

MOLİBDENİN (VI) 2-HİDROKSİ-3-ANTRASİL-DİFENİLQUANİDİN KOMPLEKSİNİN TƏDQIQI

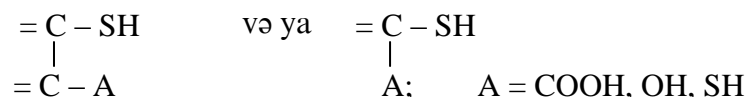
Ə.N.Qurbanov, V.Ə.Qurbanova, G.V.Şadlinskaya, T.F.Abdullayev

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti

Molibden(VI) pH 3.7-6 olduqda 2-hidroksi-3-antrasil turşusu (H₂Ant) və difenilquanidinlə (DFQ) narıngı rəngli xloroformda həll olan müxtəlifliqandlı kompleks (MLK) əmələ gətirir və 490 nm-də maksimum işıq udur. Molibdenin eyniliqandlı kompleksi isə 400 nm-də maksimum işıq udur. MLK-də Mo(VI):H₂Ant:DFQ=1:2:2 kimidir.

Məhlulda molibden müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi formasında olur. Bu ionlardan Mo⁶⁺ ionu daha davamlıdır. Stereokimyasının və oksidləşmə dərəcəsinin müxtəlifliyi molibdenin kimyasını başqa keçid elementlərinə nisbətən daha mürəkkəb edir [1]. Molibdenin fotometrik

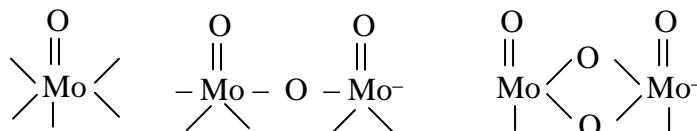
təyininə əsasən donor atomu oksigen, bəzi hallarda kükürd olan reagentlər əsas yer tutur. Molibden (VI) aşağıdakı funksional qrupa malik üzvi reagentlərlə intensiv rəngli və davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir:



Molibden (VI) oksiturşular, 8-oksixinolin, 8-oksixinolin-5-sulfoturşu, fenilhidrazin və digər üzvi reagentlərlə oksikomplekslər əmələ gətirir [2]. Molibdenin(VI) koordinasiya kimyasında oksikomplekslərin tədqiqi əsas yer tutur.

Yaxşı məlumdur ki, yüksək valentli keçid elementləri, eləcə də molibdenin oksigenə

akseptorluq xassəsi çox yüksəkdir və oksimetal ionu və ya oksikomplekslər əmələ gətirir [2]. Molibden (VI) məhlulda çox davamlı Mo–O rabitəsi əmələ gətirir, bu rabitə σ- və π-təsir hesabına alınır. Molibdenin (VI) oksidləşmə dərəcəsi böyük olduğundan onun əmələ gətirdiyi birləşmələrdə Mo–O rabitəsinin sayı artır:

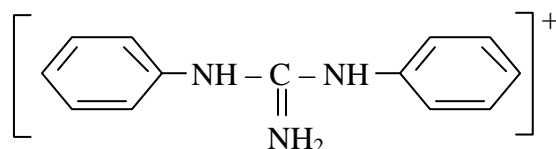


Ortodifenollar, ortohidroksiturşular neytral və zəif turş mühitdə molibdenlə (VI) sarı rəngli zəif komplekslər əmələ gətirir. Bu komplekslər anion tipli olsa da, digər keçid elementlərinin üyğun komplekslərinə nisbətən həllolmaları azdır. Molibdenin (VI) aromatik hidroksiturşular və aminlərlə müxtəlifliqandlı kompleksləri onun fotometrik təyininə istifadə olunur [3].

Bizim apardığımız təcrübələr göstərdi ki, molibdenin (VI) 2-hidroksi-3-antrasil turşusu (H₂Ant) ilə kompleksi suda yaxşı həll olur və müxtəlif hidrofob aminlərin iştirakı ilə üzvi

həlledicilərdə ekstraksiya olunan müxtəlifliqandlı kompleks (MLK) əmələ gətirir.

