

UOT 541.43.542.61:543.420.62.

KOBALTIN (II) 2,6-DİTİOL-4-ÜÇLÜBUTİLFENOL VƏ HİDROFOB AMİNLƏRLƏ MÜXTƏLİFLİQANDLI KOMPLEKSLƏRİNİN SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI

K.Ə.Quliyev

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

Spektrofotometrik üsulla kobaltın (II) 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol (DTBF) və hidrofob aminlərlə (Am) müxtəlifliqandlı kompleksləri tədqiq edilmişdir. Hidrofob amin kimi difenilquanidin (DFQ) və trifenilquanidin (TFQ) istifadə edilmişdir. Tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, kompleksmələgəlmə üçün optimal pH=4.6-5.8. Spektrofotometrik metodlarla kompleksdə komponentlərin molyar nisbəti Co (II) : DTBF : Am = 1 : 2 : 2 kimi müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: kobalt, 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenol, hidrofob aminlər, difenilquanidin, spektrofotometrik metod

Torpaqda, bitkilərdə və heyvan orqanizmlərində, müxtəlif təbii filizlərdə və kobalt ərintilərdə az miqdar kobaltı ayırmaq və təyin etmək əsas məsələ kimi qarşıda durur. Kobaltın (II) fotometrik təyini üçün xeyli ikili kompleks birləşmələr mövcuddur. Bu tip kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsinə əsaslanan metodlar az həssas və seçici olmaları ilə fərqlənir. Kobaltın təyini üçün 1-nitrozonaftol-2, 2-nitrozonaftol-1, nitrozo-R duzu yüksək həssas reagentlər hesab edilir. Kobaltın çox miqdarının təyini üçün rodanid metodundan istifadə

edilmişdir [1]. İkili kompleks birləşmələrə nisbətən üçlü kompleks birləşmədə reaksiyanın həssaslığı və selektivliyi xeyli artır. Üçlü kompleks birləşmədə kobalt (II) atomu eyni zamanda iki müxtəlif liqandla rabitə əmələ gətirir və intensiv rəngə malik, davamlı, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olub, ekstraksiya olunan kompleks birləşmələr əmələ gətirir. Hazırkı iş kobaltın (II) difenilquanidin (DFQ) və trifenilquanidin (TFQ) iştirakı ilə 2,6-ditiol-4-üçlübutilfenolla (DTBF) qarşılıqlı təsirinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Reagentlər və məhlullar. Standart kobalt (II) məhlulu (1mq/ml) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ duzunun 2 ml qatı H_2SO_4 məhlulu əlavə edilmiş suda həll edilməsi ilə hazırlanır. Co(II) işçi məhlulun qatılığı titrimetrik üsulla dəqiqləşdirilmişdir [1]. DTBF, DFQ və TFQ-nin xloroformda 0.01 M məhlullarından, lazımi pH yaratmaq üçün 0.1 M NaOH və HCl məhlullarından, eləcə də asetat buferindən istifadə edilmişdir.

Xloroform qatı H_2SO_4 ilə çalxalamaqla və sonra distillə suyu ilə yumaqla təmizlənmişdir. Daha sonra 5%-li NaOH məhlulu ilə bir neçə dəfə çalxalanmış və su ilə neytral reaksiyaya qədər yuyulmuşdur. Yuyulmuş xloroform

Na_2SO_3 üzərində 62°C -də qurudulmuşdur. Qalan preparatlar və üzvi həlledicilər isə «x.t.» markalı olmuşdur.

Cihazlar. Kompleksin optiki sıxlığı CF-26 spektrofotometrində və KFK-2 fotokolorimet-rində, məhlulun turşuluğu isə şüşə elektrodlu ionomer İ-120.2 pH-metri ilə ölçülmüşdür.

