

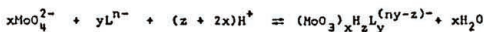
- کریم زارع
۱ - گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران - ایران
- ۲ - آزمایشگاه سینتیک و آنالیز، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه لوئی باستور، استراسبورگ - فرانسه

مطالعه ترمودینامیکی کمپلکس شدن یونهای اکسیژن دار مولیبدن توسط لیگاندهای آمینو کربوکسیلیک و مقایسه نتایج بدست آمده با کیلات های یونهای اکسیژن دار تنگستن و لیگاندهای یکسان

چکیده

پایداری کیلاتهای تشکیل شده توسط یونهای اکسیژن دار (WO_4^{2-} و MoO_4^{2-}) با برخی از لیگاندهای چند دندانه ای آمینو کربوکسیلیک در این پژوهش مورد مطالعه قرار گرفته است. این لیگاندها شامل اسیداتیلن دی آمین تتراسنتیک (EDTA)، اسید اتیلن دی آمین دی استیک (EDDA)، اسیدنیتربلوتری استیک (NTA) و اسید ایمینو دی استیک (IDA) می باشند.

معادلهای زیر مورد توجه قرار گرفته اند:



$$\beta_{yxz} = \frac{[(\text{H}\text{O}_3)_x\text{H}_2\text{L}_y^{(ny-z)-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}]^x [\text{L}^{n-}]^y [\text{H}^+]^{z+2x}}$$

همچنین برای کمپلکسهای تنگستن (VI) نیز روابطی مشابه می توان نوشت.

پایداری کمپلکسهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) با EDTA، EDDA، NTA و IDA، در محلول آبگین و نیروی یونی سه مولار NaClO_4 و در 25°C بوسیله پتانسیومتری مطالعه شده است. عموماً کمپلکس های مطالعه شده از نوع ۱ - ۱ بوده و داراری فرمولهای WO_3L^{n-} ، $\text{MoO}_3\text{L}^{n-}$ می باشند.

ثابت های تشکیل کمپلکسهای ۱ - ۱ با افزایش تعداد پیوندهای فلز - لیگاند برای یک فلز معین افزایش می یابد. ثابت های تشکیل کمپلکسهای ۱ - ۱ از مولیبدن رو به تنگستن برای یک لیگاند مشخص کاهش می یابد. مراکز

کنشور دینانور یونهای مطالعه شده MoO_4^{2-} و WO_4^{2-} دارای آفینیت بزرگتری برای ازلت آمین در مقایسه با اکسیژن استات می باشد.

مقدمه

در این تحقیق پایداری کیلاتهای تشکیل شده به وسیله یونهای اکسیژن دار $(\text{MoO}_4^{2-}$ و $\text{WO}_4^{2-})$ با برخی از لیگاندهای چند دندانه ای آمینو کربو کیلیک مورد مطالعه قرار گرفته است.

لیگاندهای استفاده شده عبارتند از: EDTA, NTA, EDDA, IDA. با وجودیکه خواص اسید آمینو کربو کیلیک های مورد استفاده مذکور در محلول ها به خوبی روشن بود، اندازه گیری ثابتهای اسید یته این لیگاندها در شرایط آزمایشی NaClO_4 ۰.۳M در 25°C ضروری به نظر رسید.

حالات و ویژگیهای محلول های تنگستن (VI) و مولیبدن (VI) در پژوهشهای فراوانی مورد توجه قرار گرفته است که در این مقاله به اختصار به شرح آنان می پردازیم:

الف : سازنده های محلول مولیبدیک یکتانی در pH بالا ساده است و مولیبدن (VI) به شکل یون MoO_4^{2-} می باشد. مطالعه مولیبدن در محیط اسیدی نظر محققان فراوانی را جلب نموده است. در جدول (I) نتایج برجسته به دست آمده نشان داده شده است. در $\text{pH} < 1$ وجود گونه های HMoO_4^+ و H_2MoO_4^+ (1, 2) محقق شده است در نتیجه مطالعه تشکیل کمپلکسهای Mo(VI) در محیط بازی ارجح می باشد.

ب : سازنده های محلول تنگستیک - مطالعه محلولهای تنگستیک مخصوصاً به سبب طولانی بودن زمان تعادل پیچیده تر از مطالعه محلولهای مولیبدیک می باشد.

