

UOT 541.49.540.623

DƏMİRİN 2,2'-DİPİRİDİL VƏ 2-HİDROKSİ-3-NAFTOY TURŞUSU İLƏ KOMPLEKSİNİN TƏDQIQI**Ə.N.Qurbanov, V.Ə.Qurbanova, A.N.Babayeva, F.İ.Salahova***Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti**AZ1001 Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: ababayeva59@mail.ru*

Dəmirin 2-hidroksi-3- naftoy tursusu ($C_{10}H_6(OH)(COOH)$) və 2,2'-dipiridil ($C_{10}H_8N_2$) ilə pH3-5-də $[Fe(COO)OH]C_{10}H_7O_3]_2 [C_{10}H_8N_2H^+]_2$ və pH 6-9-da $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3(C_{10}H_6(O)COO)]$ tərkibli xloroformla yaxşı ekstraksiya olunan kompleks əmələ gətirir. Alınan kompleks birləşmələrin tərkibi, optiki və fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Komplekslərin molyar işıq udma əmsalları uyğun olaraq 540 nm-də $1.4 \cdot 10^4$, 580nm-də isə $1.1 \cdot 10^4$, davamlılıq sabiti isə 20.86 və 22.34-dür. Dəmirin ekstraksiyali-fotometrik metodu işlənmişdir.

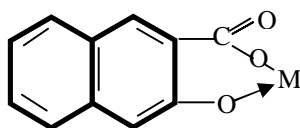
Açar sözlər: 2-hidroksi-3-naftoy tursusu, ekstraksiya, dəmir, dipiridil, optiki və fiziki-kimyəvi xassələr.

Dəmirin fotometrik təyində tərkibində O, N, S donör atomları olan reagentlər xüsusi yer tutur. Dəmirin fotometrik təyində salisil turşusu, tiuron, xromtrop turşusu, o-fenantrolin 2,2'-dipiridil xüsusi yer tutur [1]. Bu reagentlər seçicidir, lakin az həssasdır [2].

Təbii birləşmələrdə və sənaye məhsullarında dəmir əsasən Fe^{2+} və Fe^{3+} ion formalarında olur. Sənaye və bioloji obyektlərdə dəmirin mikro miqdarını digər elementlərdən ayırmaq və fotometrik təyin etmək üçün aromatik hidroksi turşular xelat əmələgətirici liqand kimi geniş istifadə olunur[3].

Dəmir (II) ionu 2,2'-dipiridil ilə intensiv qırmızı rəngli, davamlı xelat əmələ gətirir. Bundan fərqli olaraq Fe(III) ionunun 2,2'-dipiridil ilə təyini metodu az həssas olub, dəmirin miqdarı çox olduqda istifadə

edilir [4]. İşdə məqsəd dəmirin 2,3-ONT və 2,2'-dipiridil ilə əmələ gətirdiyi qarışıq liqandlı kompleksinin alınma və ekstraksiya şəraitini tədqiq etmək və fiziki-kimyəvi xassələrini öyrənməklə, alınan kompleksdən analitik forma kimi dəmirin təyininə tətbiq etməkdən ibarətdir. Fe(II)ionunun 2,2'dipiridil ilə kompleksi Fe(III) ionu ilə olan kompleksindən çox davamlıdır. 2,2'-dipiridil Fe, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd və digər metallarla $M(dipy)_3^{2+}$ tərkibli kompleks əmələ gətirir. Onun əmələ gətirdiyi xarici sferalı komplekslərində H^+dipy və $dipyH_2^{2+}$ kation formalarında olur. Dipiridil M-dipy tipli kompleksləri π -dativ rabitə hesabına qarışıq liqandlı, davamlı komplekslər də əmələ gətirir [5]. Hidroksinaftoy turşusu (ONT) salisil turşusuna (H_2sal) oxşar olub davamlı 6 üzvlü xelat kompleksi əmələ gətirir [6].

M=Fe, Co, Ni, Mo, UO_2 və s.

Burada M-O xromofor qrup olub, növbələşən zəncirə malik sistemə qoşularaq auksoxrom rolunu oynayır.

