

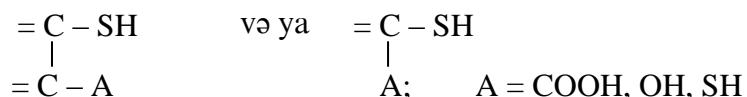
MOLİBDENİN (VI) 2-HİDROKSİ-3-ANTRASİL-DİFENİLQUANİDİN KOMPLEKSİNİN TƏDQİQİ

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 (H_2Ant) və difenilquanidinə (DFQ) nəriyi 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 $Mo(VI):H_2Ant:DFQ=1:2:2$ kimidir.

Məhlulda molibden müxtəlif oksidləşmə dərəcəsi formasında olur. Bu ionlardan Mo^{6+} ionu daha davamlıdır. Stereokimyasının və oksidləşmə dərəcəsinin müxtəlifliyi molibdenin kimyasını başqa keçid elementlərinə nisbətən daha mürəkkəb edir [1]. Molibdenin fotometrik

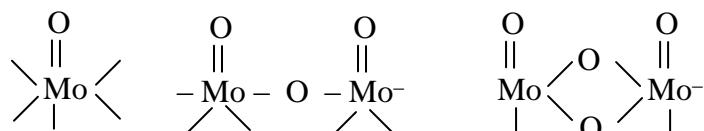


Molibden (VI) oksitürşular, 8-oksixinolin, 8-oksixinolin-5-sulfoturşu, fenilhidrazin və digər üzvi reagentlərlə oksikomplekslər əmələ gətirir [2]. Molibdenin(VI) koordinasion kimyasında oksikomplekslərin tədqiqi əsas yer tutur.

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

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

akseptorluq xassəsi çox yüksəkdir və oksimetalları 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:

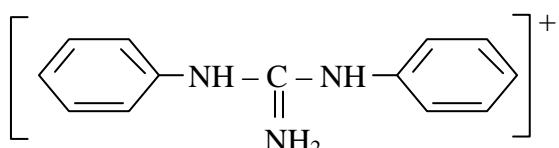


Ortodifenollar, ortohidroksitürşular neytral və zəif turş mühitdə molibdenlə (VI) sarı rəngli zəif komplekslər əmələ gətirir. Bu komplekslər anion tipli olsa da, digər keçid elementlərinin üygün komplekslərinə nisbətən həllolmaları azdır. Molibdenin (VI) aromatik hidroksitürşular və aminlərlə müxtəlifliqandlı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

Bizim apardığımız təcrübələr göstərdi ki, molibdenin (VI) 2-hidroksi-3-antrasil turşusu (H_2Ant) ilə kompleksi suda yaxşı həll olur və müxtəlif hidrofob aminlərin iştirakı ilə üzvi

həllədicilərdə ekstraksiya olunan müxtəlifliqandlı kompleks (MLK) əmələ gətirir.

Effektli nəticələr difenilquanidin (DFQ), trifenilquanidin (TFQ), tribenzilamindən (TBA) istifadə etdiqdə 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 hidroksitürşularla 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 spirtdə məhlulundan istifadə olunmuşdur. Bunun üçün 2,3-hidroksiantrasil turşusunun spirtdə doymuş məhluluna su əlavə etməklə iki dəfə yenidən kristallaşdırmaqla təmizlənmiş və $80-90^\circ\text{C}$ 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. Ekstragent 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.

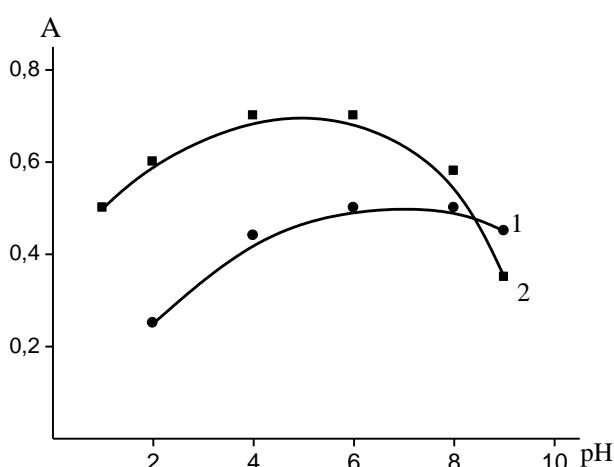
Cihazlar. Rəngli komplekslərin udma spektri SF-26 spektrofotometrində ($l=1$ sm), analitik ölçmələr isə FEK-56 M fotoelektrokolorimetrində ($l=0.5$ sm) aparılmışdır. Su fazanın pH-ı pH-673 markalı şüşə elektroldü laboratoriya pH-metrində ölçülmüşdür.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