در جدول (II) نتایج اصلی بدست آمده در مورد محلول تنگستن و در محیطی که اسید آن کم باشد داده شده است. در مطالعه تنگستن همانند حالت مولیبدن (VI) ترجیح داده شده که بررسی کیلاتهای این فلز در محیط بازی که در آن فقط یون WO_4^{2-} به شکل آزاد وجود دارد، انجام پذیرد.

مطالعات انجام شده بر روی کیلاتهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) - کولا (3) توسط N.M.R وجود دو کمپلکس Mo(VI) با EDTA یکی کمپلکس (۱ - ۱) و دیگری کمپلکس (۱ - ۲) را محقق نموده است. سپس او توسط پتانسیو متری کمپلکسهای Mo(VI) و W(VI) را با EDTA, NTA, MIDA, IDA مطالعه نموده است. او نتایج خود را مخصوصاً با مطالعه کمپلکسهای مولیبدن (VI) با MIDA توسط N.M.R و IR تکمیل نمود (4, 5)، البته بایستی یادآوری نمود که نتایج بدست آمده توسط این محقق بیشتر به منظور تعیین ساختمان در مقایسه با تعیین پایداری کمپلکسها بوده است.

ناروا (6) کمپلکس (۱ - ۱) با EDTA را تحقیق نموده است.

شولتز و سوبر (7) توسط الکتروشیمی کمپلکس $\text{Mo}_2\text{O}_6^{4-}$ حاصل با EDTA را مطالعه نموده اند.

پارک و همکارانش (8) استرئوشیمی همین کمپلکس را مطالعه نموده اند.

کولن، بگراژ (9) در 25°C و در محیط NaClO_4 0.5M تشکیل کمپلکس (۱-۱) مولیبدن (VI) و W(VI) را مطالعه نمودند و ثابتهای تعادل مربوط را به دست آوردند.

Equilibre	Log K	I	Référence
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	3,9	3(NaClO ₄)	(5)
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$	7,5	3(NaClO ₄)	(5)
$7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$	57,74	3(NaClO ₄)	(5)
	56,36	3(NaCl)	(6)
$6\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	52,77	3(NaCl)	(6)
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	4,4	3(NaClO ₄)	(5)
$\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	3,5	3(NaClO ₄)	(5)
$\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	2,5	3(NaClO ₄)	(5)
$8\text{MoO}_4^{2-} + 12\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$	71,56	1(NaCl)	(7)

Tableau I

Equilibre	log K	I	Référence
$\text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{WO}_4$	11,30	3(NaClO ₄)	(11)
$6\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_6\text{O}_{21}^{6-} + 3\text{H}_2\text{O}$	52,46	3(NaClO ₄)	(11)
$6\text{WO}_4^{2-} + 7\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_6\text{O}_{21}\text{H}^{5-} + 3\text{H}_2\text{O}$	60,76	3(NaClO ₄)	(11)
	59,98	3(NaCl)	(12)
$12\text{WO}_4^{2-} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-} + 7\text{H}_2\text{O}$	123,24	3(NaClO ₄)	(11)

Tableau II

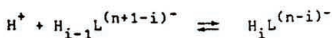
جدولهای پلک و در - مولیبداتها و تنگستاتها در محیط اسیدی و قلیانی

تعیین ثابتهای اسیدیته لیگاندها

مطالعه ترمودینامیکی تعادلهای یک لیگاند کیلات کننده و یک فلز بدون شناخت قبلی ثابتهای ظاهری اسیدیته این کیلات کننده در همان محیط (حلال، طبیعت و غلظت الکترولیت پایه) و در همان دما امکان پذیر نمی باشد. بنابراین می بایستی ثابتهای اسیدیته را در محیط NaClO_4 ۰.۱M و در 25°C محاسبه نمود.

برای تعیین ثابتهای اسیدیته دو تکنیک پتانسیومتری و اسپکتروفوتومتری به کار برده شده است. در مورد EDTA روش محاسبه به کار برده شده برای تفسیر نتایج را تشریح خواهیم نمود.

روشی که برای به دست آوردن نتایج در مورد سایر لیگاندها به کار رفته است، مشابه می باشد. تعادلهای مطالعه شده عبارتند از:



بنابراین داریم:

$$K_{1i} = \frac{[\text{H}_i\text{L}^{(n-i)-}]}{[\text{H}^+][\text{H}_{i-1}\text{L}^{(n+1-i)-}]}$$

$$1 \leq i \leq n + n'$$

L^{n-} شکل کاملاً بدون پروتون لیگاند و n تعداد عامل اسیدیتهای کربوکسیک لیگاند و n' تعداد عامل آمین لیگاند را نشان می دهد.

	n	n'
EDTA	4	2
EDDA	2	2
NTA	3	1
IDA	2	1

اسید اتیلن دی آمینوترانسیتیک بکار رفته از نوع p.a. Merck می باشد. محلول اصلی EDTA توسط سولفات رزی در محلول آمونیاکی و در مجاورت تامپون اندیکاتور مرک اندازه گیری شده است.