Ədəbiyyatda [6] dəmirin (III) hidroksinaftoy turşusu ilə eyni liqandlı kompleksi tədqiq olunmuşdur. Müəlliflər ancaq

kompleksin alınması və fotometrik təyini vermişlər, kompleksin əmələgəlmə şəraiti tam öyrənilməmişdir [7]. Apardığımız tədqiqat göstərdi ki, dəmir hidrokksinaftoy turşusu ilə pH-dan asılı olaraq bir neçə suda

həll olan kompleks birləşmə əmələ gətirir [6]. Əvvəlki işlərin davamı olaraq bu məqalədə dipiridil iştirakı ilə kompleks əmələgəlmə öyrənilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Məhlul və reagentlər. Standart 0.1mq/ml Fe (II) məhlulu hazırlamaq üçün Fe(II) sulfat duzunun fiksanalından, Fe(III) duzunun məhlulu "k.t" dəmir ammonium zəyindən hazırlanmış və istifadə olunmuşdur. Dəmirin qatılığı qravimetrik təyin edilmişdir [8]. 2-hidroksi-3-naftoy turşusu (ONT) su-spirit məhlulundan iki dəfə yenidən kristallaşdırmaqla təmizlənmiş, 90°C temperaturda qurudulduqdan sonra spirtə həll edilərək 0.1 m məhlulundan istifadə olunmuşdur. İşçi məhlul olan 2,2'-dipiridilin

(dipy) "k.t"spirtə 25%-li, hidrosilamin xloridin "k.t"10%-li məhlullarından istifadə olunmuşdur. Lazımı pH-ı almaq üçün 0.1M HCl və 20%-li ammonium asetat məhlulundan istifadə edilmişdir. Məhlulun həcmi 20 ml, xloroformun həcmi 5ml-dir.

Cihazlar. Məhlulun pH-na pH-673 laboratoriya pH-metri ilə nəzarət edilmişdir. Rəngli birləşmələrin spektrofotometrik tədqiqi SF-26 spektrofotometrində, analitik ölçmələrdə kompleksin işıq udması isə FEK-56M fotoelektrokolorimetrində aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

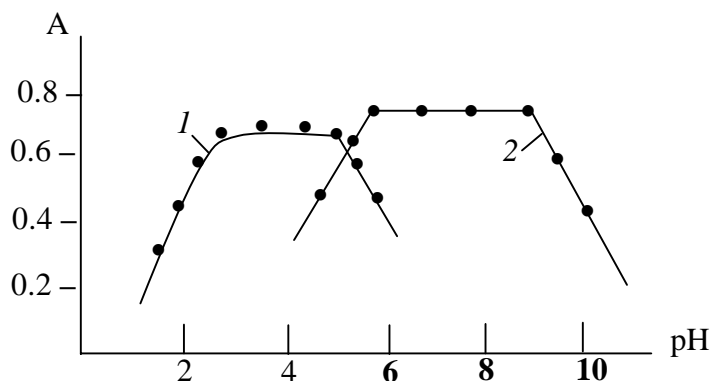
Dəmirin bir başa və ya üzvi fazada tarazlıq qatılığını, ekstraksiya dərəcəsini müəyyən etmək üçün birləşmə nitrat turşusu (1:3) ilə reekstraksiya edilərək təyin edilir. Dəmirin tarazlıq qatılığı əlavə təcrübə aparmaqla üzvi fazada əvvəlcə Fe(II)ionu Fe(III) ionuna oksidləşdirildikdən sonra alınan Fe(III)-ün qatılığı sulfosalisil turşusu ilə fotometrik təyin edilir [9].

pH-in təsiri. Dəmirin (II) 2,2'-dipy iştirakı ilə 2,3-ONT ilə kompleks əmələ gətirməsi məhlulun turşuluğundan əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Məhlulda turşuluğun dəyişməsi kompleksin alınmasına, metalın və reagentin ion formalarına təsir edir. 2,3-ONT iki əsaslı zəif turşu olduğundan məhlulda onun anion formaya keçməsi və qatılığı pH-in dəyişməsindən çox asılıdır. Bununla yanaşı dəmir ionunun və 2,2'-dipy hansı formada olması da pH-in qiymətindən asılıdır.

