

UOT 546.77; 541.49; 541.145

MOLİBĐENİN(VI) 2-HİDROKSİ-3-NAFTOY TURŞUSU VƏ ANİLİNLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSİNİN TƏDQİQİ

Ə.N.Qurbanov, V.Ə.Qurbanova, M.Ə.Əhmədova

*Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
Bakı, Ü.Hacıbəyov küç.,34; e-mail: adpu@azri.com*

Molibden (VI) 2-hidroksi-3-naftoy turşusu ($C_{11}H_6(OH)(COOH)$ ilə pH 3,7-5,5-də anion tipli $[MoO_2(C_{11}H_6(OH)(COO)_2]$, anilin iştirakı ilə isə $[MoO_2(C_{11}H_6(OH)COO)_2][C_6H_5NH_3]$ tərkibli müxtəlifliqandlı kompleks (MLK) birləşmə əmələ gətirir. Kompleksin maksimum işıqudması 490 nm, molyar işıqudma əmsalı $1,44 \cdot 10^4$, davamlılıq sabiti $lg\beta_k = 20,68$, pH-ın 3,7-5,5 qiymətində alınan xloroform ekstraktında komponentlərinin nisbəti $MoO_2^{2+}:ONT:An=1:2:2$ kimidir. Molibdenin (VI) Fe^{3+} , Ti^{4+} , W^{6+} iştirakı ilə eləcə də onun arpada və içməli suda təyini metodikası işlənmişdir.

Açar sözlər: kompleksəmələgəlmə, molibden (VI), anilin

Molibden(VI) “sərt” Lüis turşusu kimi tərkibində donor atomu oksigen olan üzvi reagentlərlə davamlı və rəngli birləşmələr əmələ gətirir [1]. Orto-fenollar, orto-hidroksiturşular zəif turş və neytral mühitdə molibden(VI) ionu ilə zəif sarı və ya sarı-narıncı rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Bu komplekslər anion xarakterli olsada, başqa keçid elementlərinin uyğun komplekslərinə nisbətən suda pis həll olurlar. Molibdenin orto-difenollar və orto-hidroksiturşularla kompleksləri hidrofob aminlər və digər yüksək molekullu kationlarla kompleksləri davamlı və rəngli olub onun fotometrik təyininə əsas yer tutur[2]. Molibden(VI) məhlulda σ - və π -təsir hesabına Mo–O rabitəsi əmələ gətirir və bu rabitə çox davamlı olur. Molibdenin(VI) üzvi reagentlərlə kompleksləri bioloji proseslərdə iştirak edir. Bu tip komplekslər müxtəlif təbiətli nitrogenaza, oksidaza, hidrogenaza fermentlərinin molekulunda aktiv qruplar şəklində fermentativ proseslərdə iştirak edir. Fermentativ proses ferment–toxuma sisteminə elektronun keçidinə əsaslanır. Buna səbəb molibdenin formal oksidləşmə dərəcəsinin +2-dən +6-ya qədər dəyişməsidir [3]. Bundan başqa sulu məhlulda molibdenin kompleksləri protonlaşma və polimerləşmə reaksiyalarına asanlıqla daxil olaraq həcmli komplekslər şəklində mövcud olmasıdır. Bununla yanaşı molibdenin mühüm xassəsi

onun məhlulda davamlı akva- və ya akvaoksokompleks əmələ gətirməsidir. Apardığımız tədqiqatlar [4,5] göstərdi ki, aromatik hidroksiturşular xelat əmələgətirici reagent olub, amin iştirakı ilə molibdenlə(VI) davamlı və intensiv rəngli komplekslər əmələ gətirir. Molibdenin (VI) fotometrik təyininə əsasən xelat əmələgətirici reagentlərdən istifadə edilir. Donor atomu oksigen və kükürd olan reagentlər molibdenin koordinasiya və analitik kimyasında əsas yer tutur. Bu baxımdan aromatik hidroksiturşular və onların törəmələrindən, eləcə də hidroksil qrupunun tiol qrupu ilə əvəz olunan törəmələrindən istifadə olunur [1,2]. Molibdenin(VI) fotometrik təyininə onun fenollar, aromatik hidroksiturşular və hidrofob aminlərlə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqandlı komplekslər (MLK) yüksək seçiciliyi ilə fərqlənir[6]. Molibdenin(VI) 2-hidroksi-3 naftoy turşusu (2,3-ONT) ilə eyniliqandlı və anilin(An) iştirakı ilə MLK-i tədqiq olunmamışdır. Molibdenin(VI) 2,3-ONT ilə sarı rəngli kompleksinə anilin(An) əlavə etdikdə xloroformla ekstraksiya olunan narıncı rəngli kompleksin əmələ gəlməsi, sistemdə MLK-in alındığını göstərir. Rənginə, həssaslıq və seçiciliyinə görə molibdenin(VI) MLK onun 2,3-ONT ilə əmələ gətirdiyi eyniliqandlı kompleksindən fərqlənir. Həssas və seçici ekstraksiyalı-fotometrik metod işləmək məqsədilə molibdenin(VI) 2-hidroksi-3-naftoy

