

## РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) С 1-(5-ГАЛОГЕН-2-ПИРИДИЛАЗО)-2-ГИДРОКСИ-4-МЕРКАПТОФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

А.З. Залов<sup>1</sup>, К.А. Кулиев<sup>1</sup>, Г.М. Талыбов<sup>2</sup>, Н.А. Новрузова<sup>1</sup>, С.Г. Алиев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, уз. Гаджибекова, 68, Баку, Азербайджан, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru, nazanovruzova13@gmail.com

<sup>2</sup>Азербайджанский Технический Университет, пр. Г. Джавида, 25, Баку, Азербайджан, AZ 1073 E-mail: gtalibov61@gmail.com

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг 20, Баку, Азербайджан, AZ 1010

E-mail: soltan15041953@gmail.ru

*Экстракционно-фотометрическим методом изучены взаимодействия никеля(II) с галогеназомеркаптофенолами (ГАМФ) {1-(5-бром-2-пиридилазо)-2- гидроксид-4-меркаптофенол, 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2- гидроксид-4-меркаптофенол} в присутствии аминофенолов (АФ): 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол.*

*Заряд комплексов установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. Окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминофенолов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).*

*При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,1–98,9% никеля (II) в виде РЛК. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при  $pH_{оп.}$  2,4–6,5 ( $pH_{об.}$  0,7–8,4). Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8–12 мин. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $(1,12-2,34) \cdot 10^{-3}$  моль/л концентрация ГАМФ и  $(6,3-8,4) \cdot 10^{-4}$  моль/л – АФ. Увеличение водной фазы в 20 раз по отношению к органической, не оказывает сильного влияния на полноту извлечения.*

*Максимальное светопоглощение наблюдается при 605–648 нм. В составе РЛК на 1 моль никеля приходится по 2 моль ГАМФ и АФ. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой никеля является  $Ni^{2+}$ . При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы  $H_2L$ , оказалось равным 2. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma=0,94-1,07$ ).*

*Результаты исследований образования и экстракции РЛК Ni(II) с ГАМФ и АФ, физико-химические и аналитические характеристики этих соединений послужили основой для разработки новых методик экстракционно-фотометрического определения Ni(II) в сточных водах, донных отложениях, нефти и нефтепродуктах Баку.*

**Ключевые слова:** никель, галогеназомеркаптофенол, аминофенол

**Для цитирования:**

Залов А.З., Кулиев К.А., Талыбов Г.М., Новрузова Н.А., Алиев С.Г. Разнолигандные комплексы никеля(II) с 1-(5-галоген-2-пиридилазо)-2-гидроксид-4-меркаптофенолом и аминофенолами и их применение. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 4. С. 63–70. DOI: 10.6060/rcj.2022664.9.

**For citation:**

Zalov A.Z., Kuliev K.A., Talybov G.M., Novruzova N.A., Aliyev S.G. Mixed ligand complexes of nickel(II) with 1-(5-halogen-2-pyridylase)-2-hydrox-4-mercaptophenol and aminophenols and their applications. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 63–70. DOI: 10.6060/rcj.2022664.9.

MIXED LIGAND COMPLEXES OF NICKEL(II)  
WITH 1-(5-HALOGEN-2-PYRIDYLASE)-2-HYDROX-4-MERCAPTOPHENOL  
AND AMINOPHENOLS AND THEIR APPLICATIONS

A.Z. Zalov<sup>1</sup>, K.A. Kuliev<sup>1</sup>, G.M. Talybov<sup>2</sup>, N.A. Novruzova<sup>1</sup>, S.G. Aliyev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Azerbaijan State Pedagogical University, uz. Gadzhibekov, 68, Baku, Azerbaijan, AZ 1000

E-mail: zalov1966@mail.ru, kerim.kuliev.69@mail.ru, nazanovruzova13@gmail.com

<sup>2</sup>Azerbaijan Technical University, 25 G. Javid Ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1073

E-mail: gtabibov61@gmail.com

<sup>3</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry, 20 Azadlig Ave., Baku, Azerbaijan, AZ 1010

