

UOT 543:542.61:546.72

**DƏMİRİN 1-HİDROKSI-2-NAFTOY TURŞUSU VƏ FENANTROLİNLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİ**

Ə.N.Qurbanov, V.Ə.Qurbanova, G.R.Quliyeva

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti  
AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: [kindteacher2010@mail.ru](mailto:kindteacher2010@mail.ru)*

*Spektrofotometrik metodla dəmirin (II, III) o-fenantrolin (o-phen) və 1-hidroksi-2-naftoy turşusu (1,2-ONT) ilə müxtəlifliqandlı kompleksləri tədqiq olunmuşdur. Komplekslərin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraiti, tərkibi və xassələri öyrənilmişdir. Fe (II)-phen-1,2-ONT kompleksinin molyar işıqudma əmsalı  $1.42 \cdot 10^4$ , davamlılıq sabiti  $\lg \beta_k = 32.40$ -dir.*

*Açar sözlər: müxtəlifliqandlı kompleks, fenantrolin (o-phen), 1-hidroksi-2-naftoy turşusu.*

Fe (II) ( $d^6$ ) və Fe (III) ( $d^5$ ) ionları istənilən donor atomu olan liqandlarla davamlı koordinasiya birləşmə əmələ gətirir [1]. Kompleks əmələgətirmək xassəsi Fe (III) ionunda Fe (II) ionuna nisbətən daha qüvvətlidir. Qüvvətli lüis turşusu olan Fe (III) ionu donor atomu oksigen olan liqandlarla daha davamlı kompleks əmələ gətirir. Bununla yanaşı Fe (III) ionu donor atomu azot və ya kükürd olan liqandlarla da davamlı kompleks verir. Dəmir (II) ionu isə donor atomu oksigen və azot olan liqandlarla eyni davamlılığa malik kompleks əmələ gətirir [2].

Dəmirin fotometrik təyininə istifadə olunan reagentlər içərisində o-fenantrolin (o-phen); 2,2'-dipiridil (2,2'-dipy); etilendiamin (en); sulfosalisil turşusu ( $H_2SSal$ ); tiron mühüm yer tutur. Bu reagentlər seçicidir, lakin az həssasdır ( $\epsilon = 5-2.2 \cdot 10^3$ ). Bu səbəbdən az miqdar dəmiri təyin etmək lazım gəldikdə onu əlavə qatılaşdırmaq tələb olunur [2]. Fenantrolin

(phen) Fe (II) ionu ilə Fe (phen) $_3^{2+}$  kation tipli, suda yaxşı həll olan qırmızı rəngli kompleks əmələ gətirir və dəmirin (II) fotometrik təyininə çox əlverişli reagentdir [3].

Dəmirin (III) 2-hidroksi-3-naftoy turşusu (2,3-ONT) ilə eyni liqandlı [4] və hidrofob aminlərlə MLK-i tədqiq olunmuşdur [5,6]. Dəmirin (III) o-phen və 1,2 ONT ilə kompleksi tədqiq olunmamışdır.

Fe (II) və Fe (III) 1-hidroksi-2-naftoy turşusu ilə anion kompleksi, o-phen ilə isə kation kompleksi əmələ gətirir [3], bu komplekslərin hər biri ayrılıqda xloroformla ekstraksiya olunmur. Fe (II) və Fe (III) ionunun o-phen və 1,2-ONT ilə müxtəlifliqandlı kompleksi (MLK) isə xloroformla yaxşı ekstraksiya olunur.

Təqdim olunan işdə kompleksin əmələgəlmə və ekstraksiyasının optimal şəraiti öyrənilmiş, alınan Fe (II) və Fe (III) komplekslərinin tərkibi təyin edilmiş, optiki-analitik xassələri öyrənilmişdir.