İşin metodikası. Ayrı-ayrı qıflara müxtəlif miqdar (10-100mq) kobalt (II) məhlulu töküb, üzərinə 2.8 ml 0.01 M DTBF və 2.2 ml DFQ və ya TFQ məhlulu əlavə edilir. 2 ml 0.1 M HCl məhlulu ilə optimal turşuluq yaradıldıqdan sonra 1 dəq. müddətində intensiv qarışdırılır. Üzvi faza su fazasından ayrılır və 15 dəqiqə

gözlədikdən sonra $l=0.5$ sm qalınlıqlı küvetdə KFK-2 fotokolorimetrində optiki sıxlığı ölçülür. Alınan nəticələr əsasında dərəcəli əyri qurulur.

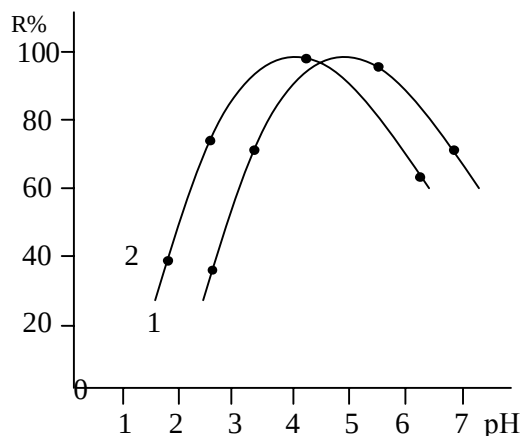
Ber qanununa tabeolma kobaltın 0.5-16 mkq/ml qatılıq intervalında müşahidə olunur.

NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

Kobalt (II) DTBF ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə həll olmayan açıq qəhvəyi rəngli kompleks əmələ gəlir. AB-17 anioniti üzərində anion mübadiləsinə əsaslanan təcrübələr bu kompleksin anion xarakterli olduğunu göstərir. Anion kompleks pH-ın geniş intervalında (1.8-7.0) əmələ gəlir. Sistemə difenilquanidin və ya trifenilquanidin

əlavə etdikdə anion kompleksi ion assosiat tipli müxtəlifliqandlı kompleks şəklində üzvi fazaya keçir. Bu zaman üzvi kationun rolu kompleksin mənfi yükünü neytrallaşdırmaqdandır.

Su fazasının pH-nın təsiri. Su fazasında lazımı turşuluq yaratmaq üçün duru HCl, H_2SO_4 , habelə asetat buferindən istifadə edilmişdir (şəkil 1).



Şəkil 1. Kompleksin ekstraksiya dərəcəsinin su fazasının pH-dan asılılığı

1.Co(II)-DTBF-DFQ, 2.Co(II)-DTBF-TFQ.

$C_{Co(II)}=2.035 \cdot 10^{-5}M$; $C_{DTBF}=1.2 \cdot 10^{-3}M$;

$C_{DFQ}=0.88 \cdot 10^{-3}M$; KFK-2; $l=0.3$ sm

Şəkildən göründüyü kimi Co(II)-DTBF-DFQ kompleksinin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası üçün optimal pH=4.6-5.8, Co (II) – DTBF- TFQ kompleksi üçün pH=4.4-5.2-dir. Polifenollarla və 2-hidroksi-5-halogentiofenolla müqayisədə DTBF daha qüvvətli turşudur və məhluldakı pH-dan asılı olaraq müxtəlif formalarda ($H_3R, H_2R^-, HR^{2-}, R^{3-}$) mövcud olur. Ona görə də kompleksin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası pH-dan çox asılıdır. Belə ki, pH-ın