E-mail: soltan15041953@gmail.ru

*The interactions of nickel with halogenazomercaptophenol (HAMP) {1-(5-bromo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol, 1-(5-iodo-2-pyridylazo)-2-hydroxy-4-mercaptophenol} in the presence of aminophenols (AP): 2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2,6-bis(N,N-dimethylaminomethyl)-4-ethylphenol.*

*The charge of the complexes was established by the method of ion electromigration and by electrophoresis on paper. Colored complexes are anions. When amines are introduced into the system, the transition of anionic complexes to the organic phase in the form of a mixed ligand complex (MLC) is observed.*

*A single extraction with chloroform yields 97.1–98.9% nickel (II) in the form of MLC. The optimal range of acidity, at which the optical density is maximum and constant, is at  $pH_{op}$  2.4 - 6.5 ( $pH_{ed}$  0.7 - 8.4). The maximum optical density is reached within 8-12 minutes. The optimal condition for the formation and extraction of these compounds is  $(1.12-2.34) \cdot 10^{-3}$  mol/l concentration of HAMP and  $(6.3-8.4) \cdot 10^{-4}$  mol/l - AP. An increase in the aqueous phase by 20 times relative to the organic phase does not affect the completeness of the extraction.*

*The maximum light absorption is observed at 605–648 nm. In the composition of MLC, 1 mole of nickel accounts for 2 moles of HAMP and AP. It was established by the Nazarenko method that the complexing form of nickel is  $Ni^{2+}$ . At the same time, the number of protons displaced by it from one  $H_2L$  molecule turned out to be equal to 2. The performed calculations showed that MLCs do not polymerize in the organic phase and are in the monomeric form ( $\gamma=0.94-1.07$ ).*

*The results of studies on the formation and extraction of MLC Ni(II) with HAMP and AP, the physicochemical and analytical characteristics of these compounds served as the basis for the development of new methods for the extraction-photometric determination of Ni(II) in wastewater, bottom sediments, oil and oil products in Baku.*

**Key words:** nickel, halogenazomercaptophenol, aminophenol

#### ВВЕДЕНИЕ

Органические соединения, в состав которых входят атомы серы, азота и кислорода обладают высокой биологической активностью [1]. Такие соединения нашли широкое применение в фармацевтике, материаловедении и в координационной химии [2–13]. Одной из важных задач современной аналитической химии является определение микрограммовых количеств элементов в природных и искусственных материалах. Наряду с созданием новых избирательных физических и физико-химических методов, ведущей тенденцией развития аналитической химии является снижение

предела обнаружения определяемого элемента. Среди физико-химических методов анализа по доступности, простоте выполнения, надежности и низким значениям предела обнаружения выгодно отличаются фотометрические методы.

Для фотометрического определения никеля пригодны многие хелатообразующие реагенты, относящиеся к разным классам соединений и содержащие в качестве донорных атомов N, O или S. Наиболее часто применяют диоксими, оксиазосоединения, а также тиокарбоновые кислоты [2].

В наиболее важных фотометрических методиках определения никеля используют реакции с диоксимами и дитизонами [2].

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования ионов переходных металлов [Cu(II), Ni(II), Co(II, III) и Fe(II, III)] с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой в присутствии поверхностно-активных веществ. Установлено увеличение молярных коэффициентов поглощения и цветометрических функций в 2-5 раз по сравнению с двухкомпонентными системами [4].

Для определения следовых количеств никеля предложен экстракционно-спектрофотометрический метод с использованием 2-[(2-меркаптофенилимино)метил]фенола. Методика была применена для определения никеля в сточных водах и сплавах [5].

2-гидрокси-5-галогентиофенол в присутствии гидрофобных аминов образует экстрагируемые хлороформом тройные комплексы с хромофорными ионами [6–10].

Исследовано комплексообразование никеля с 2,6-дитиол-4-этилфенолом и гетероциклическими диаминами. Из гетероциклических диаминов использованы фенантролин и батофенантролин. Образование смешаннолигандных комплексов протекает при pH 5.5–6.5. Максимальное светопоглощение наблюдается при 465–475 нм [11].

Спектрофотометрическим методом изучены равновесия в двойных и тройных системах, содержащих соли кобальта(II) и никеля(II), а также нитрилотриуксусную кислоту и дикарбоксилаты. Определен мольный и протонный состав комплексов, области pH их существования, рассчитаны константы устойчивости однородно- и смешаннолигандных комплексных соединений [12].