Effektli nəticələr difenilquanidin (DFQ), trifenidquanidin (TFQ), tribenzilamindən (TBA) istifadə etdikdə alınır. İşdə əsas məqsəd difenilquanidin iştirakı ilə molibdenin (VI) 2,3-antrasil turşusu ilə kompleksinin əmələgəlmə və ekstraksiya şəraitini tədqiq etmək və molibdeni (VI) ekstraksiyalı – fotometrik üsulla təyin etmək olmuşdur. Difenilquanidin asanlıqla əldə edilən qüvvətli əsas olub ($K=6.9 \cdot 10^{-5}$), məhlulda protonlaşaraq makrokation əmələ gətirir:



Turş mühitdə praktiki olaraq HDFQ⁺ formaya keçir. Bu sahədə əvvəllər digər aroma-

tik hidrositurşularla aparılan işlər davam etdirilmişdir [4-7].

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Reagent və məhlullar. Standart $1.2 \cdot 10^{-3}$ M molibden məhlulu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ duzunu suda həll etməklə hazırlanmışdır. Molibdenin qatılığı 8-oksixinolin metodu ilə dəqiqləşdirilmişdir [8]. İşdə 2-hidroksi-3-antrasil turşusunun 0.1 M spirtə məhlulundan istifadə olunmuşdur. Bunun üçün 2,3-hidroksiantrasil turşusunun spirtə doymuş məhluluna su əlavə etməklə iki dəfə yenidən kristallaşdırmaqla təmizlənmiş və 80-90°C temperaturda qurudulmuşdur. Difenilquanidinin xloroformda 0.25 M məhlulundan istifadə edilmişdir. Təmiz difenilquanidin almaq üçün texniki məhsul iki dəfə toluoldan kristallaşdırıldıqdan sonra iki dəfə metanoldan ye-

nidən kristallaşdırmaqla təmizlənmişdir. Ekst-ragent kimi xloroform, bəzi hallarda izoamil spirti ilə xloroform qarışığından (1:1) istifadə olunmuşdur. İşdə istifadə edilmiş digər reagent və həlledicilər «k.t.» və «x.t.» olmuşdur. Məhlulun pH-ı 0.1 M NaOH və ya HCl ilə tənzim edilmişdir.

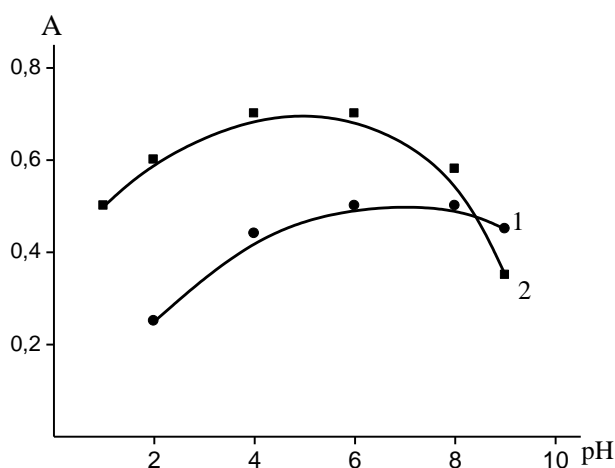
Cihazlar. Rəngli komplekslərin udma spektri SF-26 spektrofotometrində ($l=1$ sm), analitik ölçmələr isə FEK-56 M fotoelektrokolorimetridə ($l=0.5$ sm) aparılmışdır. Su fazanın pH-ı pH-673 markalı şüşə elektrodlu laboratoriya pH-metrində ölçülmüşdür.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

