

KİMYA

UOT 546.04:541.61:543.554

**QIZILIN(III) 2,2',3,4-TETRAHİDROKSİ-3'-SULFO-5'-NITRO-
AZOBENZOL İLƏ HİDROFOB AMİNLƏR İŞTİRAKINDA
KOMPLEKS ƏMƏLƏGƏTİRMƏSİNİN
SPEKTROFOTOMETRİK TƏDQIQI**

P.R.MƏMMƏDOV
Bakı Dövlət Universiteti
Bsu_edu.gov.az

Qızılın(III) 2,2',3,4 - tetrahidroksi - 3' - sulfo-5'-nitrozobenzolla hidrofob aminlər - α,α' -dipiridil və difenilquanidin iştirakında kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdi. Au(III)-in eyni və müxtəlif liqandlı komplekslərinin optimal əmələgəlmə şəraiti, tərkibi və xassələri müəyyən edilmiş və spektrofotometrik xarakteristikaları hesablanmışdır. Qızılın(III) müxtəlifliqandlı komplekslər əmələgətirməsinə əsaslanan yüksək analitik parametrlərə malik yeni metodikalar işlənilib hazırlanmışdır. Hazırlanmış metodikalar süni qarışıqlarda qızılın mikromiqdarının təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: qızıl(III) / 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzol/ α,α' -dipiridil / difenilquanidin / spektrofotometrik .

Ədəbiyyat materialından məlumdur ki, qızıl(III) ionun spektrofotometrik təyində analitik parametrləri artırmaq üçün müxtəlifliqandlı kompleks birləşmələrdən geniş istifadə edilir [1-5]. Bu tip kompleks birləşmələrin alınmasında üçüncü komponent kimi əsasən tərkibində oksigen , azot və kükürd atomları olan üzvi birləşmələrdən istifadə edilir [6-9]. Bunları nəzərə alaraq təqdim olunan işdə hidrofob aminlər - α,α' -dipiridil və difenil quanidin iştirakında qızılın(III) piroqallol əsaslı azobirləşmə - 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitrozobenzolla kompleks əmələgətirməsi spektrofotometrik metodla tədqiq edilmişdi. Qızılın(III) mürəkkəb tərkibli obyektlərdə birbaşa təyini üçün sadə və yüksək analitik xarakteristikalara malik metodikalar işlənilib hazırlanmışdı.

Təcrübi hissə

Reaktivlər, məhlullar və cihazlar. Qızılın(III) 0.1 M qatılıqlı standart məhlulu müvafiq olaraq qızıl metalının (99.99 %) hesablanmış nümunə çəkisini çar arağında həll edilməsi ilə hazırlanmışdı [1]. İşdə istifadə edilmiş 0.001M

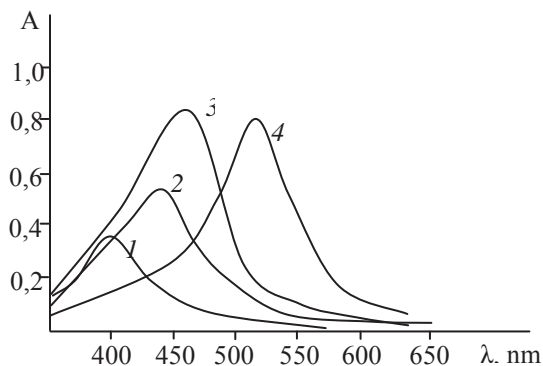
və digər qatılıqlı məhlulları istifadədən əvvəl 0.1M standart məhlulu distillə suyu ilə durulaşdırılmaqla hazırlanmışdı.

Tədqiqat zamanı istifadə edilmiş 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolun (R) $2 \cdot 10^{-3}$ M məhlulları onların hesablanmış nümunə çəkisinin distillə suyunda həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Hidrofob aminlərin - $\alpha.\alpha'$ -dipiridilin (Dip) və difenilquanidinin (DFQ) $1 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı məhlulları isə onların hesablanmış nümunə çəkirlərinin etil spirtində (95% li) həll edilməsi ilə hazırlanmışdır. Lazımi turşuluqlu mühit yaratmaq üçün asetat-ammonyak bufer məhlullarından (pH 3-11) və HCl fiksantından (pH 0-2) istifadə edilmişdir. İşdə istifadə edilmiş bütün reaktivlər «a.ü.t.» və ya «k.t.» təsnifatlı olmuşdur.