По данным pH-метрического исследования, было установлено образование разнолигандного комплекса (РЛК) никель - лимонная кислота - 2,2-дипиридил. Была предложена структура образовавшегося РЛК. 2,2-дипиридил и лимонная кислота проявляют очень хорошую совместимость в координационной сфере иона никеля [13].

Интерес представляло исследование взаимодействия никеля с галогеназмеркаптофенолами (ГАМФ,  $H_2L$ ) {1-(5-бром-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (БПГМФ), 1-(5-иод-2-пиридилазо)-2-гидрокси-4-меркаптофенол (ИПГМФ)} в присутствии аминокислот (АФ): 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ<sub>1</sub>), 2,6-бис(N,N-диметиламинометил)-4-этилфенол (АФ<sub>2</sub>).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реагенты и растворы.* Раствор никеля(II) (0,1 мг/мл) готовили растворением в воде «х.ч.»

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ . Титр раствора устанавливали гравиметрическим методом в виде диметилглиоксимата [7].

В работе использовали 0,01М растворы ГАМФ и АФ в хлороформе. АФ использовали в свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применён очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную  $\mu = 0,1$ , поддерживали постоянной при введении рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 1М раствор HCl. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

*Аппаратура.* Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120,2 со стеклянным электродом. ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы "Bruker".

*Методика.* В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1–0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора никеля, 2,5 мл 0,01М раствора ГАМФ и 0,8–1,0 мл АФ. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы - до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли от водной и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 600 нм.

*Определение знака заряда комплекса.* При взаимодействии никеля (II) с ГАМФ образуются окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд однолигандных комплексов (ОЛК) был установлен методом электромиграции ионов. При изучении электромиграции ОЛК в U-образной трубке с двумя кранами, наблюдалось движение окрашенных в голубовато-зеленный цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенные комплексы Ni(II) – ГАМФ являются анионами. При введении в систему АФ наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса (РЛК).

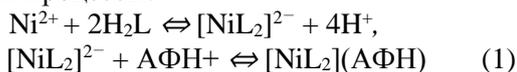
*Выбор экстрагента.* Для экстракции РЛК использованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол и изопентанол. Сольватирующая способность растворителя растет параллельно с ростом его диэлектрической постоянной. Увеличение сольватирующей способности растворителя приводит к увеличению экстрагируемости Ni(II)-ГАМФ-АФ. Степень экстракции (R) возрастает в ряду гексан < диоксан <

< циклогексан < четыреххлористый углерод = бензол < толуол < хлороформ < дихлорэтан < хлорбензол.

Содержание Ni в органической фазе определяли фотометрически с использованием диметилглиоксима [2] после реэкстракции, а в водной фазе - по разнице. В оптимальных условиях этот растворитель обеспечивает степень извлечения R = 98,2 - 99,5%.

*Константы равновесия и экстракции.*

Предположим, что при комплексообразовании происходят процессы:



Константа равновесия ( $K_p$ ) реакции

$$K_p = \frac{\{[\text{NiL}_2](\text{АФН})_2\}_o}{\{[\text{NiL}_2]^{2-}\}_в\{[\text{АФН}^+]\}_в} = \lg \frac{A_x}{A_o - A_x} = D \quad (2)$$

$$K_p = \frac{D}{[(\text{АФН})^+]} \quad (3),$$

где,  $A_x$  – оптическая плотность для данного опыта;  $A_o$  – оптическая плотность при полном связывании иона металла в окрашенный комплекс;  $D$  – коэффициент распределения.

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_p = \lg D - \lg [(\text{АФН})^+] \quad (4)$$

Величину константы экстракции ( $K_{эк}$ ) можно рассчитать из уравнения (5):

$$K_{эк} = \frac{\{[\text{NiL}_2](\text{АФН})\}_o}{\{[\text{Ni}^{2+}]\}_в\{[\text{H}_2\text{L}^2]\}_о\{[\text{АФН}]\}_о} = \frac{D}{\{[\text{H}_2\text{L}^2]\}_о\{[\text{АФН}]\}_о} \quad (5)$$

Прологарифмировав выражение (5), получим

$$\lg K_p = \lg D - 2\lg [(\text{H}_2\text{L}^2)] - \lg [(\text{АФН})^+] \quad (6)$$