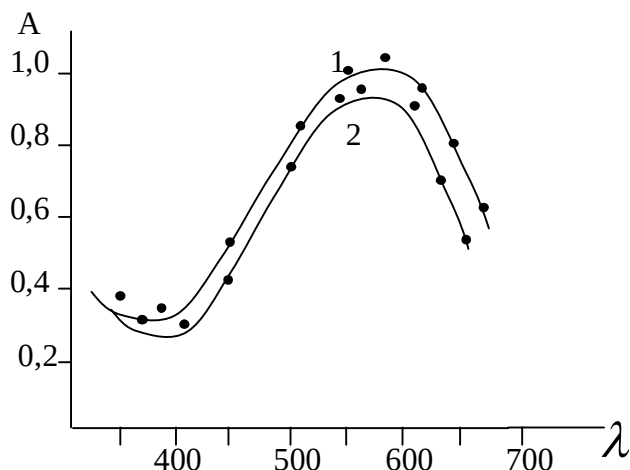
aşağı qiymətlərində ($pH < 2$) kobalt üzvi fazaya keçmir. Görünür ki, DTBF H_3R şəklində olur. Ona görə də kompleks əmələ gəlmir. pH artdıqca ekstraksiya dərəcəsi artır, sonra isə azalır. Bu da pH-ın yüksək qiymətlərində ($pH < 6$) hidrofob aminlərin ptoionlaşa bilməməsi ilə əlaqədardır.

Ekstraktın seçilməsi. Müxtəlifliqandlı kompleksin ekstraksiyası üçün xloroform, dixlorethan, xlorbenzol, karbon (IV) xlorid,

toluol, n-butanol, etilasetat, dietil efiri və müxtəlif üzvi həlledicilərin qarışığından istifadə olunmuşdur. Ən yaxşı ekstragent kimi xloroform, dixloreten və xlorbenzol müəyyən edilmişdir.

İşıqudma spektri. Müxtəlifliqandlı komplekslərin optiki sıxlığının dalğa uzunluğundan asılılığı 2-ci şəkildə verilmişdir. Şəkildə görüldüyü kimi DFQ ilə kompleksin

maksimum ışıqudması $\lambda = 540$ nm, TFQ ilə kompleksin maksimum ışıqudması $\lambda = 530$ nm dalğa uzunluğunda müşahidə olunur. Co (II)-DTBF-DFQ kompleksinin molyar ışıqudma əmsalı $3.2 \cdot 10^4$ -ə, Co (II)-DTBF-TFQ kompleksinin molyar ışıqudma əmsalı $3.0 \cdot 10^4$ -ə bərabərdir.



Şəkil 2. Kompleksin ışıqudma spektri. 1.Co(II)-DTBF-DFQ; 2.Co(II)-DTBF-TFQ. $C_{Co(II)} = 2.035 \cdot 10^{-5} M$; $C_{DTBF} = 1.2 \cdot 10^{-3} M$; $C_{DFQ} = 0.88 \cdot 10^{-3} M$; pH=4; CF-26; $l = 1$ sm

Liqandların qatılığının təsiri. Kobaltın (II) DTBF və DFQ ilə əmələ gətirdiyi kompleksin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası liqandların qatılığından əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Məlum olmuşdur ki, maksimum optiki sıxlıq DTBF-nin $1.12 \cdot 10^{-3} M$, DFQ, TFQ-nin isə $0.88 \cdot 10^{-3} M$ qatılığında müşahidə olunur.

Kompleksin əmələ gəlməsinə vaxtın təsiri. Co (II)-DTBF-Am komplekslərinin əmələ

gəlməsinə vaxtın təsiri öyrənilmişdir. Kompleksin optiki sıxlığının maksimum qiymət alması, reagentlərin yaxşı qarışdırılmasından 15 dəqiqə sonra baş verir və iki sutkadan çox müddətdə dəyişməz qalır. Ekstraksiya olunduqdan sonra ağzı bağlı sınaq şüşələrində müxtəlifliqandlı komplekslərin optiki sıxlığı demək olar ki, 1 ay ərzində dəyişmir.

Cədvəl 1. Kompleksin ekstraksiya dərəcəsinə üzvi həlledicilərin təsiri.