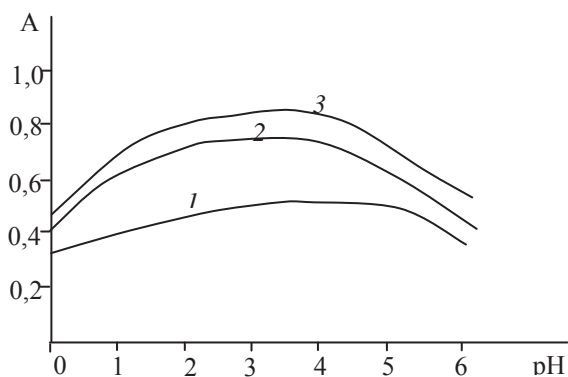
Məhlulların optiki sıxlıqları «Perkin-Elmer» firmasının istehsalı olan kompüterlə təchiz olunmuş «Lambda-40» spektrofotometrində və KFK-2 fotokolorimetrində $\ell=1$ sm qalınlıqlı küvetlərdən istifadə etməklə ölçülmüşdü. Analiz olunan məhlulların turşuluğu şüşə elektrodlu pH-121 pH-metrindən istifadə etməklə tənzimlənmişdir.

Nəticələr və onların müzakirəsi

Qızıl(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla zəif turş mühitdə (pH 5,0) qarşılıqlı təsirdə olaraq maksimum işıq udması 440 nm dalğa uzunluğuna təsadüf edən intensiv rəngli eyniliqanlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. Həmin şəraitdə reagentin maksimum işıq udması 405 nm-dir. Eyniliqanlı kompleksin məhluluna hidrofob aminlərin - $\alpha.\alpha'$ -dipiridilin və difenil quanidinin əlavə edilməsi ilə Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqanlı kompleksləri əmələ gəlir ki, bunun da nəticəsində işıq udma spektrlərində batoxrom sürüşmə baş verir və maksimum çıxımın turş mühitə doğru sürüşməsi müşahidə olunur (şəkil 1). Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ komplekslərinin maksimum işıq udması müvafiq olaraq 475 və 530 nm dalğa uzunluğuna təsadüf edir və hər iki kompleks pH 4,0 turşuluqlu mühitdə maksimum çıxıma malik olur (şəkil 2).



Şək. 1. Qızılın(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla və kation tip səthi-aktiv maddələr ilə komplekslərinin pH_{opt} turşuluqlu mühitdə udma spektrləri
1.R, 2.Au(III)-R, 3.Au(III)-R-Dip, 4.Au(III)-R-DFQ
 $C_{Au}=2,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Dip}=5,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{DFQ}=5,0 \cdot 10^{-4}M$,
Lambda-40, $\ell=1,0$ sm.



Şək. 2. Qızılın(III) 2,2',3,4-tetrahidroksi-3'-sulfo-5'-nitroazobenzolla və kation tip səthi-aktiv maddələr ilə komplekslərinin “kor təcrübə” fonunda işıq udmasının pH-dan asılılığı
 1. Au(III)-R, 2. Au(III)-R-Dip, 3. Au(III)-R-DFQ
 $C_{Au}=2,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_R=6,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Dip}=5,0 \cdot 10^{-4}M$, $C_{DFQ}=5,0 \cdot 10^{-4}M$,
 KFK-2, $l=1,0$ sm

Reaktiv və komplekslərin rəngi mühitin turşuluğundan asılı olaraq dəyişdiyi üçün komplekslərin udma spektrləri həm də R+Dip fonunda tədqiq edilmişdi. Müəyyən edilmişdir ki, qızılın (III) Au(III)-R-Dip müxtəlifliqandlı kompleksi (R və R+SAM) fonunda $\lambda=490$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur. Qızılın (III) Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqandlı kompleksi R+DFQ fonunda $\lambda=540$ nm dalğa uzunluğunda maksimum işıq udmaya malik olur.