Величины  $K_p$  и  $K_{эк}$ , вычисленные по формуле (4) и (6) соответственно, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные химико-аналитические характеристики комплексов Ni(II) с L и АФ

Соединение	pH		$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg\beta$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк}$
	Образования	Оптимальная						
Ni- БПГМФ- АФ <sub>1</sub>	0,9–8,4	3,0–5,9	635	110	4,6	11,31	8,47	14,33
Ni- БПГМФ- АФ <sub>2</sub>	1,1–8,4	2,8–5,7	638	113	4,5	11,57	8,58	14,42
Ni-ИПГМФ- АФ <sub>1</sub>	1,4–8,2	3,3–6,2	620	100	4,4	10,22	8,55	13,89
Ni-ИПГМФ- АФ <sub>2</sub>	1,3–8,1	3,2–6,0	625	105	4,3	10,03	8,35	13,63

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Влияние pH водной фазы.* Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при  $\text{pH}_{\text{оп.}}$  2.8–6.2 ( $\text{pH}_{\text{об.}}$  0.9–8.4). При  $\text{pH}$  раствора >8.4 экстракция РЛК практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением свободных молекул АФ и образованием гидролизованных форм никеля(II). Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1.

*Влияние соотношений объемов фаз, времени выдерживания и концентрации лигандов.* Степень извлечения Ni(II) в виде РЛК не зависит от соотношения объемов водной и органической фаз в широком интервале (от 5:5 до 110: 5), что позволяет проводить одновременное концентрирование и фотометрическое определение Ni(II).

РЛК Ni(II) с L и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение 3 сут, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 8–12 мин. Таким образом, кинетика комплексообразования и извлечения никеля с L и АФ

быстрая. Изучена зависимость оптической плотности экстрактов от времени при избытке реагентов и при оптимальном pH. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является  $(1.12\text{--}2.34) \cdot 10^{-3}$  моль/л концентрация L и  $(6.3\text{--}8.4) \cdot 10^{-4}$  моль/л – АФ.

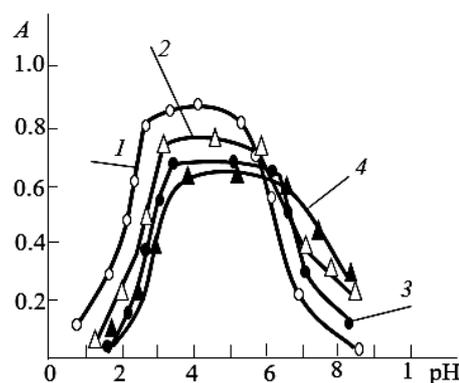


Рис. 1. Влияние pH водной фазы на образование и экстракцию РЛК Ni(II) с L и АФ.

1 – Ni-БПГМФ- АФ<sub>1</sub>; 2 – Ni-БПГМФ- АФ<sub>2</sub>; 3 – Ni-ИПГМФ- АФ<sub>1</sub>; 4 – Ni-ИПГМФ- АФ<sub>2</sub>.

$C_{\text{Ni(II)}} = 3.4 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{H}_2\text{L}} = (1.12\text{--}2.34) \cdot 10^{-3}$  М,  $C_{\text{АФ}} = (6.3\text{--}8.4) \cdot 10^{-4}$  М; КФК-2,  $l = 0.5$  см

**Электронные спектры поглощения.** Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании никеля с L и АФ заметен при 620–638 нм. L максимально поглощают при 520–525 нм (рис. 2). При комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение максимума светопоглощения на 105–108 нм. Контрастность реакций высока: L красный, а комплексы — голубовато-зеленого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты L-АФ ассоциатов максимально поглощают свет при 550–580 нм.