turşusu (2,3-ONT), anilin və onun törəmələri–metilanilin (M-An), dimetilanilinlə (DM-An) MLK–i tədqiq olunmuşdur. Aminlər eyni xassə göstərdiyindən anilinin iştirakı ilə molibdenin(VI) 2,3-ONT ilə MLK tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, molibden(VI) 2,3-ONT və An–lə əmələ

gətirdiyi kompleks xloroformla yaxşı ekstraksiya olunur. Təqdim olunan işdə molibdenin(VI) 2-hidroksi-3-naftoy turşusu (2,3-ONT) və anilinlə (An) əmələ gətirdiyi müxtəlif liqandlı kompleksinin(MLK) əmələ gəlmə və ekstraksiya şəraitinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Məhlul və reagentlər. Metala görə qatılığı $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ olan standart molibden(VI) məhlulundan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə ammonium molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ “K.t” duzundan istifadə edilmişdir. Məhlulda molibdenin miqdarı 8-oksixinolinlə qravimetrik dəqiqləşdirilmişdir [2]. İşçi məhlul, standart məhlulu durulaşdırmaqla hazırlanmışdır. İşdə 2,3-hidroksinaftoy turşusunun natrium duzundan (2,3-ONT Na) suda 0,1 M və anilinin 2M spirtə məhlullarından istifadə edilmişdir. İstifadə olunmuş reagent və

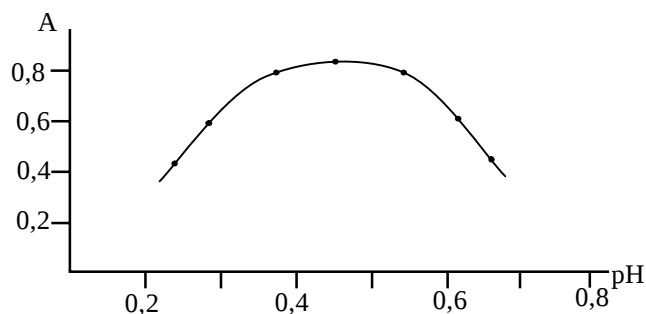
həlledicilər “K.t” və “X.t” olmuşdur. Bütün təcrübələrdə sabit ion qüvvəsi ($\mu = 0,1$) hesablanmış miqdar 1,0 M KNO_3 məhlulu ilə yaradılmışdır. Lazımı mühit yaratmaq üçün asetat bufer məhlulundan istifadə edilmişdir.

Cihazlar. Rəngli kompleksin ekstraktı və analitik metodikalar FEK=56M fotoelektrokolorimetri ilə $l=0,5\text{sm}$ küvetdən istifadə edilərək tədqiq olunmuşdur. Məhlulun su fazada pH-ı pH-673 markalı, şüşə elektrodlu laboratoriya pH metrində ölçülmüşdür.

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

pH–in təsiri. Molibden(VI) kompleksinin əmələ gəlməsi və çevrilməsi onun hidrosikarbon turşuları ilə olan komplekslərində öyrənilmiş və təhlil aparılaraq müəyyən edilmişdir ki, metalın ion formasında əsas faktor məhlulun pH–dır [2,6]. 2-hidroksi-3-naftoy turşusu [2,3-ONT] zəif ikiəsaslı turşu olub pH–dan asılı olaraq H_2R , HR^- və R^{2-} formada ola bilər və $\text{pH} \geq 3$ qiymətində molibdenlə sarı rəngli suda həll olan birləşmə əmələ gətirir. Qarışığa su əlavə etdikdə çöküntü əmələ gəlir. Bu cür sistemə anilinin spirtə məhlulunu əlavə etdikdə xloroformda həll olan intensiv narıncı rəngli kompleks əmələ gəlir. Molibden pH 3.7-5.5 intervalında 2,3-ONT və An ilə üzvi həlledicilərdə (xloroform, dixloretan, metilənxlorid) həll olan

