

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА КОБАЛЬТА С 1-ОКСИ-2-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И 2-АМИНОПИРИДИНОМ

А.Н.Гурбанов, Ф.И.Салахова

Азербайджанский государственный педагогический университет

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование кобальта с 1-окси-2-нафтойной кислотой (1,2-ОНК) в присутствии аминопиридина (AmPy). Установлено, что в интервале рН= 8-12,6 образуется смешанолигандный кобальт оксинафтойно-аминопиридиновый комплекс с соотношением компонентов Со:1,2-ОНК:AmPy=1: 1:4, который хорошо экстрагируется хлороформом. Максимум светопоглощения комплекса наблюдается при 590 нм, молярный коэффициент поглощения равен $2,12 \cdot 10^4$, константа устойчивости $1 \cdot 10^{27}$. Разработана методика определения кобальта в почвах.

Оксинафтойная кислота (ОНК), ее производные и особенно ее хорошо растворимая натриевая соль являются аналитическими реагентами с высокой реакционной способностью по отношению к большинству элементов [1-4]. Причины этого - бидентатность ОНК, благоприятная стереохимия молекулы и функционально-аналитических групп. Можно отметить два аспекта использования ОНК в аналитической химии – в качестве маскирующего реагента во многих методах и в качестве аналитического реагента - в оптических. Изучению реакции ионов металлов с 3-окси-2-нафтойной кислотой (2,3-ОНК) посвящен ряд публикаций [5-7]. Однако неизвестны работы по исследованию комплексообразования кобальта с другими изомерными оксинафтойными кислотами, в частности с 1-окси-2-нафтойной (1,2-ОНК).

Целью настоящей работы является изучение условий образования однороднолигандных (с 1,2-ОНК) и смешанолигандных (с 1,2-ОНК-Am Py) комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты. 1-окси-2-нафтойную кислоту (1,2-ОНК) синтезировали пропуская углекислого газа в течение восьми часов в раствор α -нафтолята натрия в абсолютном диоксане [8]. Выпадающую в этих условиях натриевую соль кислоты растворяли в воде и очищали от примесей нафтольного характера, пропуская через раствор углекислый газ до тех пор, пока рН не уменьшится до семи.

Фильтрат после отделения от осадка охлаждали и подкисляли соляной кислотой - выделялось вещество белого цвета, анализ которого выполненный обратным йодометрическим титрованием [8] показал, что содержание в нем основного продукта составляет $99.66 \pm 0.5\%$.

Рабочий раствор 1,2-ОНК готовили растворением точной навески препарата в 40%-ном этиловом спирте или 0.1М растворе NaOH.

В работе использован приготовленный из азотнокислого кобальта стандартный раствор, содержащий 0.1 мг/мл кобальта (II). Концентрацию раствора установили комплексонометрическим методом [9]. Использован 0.1М водный раствор о-аминопиридина (o-AmPy). Все остальные использованные реагенты и растворители имели квалификацию «х.ч» или «ос.ч» и не подвергались дополнительной очистке. Необходимую среду создавали с помощью 0.1 М HCl или NaOH. Ионную силу растворов ($\mu = 0.1$) создавали добавлением рассчитанного количества 1.0М раствора KNO₃.

Аппаратура. Светопоглощение окрашенных экстрактов измеряли на спектрофотометре СФ-26 в кюветах с толщиной поглощающегося слоя 1см и на фотоэлектрокалориметре ФЭК-56 М с $l=0.5$ см. Значение рН водной фазы контролировали на лабораторном рН-метре рН-673 со стеклянным электродом.