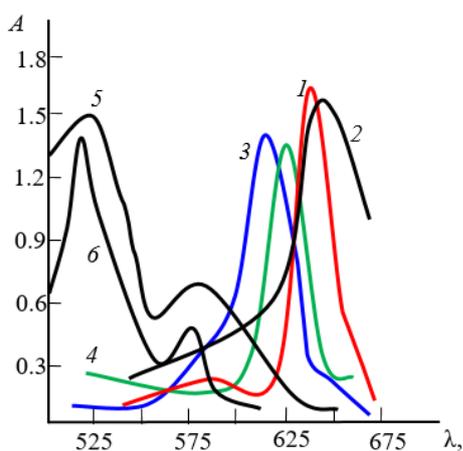


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов Ni(II) с L и АФ:

1 – Ni-БПГМФ-АФ1, 2 – Ni-БПГМФ-АФ2, 3 – Ni-ИПГМФ-АФ1,  
4 – Ni-ИПГМФ-АФ2, 5 – БПГМФ, 6 – ИПГМФ  
C Ni(II) = 3.4·10<sup>-5</sup> M, CH<sub>2</sub>L = (1.12–2.34)·10<sup>-3</sup> M,  
CAФ = (6.3–8.4)·10<sup>-4</sup> M; CФ-26, l = 1.0 см

Молярные коэффициенты поглощения или коэффициент экстинкции комплексов Ni(II) с L и АФ при λ<sub>макс</sub> вычислены методом насыщения (по спектрам поглощения) и составляют ε = (4,3–4,6)·10<sup>4</sup>.

Экстракты РЛК Ni(II) подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,15–21 мкг/мл.

Данные, полученные для построения градуировочных графиков, были обработаны методом наименьших квадратов [14]. Уравнение градуировочных графиков приведены в табл. 2. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПрО) и предел количественного определения (ПрКО) Ni(II) в виде РЛК. Видно, что с возрастанием угла наклона (a) линейных уравнений увеличиваются молярные коэффициенты поглощения комплексов, соответственно увеличивается отрезок оси ординат (b), т.е. снижается предел обнаружения Ni(II) по реакции комплексообразования с ГАМФ и АФ.

**Состав и строение комплексов.** Стехиометрию комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [15]. В составе РЛК на 1 моль никеля приходится 2 моль L и 1 моль АФ. При образовании комплексов координирующим является ион Ni<sup>2+</sup>. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы H<sub>2</sub>L, оказалось равным 2.

Таблица 2

Аналитические характеристики смешаннолигандных комплексов Ni(II) с L и АФ

Соединение	ПрО нг/см <sup>3</sup>	ПрКО нг/см <sup>3</sup>	Чувствительность, нг/см <sup>2</sup>	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/5 мл	Уравнение градуировочных графиков y=ax+b
Ni- БПГМФ- АФ <sub>1</sub>	11	36	1,51	0,20–18	0,295x + 0,043
Ni- БПГМФ- АФ <sub>2</sub>	10	33	1,63	0,15–20	0,286x + 0,037
Ni- ИПГМФ- АФ <sub>1</sub>	9	30	1,72	0,15–21	0,253x + 0,034
Ni- ИПГМФ- АФ <sub>2</sub>	10	33	1,80	0,25–18	0,217x + 0,026

Синтезированные реагенты анализированы и идентифицированы ИК- и ЯМР спектроскопией [16]: БПГМФ – ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3460 (ОН), 2570 (SH), 1290 и 1170 (C-N), 1395 (N=N), 1250 (C-O).

<sup>1</sup>H ЯМР (300,18 МГц, δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 10.22 (уш, 1H, OH), δ 2.54 (s, 1H, SH), 6.94–7.31 (м, 3H, Ar), δ 7.43–7.75 (м, 3H, Ar).

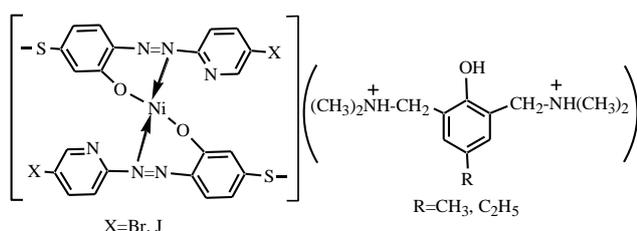
ИПГМФ – ИК (KBr, ν, см<sup>-1</sup>): 3460 (ОН), 2573 (SH), 1294 и 1171 (C-N), 1395 (N=N), 1250 (C-O).

<sup>1</sup>H ЯМР (300,18 МГц, δ, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 10.31 (уш, 1H, OH), δ 2.53 (s, 1H, SH), 6.93–7.34 (м, 3H, Ar), δ 7.41–7.74 (м, 3H, Ar).