روش پتانسیومتری

با به کار بردن نشایج آزمایشی که در شکل (۱) نشان داده شده است، می توان تصور نمود که برای $\log [H^+] > 10$ فقط یونهای H_2L^{2-} ، HL^{3-} و L^{4-} از EDTA قابل ملاحظه می باشند (11,10).
به فرض آنکه V حجم اسید اندازه گیری شده، v حجم سود اضافه شده، C غلظت تجزیه ای اسید قبل از اندازه گیری و C' غلظت سود باشد، داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{11} = \frac{[HL^{3-}]}{[H^+][L^{4-}]} \\ K_{12} = \frac{[H_2L^{2-}]}{[H^+][HL^{3-}]} \\ [L^{4-}] + [HL^{3-}] + [H_2L^{2-}] = \frac{v + C}{v + v} \\ 4[L^{4-}] + 3[HL^{3-}] + 2[H_2L^{2-}] + [OH^-] = [Na^+] + [H^+] \\ [Na^+] = \frac{vC'}{v + v} \\ [H^+][OH^-] = K_w \end{array} \right.$$

مقدار K_w را در محیط $3M NaClO_4$ برابر $10^{-15} \times 6/21$ که توسط فیشر (10) داده شده بود به کار برده ایم.
اگر به K_{11} و K_{12} در مراحل مختلف اندازه گیری با توجه به اینکه v و $[H^+]$ اندازه گیری شده است مقادیری به دهیم، امکان محاسبه مقادیر نظری غلظت یون H^+ وجود دارد. در حقیقت حل سیستم منتهی به معادله درجه چهارم زیر بر حسب $[H^+]$ می گردد.

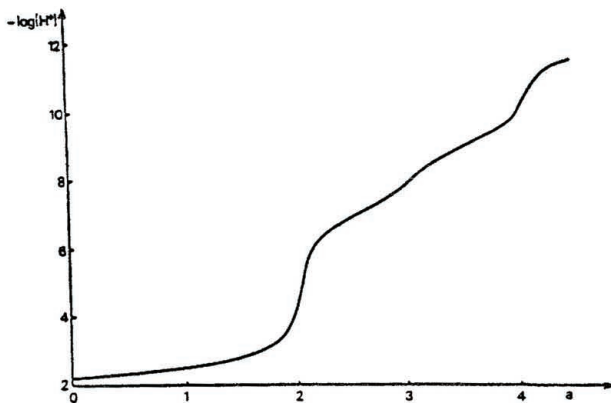


Figure 1 : Titration d'une solution d'EDTA $10^{-2}M$ par de la soude 2N.

شکل ۱ - سنجش محلول یانتری مولار EDTA توسط سود دو نرمال

$$A[H^+]^4 + B[H^+]^3 + C[H^+]^2 + D[H^+] + E = F([H^+]) = 0$$

$$A = F_1 K_2 (V + v)$$

$$B = K_1 (V + v) + K_1 K_2 (vC' - 2VC)$$

$$C = (V + v)(1 - K_1 K_2 K_w) + K_1 (vC' - 3VC)$$

$$D = vC' - 4VC - K_1 K_w (V + v)$$

$$E = -K_w (V + v)$$

حل این معادله درجه چهارم از $[H^+]$ به پارامترهای K_{11} و K_{12} بستگی دارد و توسط روش (iteration) نیوتون عمل می‌شود.

$$[H^+]_{\ell+1} = [H^+]_{\ell} - \frac{F([H^+]_{\ell})}{F'([H^+]_{\ell})}$$

بنابراین مقادیر K_{11} و K_{12} را که رابطه را به مینیمم می‌رساند پیدا می‌کنیم.

$$S(K_{11}, K_{12}) = \sum_1^P (\log [H^+]_{\text{experimental}} - \log [H^+]_{\text{calculated}})^2$$