**TƏCRÜBİ HİSSƏ**

Məhlul və reagentlər. 0.1 mq/ml Fe (II) və Fe (III) məhlulları uyğun olaraq Mor duzundan (k.t) və dəmir ammonium zəyindən (k.t.) hazırlanmışdır. [7] Sonrakı təcrübələr üçün bu məhlulların 10 ml-i götürülüb 100 ml-ə qədər durulaşdırılaraq 0.01 mq/ml məhluldan istifadə edilmişdir. Məhlulların qatılığı qravimetrik dəqiqləşdirilmişdir [7]. 1,2 - ONT su-spirit məhlulundan yenidən kristallaşdırmaqla təmizlənmiş,  $1 \cdot 10^{-2}$  M 1,2-ONT və  $5.5 \cdot 10^{-2}$  M phen etil spirtində məhlulundan istifadə

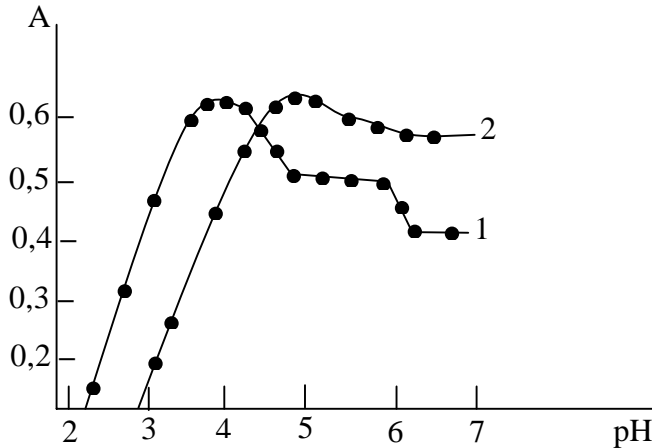
olunmuşdur. Lazımi pH-ı almaq üçün 0.1 M. KOH,  $CH_3COONa$  və 0,1 M. HCl məhlullarından istifadə edilmişdir. Ekstraksiya 5 ml xloroformla aparılmışdır.

Cihazlar: Tədqiq edilən məhlulun pH-na pH-673 laboratoriya pH-metri ilə nəzarət edilmişdir. Rəngli məhlulların işıqudması SF-26 spektrofotometri, analitik işlərdə optiki sıxlığın ölçülməsi isə FEK-56 M fotoelektrokolorimetri ilə aparılmışdır.

## NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

pH-ın təsiri. Kompleksmələgəlmə və ekstraksiya prosesi məhlulun pH-dan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Məhlulda turşuluğun dəyişməsi kompleksin alınmasına və reagentin ion formalarına təsir edir. 1,2-ONT

(H<sub>2</sub>R) ikiəsaslı zəif turşu olub, məhlulda onun anion formaya keçməsi və qatılığı pH-ın dəyişməsindən çox asılıdır. Bununla yanaşı Fe (II) və Fe (III) ionlarının hansı ion formasında olması da pH-ın dəyişməsindən asılıdır.

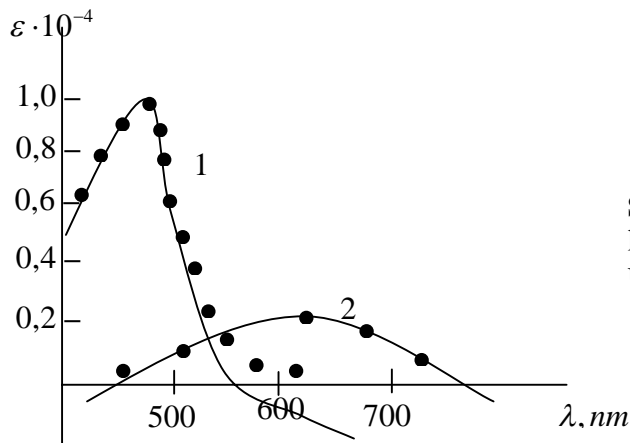


**Şək.1.** Fe (II) və Fe (III) komplekslərinin əmələgəlmə və ekstraksiyasına pH-ın təsiri: 1 -  $10^{-5}$  M Fe<sup>3+</sup>;  $4 \cdot 10^{-3}$  M 1,2-ONT;  $1,4 \cdot 10^{-4}$  M phen; işıq filtri №8;  $l = 2$  sm; 2 -  $7 \cdot 10^{-5}$  M Fe<sup>2+</sup>;  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M 1,2-ONT;  $3,5 \cdot 10^{-4}$  M phen; işıq filtri №5;  $l = 0,5$  sm