Сняты также ИК спектры комплексов Ni(II)-L-АФ. Они сопоставлены с ИК-спектрами ГАМФ. Различие в ИК-спектрах L и РЛК свидетельствует о сильном взаимодействии. Полосы валентных колебаний ОН-группы (3600–3200 см<sup>-1</sup>), которые наблюдаются в спектре L, отсутствуют в

комплексе. Отсутствие этой полосы в спектре комплекса никеля с L и АФ свидетельствует об образовании химической связи Ni-O. Полосы поглощения L при  $1395\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N=N}}$ ) смещаются к  $1315\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании координационной связи атома никеля с этой группой. Уменьшение интенсивности полосы при  $2580\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемой в спектре L, говорит о том, что  $-\text{SH}$ -группа участвует в образовании комплекса в ионизированном состоянии. Предполагается, что L является трехдентатным лигандом, координированным с  $\text{Ni}^{2+}$  через атом азота азогруппы ( $\nu_{\text{N=N}}=1395\text{ см}^{-1}$ ), пиридиновый азот ( $\nu_{\text{C-N}}=1290\text{ см}^{-1}$ ;  $\nu_{\text{C-N}}=1170\text{ см}^{-1}$ ) и атом кислорода ( $\delta_{\text{C-O}} = 1250\text{ см}^{-1}$ ). Обнаружение полос поглощения при  $1370\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии протонированного АФ [16].

На основании полученных данных состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой  $[\text{NiL}_2](\text{АФН}^+)$ :



Механизм образования РЛК можно представить следующим образом: L при pH 1.1-8.1 образует нерастворимое в хлороформе соединение при избытке ионов никеля. При добавлении в систему АФ, моментально образуется растворимое в хлороформе интенсивно окрашенное в голубовато-зеленый цвет соединение. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma=0.94-1.07$ ).

Термогравиметрическое исследование комплекса  $[\text{NiL}_2](\text{АФ}_1)$ : показало, что его термическое разложение протекает в три стадии: при  $60-120^\circ\text{C}$  улетучивается вода (потеря массы – 3.79%; в случае ИПГМФ 3.62 %), при  $340-390^\circ\text{C}$  разлагается АФ (потеря массы 22.57 %; в случае ИПГМФ 21.51 %), а при  $490-510^\circ\text{C}$  – БПГМФ (потеря массы 67.51%; в случае ИПГМФ 69.04%). Конечный продукт термолитиза комплекса – NiO.

**Влияние посторонних ионов.** Определению Ni(II) с L и АФ не мешают ионы щелочных, щелочно-земельных элементов и РЗЭ. Мешающее влияние ионов устранено изменением pH среды с помощью маскирующих веществ и применением экстракции. Мешающее влияние Nb(V), Ta(V), Ti

(IV) устранено с повышением pH и с помощью фторид-иона. Мешающее влияние Ti(IV) – аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевинной, а Mo(VI) и Nb(V) – оксалат-ионом. При использовании 0.01 M раствора ЭДТА определению не мешают Ti(IV), V(IV), Nb(V), Ta(V), Mo(VI). В аммиачно-ацетатном буфере  $\text{Mn}^{2+}$  более прочно связывается с EDTA, чем с ГАМФ, что и используется для его маскировки при определении Ni.

**Сопоставление методов определения Ni(II) с известными реагентами и L в присутствии АФ.** Как видно из табл. 3, L имеет преимущества перед другими реагентами: максимум светопоглощения смещен в длинноволновую область спектра [17–22], молярный коэффициент светопоглощения намного превышает молярные коэффициенты светопоглощения других комплексов [17–18, 20], сдвиг pH реакции в более кислую область [17, 19], что повысило избирательность.