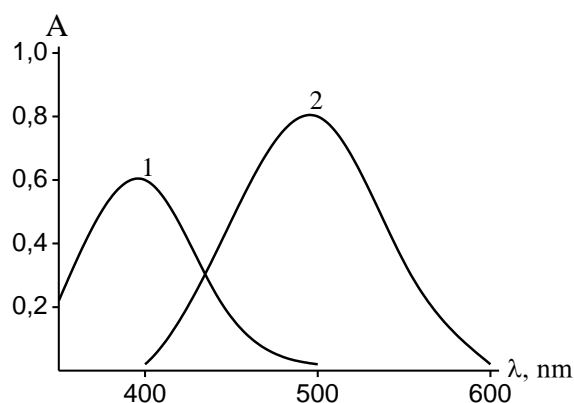
pH-ın təsiri. Molibden (VI) zəif turş mühitdə 2-hidroksi-3-antrasil turşusu ilə sarı rəngli, suda həll olan eyniliqanlı kompleks əmələ gətirir. Sistemə difenilquanidin əlavə etdikdə narıncı rəngli, asanlıqla ekstraksiya olunan birləşmə əmələ gəlir. Məhlulun pH-ı 3.7-6 olduqda, molibden (VI) tam kompleksə keçir və ekstraksiya olunur (şək.1). A-pH asılılıq qrafikindən görünür ki, $\text{pH} < 3.0$ olduqda çöküntü əmələ gəlir və kompleks dağılır. $\text{pH} < 3.0$ olduqda polimolibdenin difenilquanidinlə həlməşik birləşməsi alınır. $\text{pH} > 6$ olduqda isə

difenilquanidinin kation formasının qatılığı azalır və rəng zəifləyir. Optimal pH 3.7-6 hesab olunur.

Kompleksin udma spektri. Eyniliqanlı (Mo-2,3-Ant) və MLK (Mo-Ant-DFQ) birləşmələrinin optimal pH-da udma spektrləri çıxarılmışdır, pH 5.5-6.6 qiymətində Mo-Ant və pH 4-6 qiymətində isə Mo-Ant-DFQ kompleksinin spektri çıxarılmışdır. Eyniliqanlı kompleks 400 nm-də, müxtəlifliqanlı kompleks isə 490 nm-də maksimum işıq udur (şək.2).



Şəkil 1. Kompleksin əmələ gəlməsi və ekstraksiyanın pH-dan asılılığı. 1 - Mo-Ant, 2 - Mo-Ant-DFQ.



Şəkil 2. Kompleksin işıq udma spektri: 1 - Mo-Ant (pH=6), 2 - Mo-Ant-DFQ (pH=5). $C_{\text{Mo}}=6 \cdot 10^{-3}$ M, $C_{\text{Ant}}=C_{\text{DFQ}}=2.5 \cdot 10^{-2}$ M; SF26, $l=1$ sm.

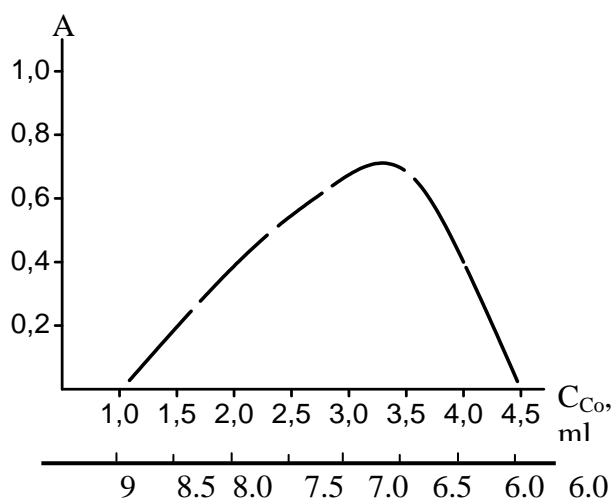
Kompleksin tərkibi. Eyniliqanlı kompleksdə Mo:Ant nisbəti izomolyar seriya metodu ilə təyin edilmişdir [9]. Bunun üçün 10 ml-lik ölçü silindrinin hər birinə $1 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ məhlulundan 5 ml töküb, onun üzərinə 2,3-Ant

spirtdə məhlulu əlavə edilib, optiki sıxlığı 400 nm-də ölçülür. Alınan nəticələrə görə

$$A = f\left(\frac{V_{H_2Ant}}{V_{Mo}}\right)$$

asıllıq qrafiki qurulur (şək.3).