rəngli birləşmə əmələ gətirir. pH 3.7-5.5–də molibdenin artıq miqdarı olduqda qırmızı–narıncı rəngli kompleks alınır. Turşuluğun dəyişməsi kompleksəmələgəlmə reaksiyasının getməsinə, molibdenin və reagentin ion formasına təsir edir. Molibden 2,3-ONT və An ilə pH 3.7–5.5–də qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə intensiv rəngli, xloroformda yaxşı həll olan müxtəlifliqandlı kompleks əmələ gətirir. Məhlulun pH–ını artırıqda və azaltdıqda MLK əmələ gəlməsi azalır. $\text{pH} < 3.0$ və $\text{pH} > 6.0$ olduqda kompleks alınmır (şəkil.1). MLK kompleksin udma spektrinin pH–dan asılı olaraq maksimum qiymətinin (490nm) sabit olması göstərir ki məhlulda bir növ kompleks alınır (Cədvəl 1).



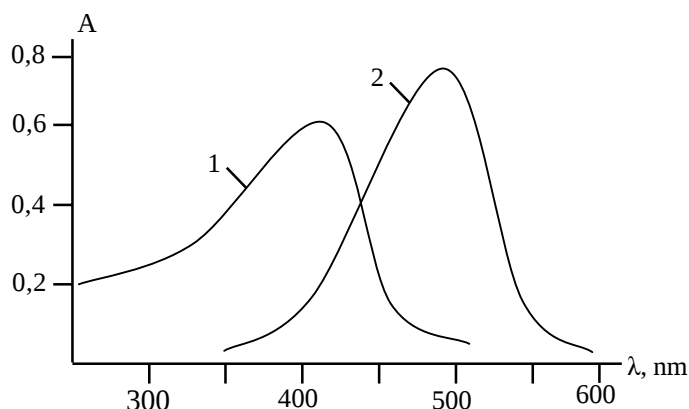
Şəkil 1. Kompleksəmələgəlməyə pH–ın təsiri ($C_{\text{Mo}}=5 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $C_{2,3\text{-ONT}}=1.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{An}}=6.25 \cdot 10^{-2} \text{M}$; 490nm; $l=0.5\text{sm}$)

Cədvəl 1. Molibden(VI) 2,3-ONT–An kompleksinin əmələ gəlməsinə pH-ın təsiri.
($C_{Mo}=5 \cdot 10^{-5}M$; $C_{ONT}=1.5 \cdot 10^{-2}M$; 490nm; $A=0.72$; pH 3.7-5.5; $l=0.5sm$)

pH	A	$C_K \cdot 10^{-5}$	$lg K_t$	$lg \beta_k$
3.7	0.6642	4.59	12.73	19.17
4.0	0.664	4.61	12.79	19.18
4.2	0.666	4.62	12.85	19.42
4.4	0.70	4.86	14.25	19.69
4.6	0.708	4.912	15.40	20.69
4.8	0.712	4.94	15.63	20.87
5.0	0.716	4.97	16.78	23.22
5.5	0.720	5.0	16.78	23.22

Kompleksin udma spektri. Molibdenin(VI)2,3-ONT və An-lə kompleksinin maksimum işıq udmasının forma və maksimum vəziyyəti məhlulun optimal pH-dan və $C_{Mo}:C_{An}$ nisbətindən, 2,3-ONT qatılığından asılıdır. Anilin zəif əsas olub pH3-5,5-də $C_6H_5NH_3^+$ kationu formasında sistemə daxil

olaraq asanlıqla ekstraksiya olunan MoO_4^{2-} -ONT-An kompleksini əmələ gətirir. Metalın və anilin qatılığını artırıqda maksimum işıq udmanın (λ_{mak}) qiyməti artır. Bu isə tam kompleksəmələgəlmə hesabına baş verir və reagentin artıq miqdarı olduqda spektirdə kənaraçıxma baş vermir (şəkil.2).



Şəkil 2. Molibdenin 2,3-ONT və anilinlə kompleksinin işıq udma spektri
($C_{Mo}=5 \cdot 10^{-5}M$; $C_{ONT}=1,5 \cdot 10^{-2}M$; $C_{An}=6,25M$; FEK-56M; $l=0,5sm$; pH5)

Optimal pH-da (pH 3,7-5,5) molibdenin(VI) 2,3-ONT və An-lə kompleksinin xloroform ekstraktının işıq udması 490 nm olub, onun eyniliqanlı kompleksinin işıq udmasından 434 nm kəskin fərqlənir. Mo-2,3-ONT-An kompleksinin işıq udduğu dalğa uzunluğunda (490 nm) 2,3-ONT və An-ın işıq udmur. Anilin pH-ın 3-5 qiymətində anilinium kationunu AnH^+ əmələ gətirir. Bu da hidrositurşu ilə AnH^+ -2,3 ONT ion-assosiatı əmələ gətirir və xloroformla ekstraksiya olunur. Alınan ekstrakt kompleksin işıq udduğu dalğa uzunluğunda işıq udmur. Anilin molekulunda aromatik nüvə ilə azotun istifadə olunmamış π -orbitalı hesabına yaranan rezonans təsir nəticəsində anilin zəif əsas kimi turş mühitdə praktik olaraq, tamamilə kation(HAn^+) formada olur və molibden ionu ilə qarşılıqlı təsirdə olmur.