Таблица 3

Сравнительные характеристики методик определения никеля(II)

Реагенты* [Лит.]	pH	$\lambda$ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
ДМГ [17]	8–12	470	1,56
ЭКТСК [18]	6,0	400	1,40
МХКТСК [19]	6,0	410	1,67
ТКХГ [20]	8,7–9,5	522	3,17
ПФТСК [21]	4–6	430	1,92
ГББФГ [22]	4	497	2,85
БПГМФ-АФ <sub>1</sub>	0,9–8,4	635	4,60
ИПГМФ-АФ <sub>1</sub>	1,4–8,2	620	4,40

\*Примечание: ДМГ–Диметилглиоксим, ЭКТСК–N-этил-3-карбазолкарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон, МХКТСК–7-метил-2-хлорхинолин-3-карбальдегид тиосемикарбазон, ТКХГ–Тиазол-2-карбальдегид-2-хинолилгидразон, ПФТСК–пиридоксаль-4-фенил-3-тиосемикарбазона, ГББФГ–4-гидроксibenзальдегид-4-бромфенил гидразин

**Определение никеля(II) в сточных водах и донных отложениях.** Для анализа взяли 1л воды, выпаривали до получения осадка, не доводя до кипения. Осадок растворили в 5 мл  $\text{HNO}_3$ , перевели в колбу емк. 50 мл и разбавили водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, создавали pH 2,8–6,0, добавили по 2,0–2,5 мл 0,01 M L и АФ. Объем органической фазы довели до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали в течение 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 540 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание Ni(II) находили по градуировочному графику (табл. 4).

Определение никеля(II) в нефти и нефтепродуктах Баку (табл. 4). Для анализа в фарфоровую чашку поместили 40 г испытуемого топлива и сжигали в соответствии ГОСТ 1461 – 75. Затем фарфоровую чашку с золой помещали в муфел при температуре  $550 \pm 20$  °С и выдерживали при температуре 1 час. После охлаждения в чашку добавляли 5 мл HCl (1:1), кипятили досуха и добавляли к нему 0.5 г безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Затем чашку помещали на 2-3 мин в муфел, нагретый до 800 °С. После охла-

ждения сплав в чашке растворяли в дистиллированной воде, фильтровали в колбу емк. 50 мл и разбавили водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора и определяли содержание Ni(II) как указано в случае определения его в воде.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

Таблица 4

Результаты определения никеля(II) в сточных водах, донных отложениях, нефти и нефтепродуктах Баку ( $n = 6, P = 0,95$ )

Объект анализа	Введено мг/л	Найдено, мг/кг		$S_r$
		С добавкой	$X \pm \frac{t_p \times S}{\sqrt{n}}$	
Сточная вода	5,93	6,52	0,59±0,06	0,05
Донные отложения	5,00	6,73	1,73±0,11	0,04
Нефть	10,16	16,34	$(6,18 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$	0,08
Мазут	10,12	12,81	$(2,69 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	0,04
Гудрон	10,14	14,45	$(4,31 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$	0,06

