

3. Гинье А. — Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М., Изд. физ.-мат. литературы, 1961.
4. Belomorytov Yu. V., Kholovayenko K. M., Gerel S. V. — J. Catalysis, 1979, vol. 60, № 1, p. 60 (1—7).
5. Талинов Г. Ш., Воробьев Л. Н., Свинцкий Е. С., Халиков Р. Х. — V советско-японский семинар по катализу. Ташкент, 1979, Тр. с. 112—119.

Армянский химический журнал, т. 40, № 8, стр. 494—497 (1987 г.)

УДК 541.546.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМИНОДИАЦЕТАТО- $\beta$ -ОКСИЭТИЛ-ИМИНОДИАЦЕТАТО- И НИТРИЛОТРИАЦЕТАТО-ДИОКСОМОЛИБДЕНА (VI) С ГАЛОГЕНИД-ИОНАМИ И ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

З. Ш. МГОЯН, Е. И. КАРАЖАС, А. Я. ФРИДМАН и Н. М. ДЯТЛОВА

ВНИИ «ИРЕА», Москва

Поступило 14 IV 1986

Методом спектрофотометрии установлено взаимодействие в водных растворах иминодиацетато-,  $\beta$ -оксиэтилиминодиацетато- и нитрилотриацетато-диоксомолибдена (VI) с галогенид-ионами и щавелевой кислотой с образованием комплексов состава  $\text{MoO}_2\text{X}^-\text{L}$ ,  $(\text{MoO}_2\text{X}_2)\text{L}$  и  $(\text{MoO}_2\text{Y})\text{L}$ , где L—анион иминодиуксусной,  $\beta$ -оксиэтилиминодиуксусной или нитрилотриуксусной кислоты, X—бромид- или хлорид-ион, Y—оксалат-ион. Рассчитаны константы равновесия соответствующих реакций и высказаны предположения о строении образующихся комплексов.

Рис. 2, табл. 2, библиографических ссылок 6.

В работах [1, 2] показано, что в водных растворах этилендиаминтетрауксусная, нитролотриуксусная ( $\text{H}_3\text{НТА}$ ),  $\beta$ -оксиэтилиминодиуксусная ( $\text{H}_2\text{ОЭИДА}$ ) и иминодиуксусная ( $\text{H}_2\text{ИДА}$ ) кислоты образуют с  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  комплексы в широком диапазоне pH; установлено существование в области  $\text{pH} \sim 2$  комплексов состава  $(\text{MoO}_2)_2\text{ЭДТА}$ ,  $(\text{MoO}_2)\text{НТА}^-$ ,  $(\text{MoO}_2)\text{ОЭИДА}$  и  $(\text{MoO}_2)\text{ИДА}$ . В [3] описано образование разнолигандных комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  с ЭДТА и некоторыми моно- и бидентатными лигандами. Настоящее сообщение является продолжением этих работ и посвящено изучению взаимодействия комплексов  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  с НТА, ОЭИДА и ИДА с галогенид-ионами ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) и щавелевой кислотой.

### Экспериментальная часть и результаты

Измерения оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре СФ-26. Ионную силу, равную 1,5 моль/л, создавали перхлоратом натрия, а pH растворов поддерживали растворами хлорной кислоты и гидроксида натрия. Используемые реактивы имели квалификацию «ч.» или «х. ч.». Число поглощающих частиц в растворах определяли с применением программы TRIANG [4]. Константы равновесия

реакций рассчитывали по методике, приведенной в [3], с использованием метода наименьших квадратов. Все расчеты проводили на ЭВМ СМ-4.

Водные растворы комплексов  $(\text{MoO}_2)\text{HTA}^-$ ,  $(\text{MoO}_2)\text{ОЭИДА}$  и  $(\text{MoO}_2)\text{ИДА}$  были получены, согласно [2], путем совместного растворения молибденовой кислоты и соответствующего комплексона в виде кислоты при молярном соотношении  $\text{H}_2\text{MoO}_4 : \text{L} = 1 : 1$ . Были приготовлены серии растворов с постоянной концентрацией комплексов  $(\text{MoO}_2)\text{L}$  и изменяющейся общей концентрацией  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$  или  $\text{Na}_2\text{Ox}$  и получены матрицы светопоглощения для каждой серии растворов. Примеры зависимостей приведены на рис. 1 и 2.