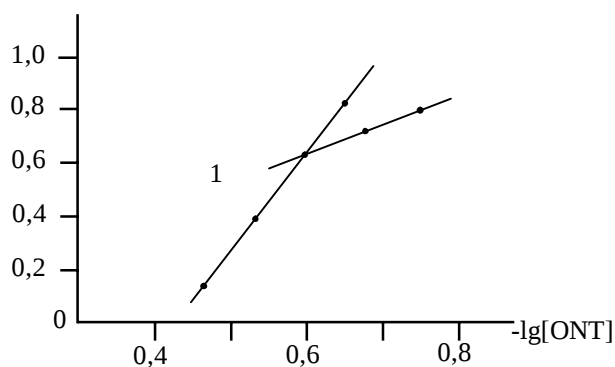
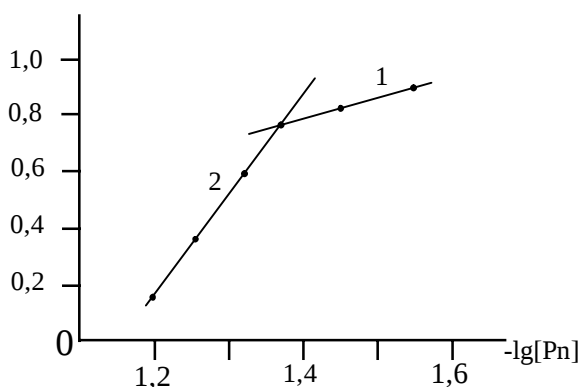
Anilin turşu-əsas xassəsindən məlumdur ki,[8] anilin məhlulda protonlaşaraq hidrofob kation ($C_6H_5NH_3^+$) əmələ gətirir və bufer təsir göstərir.

Qatılıq, temperatur və vaxtın təsiri. MoO_4^{2-} -2,3-ONT–An kompleksi otaq temperaturunda alınır və uzun müddət davamlı olub, rəngdə dəyişiklik baş vermir. Temperaturun 20-110°C intervalında dəyişməsi rəngin intensivliyinə təsir etmir. Bu alınan kompleksin davamlı olduğunu göstərir. MLK-in alınması və ekstraksiyası üçün pH 3.7-5.5-də 2,3-ONT-nun qatılığı 0.015-0.02 M anilin qatılığı isə 0.2-0.3 M olmalıdır. Ber qanunu 2-120 mkq/ml qatılıq intervalında gözlənilir.

Kompleksin tərkibi. Molibdenin(VI) hidroksinaftoy turşusu və anilinlə

kompleksində komponentlərin nisbəti molyar nisbətlər, tarazlığın yerdəyişməsi, Starik-Barbanelin nisbi çıxım [8] və kimyəvi analiz metodları ilə öyrənilmişdir. Molibdenin(VI) 2,3-hidroksinaftoy turşusuna olan nisbətini müəyyən etmək üçün metalın qatılığı ($1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) sabit saxlanılmaqla 2,3-ONT-nın qatılığı dəyişdirilməklə məhlullar seryası (10^{-3} – $1.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$) hazırlanır, anilinin qatılığı isə bütün təcrübələrdə eyni (0.3M) və sabit saxlanılır. Alınan məhlullar seryasının pH-nın 3.7–5.5 olması üçün asetat bufer məhlulu ilə durulaşdırılır və 5 ml xloroformla ekstraksiya edilir. Alınan ekstraktın optiki sıxlığı 490 nm-də $l=0.5 \text{ sm}$ küvetdə FEK56–M fotoelektrokolorimetrində suya görə ölçülür.