Üzvi həlledici	Dielektrik nüfuzluğu	R, %	
		Co(II)-DTBF-DFQ	Co(II)-DTBF-TFQ
Xloroform	4.80	98.6	98.5
Dixloreten	10.50	98.4	98.3
Xlorbenzol	5.62	96.8	96.9
Benzol	2.28	92.3	92.4
Toluol	2.38	73.2	74.4

Karbon (IV) xlorid	2.24	96.5	97.2
Dietil efiri	4.33	16.1	16.4
Heksan	1.90	78.5	78.6

Komplekslərin tərkibinin təyini.

Komplekslərin tərkibi tarazlığın yerdəyişməsi, Asmusun düz xətt və nisbi çıxım metodları ilə təyin edilmişdir [2]. Kompleksin tərkibində komponentlərin stexiometrik nisbətini tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə təyin etmək üçün 2 seriya təcrübələr aparılıb. I seriya təcrübələrdə kobaltın və aminin sabit, DTBF-nin isə dəyişkən qatılığı ($C_{\text{Co(II)}}=2.035 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{DTBF}}=0.88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$); II seriya təcrübələrdə isə kobalt (II) və DTBF-nin sabit ($C_{\text{Co(II)}}=2.035 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $C_{\text{DTBF}}=1.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$), aminin isə dəyişkən qatılığı götürülmüşdür. Hər iki halda alınan komplekslər ekstraksiya edilmiş və SF-26 spektrofotometrində $l=1 \text{ sm}$ qalınlıqlı küvetdə optiki sıxlığı ölçülmüşdür. Alınan

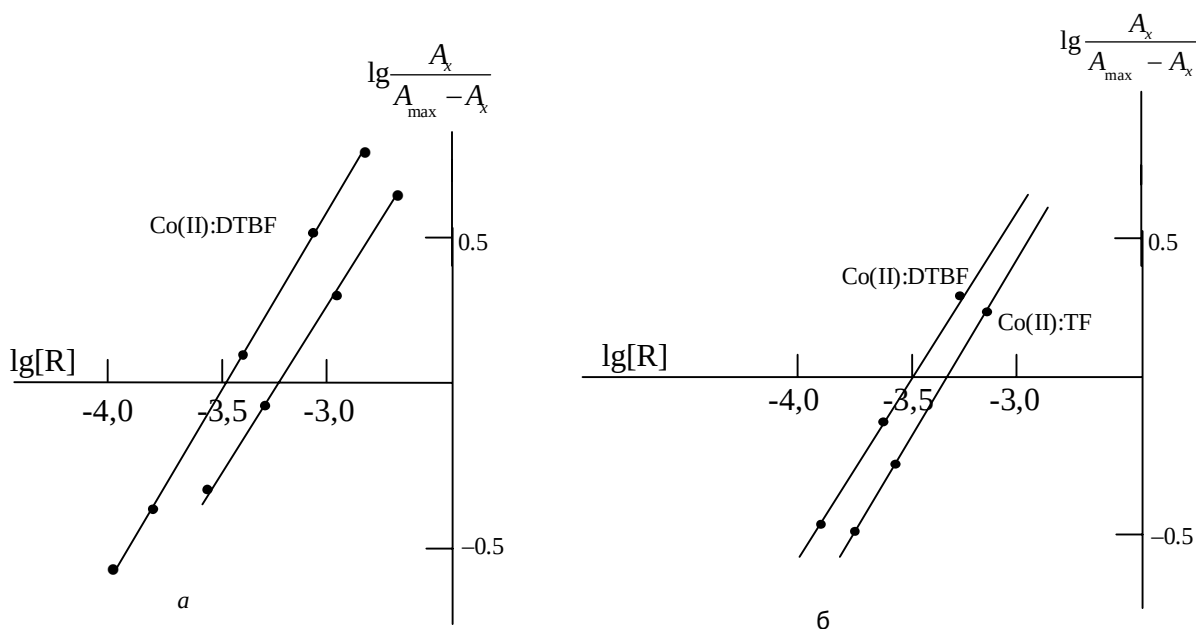
nəticələr əsasında

$$\lg \frac{A_x}{A_{\max} - A_x} = f(\lg[\text{DTBF}]) \quad \text{və}$$

$$\lg \frac{A_x}{A_{\max} - A_x} = f(\lg[\text{DFQ}]) \quad \text{qrafiki asılığ}$$

qurulmuşdur. Eyni qayda ilə Co(II)-DTBF-TFQ kompleksinin tərkibi təyin edilmişdir.