P تعداد آزمایشها می‌باشد. محاسبه با کامپیوتر Olivetti, ۱۹۷۵ انجام شده است. مقادیر $S(K_{11}, K_{12})$ با تغییر میشتی جزء به جزء به دست آمده است. برای مقادیر مختلف K_{11} و K_{12} مینیمم تابع $S(K_{11}, K_{12})$ با گرفتن ۶ جفت از مقادیر K_{11} و K_{12} در نزدیکی آن به دست می‌آید. ناحیه تغییرات K_{11} و K_{12} توسط رابطه زیر محدود می‌شود:

$$S(K_{11}, K_{12}) \leq S(K_{11}, K_{12})_m + 4\sigma^2$$

که در آن

$$\sigma = \sqrt{\frac{S(K_{11}, K_{12})_m}{p - 2}}$$

مقادیر زیر برای ثابتهای K_{11} و K_{12} به دست می آید:

$$\log K_{11} = 9,02 \pm 0,04$$

$$\log K_{12} = 7,00 \pm 0,04$$

با این نتایج اختلاف بین مقادیر محاسبه شده و آزمایشی $-\log [H^+]$ همواره کمتر از ۰/۰۱ واحد pH می باشد.

روش اسپکتر و فتومتر

طیف یک محلول EDTA با غلظت 4×10^{-3} را در غلظتهای مختلف $[H^+]$ رسم می کنیم. شکل (۲) تغییرات جذب در طول موجهای مختلف را در پنج pH نشان می دهد. در $pH > 5/3$ تغییرات وسیعی در جذب حاصل می گردد. بنابراین اندازه گیری ثابتهای K_{11} و K_{12} توسط روش اسپکتر و فتومتر نیز امکان پذیر خواهد بود. مقادیر ثابتهای اسیدیت بدست آمده با استفاده از این روش در جدول (III) نشان داده شده است. جدول (IV) مقادیر ثابتهای ظاهری اسیدیت در محیط $NaClO_4$ و $25^\circ C$ را نشان می دهد.

تعیین و مقایسه ثابتهای پایداری کیلاتهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI)

روشن است که تشکیل ایزوپلی آنیونهای مولیبدیک یا تنگستیک ممکن است این مطالعات را مشکل نماید. چون ایزوپلی آنیونها در محیط اسیدی از یون پارامولیبدیک یا پارا تنگستیک تشکیل می شوند، بنابراین مطالعات پایداری کیلاتها به ناحیه ای از غلظت H^+ که بین 10^{-11} تا 10^{-7} می باشد، محدود گردیده است.

اندازه گیریهای حجمی محلولهای $10^{-2} M$ ، $1/5 \times 10^{-2} M$ یا $2 \times 10^{-2} M$ از فلز H^{+} و $10^{-3} M$ یا $2 \times 10^{-3} M$ از لیگاند به صورت اتوماتیک و توسط محلول $2/5 \times 10^{-2} M$ NaOH انجام شده است. به عنوان مثال شکلهای ۴، ۳، ۵، نمودار اینگونه اندازه گیریها را نشان می دهد. این گونه نمودارها شامل اندازه گیری حجمی لیگاندهای جداگانه نیز می شوند.

تفسیر نتایج با استفاده از کمپیوتر UNIVAC و به کمک برنامه SCOGS انجام گردیده است. این برنامه اجازه می دهد تا تشکیل ایزوپلی آنیونهای MoO_4^{5-} و $W_6O_{21}H^{5-}$ که ثابتهای تعادل آنها معلوم است، در نظر گرفته شود. این برنامه با فورتران IV نوشته شده و برای محاسبه همزمان یا مجزای ثابتهای تشکیل گونه های به وجود آمده در محلول که شامل دو فلز و دو لیگاند می شود، با استفاده از روش کمترین مربعات غیرخطی به شرط آنکه درجه تشکیل کمپلکسها به pH بستگی داشته باشد، بکار می رود. این برنامه با تجزیه و تحلیل منحنی اندازه گیریهای pH متری که در آن یک باز به

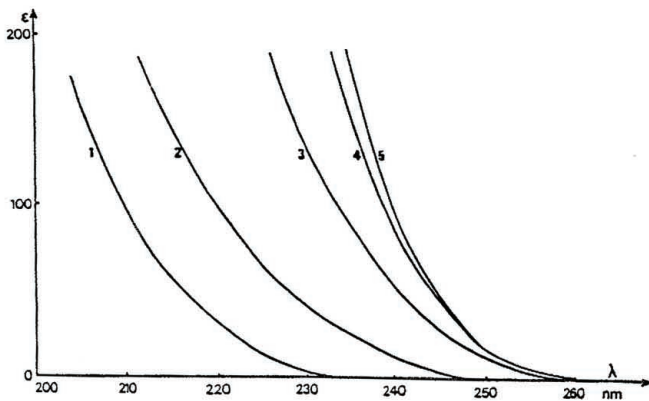
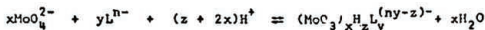


Figure 2 : Absorbance d'une solution $4.10^{-3}M$ en EDTA en fonction de l'acidité.