Şək. 1-də xloroform ekstraktının optiki sıxlığının su fazanın pH-dan asılılığı verilmişdir. Optiki sıxlığın maksimum qiyməti uyğun olaraq metalın tam kompleksə keçərək ekstraksiya olduğunu göstərir. Fe (III) ionu üçün optiki sıxlığın pH-dan asılılığının analizi göstərir ki (Şək.1. əyri 1.), aydın görünən əyri üç xarakterik sahədən ibarətdir. Bu məhlulda bir neçə kompleksin alınmasını göstərir. Dəmirin (III) MLK şəkilində ekstraksiyasının optimal pH-nın qiyməti pH 3-4 intervalındadır. Fe (II) ionunun maksimum ekstraksiyası isə pH 4-5.2 intervalında müşahidə olunur (Şək.1. əyri 2.). Optiki sıxlığın pH-ın 3.0-dən 3.5-ə qədər artmasını (əyri.1) 1,2-ONT anionunun miqdarının artması ilə izah etmək olar ( $Pk_{1,COOH}=2,79$ ). Optiki sıxlığın azalması məhlulda ekstraksiya

olunmayan hissəciklərin toplanması ilə əlaqədardır. pH 4-5 qiymətində optiki sıxlığın artmasını (Şək.1.əyri 2.) sərbəst o-phen qatılığının artması ilə izah etmək olar. (phen H<sup>+</sup> - ionunun dissosiasiya sabiti  $pK = 4,96$ ).

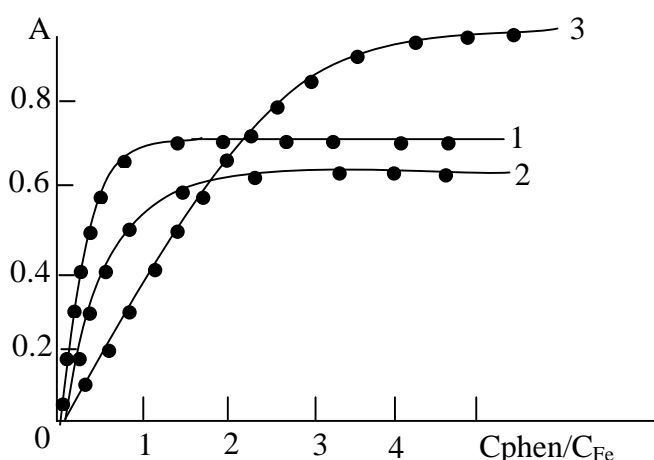
Kompleksin udma spektri. Fe (II) və Fe (III) ionlarının MLK-nın xloroform ekstraktının udma spektrləri (Şək.2) göstərir ki, Fe (II)-phen-1,2-ONT kompleksinin maksimum işıq udması 540 nm və Fe (III)-phen-1,2-ONT kompleksi üçün isə 620 nm-dir. Bundan fərqli olaraq eynilıqandlı komplekslərin maksimum işıq udması Fe (II) üçün 508 və Fe (III) ionu üçün isə 590 nm-dir. Hər iki halda MLK-in əmələgəlməsi işıq udmanın maksimum yerdəyişməsinin batoxrom olduğunu göstərir.



**Şək.2.** Dəmirin phen və 1,2-ONT ilə kompleksinin xloroform ekstraktının udma spektri: 1-Fe(II); 2-Fe(III)

Tərkibin təyini. Reaksiyanın stexiometrik əmsalı molyar nisbətlər və tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə müəyyən edilmişdir [8]. Dəmirin(III) ekstraksiya olunan kompleksinin tərkibi pH 3.5 və 5.5-də öyrənilmişdir. pH 7.5-8-də ekstraksiya olunan kompleksin tərkibini müəyyən etmək mümkün olmadı. Bu məhlulda kompleksin az davamlı olması və hidrolizin getməsilə əlaqədardır. Hidrolizin getməsi hesabına qələvi mühitdə dəmirin(III) 1,2-ONT ilə 1:3 tərkibli kompleksəmələgətirməsi çətinləşir. Komplekslərin optiki sıxlığının maksimum qiyməti Fe(III) ionu üçün pH 3.5-də 1,2-ONT-nin 30 dəfə pH 5.5-də isə 100 dəfə