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. Талыбов Г.М., Ширинова Н.А., Юсубов Ф.В., Гурбанов Г.Р. Залов А.З. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. LXVI. 2. 46–50.
2. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимых областях в неорганическом анализе. Москва. Бином. Лаборатория знаний. 2007. 711с.
3. Коломиец Л.Л. ЖАХ. 1999. 54. С.34–36.
4. Самарина Т.О., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. ЖАХ. 2012. 67. 4. 364.
5. Shabani A.M., Dadfarnia S., Shahbazi Z. Bul. of Chem. Soc. of Ethiopia. 2008. 22. 3. P. 323–329.
6. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Chem. J. 2014. 4. 5. P. 20–25.
7. Zalov A.Z., İsgenderova K.O., Askerova Z.G. Chem. Probl. 2021. 3 (19). P. 150–160.
8. Zalov A.Z., Novruzova N.A. Babayeva G.V. International J. of Chemical Studies. 2016. 4. 3 P. 1–6.
9. Zalov A.Z., Gasimova Y.C., Ibrahimova Sh.A. J. of Applied Science. 2016. 2. 6. P. 1–13.
10. Zalov A.Z., Verdizadeh N.A., Agayeva R.M. J. of Research Analytica, 2016. 2. 3. P. 83–90.
11. Zalov A.Z., Abaskulieva U.B., Verdizade N.A. Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иванов. 2012. 55. 10. С. 23–29.
12. Корнев В. И., Семенова М.Г., Меркулов Д.А. Коорд. Химия. 2009. 35. 7. С. 527–534.
13. Жаманбаева М.К., Абилова М.У., Мусабекова А.А. Вестник КазНУ, Серия химия. 2012. 1 (65). С. 58–61.
14. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. 250 с.
1. Talybov G.M., Shirinova N.A., Yusubov F.V., Gurbanov G.R., Zalov A. Z. Ros. Khim. Zh. 2022. 6. 2. P. 46–50. (in Russian).
2. Marczenko Z. Baltsejak M.K. Metodi Spectrophotometrii v UF I vidimoy oblastiakh M: Binom, Laboratoriya znaniy. 2007. P. 711. (in Russian).
3. Kolomiets L.L. Russ. J. of Analyt. Chem. 1999. 54. 1. P. 34–36. (in Russian).
4. Samarina T.O., Ivanov V. M., Figurovskaya V.N. J. of Analyt. Chemistry. 2012. 67. 4. P. 364. (in Russian).
5. Shabani A.M., Dadfarnia S., Shahbazi Z. Bul. of Chem. Soc. of Ethiopia. 2008. 22. 3. P. 323–329.
6. Zalov A.Z., Gavazov K.B. Chem. J. 2014. 4. 5. P. 20–25.
7. Zalov A.Z., İsgenderova K.O., Askerova Z.G. Chem. Probl. 2021. 3 (19). P. 150–160.
8. Zalov A.Z., Novruzova N.A. Babayeva G.V. Inter. J. of Chem. Studies. 2016. 4. 3. P. 1–6.
9. Zalov A.Z., Gasimova Y C., Ibrahimova Sh.A. J. of Applied Scien. 2016. 2. 6. P. 1–13.
10. Zalov A.Z., Verdizade N.A., Agayeva R.M. J. of Research Analytica. 2016. 2. 3. P. 83–90.
11. Zalov A.Z., Abaskulieva U.B., Verdizade N.A. ChemChemTech. 2012. 55. 10. P. 23–29. (in Russian).
12. Kornev V.I., Semenova M.G., Merkulov D.A. Coord. chemistry. 2009. 35. 7. P. 527–534.
13. Zhamanbaeva M.K., Abilova M.U., Musabekova A.A. Bull. of KazNU Chem. Series. 2012. 1 (65). P. 58–61.
14. Dorohova E.N., Prokhorova G.V. Analytical chemistry (physical and chemical methods of analysis). M: Higher school. 1991. 250 p.

15. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Изд. Химия. Москва. 1972. 426 с.
16. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. Мир. Москва. 1991. 592 с.
17. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Talanta. 2005. 66. 1. P. 40–44.
18. Ramachandraiah C., Kumar J.R., Reddy K.J. J. Environ. Manag. 2008. 88. 4. P. 729–736.
19. Jadhav V.A., Kulkarni M.U. Journal of the Indian Chemical Society, 1992. 69. 5. P. 287–288.
20. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Analytical Sciences. 1986. 2. 6. P. 549–552.
21. Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J. J. of Trace Elements in Med. and Biol. 2008. 22. 4. P. 285–295.
22. Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B. Bull. Korean Chem. Soc. 2007. 28. 3. P. 373–378.
15. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A practical guide to photocolorimetric and spectrophotometric methods of analysis. Ed. Chemistry. Moscow. 1972. 426 p. (in Russian).
16. Bellami L. The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. M: Mir. 1991. 592 p. (in Russian).
17. Yoshikuni N., Baba T., Tsunoda N., Oguma K. Talanta. 2005. 66. 1. P. 40–44.
18. Ramachandraiah C., Kumar J.R., Reddy K J. J. Environ. Management. 2008. 88. 4. P. 729–736.
19. Jadhav V.A., Kulkarni M.U. J. of the Indian Chem. Soc. 1992. 69. 5. P. 287–288.
20. Otomo M., Watanabe T., Moriya M. Analyt. Sciences. 1986. 2. 6. P. 549–552.
21. Sarma L.S., Kumar J.R., Reddy K.J. J. of Trace Elements in Med. and Biology, 2008. 22. 4. P. 285–295.
22. Rekha D., Kumar J.D., Jayaraj B. Bull. of the Korean Chem. Soc. 2007. 28. 3. P. 373–378.

Поступила в редакцию 23.10.2022  
Принята к опубликованию 21.11.2022

Received 23.10.2022  
Accepted 21.11.2022