Təyinin nəticələri 3-cü şəkildə verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi kobaltın (II) DTBF və Am ilə qarşılıqlı təsirindən Co (II)-DTBF-Am=1:2:2 tərkibli komplekslər əmələ gəlir. Difenilquanidin və trifenilquanidin kompleksin tərkibinə protonlaşmış şəkildə (DFQH və TFQH) daxil olurlar. Nisbi çıxım və Asmusun düz xətt metodları ilə də eyni nəticələr alınmışdır.



Şəkil 3. Tarazlığın yerdəyişməsi üsulu ilə kompleksin tərkibinin təyini

Co(II)-DTBF-DFQ, 2) Co(II)-DTBF-TFQ.

$C_{\text{Co(II)}}=2.035 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH=4; KFK-2; $l=0.3 \text{ sm}$

Kompleksəmələgəlmənin mexanizmi. Nazarenko metodu ilə kobaltın (II) kompleks əmələgətirən ionu və DTBF molekulundan sıxışdırıb çıxardığı protonların sayı müəyyən edilmişdir [3, 4]. Kobalt kompleksin tərkibinə Co^{2+} ionu şəklində daxil olur və bir DTBF molekulundan bir H atomu çıxarır, nəticədə - 2 yüklü kompleks ion əmələ gəlir. Anion kompleks isə protonlaşmış iki Am molekulu ilə $[\text{Co}(\text{DTBF})_2] (\text{AmH})_2$ müxtəlifliqandlı kompleks şəklində ekstraksiya olunur.

Kənar ionların təsiri. Kobaltın (II) DTBF və DFQ ilə təyininə kənar ionların təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, qələvi metalların, qələvi-torpaq metallarının, nadir torpaq elementlərinin böyük miqdarı kobaltın

təyininə mane olmur. İonların maneçiliyi pH-ı dəyişməklə, pərdələyicilərin köməyiylə, ekstraksiya tətbiq etməklə aradan qaldırılmışdır. Məsələn, Mo və W DTBF ilə turş mühitdə qarşılıqlı təsirdə olur. Digər tərəfdən onların DTBF ilə ikili kompleksləri asanlıqla ekstraksiya olunur. Su fazada optimal pH yaradılır, DTBF-nin yeni miqdarı və DFQ əlavə edilərək kobalt (II) təyin olunur. Nb (V), Ta (V), Ti (IV) ionlarının maneçilik təsiri həm F^- ionu ilə pərdələməklə, həm də turşuluğu azaltmaqla aradan qaldırılmışdır. Təcrübənin nəticələri 2-ci cədvəldə verilmişdir. İşlənmiş metodikaların məlum metodikalarla müqayisəsi 3-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 2. Kobaltın (II) DTBF və DFQ ilə təyininə kənar ionların təsiri . (30 mkq Co götürülmüşdür)

Ion	$\nu (\text{Co}): \nu (\text{Me})$	Pərdələyici reagent	Tapılmışdır Co, mkq,	S_r
V(IV)	1:200		30.2	0.023
Ni(II)	1:200		30.1	0.022
Fe(III)	1:80	SnCl_2 , EDTA	30.5	0.025
Cd(II)	1:200	NaF	29.6	0.020
Zr(IV)	1:70	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	29.8	0.021
Cu(II)	1:70	Askorbin turşusu	30.2	0.022
Ti(IV)	1:65		29.5	0.025
W(VI)	1:25		29.6	0.031
Mo(VI)	1:25		29.8	0.031
Nb(V)	1:40	NaF	30.2	0.028
Ta(V)	1:40	NaF	30.3	0.027