artığı götürülməlidir. Hidroksinaftoy turşusunun 80 dəfə artıq miqdarı olduqda Fe(II) ionunun müxtəlifliqandlı kompleksi tam ekstraksiya olunur. Məhlulun optiki sıxlığı ekstraksiya olunan komplekslərin miqdarı phen:Fe olan molyar nisbətindən asılıdır (şək.3). Bu asılılıq dəmir(III) ionu üçün əyridə kəskin sınıma ilə xarakterizə olunur (şək.3, əyri 1) və Fe(III):phen = 1:1 kimidir. Dəmirin(III) ikinci kompleksində əyri tədricən sınır, bu pH 5.5-də alınan kompleksə uyğundur və Fe(III):phen = 1:2-dir. Dəmir(II) ionunun əmələ gətirdiyi kompleksin pH5-də tərkibində komponentlərin molyar nisbəti Fe(II):phen = 1:3 kimidir (şək.3, əyri 3).



Şək.3. Molyar nisbətlər metodu ilə tərkibin təyini: 1- pH 3.5;  $7 \cdot 10^{-5}$  M  $Fe^{3+}$ ;  $2.1 \cdot 10^{-3}$  M 1,2-ONT;  $1.4 \cdot 10^{-4}$  M phen; işıq filtri №8;  $l=2$  sm.  
2 - pH 5.5;  $7 \cdot 10^{-5}$  M  $Fe^{3+}$ ;  $7 \cdot 10^{-3}$  M 1,2-ONT;  $2.1 \cdot 10^{-4}$  M phen; işıq filtri №8;  $l=2$  sm  
3 - pH 5;  $7 \cdot 10^{-5}$  M  $Fe^{2+}$ ;  $5.6 \cdot 10^{-3}$  M 1,2-ONT;  $3.5 \cdot 10^{-4}$  M phen; işıq filtri №5;  $l=0.5$  sm

Su və üzvi faza arasında tarazlığı aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

$$M(phen)_x^{2+} nR = M(phen)_x(R)_n$$

$$K_{ex} = \frac{[M(phen)_x^{2+}(R)_n]_{\text{faza II}}}{[M(phen)_x^{2+}][R]^n} = \frac{A_x}{(A_0 - A_x)[R]^n}$$

Loqarifmaladıqdan sonra alırıq:  $lg = \frac{A_x}{A_0 - A_x} = lg K_{ex} + n lg [R]$

Alınan nəticələrə əsasən:  $lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ -in  $-lg [R]$ -dən asılılıq qrafiki qurulur.

Asılılıq qrafikində  $lg \alpha = n$  olub, dəmir (III) ionu üçün uyğun olaraq pH 3.5-də  $n=1$  və pH 5.5-də  $n=2$  olur (şək. 4., 1 və 2 əyri). Müxtəlifliqandlı kompleksdə dəmirin (II) 1,2-ONT olan nisbəti pH 5.0-də Fe (II) : 1,2-ONT = 1:2 bərabərdir (şək. 4., əyri 5).

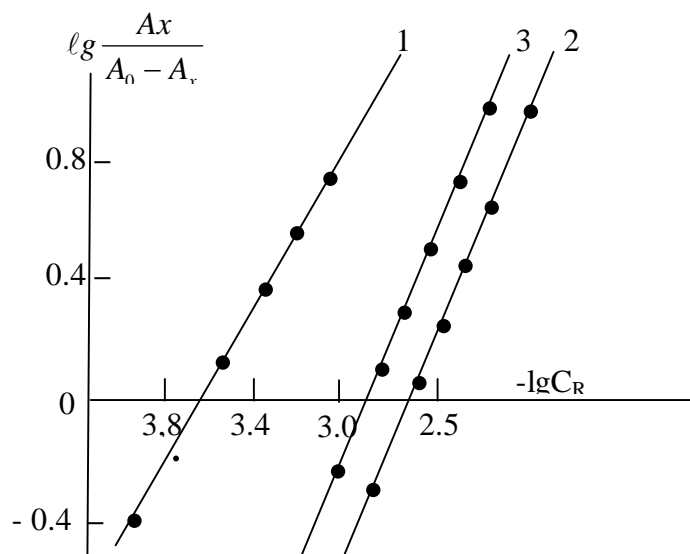
Alınan MLK-in tərkibi molyar nisbətlər və tarazlığın yerdəyişməsi metodlarından alınan nəticələrə əsasən hesablanmış və verilən nisbətə uyğundur:

Fe(III) : phen : 1,2-ONT = 1: 1: 1 (pH 3.5); Fe(III) : phen : 1,2-ONT = 1: 1: 2 (pH 5.5); Fe(II) : phen : 1,2-ONT = 1: 3: 2 (pH 5.0).

Müxtəlifliqandlı kompleksəmələgəlmədə təsəvvür etmək olar ki, əsas yeri 1,2-ONT-nin karboksil qrupunun dissosiasiyası tutur. Dəmirin (II) əmələ gətirdiyi kompleksi  $[Fe(phen)_3(HR)_2]$  formulu şəklində göstərmək olar. Fe (III) ionunun fenantrolin və 1-hidroksi-2 naftoy turşusu ilə kompleksi ancaq 2 saat müddətində davamlıdır. Uzun müddət saxladıqda kompleksin rəngi zəifləyir. Buna səbəb Fe (III) ionunun qismən Fe(II) ionuna reduksiya olunmasıdır. Dəmirin (III) pH 3.5-də ekstraksiya olunan göy rəngli kompleksi dəmirin ekstraksiyalı-fotometrik təyində istifadə oluna bilər. Ber qanunu 110 mq-a qədər olduqda göz-

lənilir, reaksiyanın həssaslığı 5 ml ekstraktda 3 mkg-dır. Dəmir (II)-fenantrolin-1,2-hidroksi naftoy kompleksi davamlı olub, uzun müddət qaldıqda rəngdə dəyişiklik baş vermir. Fe (II)-

phen-1,2-ONT kompleksinin molyar işıqudma əmsalı  $\epsilon_{540}=1.42 \cdot 10^4$  olub, dəmirin ekstraksiyalı-fotometrik təyininə tətbiq oluna bilər.



Şəx.4.  $\lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ -in  $-\lg[1,2-ONT]$

asılılıq qrafiki: 1 - Fe(III)-phen-1,2 ONT, pH 3.5; 2 - Fe(III) - phen - 1,2 ONT, pH 5.5; 3 - Fe(II) - phen - 1,2 ONT, pH 5.0;

Kənar ionların təsiri. Dəmirin (III) turş mühitdə (pH 3.5 – 5.5) o-phen və 1,2-ONT ilə fotometrik təyininə kənar ionların mötərizədə göstərilən dəfə artıq miqdarı mane olmur: Al – (250), Zn – (500), Cd – (440), Mn (II) – (250), Mo(VI) – (350), W(VI) – (360), Nb (V) – (150), Ta (V) – (200),  $UO_2^{2+}$  – (210), Ce (IV) – (80), Sc (III) – (500), Ti (IV) – (170), Cr (III) – (240), Cr (VI) – (70).

Dəmirin fotometrik təyininə mis, kobalt və nikel ionları mane olur. Mis göy, kobalt (III) sarı rəngli xloroformla ekstraksiya olunan, kompleks əmələ gətirir. Ona görə də bu elementlərin artıq miqdarı olduqda dəmirin təyininə mane olur. Dəmirin təyininə kobalt və nikelin 10 dəfə, misin 5 dəfə artıq miqdarı mane olmur.