- | | |
|--|----------------------------|
| (1) : $-\log [H^+] = 3,41; 4,02; 5,31$ | (4) : $-\log [H^+] = 8,30$ |
| (2) : $-\log [H^+] = 6,30$ | (5) : $-\log [H^+] = 9,23$ |
| (3) : $-\log [H^+] = 7,20$ | |

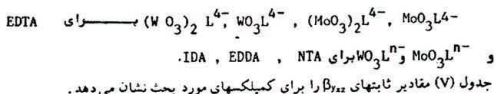
شکل ۲ - جذب نوری محلول 4×10^{-3} مولار EDTA به صورت تابعی از اسیدیته

محدول افزوده می شود، مطابقت داشته و اجازه می دهد که ثابتهای اسیدیته، ثابتهای پایداری کمپلکسهای یک یا دو هسته ای، کمپلکسهای مخلوط و سایر موارد را تعیین نماییم. تعادلهای زیر را بررسی کرده ایم:



$$\beta_{yxz} = \frac{[(\text{MoO}_3)_x \text{H}_z \text{L}_y^{(ny-z)-}]}{[\text{MoO}_4^{2-}]^x [\text{L}^{n-}]^y [\text{H}^+]^{z+2x}}$$

همچنین برای کمپلکسهای تنگستن نیز روابطی مشابه می توان نوشت. کمپلکسهایی که در محدوده مطالعات انجام شده شناخته شده اند عبارتند از:



تفسیر نتایج و مقایسه و ویژگیهای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI)

در شکل (۷) ساختمان کمپلکسهای (۱-۶) برای مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) نشان داده شده است. برخی از این کمپلکسها در محلول آبگین به وسیله N.M.R. در کارهای تحقیقاتی کولا (14, 13, 12) و آموس (15) مورد مطالعه قرار گرفته بودند.

سه محل کنوردیناسیون موجود برای MoO_3 یا WO_3 توسط یک ازت و دو اکسیژن گروه استات در مورد، IDA و NTA یا EDTA و توسط دو ازت و یک اکسیژن گروه استات با EDDA اشغال می شوند. سه کمپلکس اولی مربوط به Mo(VI) و W(VI) ساختمانی مشابه داشته و ثابتهای تشکیل آنها در حدود یکدیگر می باشند. کمپلکس $\text{EDTA} - \text{W(VI)}$ قدری پایدارتر می باشد. این چهار لیگاند هنگامیکه متصل به MoO_3 یا WO_3 می شوند، سه دندانه ای هستند. در حالت NTA یا EDDA یک گروه استات به فلز متصل نمی باشد و آزاد است. در مورد کمپلکسهای EDTA دو گروه استات و یک گروه آمین نوع سوم (tertiare) به فلز متصل نشده اند. قسمت اضافی لیگاند غیره متصل به مولیبدن یا تنگستن می تواند همانند یک لیگاند «ایمینودی استات» عمل نموده و دومین گروه MoO_3 یا WO_3 را کمپلکس نماید. بنابراین می توان تصور نمود که اختلاف بین $\log \beta_{110}$ (کمپلکس IDA) و $1/2 \log \beta_{120}$ (کمپلکس EDTA) بایستی کوچک باشد.

نتایج تحقیقاتی ما این فرضیه را تأیید نموده و اعتبار ساختمان پیشنهادی را تقویت می نماید.