Cədvəl 1

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslərinin analitik xarakteristikaları

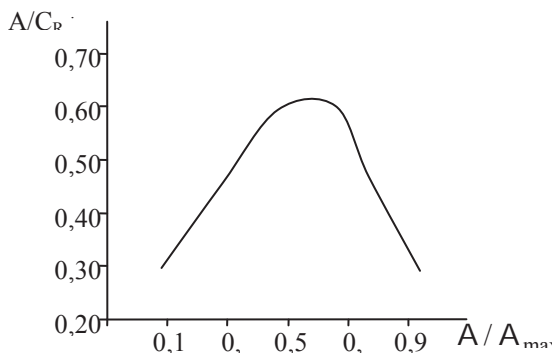
Kompleks	pH _{opt}	λ_{ma} , nm	$\Delta\lambda$, nm	λ_{opt} , nm	$\varepsilon \cdot 10^4$, l mol ⁻¹ cm ⁻¹	Me:R: X	lg β	Ber qanununa tabeçilik intervalı, mkq/ml
Au-R	5,0	445	-	490	2,70±0,03	1:2	7,88 ±0,12	0,784-7,615
Au-R-Dip	4,0	475	35	490	3,71±0,04	1:2:2	11,47 ±0,12	0,657-3,216
Au-R-DFQ	4,0	530	85	540	3,6±0,06	1:2:2	10,39 ±0,20	0,636-4,116

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslərinin optimal əmələgəlmə şəraitini müəyyən etmək üçün kompleks əmələ gəlməyə komponentlərin qatılığının, vaxt və temperaturun təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Au(III)-R kompleksinin əmələ gəlməsi üçün $8,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv, Au(III)-R-Dip komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün isə $7,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $8,0 \cdot 10^{-5}$ M Dip, Au(III)-R-DFQ komplekslərinin əmələ gəlməsi üçün isə $7,0 \cdot 10^{-5}$ M reaktiv və $8,5 \cdot 10^{-5}$ M DFQ məhlulu tələb olunur. Tədqiq edilmiş eyni və müxtəlifliqandlı komplekslər komponentlərin məhlulları qarışdırıldıqda dərhal əmələ gəlməsinə

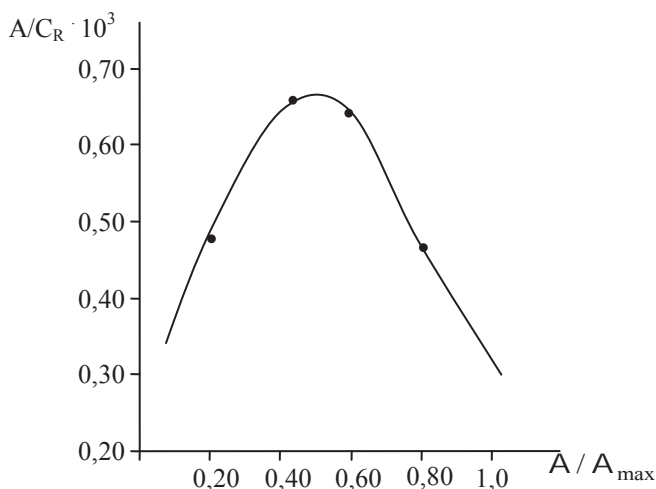
baxmayaraq məhlulda öz davamlılıqlarına görə fərqlənir. Eyniliqanlı komplekslər məhlulda bir saat ərzində və 80°C temperatura qədər qızdırıldıqda davamlı olduğu halda, müxtəlifliqanlı komplekslər bir gün ərzində və 90°C temperatura qədər qızdırıldıqda optiki sıxlıqlarının qiymətini sabit saxlayır.

Tədqiq edilmiş eyni və müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibi Starik-Barbanelin nisbi çıxım və tarazlığın sürüşməsi metodları ilə təyin edilmişdir [10].

Starik-Barbanel metodu ilə müxtəlifliqanlı komplekslərin tərkibinin təyininin nəticələri şəkil 3 və 4-də qeyd olunmuşdur. Qızılın (III) R reaktivi və hidrofob aminlərlə əmələ gətirdiyi müxtəlifliqanlı kompleks birləşmələrdə komponentlər nisbəti Starik-Barbanel metodu ilə təyin olunduğu zaman Au(III) ionunun qatılığını sabit saxlamaqla, reaktivin və ya üçüncü komponentin qatılığını isə dəyişmək şərti ilə məhlullar seriyası hazırlanır. Nisbi çıxım əyriyə $A/C_R - A/A_{\max}$ və $A/C_x - A/A_{\max}$ ($C_{\text{Au}} = \text{const}$) koordinatlarında qurulur.