Alınan nəticələrə əsasən $\lg \frac{A_x}{A_o - A_x}$ ilə $-\lg(2,3\text{-ONT})$ arasında asılıq qrafiki qurulur (Şəkil.3). Şəkildən görünürki $\text{MoO}_2^{2+} : 2,3\text{-ONT} = 1:2$ kimidir. MLK-də molibdenin anilinə olan nisbətini müəyyən etmək üçün sabit qatılıqlı molibden(VI) ($1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) və 2,3-ONT ($1.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$) məhlulları üzərinə anilinin dəyişən miqdarı əlavə edilərək alınan kompleks 5ml xloroformla ekstraksiya edilir. Ekstraktın optiki sıxlığı (pH 3.7–5.5) ölçülür (Şəkil.3b). Şəkil 3-dən görünür ki, $-\lg \frac{A_x}{A_o - A_x}$ -in $\lg[A_n]$ arasındakı asılıq qrafikində $\text{tg} \alpha = n = 2$ olur. Alınan MLK-də $\text{MoO}_2^{2+} : A_n = 1:2$ -dir. Müxtəlifliqandlı kompleksdə $\text{MoO}_2^{2+} : 1,2\text{-ONT} : A_n = 1:2:2$ kimidir.



Şəkil 3. Tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə Mo(VI):2,3-ONT(1); Mo(VI):An(2) nisbətinin təyini ($C_{\text{Mo}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$; $C_{\text{ONT}} = 1.5 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $C_{\text{An}} = 6.25 \text{M}$; pH 3.7–5.5; 490nm)

Göstərilənlərlə yanaşı Mo-2,3-ONT-An kompleksi alınmış, süzülmüş, yuyulmuş və 110°C temperaturda sabit çəkiyə gətirildikdən sonra, ondan nümunə götürülmüş 2M HCl-də həll edilmişdir. Alınan məhlulun bir hissəsində molibdenin miqdarı 8-oksixinolinlə qravimetrik [2] digər hissəsində 2,3-ONT-nun miqdarı Fe^{3+} ionu ilə fotometrik [9] anilinin miqdarı isə diazolaşdırma reaksiyasına əsasən 0.5M NaNO_2 ilə turş mühitdə titrləməklə təyin edilmişdir [10].

Alınmış $[\text{MoO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)_2]$ kompleksi üçün:

Hesablanmışdır, %: Mo-14.46; $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$ –56.02; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$ -29.58.

Tapılmışdır, % : Mo-14.20; $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3$ -56.24; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$ -29.00.

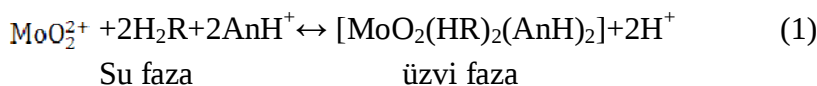
Molibdenin hidroksinaftoy–anilin kompleksinin molyar işıqudma əmsalı optimal pH-da (3.7–5.5) reagentlərin artıq miqdarı olduqda hesablanmışdır. pH-ın 3.7–5.5 qiymətində reagentin artıq miqdarı olduqda kompleks praktik olaraq dissosiasiya etmir və davamlıdır. Reagentlər işıq udmur və müşahidə olunan molyar işıqudma əmsalı $\epsilon_{490} = \frac{A_{\text{max}}}{C_{\text{Mo}} \cdot l}$ düsturu ilə hesablanır və həqiqi molyar işıq udma

əmsalına yaxındır: $\varepsilon_{490} = \frac{A_{\text{mak}}}{C_{\text{Mo}} \cdot l} = \frac{0,72}{5 \cdot 10^{-5}} = 1,44 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol} / \text{sm}.$

İşin metodikası. Ağzı kip bağlı ölçü silindirinə müəyyən həcm standart molibden(VI) məhlulu töküüb, onun üzərinə 10 ml asetat bufer məhlulu 3 ml 0.1M 2,3-ONT-nun natrium duzunun suda məhlulu tökülüb qarışdırılır. Qarışığa 5ml 2M anilinin spirtdə məhlulu əlavə edilərək qarışdırılır və 20 ml-ə qədər asetat buferi ilə durulaşdırılır və 5 ml xloroformla ekstraksiya edilir. Xloroform ekstraktının optiki sıxlığı FEK-56M-də 490nm-də, $l=0.5\text{sm}$ küvetdə ölçülür.