λ_{nm}	$\log K_{11}$	$\log K_{12}$	ϵ_0	ϵ_1	ϵ_2
220	$8,90 \pm 0,3$	$6,96 \pm 0,06$	1105	609	38
225	$8,90 \pm 0,3$	$7,00 \pm 0,05$	833	426	21
230	$9,00 \pm 0,3$	$7,00 \pm 0,05$	430	298	14
235	$9,20 \pm 0,3$	$7,00 \pm 0,05$	272	208	8
240	$9,10 \pm 0,3$	$7,00 \pm 0,05$	146	119	4

Tableau III

	EDTA	NTA	EDDA	IDA
$\log K_{11}$	9,03	9,17	10,06	9,68
$\log K_{12}$	7,00	2,63	7,18	2,77
$\log K_{13}$	2,51	2,05	2,98	1,92
$\log K_{14}$	2,13	1,27	1,46	
$\log K_{15}$	1,72			
$\log K_{16}$	0,29			

Tableau IV

جدولهای سه و چهار - ثابتهای اسیدی بدست آمده برای چهار اسید آمینو کاربوکسیلیک

$$\text{Mo(VI)} : \log \beta_{110} (\text{IDA}) - \frac{1}{2} \log \beta_{120} (\text{EDTA}) = 18,48 - \frac{36,06}{2} = 0,45$$

$$\text{W(VI)} : \log \beta_{110} (\text{IDA}) - \frac{1}{2} \log \beta_{120} (\text{EDTA}) = 18,14 - \frac{36,22}{2} = 0,03.$$

با مطالعات پتانسیومتری انجام شده در شرایط آزمایشی که ما شرح دادیم، حضور گونه های پروتونه شده کمپلک Mo(VI) و W(VI) با EDTA، EDDA، NTA تأیید نمی شود.

تأثیر لیگاند و فلز بر روی مقادیر ثابت پایداری کمپلکسهای (۱-۱) می تواند تحقیق شود، در صورتیکه برای ما بحث اثر pH را بر روی ثابتهای پایداری در نظر نگیریم چنانکه در جدول (V) ملاحظه می شود، ترتیب پایداری کمپلک تابعی از فلز است، به صورت زیر می باشد:

$$\text{W(VI)} < \text{Mo(VI)} < \text{V(V)}$$

زمانیکه کمپلکهای مطالعه شده را تابعی از لیگاند در نظر بگیریم داریم:

$$\text{IDA} < \text{NTA} < \text{EDDA}$$

بنابراین ثابت پایداری وقتی که شعاع مرکز کنور دیناتور بزرگتر می شود برای یک لیگاند یکسان کاهش می یابد. ثابتهای پایداری تشکیل کمپلکسهای EDTA در حدود ثابتهای تشکیل کمپلکس IDA در مورد مولبیدن و در حدود ثابتهای تشکیل کمپلکس EDDA در حالت تنگستن می باشد. در نتیجه پایداری کمپلکس ها با تعداد پیوندهای تشک شده متناسب بوده و برای یک تعداد پیوند یکسان با تعداد پیوندهای فلز - ازت افزایش می یابد. فلزات واسطه، عموماً آفینیت (تمایل) بیشتری برای ازت آمین در مقایسه با اکسیژن استات دارند. این اثر هنگامی وزن فلز بالا می رود کاهش می یابد. نتایج به دست آمده در این تحقیقات به خوبی با این اثر کاملاً شناخته شده، مطابقت دارد. چنانکه در جدول به دست آمده ملاحظه می شود پایداری کمپلکس EDDA بیشتر از پایداری کمپلکس NTA با فلز معین می باشد و اختلاف بین آنها در مورد W(VI) کمتر از Mo(VI) (۱/۰۹) در مورد Mo(VI) و ۰/۵۹ در مورد W(VI) می باشد.

نتایج مطالعه ترمودینامیکی در محلول نشان می دهد که تأثیر لیگاند یا فلز بر روی پایداری کمپلکهای فلز اکسیژنه همانند اثر مشاهده شده برابر کیلاتهای یونهای فلزی معمولی نمی باشد.

Ligand	Mo(VI)		W(VI)	
	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$
IDA	$18,48 \pm 0,10$		$18,14 \pm 0,10$	
NTA	$18,60 \pm 0,20$		$19,03 \pm 0,15$	
EDDA	$19,69 \pm 0,05$		$19,62 \pm 0,12$	
EDTA	$18,76 \pm 0,12$	$36,06 \pm 0,06$	$19,67 \pm 0,10$	$36,22 \pm 0,12$

Tableau V

Constantes de stabilité des complexes du molybdène (VI) et du tungstène (VI)

جدول پنج - ثابتهای پایداری کمپلکس های مولیبدن (VI) و تنگستن (VI)