Dəmir (II) pH 3-5 olduqda 2,3-ONT ilə qarşılıqlı təsirdə olub, $Fe(ONT)_2^{-2}$ anion

kompleksi əmələ gətirir, həmin pH-da dipy isə protonla birləşərək $dipyH^+$ makrokation əmələ gətirir və $Fe-(ONT)_2^{-2}$ kompleksi ilə birləşərək ion-assosiat əmələ gətirir: $[Fe(ONT)_2](dipy^+)_2$. Alınan kompleks xloroformla yaxşı ekstraksiya olunur. Bunun üçün 2,2'-dipy iştirakı ilə 2,3-ONT-nin kompleks əmələ gətirməyə təsiri tədqiq olunmuşdur. Bu məqsədlə Fe(II)-dipy olan su faza 3-4 dəqiqə intensiv qarışdırılır, onun üzərinə 2-3-ONT-nin spirtə məhlulu əlavə edilir və qarışdırılır. Lazımı pH ammonium asetat məhlulu ilə yaradılaraq optimal pH alınır. Alınan məhlula xloroform əlavə edilir və qarışdırılır, kompleks xloroform təbəqəsinə keçir.

Dəmir (II)-nin maksimum ekstraksiyası pH 3-5 olur (şəkil 1). Dəmir (III) ionu pH-6-9 da olduqda dipy daxili sferaya keçərək $Fe(dipy)_3^{+2}$ kation kompleks ionu əmələ gətirir və ONT ilə birləşərək $Fe(dipy)_3(ONT)_2$ əmələ gətirir və xloroformla ekstraksiya olunur (şəkil 1).



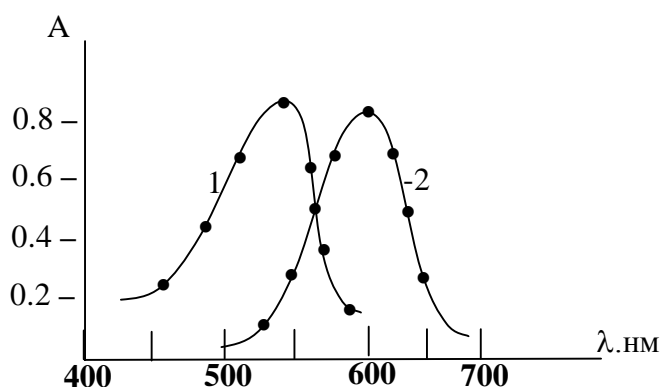
Şəkil 1. Fe(II)-ONT-dipy kompleksinin alınmasına pH-ın təsiri ($C_{Fe}=7 \cdot 10^{-5}$ M; $C_{ONT}=C_{dipy}=3.8 \cdot 10^{-3}$ M; FEK-56m; $\ell = 0.5$ sm). 1 – Fe(II)-ONT=dipy(pH 3-5); 2 – Fe(II)-dipy – ONT(pH 6-9).

Quruluşuna görə dipy və ONT xelat əmələgətirici liqandlar olub ayrılıqda bunlardan hər biri Fe(II) və Fe(III) ionları ilə kompleks birləşmə əmələ gətirir. Dəmirin (II,III) ONT turşusu ilə əmələ gətirdiyi kompleks ekstraksiya olunmur. Fe (II, III) dipiridil ilə kompleksləri anion (ONT) iştirakı ilə yaxşı ekstraksiya olunur. Fe (II, III) dipy və ONT ilə pH 6-9 müxtəlif liqandlı kompleks (MLK) əmələ gətirir və xloroformda ekstraksiya olunur. Fe(II) ionunun ONT və dipy ilə əmələ gətirdiyi kompleks pH 3-5; Fe(III) ionunun ONT və dipy ilə kompleksi isə pH 6-9 əmələ gəlir və xloroformla ekstraksiya olunur (şəkil 1).