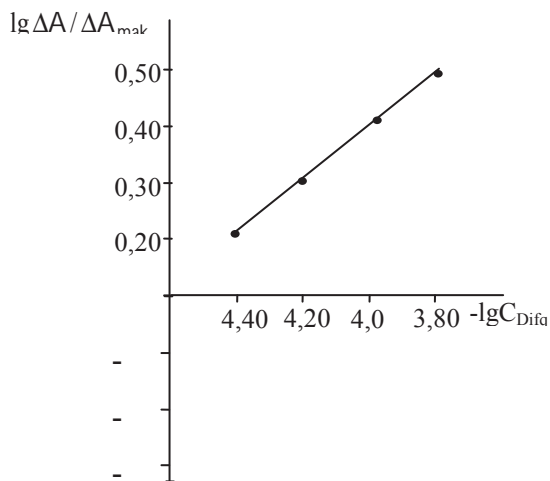


Şəkil.3. Starik-Barbanel metodu ilə Au(III)-R-Dip sistemində komponentlərin nisbətini təyini



Şəkil.4. Starik-Barbanel metodu ilə Au(III)-R-DFQ sistemində komponentlərin nisbətini təyini

Müxtəlifliqəndli komplekslərin tərkibini tarazlığın sürüşməsi metodu ilə təyin etmək üçün qızıl(III) ionunun qatılığını sabit saxlamaq və reaktiv və üçüncü komponentin qatılığını dəyişdirmək şərtlə məhlullar seriyası hazırlanır. Ordinat oxunda $\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$ ifadəsinin qiymətləri qeyd olunur. Burada, A və A_{\max} reaktivin qatılığından asılı olaraq kompleksin dəyişən və maksimum optiki sıxlığının qiymətini göstərir. Absis oxunda isə $\lg C_R$ və ya $\lg C_X$ -in qiyməti qeyd olunur. $\lg \frac{A}{A_{\max} - A}$ və $\lg C_K$ (və ya $\lg C_X$) arasındakı asılılıqdan alınan bucağın tangensi stexiometrik əmsalı «n» və ya «m»-i verir. Bu Au-R-Difq sistemində təcrübələrin nəticələri şəkil 5-də verilmişdir.



Şək.5. Tarazlığın sürüşməsi metodu ilə Au-R-Difq sistemində komponentlərin nisbətini təyini

Starik-Barbanelin nisbi çıxım və tarazlığın sürüşməsi metodları ilə təyinatın nəticələri Au(III)-R eyniliqəndli kompleksin tərkibində komponentlər nisbətini 1:2, Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqəndli komplekslərinin tərkibində isə 1:2:2 olduğunu göstərir. Eyni- və müxtəlifliqəndli komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı ayrılan H^+ ionlarının sayı Astaxov metodu ilə təyin edilmiş və onların tərkibindəki komponentlər nisbətində dair nəticələr təsdiq edilmişdir.

Spektrofotometrik metodla komplekslərin davamlılıq sabitləri təyin edilmiş və hidrofob aminlər iştirakında əmələgəlmiş müxtəlifliqəndli komplekslərin daha yüksək davamlılığa malik olduğu müəyyən edilmişdi. Au(III)-R eyniliqəndli kompleksin davamlılıq sabitləri onluq loqarifmi ($\lg \beta$) $7,88 \pm 0,12$ bərabər olduğu halda, Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqəndli komplekslərinin davamlılıq sabitləri onluq loqarifmi ($\lg \beta$) müvafiq olaraq $10,36 \pm 0,22$ və $11,25 \pm 0,11$ -yə bərabər olur (cədvəl 1).