**İşin metodikası:** 20 ml-lik ölçü silindirinə 60 mkg dəmir olan məhlul töküb, onun üzərinə

1 ml 10%-li hidrosilamin xlorid, 1 ml 0.05 M fenantrolin məhlulu 8 ml 0.01 M 1-hidroksi-2-naftoy turşusu töküb, onun üzərinə pH 4-5 alınana qədər qələvi, yaxud natrium asetat bufer məhlulu əlavə edilərək, 20 ml-ə qədər asetat bufer məhlulu ilə durulaşdırılır, otaq temperaturunda 20 dəq. saxlanılır. Qarıxıq ayırıcı qıfa keçirilərək 5 ml xloroformla ekstraksiya olunur. Ekstrakt kağız filtirdən süzülərək təmizlənir və optiki sıxlığı FEK-56 M fotoelektrokolorimet-rində,  $\ell = 0.5$  sm küvetdə 540 nm (filtr №5) dal-ğa uzunluğunda suya görə ölçülür. Alınan nəticələrə əsasən  $A = f(C)$  asılılıq qrafiki qurulur. Dəmir 226 – 2X, 226 – 5X, 226 – 6X markalı ərintilərdə ekstraksiyalı-fotometrik təyin edilmiş və uyğun olaraq nümunələrdə  $11.4 \pm 0.012$ ;  $0.043 \pm 0.030$ ;  $0.098 \pm 0.025$  faiz dəmir olduğu tapılmışdır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. С. 294.
2. Мустафин И.С., Лисенко Н.Ф., Ассортимент реактивов на железо. М.: Изд-во НИИТЭХИМ. 1972. С. 88.
3. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1975. С. 96.
4. Черкесов А.И., Жигалкина Т.С. Тр. Астраханского технол. института рыбной промышленности и хозяйства. 1962. №8. С.25–49.
5. Ə.N.Qurbanov, F.İ.Salahova. // Azərbaycan Kimya jurnalı. 2008. №3. s. 132 – 142.
6. Ə.N.Qurbanov, V.Ə.Qurbanova, T.S.İdrisov. Dəmirin (III) 1-hidroksi-2-naftoy

- turşusu ilə kompleksinin tədqiqi // Azərbaycan Kimya jurnalı, 2010. №4. S. 168 – 172.
7. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. С. 250.
8. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1976. С.386.

**РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА С  
1-ГИДРОКСИ-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТой И ФЕНАНТРОЛИНОМ**

*А.Н.Курбанов, В.А.Курбанова, Г.Р.Кулиева*

*Спектрофотометрически исследовано образование комплексных соединений Fe(II) и Fe(III) с о-фенантролином (о-фен) и 1-гидрокси-2-нафтойной кислотой (1,2-ОНК) в кислой среде. Исследованы состав, свойства и условия образования комплексов. Установлено, что для экстракции Fe(III) в виде разнолигандного комплекса (РЛК) оптимальным является интервал pH 3–4, максимальная экстракция Fe(II) наблюдается при pH 5. Состав образующихся РЛК соответствует следующему соотношению компонентов в них: Fe(III):-о-фен:ОНК=1:1:1 (pH 3.5), Fe(III):о-фен:ОНК=1:1:2 (pH 5.5), Fe(II):о-фен:ОНК= 1:3:2 (pH 5).*

**Ключевые слова:** *разнолигандные комплексы железа, экстракция, фенантролин, 1-гидрокси-2-нафтойная кислота*

**DIFFERENT-LIGAND IRON COMPLEXES WITH 1-HYDROXY-2-NAPHTHOIC ACID  
AND PHENANTROLIN**

*A.N.Gurbanov, V.A.Gurbanova, G.R.Guliyeva*

*The formation of complex compounds of Fe (II) and Fe (III) with o-phenantrolin (o-phen) and 1-hydroxy-2-naphtoic acid in acid medium has been studied through the use of spectrophotometric method. Composition, properties and conditions of complex formation have been explored. It revealed that for extraction of Fe (III) in the form of different-ligand complex (DLC) optimal is the interval pH 3-4; maximum extraction of Fe (II) is observed at pH5. The composition of emerging DLC is in line with the following components: Fe(III) o-phen:ОНК=1:1:1(pH 3.5), Fe(III):o-phen ОНК=1:1:2 (pH 5.5), Fe(II):o-phen ОНК=1:3:2 (pH 5)*

**Keywords:** *different-ligand complex, extraction of Fe (II), o-phenatrolin and 1-hydroxy-2-naphtoic acid*

*Redaksiyaya daxil olub 11.05.2012.*