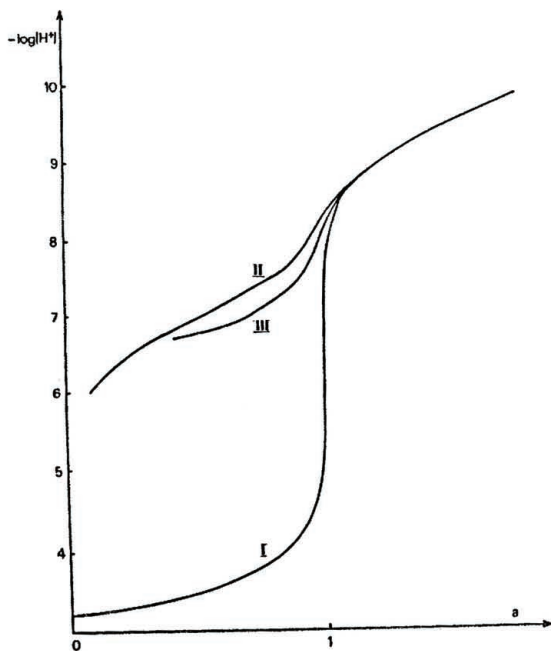


Figure 3 : Dosages potentiométriques par $\text{NaOH } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.
 (I) : $[\text{IDA}] = 10^{-3} \text{ M}$
 (II) : $[\text{IDA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Mo(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 (III) : $[\text{IDA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{W(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

شکل ۳ - تیترهای پتانسیومتری که به توسط محلول ۰۰۵ مولاری سود سوزآور (IDA)

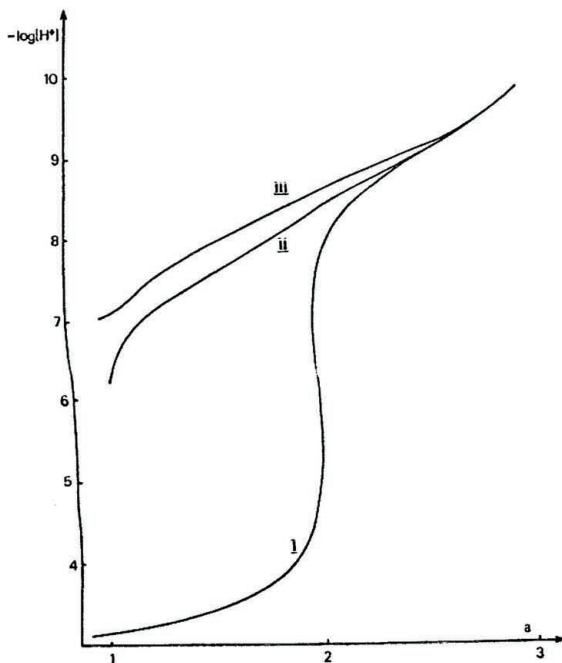


Figure 4 : Dosages potentiometriques par $\text{NaOH } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

(I) : $[\text{NTA}] = 10^{-3} \text{ M}$

(II) : $[\text{NTA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Mo(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

(II') : $[\text{NTA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{W(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

شکل ۴ - منحنی های پتانسیومتری که به توسط محلول ۰,۰۲ سانتی مولار سود سوزآور (NTA)

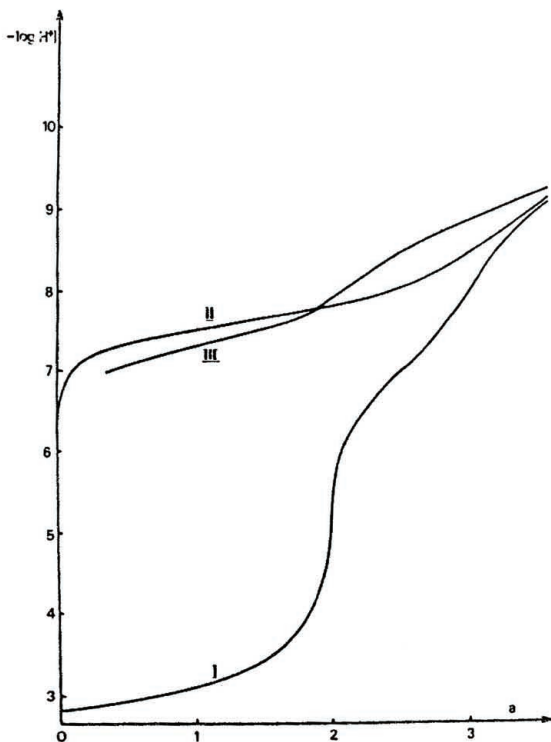


Figure 5 : Dosages potentiométriques par $\text{NaOH } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