Qızılın(III) eyni və müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyininə kənar ionların təsiri (kütlə nisbətləri, 5% xəta ilə)

Kənar ionlar	Au(III)-R	Au(III)-R-Dip	Au(III)-R-DFQ	[12]
Na(I)	100	150	150	100
K(I)	100	150	150	100
Mg(II)	120	180	180	100
Ca(II)	120	170	180	100
Cr(III)	120	175	185	100
Fe(III)	30	45	55	25
Cu(II)	60	80	95	50
Cd(II)	100	130	140	100
Hg(II)	105	145	160	100
Mo(II)	105	145	160	100
Co(III)	110	150	165	100
Zn(II)	115	160	160	100
Be(III)	110	150	155	100
Sn(IV)	25	35	40	25
Mn(II)	120	155	155	100
V(V)	30	50	60	25
Ag (I)	25	45	45	25
Ga(III)	100	120	130	100
La(III)	110	140	150	100
Ta(IV)	110	140	150	100
Ni(II)	120	155	165	100
Pb(II)	25	35	45	25
NO ₃ ⁻	250	270	285	200
SO ₄ ²⁻	110	1250	1250	1000
Cl ⁻	1150	1220	1240	1000
F ⁻	120	135	145	100
HCO ₃ ⁻	130	155	170	100
C ₂ O ₄ ²⁻	1100	1240	1230	1000
EDTA	650	760	780	500
tartarat	260	280	280	200
CH ₃ COO ⁻	110	130	10	75

Qızılın Au(III)-R kompleks şəklində təyini zamanı Ber qanununa tabeçilik müvafiq olaraq onun 0,784-7,615mkq/ml, qızılın Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlif liqandlı komplekslər şəklində təyini zamanı isə onun müvafiq olaraq 0,657-3,216 mkq/ml və 0,636-4,116 mkq/ml qatılığı intervalında ödənilir.

Təyinatə kənar ionların və pərdələyici maddələrin təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, hidrofob aminlərin iştirakında müxtəlifliqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi ilə təyinatın seçiciliyinin artması müşahidə olunur (cədvəl 2).

Qızılın(III) müxtəlifliqandlı komplekslər şəklində təyini metodikaları

sunı qarşıqlarda tətbiq edilmişdir.

Cədvəl 3

Süni qarışıqlarda qızılın Au(III)-R-DFQ kompleks şəklində təyini

№	Qarışıqda olan komponentlər (mkq/ml)	Qızıl(III) (mkq/ml)		± S (%)
		Əlavə olunan	Təyin olunan	
1	Na(25)+Ag (25)+Zn(25)+Ni(II)(25)	0.5	0.495	99
2	K(25)+ Cu(II) (25)+Na(25)+Fe(III)(25)	0.5	0.480	96
3	Na(25)+Fe(III) (25)+Mg(25)+Co(25)	0.5	0.510	102
4	K(25)+Ag(25)+Cr (III)(25)+ Ca(25)	0.5	0.490	98
5	Na(25)+Mg(25)+Cu(II)(25)+Ni(II)(25)	0.5	0.530	106

Süni qarışıqlarda qızılın Au(III)-R-DFQ kompleksi şəklində təyini

Hazırlanmış qarşiq məhlulları 25 ml-lik ölçü kolbasına keçirilmiş, üzərinə 2,5 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M reaktiv və 3,0 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M DFQ məhlulu əlavə edilərək asetat-ammonyak bufer (pH 4,0) məhlulu ilə cizgiyə qədər durulaşdırılmışdır.

Məhlulların optiki sıxlığı $\lambda=540$ nm dalğa uzunluğunda (R+DFQ) fonunda $l=1$ sm qalınlıqlı küvetdə KFK-2 fotokalorimetrində ölçülmüşdür. Analiz olunan nümunələrdə qızılın miqdarı əvvəlcədən qurulmuş dərəcəli qrafikə əsasən hesablanmışdır. Analiz olunan süni qarşiq məhlullarda qızılın təyinin nəticələri cədvəl 3-də göstərilmişdir.

Qızılın(III) Au(III)-R-Dip və Au(III)-R-DFQ müxtəlifliqandlı komplekslər şəkilində təyini metodikalarını onun mürəkkəb tərkibli obyektlərdə birbaşa, ekspres, yüksək həssaslıq və seçicilik təyini üçün tətbiq etmək olar.