2,2'-dipy dəmir ilə kordinasiyası alınan kompleksin davamlılığını artırır və kordinasion-doymuş kompleks əmələ gətirir. Dəmirin kompleksi hidrofob molekul olması hesabına ekstraksiya effektiv yaranır.

Kompleksin işıq udma spektri.

Kompleksin maksimum işıq udması pH 3-5 və 6-9 qiymətlərində Fe(II, III) ONT ilə kompleksinin işıq udma spektri çıxarılmışdır. Reagent işıq udmur. Metal və reagentlərin optimal qatılığı olduqda kompleksin alınması maksimum olub, pH 3-5 olduqda alınan kompleks 540 nm-də, pH 6-9-da alınan kompleks isə 580 nm-də maksimum işıq udur (şəkil 2).



Şəkil 2. Dəmirin(II) dipy və ONT ilə kompleksinin xloroform ekstraktının udma spektri. 1– Fe(ONT)₂(dipyH⁺)₂(pH 3-5), 2– Fe-(dipy)₂(ONT)(pH 6-9)

Ədəbiyyatdan [10] məlumdur ki, dəmirin intensiv rəngli komplekslərində yük keçidi mümkündür. Liqandın π -molekulyar orbitalı ilə metalın d-orbitalı arasında π -d təsiri yaranır və intensiv rəngli kompleks

alınır. Alınan komplekslər turş və qələvi mühitdə davamlı olub, intensiv rənglidir, kompleks dissosiasiya etmir. Alınan MLK komplekslərin molyar işıq udma əmsalı hesablanmışdır:

$$\varepsilon_{540} = \frac{A_{\max}}{C_{Fe} \cdot e} = \frac{1,2}{8 \cdot 10^{-5}} = 1,6 \cdot 10^4$$

$$\varepsilon_{590} = \frac{0,98}{C_{Fe} \cdot e} = \frac{0,98}{8 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^4$$

Alınan komplekslər 540 (pH 3-5) və 580 (pH 6-9) dalğa uzunluğunda işıq udur (şək.2).

Kompleksin tərkibi. Fe-ONT-dipy və Fe-dipy-ONT komplekslərinin tərkibi tarazlığın yerdəyişməsi metodu, Fe:ONT olan nisbəti isə molyar nisbətlər metodu ilə təyin edilmişdir [10]. Metalın hidrokinaftoy turşusu və aminə olan nisbətini müəyyən etmək üçün metalın qatılığı sabit

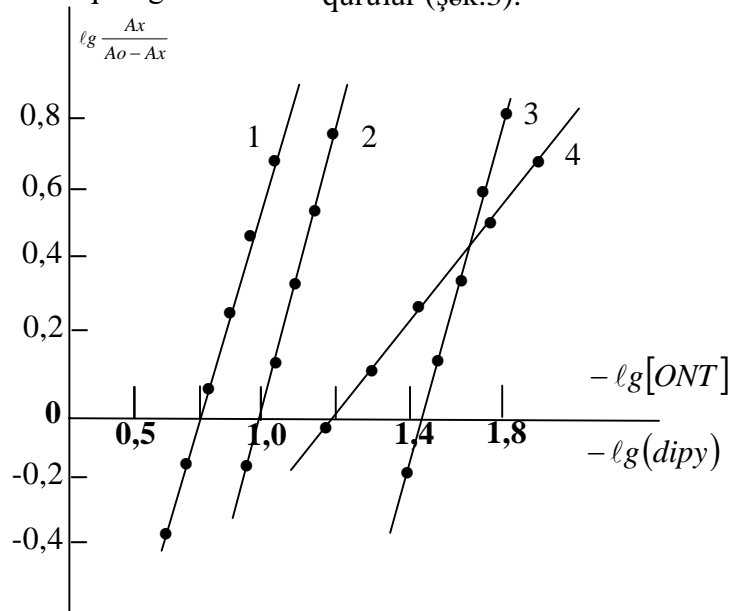
saxlanılmaqla ONT və dipy qatılığı dəyişdirilir. Alınan nəticələrə əsasən

$A=f(\frac{C_{ONT}}{C_{Fe}})$ və $A=f(\frac{C_{dipy}}{C_{Fe}})$ asılılıq qrafiki

qurulur, Fe:ONT və Fe:dipy nisbəti tapılır. Tarazlığın yerdəyişmə metodunda isə

$lg \frac{A_x}{A_0 - A_x}$ -in [ONT] və -[dipy] asılılıq qrafiki

qurulur (şək.3).