Kompleksəmələgəlmə reaksiyasının mexanizmi. Alınan nəticələr göstərir ki, pH 3.7-5.5-də alınan kompleksdə Mo:2,3-ONT:An=1:2:2 kimidir. Molibdenin(VI) artıq miqdarı olduqda da tərkibdə dəyişiklik olmur. Bu alınan kompleksin $[\text{MoO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_3)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]_2$ formuluna uyğun gəldiyini göstərir. Molibden məhlulda müxtəlif ion formalarında olur və reagentlə müxtəlif qarşılıqlı təsir yaranır. Molibden(VI) məhlulun qatılıqından və pH-dan asılı olaraq monomer və polimer ion formalarında olur. Neytral və qələvi mühitdə $\text{pH} > 6.5$ olduqda

molibden məhlulda molibdat ionu şəklində olur. Molibdenin(VI) qatılığı 10^{-4}M və ondan az olduqda turşuluqdan asılı olmayaraq polimerləşmə getmir və MoO_2^{2+} ionu mövcud olur[11]. Kompleksəmələgəlmədə MoO_2^{2+} ionu iştirak edir və polimerləşmə prosesinin əksinə yönəlir. Tədqiqatçılar göstərir ki, [1-3]molibden(VI) ionu üçün xarakter olan komplekslərdə MoO_2^{2+} ionu iştirak edir. İkincüvəli komplekslərdə isə $\text{Mo}_2\text{O}_3^{2+}$ və $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ ionları iştirak edir[6]. Molibden bidentat liqandlarla komplekslərində MoO_2^{2+} formada olur[2]. Nəzərə almaq lazımdır ki, pH 3.7-5.5-də 2,3-ONT-nun dissosiasiya sabitinin qiymətinə [$\text{pK}_1=3.22$; $\text{pK}_2=12.66$] [12] əsasən turş mühitdə H_2R və HR^- formaları mövcuddur. Qəbul etsək ki, sadə bir nüvəli kompleks alınır, onda məhluluda əsasən MoO_2^{2+} ionu olmalıdır. Reaksiyanın mexanizmi, MLK əmələ gələn zaman molibdenin hər molekul 2,3-ONT-dən sıxışdırıb çıxardığı protonların sayı V.A.Nazarenko[13] metodu ilə müəyyən edilmişdir. Molibdenin(VI) 2,3-ONT və An qarşılıqlı təsiri reaksiyasını aşağıdakı tən-liklə göstərmək olar:



Reaksiya tənliyinə əsasən tarazlıq sabiti hesablanır:

$$K_t = \frac{(\text{AnH}^+)_2 (\text{MoO}_2(\text{HR})_2)}{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{R}]^2[\text{AnH}^+]^2} \quad (2)$$

(2) tənliyi loqarifmalayaq

$$\lg K_t = \lg \frac{(\text{AnH}^+)_2 (\text{MoO}_2(\text{HR})_2)}{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{R}]^2[\text{AnH}^+]^2} = \lg \frac{Ax}{A_0 - Ax} \cdot \frac{1}{(\text{AnH}^+)^2} \quad (3)$$

$$\lg K_t = \lg \frac{Ax}{A_0 - Ax} \cdot \frac{1}{[\text{An}]^2} = \lg \frac{Ax}{A_0 - Ax} - 2 \lg [\text{An}] \quad (4)$$

Burada nəzərə alsaq ki, MLK-nin əmələ gəlməsində anilinin mütləq qatılığı çoxdur: $(C_{\text{An}} \gg C_K)$ onda $\frac{C_{\text{An}} - C_K}{1 + \frac{C_K}{K_{\text{An}}}}$ ifadəsi

hesablamada nəzərə alınmır. Onda (4) ifadəsinə əsasən $\lg K_t$ hesablanır:

$$\lg K_t = \lg \frac{Ax}{A_0 - Ax} = \lg \frac{0,68}{0,72 - 0,68} = \lg \frac{0,68}{0,04} = \lg 0,68 - \lg 0,04 = \bar{1},83251 - (\bar{2},6020) = 1,23045 = 16,98$$

Buna əsasən $-\lg B$ tapılır:

$$-\lg B = \text{qnpH} + \lg K_t = 2 \cdot 1,4 + 16,98 = 8 + 16,98 = 24,98$$

Buradan kompleksin davamlılıq sabiti tapılır:

$$\lg \beta_k = -\lg B - qnpH + 2pK_1 = 24,98 - 8 + 6,44 = 23,42$$

2,3hidroksinaftoy turşusunun reaksiyaya girən miqdarı aşağıdakı formulla hesablanır:

$C_k = C_{um} - C_{su}$ və ya

$$[H_2 - nR] = \frac{C_R - C_K}{\left[1 + \frac{H^+}{K_1} + \frac{K_2}{(H^+)^2} + \frac{K_1 K_2}{(H^+)^3}\right]}$$

Burada K_1 və K_2 2,3-ONT dissosiasiya sabiti ($pK_1 = 3,2$; $pK_2 = 12,66$) [12]

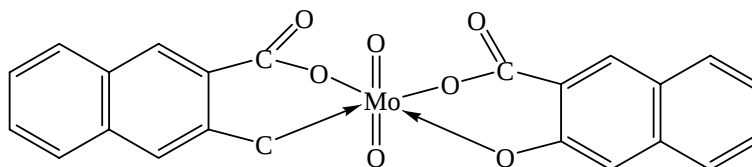
C_R —2,3-ONT başlanğıc qatılığı; C_K —pH-dan asılı olaraq kompleksin tarazlıq qatılığı olub.