ƏDƏBİYYAT

1. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 263с.
2. Alfonso G., Gomez Ariza J.L. // *Microchem. J.*, 1981. № 26. pp. 574–85.
3. Balcerzak M., Kosiorek A., Swiecicka E. // *J. Anal. Chem.*, 2006, V. 61. p.119–123.
4. Matouskova E., Mcova I. and Suk V. The spectrophotometric determination of gold with bromopyrogallol red. // *Microchem. J.*, 1980, V. 25, p.403–409
5. El-Zawawy F.M., El-Shahat M.F. and Mohamed A.A. Spectrophotometric determination of silver and gold with 5-(2,4-dihydroxybenzylidene) rhodanine and cationic surfactants. // *Analyst.*, 1995, V.120, p.549–554
6. Fujita Y., Mori I. and Matsuo T. Spectrophotometric determination of gold(III) by an association complex formation between gold thiamine and phloxine. // *Anal. Sci.*, 1999, V.15, p.1009–12
7. Gangadharappa M., Reddy P.R., Reddy V.R. and Reddy S. Direct spectrophotometric determination of gold(III) using 2'-aminoaceto-phenone isonicotinoyl hydrazone (2-AAINH). // *J. Indian Chem. Soc.*, 2004, V.81, p.525–527
8. Koh T., Okazaki T. and Ichikawa M. Spectrophotometric determination of gold (III) by formation of dicyanoaurate(I) and its solvent extraction with methylene blue. // *Anal. Sci.*, 1986, V.2, p. 249–253.
9. Melwanki M.B., Masti S.P. and Seetharamappa J. Determination of trace amounts of gold(III) using ethopropazine hydrochloride and isothipendyl hydrochloride: spectrophotometric study. // *Turk J. Chem.*, 2002, v. 26, p.17–22
10. Ortuno J.A., Perez-Ruiz T., Sanchez-Pedreno C. and Buendia P.M. 1,2,4,6-Tetraphenyl-

- pyridinium perchlorate as a reagent for ion- association complex formation and its use for the spectrophotometric determination of gold. // *Microchem. J.*, 1984, v. 30, p.71–78
11. Pal A. Photoinitiated gold sol generation in aqueous Triton X-100 and its analytical application for spectrophotometric determination of gold. // *Talanta*, 1999, V.46, p.583–587
 12. Rubina M., Jamaluddin A., Najma M. and Khan H. A simple and selective spectrophotometric method for the determination of trace gold in real, environmental, biological, geological and soil samples using bis(salicylaldehyde) orthophenylenediamine. // *Analytical Chemistry Insights*, 2008, V.3, p.75–90

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА (III)
С 2,2', 3,4 ТЕТРАГИДРОКСИ-3'-СУЛЬФО-5' НИТРОАЗОБЕНЗОЛОМ
В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОФОБНЫХ АМИНОВ**

П.Р.МАМЕДОВ

РЕЗЮМЕ

Спектрофотометрическими методами было изучено комплексообразование золота (III) с 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензолом и гидрофобаминами: α,α' -дипиридил и дифенилханидином. Были установлены оптимальные условия для комплексообразования, определен их состав и рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики однолигандного и разнолигандного комплексов Au(III). Разработаны новые высокоэффективные методы определения золота(III). Разработанные методики были применены для определения следовых количеств золота (III) в синтетических смесях.

Ключевые слова: спектрофотометрический, золото (III), 2,2', 3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-нитроазобензол, α,α' -дипиридил и дифенилгуанидин

**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE COMPLEXATION OF GOLD (III)
WITH 2,2', 3,4 TETRAHYDROXY-3'-SULFO-5' NITROAZOBENZENE
IN THE PRESENCE OF HYDROPHOBIC AMINES**

P.R.MAMMADOV

SUMMARY

The complex formation of gold (III) with 2,2', 3,4-tetrahydroxy-3'-sulfo-5'-nitroazobenzene and hydrophobamines: α,α' -dipyridyl and diphenylchloride was studied by spectrophotometric methods. Optimal conditions for complexation were established, their composition was determined, and the main spectrophotometric characteristics of the same ligand and mixed ligand complexes of Au (III) were calculated. Developed new highly effective methods for the determination of gold (III). The developed techniques were applied to determine the trace amounts of gold (III) in synthetic mixtures.

Keywords: spectrophotometric, gold(III), 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'-nitroazobenzol, α,α' -dipyridyl and diphenylquaniidine.

*Redaksiyaya daxil oldu: 16.09.2019-cu il
Çapa imzalandı: 24.02.2020-ci il*