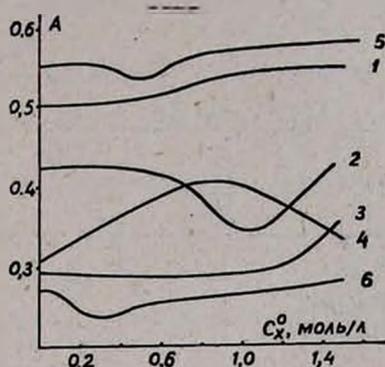


Рис. 1. Кривые зависимостей оптической плотности растворов комплексов  $(\text{MoO}_2)\text{L}$  от концентраций  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

- $\text{X} = \text{Br}^-$  1 — L = ИДА, pH 1,4,  $\lambda = 256 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  
 2 — L = ОЭИДА, pH 1,4,  $\lambda = 240 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  
 3 — L = НТА, pH 1,4,  $\lambda = 240 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ ,  
 $\text{X} = \text{Cl}^-$  4 — L = ИДА, pH 1,4,  $\lambda = 240 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  
 5 — L = ОЭИДА, pH 1,4,  $\lambda = 240 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ,  
 6 — L = НТА, pH 1,2,  $\lambda = 220 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ .  
 $\text{C}^\circ$  — концентрация комплекса  $(\text{MoO}_2)\text{L}$ .

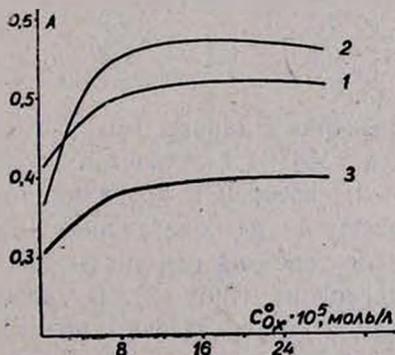
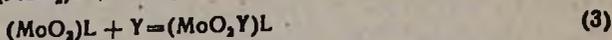


Рис. 2. Кривые зависимостей оптической плотности растворов комплексов  $(\text{MoO}_2)\text{L}$  от концентрации щавелевой кислоты pH 1,3. 1 — L = ИДА,  $\lambda = 242 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 1,1 \cdot 10^{-4}$ , 2 — L = ОЭИДА,  $\lambda = 232 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 8,0 \cdot 10^{-5}$ , 3 — L = НТА,  $\lambda = 248 \text{ нм}$ ,  $\text{C}^\circ = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ .

Исходя из числа образующихся поглощающих частиц (табл. 1) для описания взаимодействий были предложены следующие реакции:



Константы равновесия реакций (1)—(3)  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  рассчитывали по уравнениям, аналогичным уравнениям для систем  $(\text{MoO}_2)_2$  ЭДТА—Х, У [3]. Хорошая сходимость значений констант равновесия и их независимость в широком диапазоне длин волн указывали на правильность выбора химической модели. Рассчитанные величины констант равновесия реакций (1)—(3) приведены в табл. 2.

Таблица 1  
Число поглощающих частиц в системах  
 $(\text{MoO}_2)_L - \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{Ox}^{2-}$ .

Комплекс	Л и г а н д		
	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ox}^{2-}$
$(\text{MoO}_2)_\text{ИДА}$	3	3	2
$(\text{MoO}_2)_\text{ОЭИДА}$	3	3	2
$(\text{MoO}_2)_\text{НТА}^-$	2	2	2

Таблица 2  
Константы равновесия реакций присоединения  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  
 $\text{Ox}^{2-}$ -ионов к комплексам  $(\text{MoO}_2)_L$

Комплекс	Л и г а н д				
	$\text{Br}^-$		$\text{Cl}^-$		$\text{Ox}^{2-}$
	$K_1$	$K_2$	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$(\text{MoO}_2)_\text{ИДА}$	1,3	0,7	1,8	1,1	$4,5 \cdot 10^7$
$(\text{MoO}_2)_\text{ОЭИДА}$	1,8	0,8	3,0	2,7	$1,4 \cdot 10^8$
$(\text{MoO}_2)_\text{НТА}^-$	0,7	—	0,9	—	$4,5 \cdot 10^6$
Ошибка $\pm$	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Центральный атом  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  в комплексах с НТА, ОЭИДА и ИДА, полученных при  $\text{pH} \sim 2$ , способен к координации других лигандов, в результате чего образуются разнолигандные комплексы. Очевидно влияние природы комплексонов на константы равновесия реакций присоединения вторых лигандов (табл. 2). В частности, в комплексе  $(\text{MoO}_2)_\text{НТА}^-$  координация второй частицы монодентатного лиганда не происходит, что может быть связано либо с тем, что НТА проявляет большую дентатность, чем ОЭИДА или ИДА, либо со стерическими факторами. Такое предположение поддерживается также тем, что константы равновесия системы  $(\text{MoO}_2)_\text{НТА}$ , рассчитанные по уравнениям,