$C_K = \frac{C_{Mo} \cdot Ax}{Ao}$ düsturu ilə hesablanır. Alınan

nəticələrə əsasən $-\lg B$ -pH asılılıq qrafikində xətti asılılıq hər molekul 2,3-ONT-dan bir protonun metalla əvəz olunduğunu göstərir. Bu isə ancaq MoO_2^{2+} ionunda müşahidə olunur. 2,3-ONT(H_2R) məhlulda HR^- formada olub, MoO_2^{2+} ionu ilə birləşir. Protonlaşmış anilin isə alınan anion kompleksi ilə birləşərək, onun yükünü neytrallaşdırır və $[MoO_2(HR)_2(C_6H_5NH_3)_2]$ kompleksi alınır.

Kənar ionların təsiri. Molibdenin 2-hidroksi-3-naftoy-anilin kompleksi şəklində ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodu həssas olub, bir çox elementlərin iştirakı ilə molibdeni təyin etməyə imkan verir. Molibdenin təyininə metal ionlarının mötərizədə göstərilən dəfə artıq miqdarı mane olmur: Al(300), Co(40), NTE(200), Zn(500), Cd(450), Ni(II)(20), V(IV)(40), Cr(III)(30), Mn(II)(170), Bi(III)(20), UO_2^{2+} (30), W(VI)(20), Cu(II)(20), Pb(20), Ti(IV)(20).

Molibdenin(VI) təyininə Fe(III), Ce(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V) ionları mane olur. Fe(III) və Cu(II) ionları tiokarbamid iştirak etdikdə mane olmur. Digər ionların maneçiliyi askarbin turşusu və NaF əlavə etməklə aradan qaldırılır. Tədqiqatçılar göstərir ki [1,5,6], molibden(VI) ionu üçün birnövəli komplekslərdə MoO_2^{2+} ionu, ikincüvəli komplekslərdə isə $MoO_2O_3^{6+}$ və $Mo_2O_5^{2+}$ ionları iştirak edir [1,2,6]. Alınan nəticələrə əsasən MLK-in aşağıdakı formula uyğun gəldiyinə təsəvvür etmək olar:



Molibdenin 2,3-hidroksinaftoy turşusu və anilinlə MLK şəklində ekstraksiyalı-fotometrik təyini metodu həssas olub, kənar ionların iştirakı ilə molibdeni təyin etməyi imkan verir. Molibdenin təyininə metal ionlarının mötərizədə göstərilən dəfə artıq miqdarı mane olmur. Pb(II), Bi(III), Sb(III), Hg(II), Ag(I) ionlarının artığı olduqda çətin həll olan çöküntülü alınır və analizi çətinləşdirilir. Molibdenin(VI) təyində reduksiyaedici iştirak etməməlidir. Reduksiyaedici olduqda Mo(VI) ionu Mo(V) ionuna reduksiya olunur və yeni kompleks alınır. Bu səbəbdən Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ce^{4+} , V^{5+} , Cr^{6+} ionları iştirak etdikdə əvvəlcə su fazaya NaF

və askarbin turşusu əlavə edilməli, sonra isə molibden əlavə olunmalıdır.

Arpada molibdenin təyini. Farfor tigeldə $120^\circ C$ qurudulmuş 25q arpa üzərinə 3-5 ml etil spirti töküüb, yandırılır və nümunənin tam oksidləşməsinə qədər qızdırılır. Alınan kütlə 10-20 dəqiqə mufel sobada $450-500^\circ C$ saxlanılır. Alınan arpa külünə 2-3ml HNO_3 əlavə edilir və qum hamamında qızdırılır. Qalıq soyudulduqdan sonra 1:5 nisbətində durulaşdırılmış HCl ilə isladılır və isti suda həll edilir. Ayrılan çöküntü süzülür və yuyulur. Süzüntü 10ml qədər buxarlandırılır və ölçü kolbasına keçirilir, neytrallaşdırılır, onun üzərinə 10ml asetat bufer məhlulu (pH 3.7-5.5)

3ml 0.1M 2,3-ONT-Na və 5 ml 2M anilin spirtə məhlulu və 5 ml xloroform əlavə edilir, şiddətli qarışdırılır. Üzvi faza su fazadan ayrılır, optiki sıxlığı 490nm-də ölçülür. Dərəcəli əyridə molibdenin miqdarı tapılır (cədvəl.2).