Şəkil 3. Tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə kompleksin tərkibinin təyini.
1- Fe²⁺ONT=1:2(pH 3-5), 2- Fe²⁺dipy=1:2(pH 3-5), 3- Fe²⁺dipy=1:3(pH 6-9)
4- Fe²⁺ONT=1:1(pH 6-9)

Alınan əyridə $tg_{\alpha} = n$ təyin edilir. Burada n-in qiyməti liqandların kompleksdəki nisbəti olacaqdır. Spektrofoto-

metrik və kimyəvi analiz metodları ilə kompleksin tərkibində komponentlərin nisbəti Fe:ONT:dipy=1:2:2 və Fe:dipy:ONT=1:3:1 olduğu müəyyən edilmişdir.

Kimyəvi analizlə Fe:ONT:dipy və Fe:dipy:ONT olan nisbəti tapılmışdır

Alınmış $[Fe(COO)(OH)C_{10}H_7O_3)_2[C_{10}H_8N_2H^+]_2$ birləşməsi üçün:

Hesablanmışdır%: Fe - 7.65; C₁₁H₇O₃ - 51.09; C₁₀H₈N₂ - 41.25;

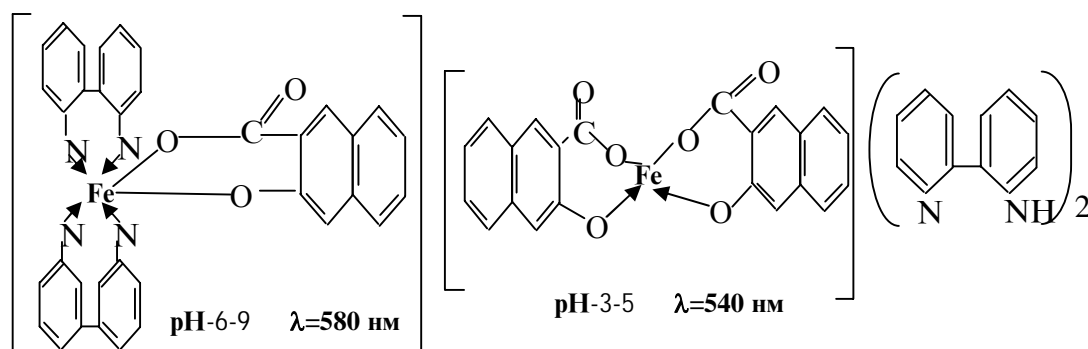
Tapılmışdır%: Fe - 7.80; C₁₁H₇O₃ - 51; C₁₀H₈N₂ - 41.30.

Alınmış $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3(C_{10}H_6O_3)]$ birləşməsi üçün :

Hesablanmışdır %: Fe -10.27; C₁₀H₈N₂ - 55.41; C₁₀H₆O₃ - 34.31.

Tapılmışdır: Fe -10.10; C₁₀H₈N₂ - 55.36; C₁₀H₆O₃ - 34.42

Alınmış nəticələrə əsasən komplekslərin aşağıdakı formula uyğun gəldiyini göstərmək olar.



Qatılıq, temperatur və vaxtın təsiri.

Alınan kompleks birləşmələr otaq temperaturunda alınır və uzun müddət saxladıqda rəngdə dəyişiklik baş vermir, optiki sıxlıq sabit qalır. Temperatur 20-80°C intervalında dəyişdikdə rəngə təsir etmir. Komplekslərin optiki sıxlığının maksimum qiyməti pH 3-5-da alınan komplekslər üçün 0.06-0.08 M, pH 6-9-da alınan kompleks üçün isə 0.04-0.06M olduqda olur. Ber qanunu 3.2-80 mkq/25 ml qatılıq intervalında gözlənilir.