Изученные спектрофотометрическим методом спектры поглощения различных

протолитических форм 1,2-ОНК и 2,3-ОНК показывают, что диссоциация молекулы 1,2-ОНК в отличие от 2,3-ОНК приводит к «нормальным» ожидаемым сдвигам - гипсохромии при диссоциации по первой ступени (по карбоксильной группе) и батохромии при диссоциации по фенольному гидроксилу. Это свидетельствует о том, что в анионе 1,2-ОНК, в отличие от аниона 2,3-ОНК, не происходит внутримолекулярное кислотно-основное взаимодействие, проводящее к образованию дислоцированного фенольного гидроксила, при наличии недиссоциированного карбоксилата. Аналогичный вывод сделан и в работе [10]. Используя оптические методы, мы определяли константы диссоциации 1,2-ОНК, рас считанные с помощью уравнения Ко-марь [11].

Комплексообразование ионов кобальта с 1,2-ОНК приводит к батохромному смещению полосы поглощения, причем максимум располагается между максимумами поглощения формы HR^- и R^2 . Это свидетельствует о том, что комплексообразование затрачивает фенольный гидроксил [12].

Методика эксперимента. В делительные воронки или пробирки с притер-

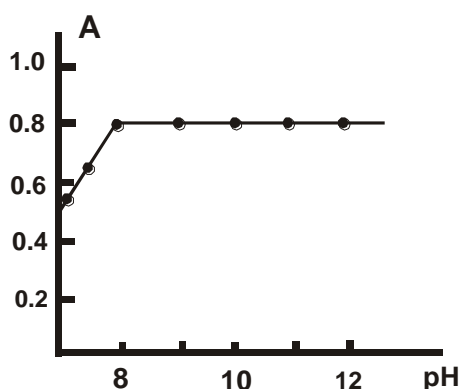


Рис. 1. Влияние pH водной фазы на оптическую плотность экстрактов комплекса.

Кривые светопоглощения щелочных растворов 1,2-ОНК, хлороформных экстрактов ассоциата 1,2-ОНК-АмРy показаны на рис.2. Максимум светопоглощения щелочного раствора реагента находится при 350нм, однородноголигандного кобальтоксинафтольного комплекса — при 540нм, ассоциата 1,2-ОНК-АмРy — при 340нм, а комплекса кобальт (II) с 1-окси-2-нафтольной кислотой и аминопиридином —

тыми пробками вводили определенные объемы рабочего раствора кобальта (II). Объем раствора доводили до 10 мл и на рН-метре устанавливали рН 8-12.6; затем добавляли 3 мл 0.1М 1,2-ОНК и 5 мл 0.1М аминопиридина (АмРy). Объем смеси доводили до 20 мл и добавляли 5 мл хлороформа, встряхивали в течение минуты и по расслаиванию измеряли светопоглощение экстракта исследуемого соединения.

Условия образования комплекса. Ионы кобальта (II) в широком интервале рН образуют с 1-окси-2-нафтольной кислотой фиолетовый комплекс, не экстрагирующийся хлороформом. Однако при введении в систему аминопиридина комплекс окрашивается в интенсивно сине-фиолетовый цвет и переходит в органическую фазу.

Влияние рН. Для образования и экстракции комплекса кобальта с 1,2-ОНК и АмРy важное значение имеет концентрация ионов водорода в растворе, от которой зависят не только комплексообразование и экстракция, но и ионное состояние центрального атома и реагентов. Кривая зависимости $A - pH$, представленная на рис.1, показывает, что наибольшее значение светопоглощения экстрактов наблюдается при рН водной фазы 8-12.6.

при 590нм. В условиях образования и экстракции разнолигандного комплекса (РЛК) Со-1,2-ОНК-АмРy образуются также экстрагируемые соединения 1,2-ОНК-АмРy, окрашенные в слабо-желтоватой цвет. При 540 и 590нм экстракт 1,2-ОНК-АмРy не поглощает свет (рис.2). Устойчивые положения максимума ($\lambda=590$ нм) в спектре поглощения РЛК, полученного при различных значениях рН, свидетельствуют об об-

разовании в этих условиях только одного комплекса. Оптимальная концентрация

аминопиридина, обеспечивающая максимальную экстракцию, равна 0.025 – 0.03 М.