Alınan nəticələr göstərir ki, iki molekul liqand molibden ionu ilə birləşir: Mo(VI):Ant=1:2 kimidir

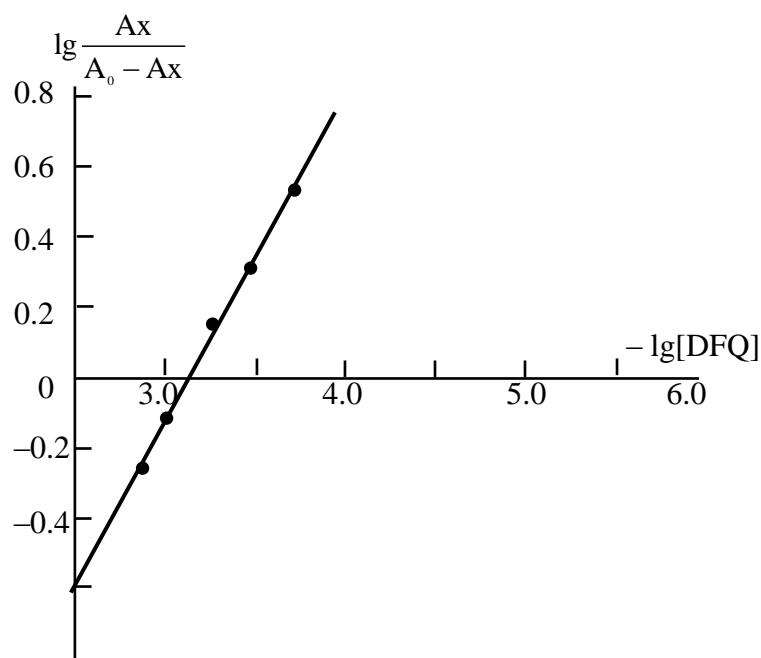


Şəkil 3. İzomolyar seriya metodu ilə Mo-Ant kompleksinin tərkibinin təyini. pH 6,0, $\lambda=450$ nm, $C_{Mo}=C_{Ant}=2,5 \cdot 10^{-3}$ n, $V_{üm}=20$, m.b FEK-56 M, $V_{Mo}+V_{Ant}=10$ ml.

Mo(VI):DFQ olan molyar nisbəti tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə öyrənilmişdir [9]. Mo(VI):DFQ nisbəti izomolyar seriya metodu ilə müəyyən edilmişdir. H_2Ant ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M) və metal ionunun qatılığı $2 \cdot 10^{-3}$ M sabit saxlanılmaqla difenilquanidinin qatılığı dəyişdirilərək 5 ml xloro-

formla ekstraksiya olunur və optiki sıxlıq ölçülür. Alınan nəticələrə əsasən $\lg \frac{Ax}{A_0 - Ax}$ -in

$\lg[DFQ]$ asıllıq qrafikində $tg\alpha=n=2$ tapılır. Mo(VI) :DFQ =1:2 (şək.4).



Şəkil 4. Tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə xloroform ekstraktında DFQ:Mo(Ant)₂ nisbətini təyini $C_{Aut}=2,5 \cdot 10^{-3}$ M; $C_{Mo}^2 = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $\lambda=490$ nm, pH 4-6.

Müəyyən edilmişdir ki, 1 mol molibden (VI) iki molekul H_2Ant ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Əgər molibdenin hidrosiantrasil turşusu ilə anion kompleksini MoR_2^{2-} və difenilquauni-

din kationunu $HDGQ^+$ ilə göstərsək, onda həmin ionlar arasındakı reaksiya tənliyini aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

A.N.Gurbanov, V.A .Gurbanova, F.V.Shadlinskaya, T.F.Abdullaev

Molybdenum (VI) at pH 3.7–6.0 with 2,3-gidroxyanthracyle acid (H₂Ant) and diphenylguanidine (DFG) forms mixed-ligand complex, which is extracted with chloroform. The maximum light absorption of the complex is 490 nm, ratio of components Mo (VI): H₂Ant: DFG = 1:2:2 determined.