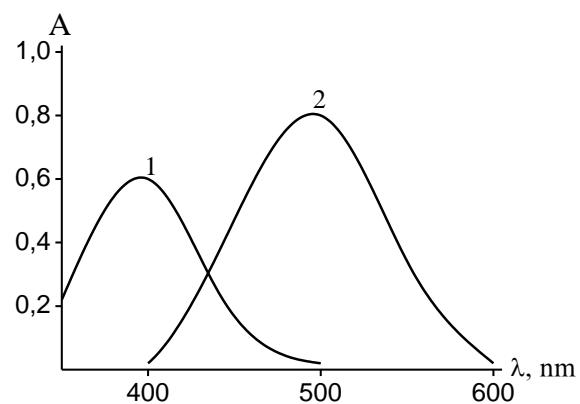
pH-in təsiri. Molibden (VI) zəif turş mühitdə 2-hidroksi-3-antrasil turşusu ilə sarı rəngli, suda həll olan eyniliqandlı kompleks əmələ gətirir. Sistemə difenilquanidin əlavə etdikdə narancı rəngli, asanlıqla ekstraksiya olunan birləşmə əmələ gəlir. Məhlulun pH-ı 3.7-6 olduqda, molibden (VI) tam kompleksə keçir və ekstraksiya olunur (şək.1). A-pH asılılıq qrafikində görünür ki, pH<3.0 olduqda çöküntü əmələ gəlir və kompleks dağılır. pH<3.0 olduqda polimolibdenin difenilquanidinə həlməzik birləşməsi alınır. pH >6 olduqda isə

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

Kompleksin udma spektri. Eyniliqandlı (Mo-2,3-Ant) və MLK (Mo-Ant-DFQ) birləşmələrinin optimal pH-da udma spektrleri çıxarılmışdır, pH 5.5-6.6 qiymətində Mo-Ant və pH 4-6 qiymətində isə Mo-Ant-DFQ kompleksinin spektri çıxarılmışdır. Eyniliqandlı kompleks 400 nm-də, müxtəlifliqandlı 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 işıqudma spektri: 1 - Mo-Ant (pH=6), 2 - Mo-Ant-DFQ (pH=5). $C_{\text{Mo}}=6 \cdot 10^{-5}$ M, $C_{\text{Ant}}=C_{\text{DFQ}}=2.5 \cdot 10^{-2}$ M; SF26, $l=1$ sm.

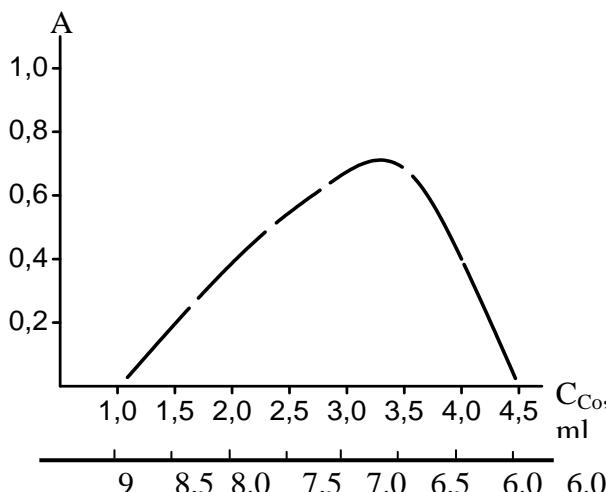
Kompleksin tərkibi. Efniliqandlı kompleksdə Mo:Ant nisbəti izomolyar seriya metodu ilə təyin edilmişdir [9]. Bunun üçün 10 ml-lik ölçü silindrinin hər birinə $1 \cdot 10^{-3}$ M $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ məhlulundan 5 ml töküb, onun üzərinə 2,3-Ant

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

$$A = f \left(\frac{V_{H_2\text{Ant}}}{V_{\text{Mo}}} \right)$$

asılılıq qrafiki qurulur (şək.3).

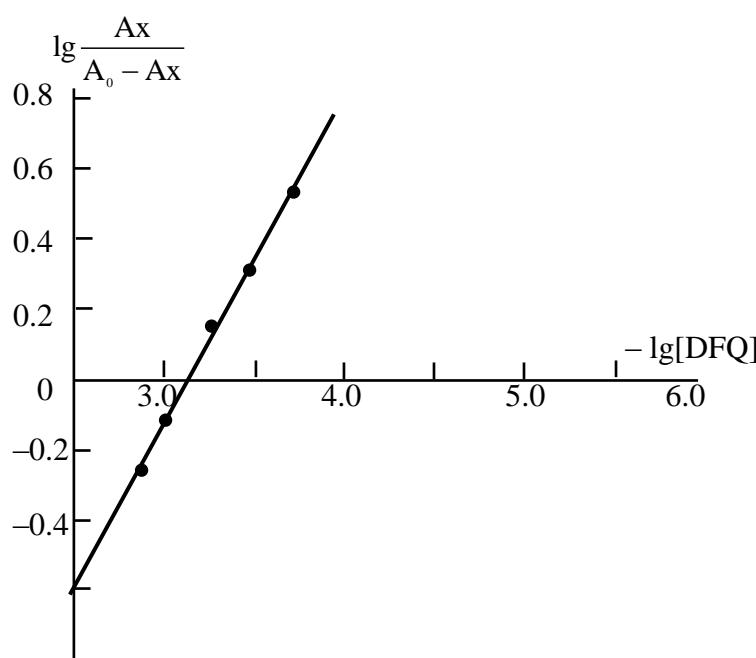
Alınan nəticələr göstərir ki, iki molekul liqand molibden ionu ilə birləşir: Mo(VI):Ant=1:2 kimidir.