Kompleks əmələgəlməyə kənar ionların təsiri. İşlənmiş metodika ilə dəmirin pH 3-5 qiymətində alınan kompleksə kənar ionların təsiri öyrənilmişdir. Dəmirin ONT və dipy ilə 3-5 pH-da təyininə metal ionlarının mötərizədə göstərilən dəfə artıq miqdarı mane olmur: Al(180), Co(II)-40, Ti(IV)-(140), Ta(V)-(350), Ce(IV)-(200), NTE-(300), Zr(IV)-(180), Zn-(450), V(v)-(130), Mo(VI)-(150), Ni(II)-(60), W(VI)-(300), UO_2^{2+} -(90), Pb(20), Bi(III)-(35), Mn(II)-(180), Cr(III)-(50)

Dəmirin təyində Cu(II), V(IV), Co(III) və oksidləşdirici ionlar mane olur. Rəngsiz kompleks ionların: Al, Mn, Zn, Cd, Sn (IV) iştirakı olduqda reagentlərin artıq miqdarı götürülməlidir. Pb(II), Sb(III), Hg(II), Ag(I) ionlarının artıq miqdarı olduqda çöküntü alınır və analizi çətinləşdirir. Dəmir (III) təyində reduksiya-edicilər iştirak etməlidir. Reduksiyaedici

olaraq hidrosilamin xloriddən istifadə etdikdə düzgün nəticələr alınır.

İşin metodikası. 20 ml-lik ölçü silindirinə dəmirə görə qatılığı $1.8 \cdot 10^{-3}M$ olan məhluldan töküb onun üzərinə 3ml 0.1M ONT və 2 ml 25%li 2,2'-dipy spirtə məhlulları əlavə edilir və qarışdırılır. Alınan qarışıqın üzərinə pH 3-5 almaq üçün CH_3COONH_4 məhlulu əlavə edilir (məhlulun pH-ı universal indikator kağızı ilə yoxlanılır). Məhlulun həcmi 20ml-ə qədər CH_3COONH_4 ilə durulaşdırılıb 5ml xloroformla ekstraksiya edilir. Üzvi fazanın optiki sıxlığı FEK-56M fotoelektrokolorimetrində 540 nm dalğa uzunluğunda ölçülür.

İşlənmiş metodika JKC80 (komplekt M89) markalı ərintidə dəmirin təyininə tədbiq edilmişdir. ~1 qram ərinti nümunəsi 3:1 nisbətində HCl və HNO_3 qarışığında həll edilir. Alınan qarışıq azot oksidləri çıxıb qutarana qədər qum hamamında buxarlandırılır, qarışıq soyudulduqdan sonra su ilə 100 ml-ə qədər durulaşdırılır. Alınan məhluldan 3ml götürülüb 20 ml-lik ölçü kolbasına tökülür. Onun üzərinə 5 ml 0.1M ONT və 2 ml dipy məhlulu əlavə edilir. Alınan məhlul 20 ml-ə qədər CH_3COONH_4 məhlulu ilə durulaşdırılır. Qarışıq 5ml xloroform əlavə edilərək qarışdırılır. Xloroform ekstraktının optiki sıxlığı 540 nm-də FEK-56M fotoelektrokolorimetrində $l=0.5cm$ küvetdə suya görə ölçülür. Standart JKC80 ərintisində 0.20-0.82% olduğu müəyyən edilmişdir (pasportda 0.22-0.85%).

