths. In both complex formation reactions the dependence of the protonation and stability constants on ionic strength was evaluated using a simple Debye-Hückel type equation. Ultimately, the patterns of

References :

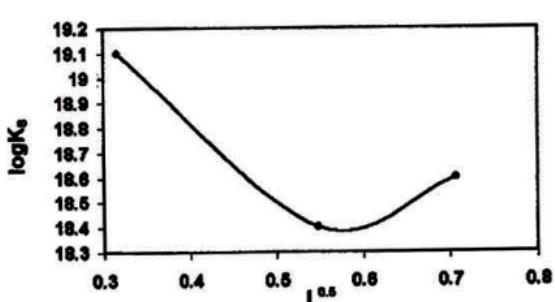
1. Majlesi, K., Zare, K. and Teimouri, F., *J.Chem. Eng. Data* 48, 680 (2003).
2. Gharib, F., Zare, K. and Majlesi, K., *J. Chem. Res (S)* 186 (2000).
3. Gharib, F., Zare, K. and Majlesi, K., *J. Chem. Eng. Data* 45, 833 (2000).
4. Gharib, F., Afraze Dogaheh, L., *J. Chem. Eng. Data* 48, 999 (2003).
5. Kula, R. J., *Anal. Chem.* 38, 1581 (1966).
6. Kula, R. J., *Anal. Chem.* 39, 1171 (1967).
7. Kula, R. J., Rabenstein, D. L., *Anal. Chem.* 38, 1934 (1966).
8. Kula, R. J., *Anal. Chem.* 38, 1382 (1966).
9. Zare, K., Lagrange, P. and Lagrange, J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1372 (1979).
10. Funahashi, S., Kato, Y., Nakayama, M. and Tanaka, M., *Inorg. Chem.* 20, 1752 (1981).
11. Cotton, F. A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1972.
12. Foti, C., Gianguzza, A., Piazzese, D. and Sammartano, S., *J. Chem. Eng. Data* 45, 1996 (2000).
13. De Robertis, A., Foti, C., Giuffre, O. and Sammartano, S., *J. Chem. Eng. Data* 46, 1425 (2001).
14. Pecsok, R. L., Sawyer, D. T., *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5496 (1956).
15. Chan, S. I., Kula, R. J. and Sawyer, D. T., *J. Am. Chem. Soc.* 86, 377 (1964).



شکل ۱- منظرهای روش تغیرات پرسه برای جذب $\text{MoO}_4^{2-}\text{بر حسب}$
کس مولی (VI)، در فتر بوفن: ۰/۱، مول بر لیتر (۳ سدیم پرکارب و
مول موجههای مختلف: (الف) ۲۶۰، (ب) ۲۶۵، (ج) ۲۷۰ نانومتر



شکل ۲- نمودار تغیرات $\log K_s$ بر حسب $I^{0.5}$ برای کمبلکس مولیبدن (VI)



شکل ۳- نمودار تغیرات $\log K_s$ بر حسب $I^{0.5}$ برای کمبلکس مولیبدن (VI)