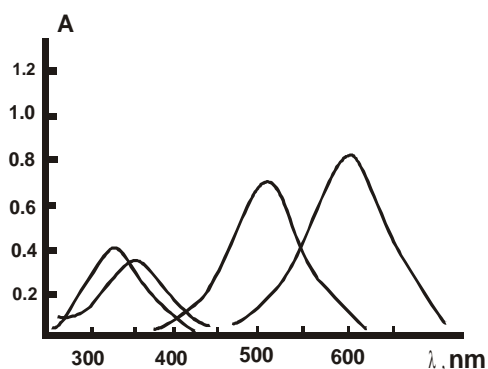


Рис. 2. Спектры поглощения экстракта однороднолигандного (1) и смешанолигандного (2) комплекса: 1- H_2R (pH=(10)); 2 – $R-AmPy$; 3 - $Co-H_2R$ (pH=8); 4 – $Co-H_2R - AmPy$ (pH 10); $C_{Co} = 8,5 \cdot 10^{-4} M$; $C_{1,2-ОНК} = 1,5 \cdot 10^{-2} M$; $C_{AmPy} = 2,5 \cdot 10^{-2} M$; pH=10.0; $l = 0,5$ см; $A_{max} = 0,90$.

Состав комплекса. Природа и заряд полученного однороднолигандного комплекса установлены с помощью ионообменного метода на катионите КУ-2 в NH_4^+ -форме. Установлено, что при взаимодействии кобальта(II) с 1,2-ОНК образуется внутрикислотный анион. Моляр-

ные соотношения кобальта с 1,2-ОНК и $AmPy$ установлены методом сдвига равновесий [13].

Во всем исследованном интервале значений pH для образующихся комплексов найдено молярное соотношение $Co:1,2-ОНК:AmPy = 1:1:4$ (рис.3).

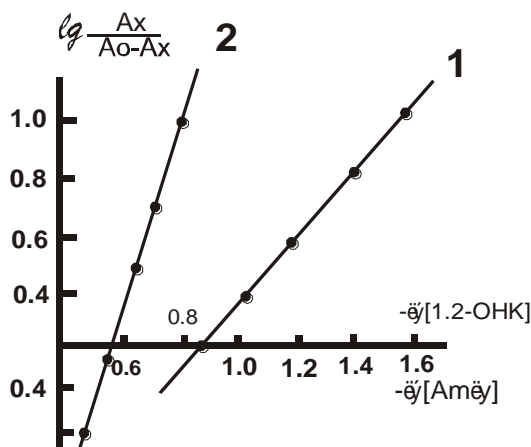


Рис. 3. Определение соотношения кобальта к $AmPy$ (1) и 1,2-ОНК (2). $Co:1,2-ОНК = 1:1$; $Co:AmPy = 1:4$

Молярный коэффициент поглощения оксинафтоино-аминопиридинового комплекса кобальта вычислен по данным метода насыщения, он близок к кажущемуся значению и равняется $2,12 \cdot 10^4$. Константа устойчивости комплекса, вычисленная по методу В.А.Назаренко, [14], равна $1 \cdot 10^{27}$. На основе полученных данных разработана методика определения кобальта. С целью проверки избирательности экстракционно-фотометрического определения кобальта в виде разнолигандного ком

плекса изучено влияние $Al, Be, Zn, Cr, Pb, Mn, Mo, Cd, Sc, PЗЭ$ на точность определения. Показано, что присутствие, по крайней мере, 100-300-кратных количеств указанных ионов не оказывает заметного влияния на результаты определения кобальта. Интересно сопоставить 1,2-ОНК- $AmPy$ комплексы железа (III), меди (II), кобальта (II) и никеля. Максимум выхода РЛК при переходе от железа к кобальту сдвигается в область более высоких значений pH:

Элемент:	железо	медь	никель	кобальт
pH раствора:	3-4	5-5.5	4-6	9-10

Этот сдвиг, по-видимому, связан с изменением прочности оксинафтольных комплексов металлов в зависимости от величины рН. Легко гидролизующиеся катионы металлов образуют комплексные соединения с реагентами легче и в более кислой среде, чем трудно гидролизующиеся. Указанное различие может быть использовано для разработки методики отделения Fe, Ni, Cu от кобальта.