ƏDƏBİYYAT

1. Методы анализа чистых химических реактивов. М.:Химия. 1984. с. 9. // *Metodi analiza chistikh chimicheskikh reaktivov. M.: Khimiya. 1984. p.9.*
2. Умланд Ф, Янсен А, Тиринг Д. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Химия. 1975. 334 с. // *Umland F., Yansen A., Titing D. Kompleksnie soyedineniya v analiticheskoy khimii. M.: Khimiya. 1975. 334 p.*
3. Гурбанов А.Н., Салахов Ф.И. //Изв. ВУЗ-ов Химия и Химическая Технол. 2009. Т.52. №12. С.33. // *Qurbanov A.N., Salakhova F.İ. //İzvesth. Vusov Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2009.T.52. N12. P.33.*
4. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1975. С.98. *Burger K. Orqanicheskiye reagenti v neorganicheskom analize. M.: Mir. 1975. P.98.*
5. Мамбетказиев Е.А. Электрохимия дипиридилатных комплексов металлов. М.: Наука. 1986. с.24. // *Mambetkaziyeв Y.A. Elektrokimiya dipiridilatnikh kompleksov metallov. M.: Nauka. 1986. p.24.*
6. Qurbanov Ə.N., Qurbanova V.Ə., İdrisov T.S. Dəmirin 1-hidroksi-2-naftoy turşusu ilə kompleksinin tədqiqi. // *Azərbaycan kimya jurnalı. 2010. №4. S.168-172.*
7. Черкесов А.И., Жигалкина Т.С. Гр.Астраханского Технич. Инс.-та Рыбной Пром. и Хоз.-ва. 1962. №8. с. 25. // *Cherkasov A.İ., Jigalkina T.S. Trudi Astrakhanskoqo tekhnich. İns-ta Ribnoy Prom. I Khoz.-va. 1962. N8. P.25.*
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Химия. 1964. с.259. // *Korostelev P.P. Prigotovleniye rastvorov dlya khimiko-analiticheskikh rabot. M.: Khimiya. 1964. p. 259.*
9. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа. 1976. с.155. // *Peshkova V.M., Gromova M.İ. Metodi absorbsionnoy spektroskopii v analiticheskoy khimii. M.: Visshaya shkola. 1976. p.155.*
10. Булатов М.И., Калинкина И.П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.: Химия. 1976. с. 211. // *Bulatov M.İ., Kalinkina İ.P. Prakticheskoye rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza. M.: Khimiya. 1976. p.211.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С 2-ГИДРОКСИ-3-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ

А.Н.Гурбанов, В.А.Гурбанова, А.Н.Бабаева, Ф.И.Салахова

Спектрофотометрическим методом исследованы комплексные соединения Fe(II) и Fe(III) с 2,2' дипиридиллом (2,2'-dipy) и 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой (2,3-ОНК) в кислой и щелочной среде. Исследованы состав, свойства и условия образования комплексов. Установлено, что для экстракции Fe(III) в виде разнолигандного комплекса (РЛК) оптимальным является интервал рН 3-5, максимальная экстракция Fe (II) наблюдается при рН 5.5 и 6-9, при этом соотношение компонентов в комплексах следующее: Fe(III):dipy:онк=1:1:2(рН5.5); Fe(II):dipy:онк=1:3:2 (рН 8-9).

Ключевые слова: 2-гидрокси-3-нафтойная кислота, экстракция, железо, дипиридил, оптические и физико-химические свойства.

RESEARCH INTO LIGAND IRON COMPLEXES WITH 2-HIDROXY-3-NAPHTOIC ACID AND 2,2'-DIPYRIDIL

A.N.Gurbanov, V.A.Gurbanova, A.N.Babayeva, F.I.Salakhova

The formation of complex compounds of Fe(II) and Fe(III) with 2,2'-dipyridine (2,2'-dipy.) and 2-hydroxy-3-naphthoic acid in acid medium has been studied through the use of spectrophotometric. It revealed that for extraction of Fe(III) in the form of different-ligand complex (DLC), optimal is the interval pH3-5; maximum extraction of Fe(II) is observed at pH 5.5 and 6-9. The composition of emerging DLC is in line with the following components: Fe(III):dipy:ONA=1:3:2 (pH3-5), Fe(III):dipy:ONA= 1:1:2 (pH 5,5), Fe(II):dipy:ONA=1:3:2

Keywords: *2-hydroxy-3-naphthoic acid, extraction, iron, dipyridil, optic and spectrophotometric properties.*

Redaksiyaya daxil olub 02.12.2013.