Molibdenin(VI) suda təyini. [14] İçməli su gün ərzində saxlanıldıqdan sonra ondan 1 litr götürülərək 3ml H₂SO₄ (1:1) ilə turşulaşdırılır. Məhlulun həcmi 50ml çatana qədər buxarlandırılır və molibdenin miqdarı işlənmiş metodika ilə təyin edilir (Cədvəl 2).

Cədvəl 2. Molibdenin arpada və suda təyininin nəticələri (n=6 p=0.25)

Nümunə	X±Eα, %	mkq/ml
Arpa-1	$(1.2 \pm 0.02) 10^{-5}$	
Arpa-2	$(1.6 \pm 0.022) 10^{-5}$	
Arpa-3	$(2.20 \pm 0.030) 10^{-5}$	
Su-1	—	(1.5±0.058)
Su-2	—	(1.2±0.030)
Su-3	—	(1.64±0.014)

ƏDƏBİYYAT

1. Умланд Ф. Янсен А. Тиринг Д. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531 с.
2. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М. 1962. С. 247.
3. Лихтенштейн Г.И. Многоядерные окислительно-восстановительные металлоферменты. М.: Наука. 1979. С. 169.
4. Гурбанов А.Н. // Изв. ВУЗОВ "Химия и химическая технология". 2000. Т. 43. №1. С. 70-73.
5. Qurbanov Ə.N. Qurbanova V.Ə. Şadlinskaya Ç.V. Abdullayev T.F. Molibdenin (VI) 2-hidroksi-3-antrasil-difenilquanidin kompleksinin tədqiqi. // Kimya problem. 2010. № 2. S 332-335.
6. Дементьев И.А. Козин А.О. и др. Моноядерные, полиядерные и кластерные комплексы молибдена и их реакции как модели биохимических систем и процессов. // Жур. Общей химии. 2007. Т. 77. № 5. С. 721-744.
7. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотокolorиметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.: Химия. 1976. С. 198.
8. Островский В.А., Колдобский Г.И. Слабые органические основания. Л. 1990. С. 65-74.
9. Qurbanov Ə.N. Dəmirin(III) 2-hidroksi-3-naftoy turşusu ilə fotometrik təyini. // ADPU-nun elmi xəbərləri. Təbiət elm. seriyası. 1999. № 1. S. 173-177.
10. Справочник лабораторных работ по аналитической химии. М.: Высшая школа. 1974. С. 264.
11. Морачевский Ю.В., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов Л. 1980. С. 156.
12. Гурбанов А.Н., Ибрагимов Г.И. Константа диссоциации и состояние 2,3-оксинафнойной кислоты в раст-ворах. // Азерб. хим. жур. 1976. №3. С. 112-116.
13. Назаренко В.Н., Антонович В.П. Триоксифлуораны. 1973. С. 55.
14. Сб. Вода питьевая. Методы анализа. М: Госстандарт. 1984. С. 92.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА(VI) С 2-ГИДРОКСИ-3-НАФТОЙНОЙ КИСЛОТОЙ И АНИЛИНОМ

А.Н.Гурбанов, В.А.Гурбанова, М.А.Ахмедова

Молибден(VI) образует с 2-гидрокси-3-нафтойной кислотой(2,3-ОНК) и анилином (Ан) при рН 3.7-5.5 разнолигандный комплекс (РЛК), который экстрагируется хлороформом. Максимум светопоглощения РЛК наблюдается при 490 нм, определены соотношения компонентов Мо(VI):2,3-ОНК:Ан=1:2:2.

Ключевые слова: комплексообразование, молибден(VI), анилин.

**ANALYSIS OF THE COMPLEX OF MOLYBDENUM (VI) WITH
2-HYDROXY-3 NAPHTHOIC ACID AND ANILINE**

A.N.Gurbanov, V.A.Gurbanova, M.A.Ahmedova

Molybdenum(VI) at pH 3.7-5.5 with 2,3-gidroxynaphtoic acid (2,3-ONA) and anylyne (An) forms mixedligand complex, which is extracted by chloroform.The maximum light absorption of the complex is 490nm, ratio of components Mo(VI): 2,3-ONA :An=1:2:2 determined.

Keywords: complex-forming, molybdenum, aniline.

Redaksiyaya daxil olub 18.03.2012.