(I) : $[\text{EDTA}] = 10^{-3} \text{ M}$

(II) : $[\text{EDTA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Mo(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

(III) : $[\text{EDTA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{W(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

شکل ۵ - سنجش های پوتانسیومتریک به توسط محلول ۰۰۵ و ۲ میلی مولار سود (EDTA)

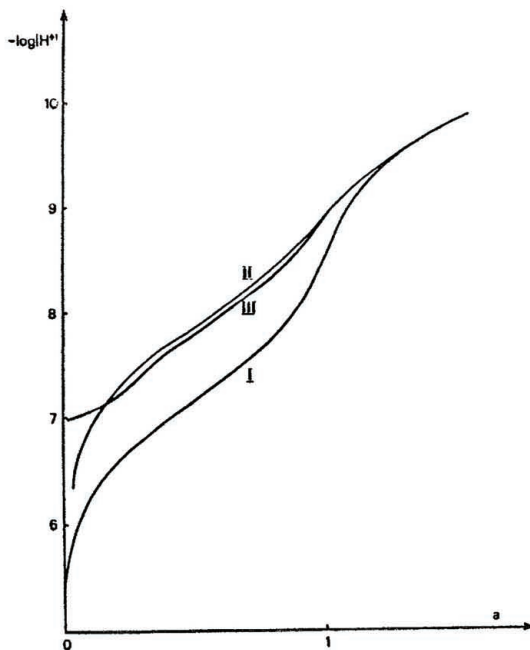


Figure 6 : Dosages potentiométriques par $\text{NaOH } 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

(I) : $[\text{EDDA}] = 10^{-3} \text{ M}$

(II) : $[\text{EDDA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Mo(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

(III) : $[\text{EDDA}] = 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{W(VI)}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

شکل ۶ - سنجش های پوتانسیومتری که به توسط محلول ۵ و ۲ سانتی مولار سود سوزآور (EDDA)

LIGAND

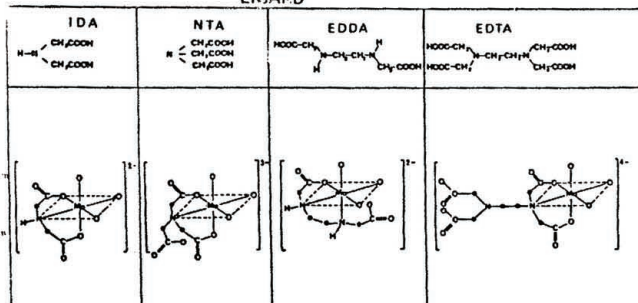


Figure 7 : La stéréochimie des chélates aminocarboxyliques formés avec les anions molybdates ou tungstates.

شکل ۷ - ساختمان فضایی کمپلکس های ۱- آمینوهای مولیبدات با تنگستات با لیگاند های آمینو کاربوکسیلیک

REFERENCES

1. Chauveau, F.; Schaal, R.; Souclay, P., C.R. Acad. Sc. Paris, 1955, 240, 194.
2. Krumenacker, L.; Bye, J., Bull. Soc. chim., 1968, 8, 3099 and 3103.
3. Kula, R.J., Anal. Chem., 1966, 38, 1581.
4. Kula, R.J.; Rabenstein, D.L., Anal. Chem., 1966, 38, 1934.
5. Kula, R.J., Anal. Chem., 1966, 38, 1383.
6. Naarova, M.; Podlahova, J.; Podlaha, J., Coll. Czech. chem. Commun., 1968, 33, 1991.
7. Schultz, F.A.; Sawyer, D.T., J. Electroanal. Chem., 1968, 17, 207.
8. Park, J.J.; Glick, M.D.; Hoard, J.L., J. Amer. Chem. Soc., 1969, 91, 301.
9. Collin, J.P.; Lagrange, P., Bull. Soc. chim., 1976, p. 1304.
10. Fischer, R., Thèse, Strasbourg, 1967.
11. Amos, L.W.; Sawyer, D.T., Inorg. Chem., 1972, 11, 2692.
12. Lagrange, J.; Lagrange, P., Bull. Soc. chim., 1975, p. 1455.
13. Kula, R.J., Anal. Chem., 1966, 38, 1383.
14. Kula, R.J., Anal. Chem., 1967, 39, 1171.
15. Amos, L.W.; Sawyer, D.T., Inorg. Chem., 1972, 11, 2692.