Определение кобальта в почвах.

Навеску растертой и высушенной при 105⁰ почвы прокалывают в муфеле при 550⁰. Прокаленную пробу переносят в стакан и обрабатывают смесью соляной и азотной кислот (3:1) при нагревании на водяной бане до полного обесцвечивания глинистых компонентов почвы. Кислый раствор разбавляют водой до 100 мл и фильтруют через не слишком плотный фильтр для отделения песчано-глинистого остатка, а раствор используется для анализа. Кобальт определяли по предложенным методикам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черкесов Н.И., Жигалкина Т.С. Тр. Астранского технич. ин-та рыбной промышленности и хоз-ва. 1962. вып. 3. С. 25.
2. Гладилович Д.Б., Григорев Н.Н., Столяров К.П. // Вест. Ленинград. Университета. 1977. №4 С. 120.
3. Алыков Н.М., Черкесов А.И. // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. №2. С. 225.
4. Гурбанов А.Н., Рустамов Н.Х., Гусейнов Т.З. // Азерб. хим. журн. 2004. №3. С.64.
5. Гурбанов А.Н. // Изв. ВУЗов «Химия и химическая технология». 2000. Т.43. №3. С.126.
6. Гурбанов А.Н. // ДАН Азербайджана. 1998. Т. №5-6. С.108.
7. Qurbanov Ə.N., Abdullayev M.Ə. // Azərbaycan kimya jurn. 1993. №3. S.61.
8. Seide İ.F., Wolf İ., Krause H. // J.prakt.chem., 1955. Bd 2. P. 53.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 255 с.
10. Hirota K. // Fr.phys. chem. (Frankfurtam Main). 1962. Bd.35. P.222.
11. Комарь Н.П. // Уч. Зап. ХГУ. 1951. Т.8. С.57.
12. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир. 1972. С.510.
13. Булатов И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.: Химия. 1968. 221 с.
14. Назаренко В.А., Антонович В.П. Триоксифлуораны. М.: Наука. 1973. 50 с.

KOBALTIN(II) 1,2-OKSİNAFTOY TURŞUSU VƏ AMİNOPİRİDİNİN KOMPLEKSİNİN TƏDQIQI Ə.N.Qurbanov, F.İ.Salahova

Spektrofotometrik metodla kobaltın (II) 1-oksi-2-naftoy turşusu və aminopiridinlə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı kompleksi tədqiq olunmuşdur. Kobalt -1,2-oksinaftoy- aminopiridin kompleksi pH – 8-12,6- da alınır və xloroformla yaxşı ekstraksiya olunur. Kompleksin maksimum işıq udması 590 nm-dir. Kompleksdə komponentlərin nisbəti Co: 1,2-ONT :AmPy=1:1:4 kimidir. Molyar işıq udma əmsalı $2,12 \cdot 10^4$, davamlılıq sabiti isə 110^{27} - dir. Torpaqda kobalt təyin edilmişdir.

STUDY INTO COMPLEXATION OF COBALT (II) WITH 1-HİDROXY -2- NAPHTHOİC ACİD AND AMINOPYRYDİN

A. N.Gurbanov, F.J. Salahova

A cobalt complexation with 1-oxi-2-naphtene acid (1,2-ONA) in the presence of aminopyrydin (Ampy) has been studied using a spectrophotometric method. It has been established that within an interval pH=8-12,6 there is formed a mixed-ligand cobalt-oxi-naphtene-aminopyrydin complex with components ratio of Co:1,2-ONA:AmPy=1:1:4, when is well extracted by chloroform. Maximum light-absorption of the complex is observed at 590 nm with molar coefficient equaling to $2,12 \cdot 10^4$ of stability constant of $1 \cdot 10^{27}$. Methods of cobalt determination in the soil have been developed.