Cədvəl 3. İşlənmiş metodikaların məlum metodikalarla müqayisəli xarakteristikası

Reagent	pH	Həlləddici	λ , nm	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1-nitrozonaftol-2	$\text{pH} \geq 3$	Xloroform	415	2.9
Nitrozo-R-duzu	zəif turş		500	1.5
DTBF+DFQ	4,8-5,8	Xloroform	540	3.2
DTBF+TFQ	4,4-5,2	Xloroform	530	3.0

Poladda kobaltın təyini. Kobaltın təyini üçün işlənmiş yeni ekstraksiyalı-spektrofotometrik metodika polad nümunəsində onun təyininə tətbiq edilmişdir. 0.2 q polad nümunəsi 20 ml qatı HCl turşusunda qızdırmaqla həll edilir. Həllolma başa çatdıqda köpüklənmə qurtaranadək damcı-damcı 1-2 ml qatı HNO_3

əlavə edilir. Məhlul göy zolaqlı süzgəc kağızından 100 ml-lik kolbaya süzülür və 0.1 M HCl məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılır. Alikvot hissə götürülərək 0.1 M NaOH məhlulu ilə optimal pH yaradılaraq kobalt DTBF və DFQ ilə təyin olunur. Təcrübənin nəticələri 4-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 4. Kobaltın (II) DTBF və DFQ ilə poladda spektrofotometrik təyininin nəticələri

Polad	Kobaltın miqdarı, %	$\bar{X}$	S_x	ε	S_r
M 441	0.012	0.0122	$0.268 \cdot 10^{-3}$	$0.15 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$

ƏDƏBİYYAT

1. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.:Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711с.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия. 1986. 432с.
3. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакции ионов многовалентных элементов с органическими реагентами.// Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. №1. С. 57.
4. Назаренко В.А. // Тр.комис.по аналит. химии АН СССР. М.: Наука. 1969. Т. 17. С.22.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II) С 2,6-ДИТИОЛ-4-ТРЕБУТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

К.А.Кулиев

Спектрофотометрическим методом исследованы разнолигандные комплексы кобальта (II) с 2,6-дитиол-4-требутилфенолом (ДТБФ) и гидрофобными аминами (Ам). В качестве гидрофобного амина (Ам) использован дифенилгуанидин (ДФГ) и трифенилгуанидин (ТФГ). Результаты исследований показали, что для комплексообразования оптимальным является pH=4,8-5,8. Определено молярное соотношение компонентов в комплексах: Со (II):ДТБФ: Ам=1:2:2.

Ключевые слова: кобальт, 2,6-дитиол-4-требутилфенолом, дифенилгуанидин, трифенилгуанидин, спектрофотометрический метод.

SPECTROPHOTOMETER ANALYSIS OF MIXED-LIQAND COMPLEXES OF COBALT WITH 2,6 DITIOLOL-4-THREEBUTYLPHENOL AND HYDROPHOBIC AMINES

K.A.Guliev

Using methods of spectrophotometer, researchers have analyzed mixed-liqand complexes of cobalt(II) with 2, 6-dithiol-4-threethylphenol (DTBF) and hydrophobic amines (Am). As hydrophobic amines there have been used diphenylguanidin (DFQ) and threephylguanidin (TFQ). Results of the analysis showed that optimal for complex formation is pH=4,8-5,8. Ratio of components in complexes Co (II) DTBF: Am=1:2:2 has been identified.

Keywords: cobalt, 6-dithiol-4-threethylphenol, hydrophobic amines, diphenylguanidin, threephylguanidin, spectrophotometer method.

Redaksiyaya daxil olub 26.10.2011