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

Mo(VI):DFQ olan molyar nisbəti tarazlığın yerdəyişməsi metodu ilə öyrənilmişdir [9]. Mo(VI):DFQ nisbəti izomolyar seriya metodu ilə müəyyən edilmişdir. $H_2\text{Ant}$ ($2,5 \cdot 10^{-3}$ 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 $\lg[DFQ]$ asılılıq qrafikində $\text{tg}\alpha=n=2$ təpilir. Mo (VI) :DFQ = 1:2 (şək.4).



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

Müəyyən edilmişdir ki, 1 mol molibden (VI) iki molekul $H_2\text{Ant}$ ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Əgər molibdenin hidroksiantrasil turşusu ilə anion kompleksini MoR_2^{2-} və difenilquauni-

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



$$K_p = \frac{[\text{DFQH}]_2 \text{MoR}_2}{[\text{MoR}_2^{2-}] \cdot 2[\text{DFQH}^+]}, \quad (2)$$

loqarifmalasaq, alarıq

$$\lg \frac{[(\text{DFQH})_2 \text{MoR}_2]}{[\text{MoR}_2^{2-}]} = n \lg [\text{DFQH}] + \text{const} \quad (3)$$

$K_t = [\text{DFQH}]^+$ olacaqdır.

Buradan

$$\lg \frac{[(\text{DFQH})_2 (\text{MoR}_2)]}{[\text{MoR}_2^{2-}]} = \lg \frac{A_x}{A_0 - A_x} = \lg K_t. \quad (4)$$

Molibden kompleksi də MoO_2^{2+} formada olur və K_p – paylama əmsalıdır.

Molibden(VI)-H₂Ant-DFQ kompleksinin sintezi. 50 ml 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ məhlulu üzərinə 200 ml su və optimal pH alınana qədər 0.1 M NaOH məhlulu əlavə edilir. Alınan məhlulu 50 ml-də 5 q hidroksiantrasil turşusunun suda məhlulu və 50 ml 20%-li difenilguanidin xlorid

əlavə edilir. Alınan narıncı rəngli çöküntü süzülür, yuyulur və qurudulur. Su aseton məhlulundan narıncı rəngli kristallar ayrılır. Alınan maddə asetonda yaxşı həll olmur, xloroformda və xloroform-izoamil spirti qarışığında yaxşı həll olur.

ƏDƏBİYYAT

1. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: Химия. 1962. 260 с.
2. Дементьев И.А., Козин А.О., Кондратьев Ю.В. //Журн. общ. химии. 2007. Т.77. №5. С.721-744.
3. Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. 531 с.
4. Гурбанов А.Н. //Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2000. Т.43. №1. С. 70-72.
5. Гурбанов А.Н. //Материалы всероссийской конференции с международным участием. «Актуальные проблемы химической науки и образования». Махачкала. 1999. С.15.
6. Гурбанов А.Н. // Азерб. хим.журн. 1978. №1. С.108-112.
7. Qurbanov Ə.N., Salahova F.İ. //Azərb. kim. jurn. 2008. №3. S.132-146.
8. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 260 с.
9. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1976. С.210-226.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА МОЛИБДЕНА (VI) С 2-ГИДРОКСИ-3-АНТРАЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ

A.N.Гурбанов, B.A.Гурбанова, F.B.Шадлинская, T.F.Абдуллаев

Молибден (VI) образует при pH 3.7–6.0 с 2,3-гидроксиантрациловой кислотой ($H_2\text{Ant}$) и дифенилгуанидом ($D\Phi G$) разнолигандный комплекс, который экстрагируется хлороформом. Максимум светопоглощения комплекса наблюдается при 490 нм, определены соотношения компонентов $\text{Mo(IV)}:H_2\text{Ant}:D\Phi G=1:2:2$.

THE ANALYSIS OF THE COMPLEX OF MOLYBDENUM (VI) WITH 2-HYDROXY-3-ANTHRACYLE ACID AND DIPHENYLGUANIDINE

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 (H_2Ant) 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): H_2Ant : DFG = 1:2:2 determined.