соответствующим трехкомпонентной системе, не сходятся и зависят от длин волн. Основность атома азота в ОЭИДА меньше, чем в ИДА, и это является возможной причиной относительного увеличения значений констант равновесия реакций (1) — (3) [5]. Уменьшение значений констант равновесия в ряду  $F^- \gg Cl^- > Br^-$  (см. также [3]) является характерным для  $Mo^{VI}$  т. к. согласно классификации, предложенной в [6], он относится к катионам группы «а», образующим более устойчивые комплексы с лигандами, донорные атомы которых относятся ко второму ряду периодической таблицы.

**ԻՄԻՆՈԴԻԱՑԵՏԱՏՈ-, β-ՕՔՍԻԷԹԻԼԻՄԻՆՈԴԻԱՑԵՏԱՏՈ- ԵՎ  
ՆԻՏՐԻԼՈՏՐԻԱՑԵՏԱՏՈ- ԴԻՕՔՍՈՄՈԼԻԲՐԵՆԻ (VI) ՓՈՆԱԶԴԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՀԱԼՈԳԵՆԻԴ-ԻՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ԹՐԹԸԶԿԱՔԲՎԻ ՀԵՏ  
ԶՐԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ**

Ջ. Շ. ՄՀՈՅԱՆ, Ե. Ի. ԿԱՐԱԺԱՍ, Ա. ՅԱ. ՖՐԻԴՄԱՆ և Ն. Մ. ԴՅԱՏԼՈՎԱ

Սպեկտրոֆոտոմետրիական մեթոդով ուսումնասիրված է շրային լուծույթներում իմինոդիացետատո-, β-օքսիէթիլիմինոդիացետատո- և նիտրիլոտրիացետատո-դիօքսոմոլիբդենի (VI) փոխազդեցութիւնը հալոգենիդ-իոնների և քրթնչկաթթվի հետ: Ցույց է տրված, որ առաջանում են  $(MoO_3X)L$ ,  $(MoO_3X_2)L$  և  $(MoO_3Y)L$  բաղադրութիւնը կոմպլեքսներ, որոնցում  $X=Br^-, Cl^-, Y=Ox^{2-}$ ,  $L=Nta^{3-}$ ,  $Heida^{2-}$ ,  $Ida^{2-}$ : Հաշվված են համապատասխան ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները և ենթադրութիւն է արված ստացված կոմպլեքսների կառուցվածքի մասին:

**INTERACTIONS OF IMINODIACETATO-, β-HYDROXYETHYL-  
IMINODIACETATO- AND NITRILOTRIACETATO-DIOXO-  
MOLYBDENUM (VI) COMPLEXES WITH HALIDE-IONS  
AND OXALIC ACID**

Z. Sh. MHOYAN, E. I. KARAZHAS, A. Ya. FRIDMAN and N. M. DYATLOVA

Spectrophotometric method was applied to study the interactions between iminodiacetato-, β-hydroxyethyliminodiacetato- and nitrilotriacetato-dioxomolybdenum (VI) complexes with  $Br^-$  and  $Cl^-$ -ions and oxalic acid. The formation of complexes  $MoO_3XL$  ( $L=Ida^{2-}$ ,  $Heida^{2-}$ ,  $Nta^{3-}$ ),  $MoO_3X_2L$  ( $L=Ida^{2-}$ ,  $Heida^{2-}$ ) and  $MoO_3OxL$  ( $L=Ida^{2-}$ ,  $Heida^{2-}$ ,  $Nta^{3-}$ ) has been established. Equilibrium constants of corresponding reactions have been determined, and the suggestions about the structure of complexes have been put forward.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — ЖНХ, 1985, т. 30, № 9, с. 2277.
2. Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — В' сб. «Проблемы химии комплексов». Калинин, КГУ, 1985, с. 18.
3. Мгоян Э. Ш., Фридман А. Я., Дятлова Н. М. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 4, с. 233.
4. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. — Равновесия в растворах. М., Мир, 1983, с. 313.
5. А. Я. Фридман, Н. М. Дятлова — ЖНХ, 1974, т. 19, с. 646.
6. Chatt J., Ahrland S., Davies N. R. — Quart. Rev., 1958, vol. 12, p. 265.