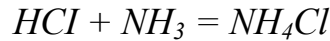


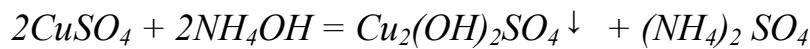
Kompleks birləşmələr və onların analitik əhəmiyyəti

Bəzi birləşmələr valent etibarlı ilə doymuş olmasına baxmayaraq, onlar öz aralarında birləşərək daha mürəkkəb molekulları əmələ gətirir.

Məsələn, HCl məhluluna ammoniyak qazı buraxdıqda qaz turşuda həll olaraq yeni davamlı birləşmə əmələ gətirir.



Həmçinin mis 2-sulfat məhluluna ammonium-hidroksid əlavə etdikdə göy rəngli çöküntü əmələ gəlir:



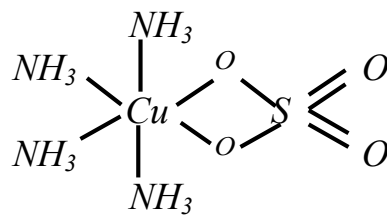
Əmələ gələn çöküntü hidrosidin artığında həll olur və yeni tərkibli birləşmə əmələ gətirir: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

NH_4Cl , $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ və digər bir çox birləşmələrin əmələgəlmə mexanizmini klassik valentlik nəzəriyyəsi ilə izah etmək mümkün olmur.

Məsələn, ion rəbitəsi əks yüklü ionların elektrostatik qarşılıqlı cazibəsi zamanı yaranır.

Kovalent rəbitə şərikli elektron cütü hesabına yaranır.

Bizim misalda $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ tərkibli maddənin quruluşunu rəbitələrlə yazsaq



Cu atomunun 6 valentli olması aydın görünür. Bu isə valentliyin yaranması haqqında mövcud olan nəzəriyyələrə zidd olur və bunun mexanizmi uzun müddət izah oluna bilmirdi.

Nəhayət 1893-cü ildə İsveçrə alimi Alfred Verner yeni nəzəriyyə irəli sürdü. Onun nəzəriyyəsinə görə bir sıra metal atomları əsas valentliklərindən başqa əlavə valentliklər hesabına başqa atomları və ya neytral molekulları özünə birləşdirə bilir.

Bu zaman əlavə valentliklərin sayı əsas valentliklərin sayının minimum iki , maksimum üç mislinə bərabər olur. Dövri sistemdə əlavə yarımqrup elementləri bir qayda olaraq kompleksəmələgətirici elementlər olub xaricdən ikinci elektron təbəqəsində olan boş orbitalların hesabına asanlıqla əlavə valentlik yaradırlar.

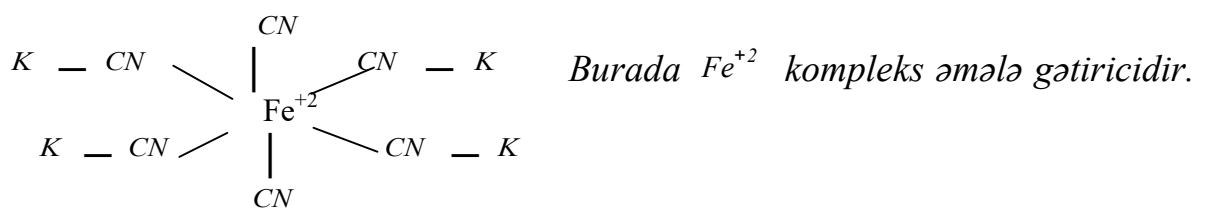
Belə birləşmələr əmələ gələrkən əsas valentliklər ion rabitəsi hesabına yarandığı halda əlavə valentlik donor akseptor rabitəsi hesabına yaranır.

Bütün bu deyilənləri nəzərə alaraq kompleks birləşmələrə tərif verə bilərik.

Birləşmə əmələ gələrkən ion rabitəsi ilə yanaşı ən azı bir donor-akseptor rabitəsi (bu isə özlüyündə koordinativ rabitənin bir növüdür) yaranarsa belə birləşmələrə kompleks və ya koordinasiya birləşmələr deyilir. Donor-akseptor rabitəsinə bəzən də koordinativ rabitə deyilir.

Kompleks birləşmələrdə özünə əks işarəli ion və ya neytral molekul birləşdirən iona kompleksəmələgətirici ion deyilir. Belə ion adətən müsbət yüklü olur və metallardır.

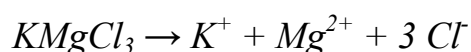
Vernerin nəzəriyyəsi istifadə edərək sarı qan duzu adlanan və analitik kimyada iki valentli dəmirin təyininə istifadə olunan $K_4 [Fe(CN)_6]$ birləşməsinə aşağıdakı quruluş sxemini vermək olar:



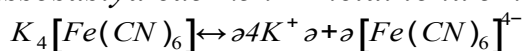
Sonrakı tədqiqatlar nəticəsində kompleks əmələ gətiricinin əhatəsində olan ion və neytral molekullara liqand (adent) adı verilmişdir. Liqand latın sözü olub, Liqare-birləşdirmək sözündən yaranmışdır.

Tərkibindən göründüyü kimi sarı qan duzunda iki metal atomu vardır. Belə birləşmələrə misal olaraq $KMgCl_3$ tərkibli karnallit mineralını da göstərmək olar. Bu, təbii birləşmə olub tərkibində adətən 6 molekul su saxlayır və kristalhidrat adlanır.

Sarı qan duzu ilə karnallit mineralı arasında fərq ondan ibarətdir ki, $KMgCl_3$ suda dissosiasiya edərkən, yəni ionlarına dağılarkən məhlulda 2 metal ionu əmələ gəlir:



Sarı qan duzu isə dissosiasiya edərkən 2 metal ionu əmələ gəlmir:



$[Fe(CN)_6]^{4-}$ kompleks ion adlanır. Buradan da kompleks birləşmələrə əlavə bir tərif də vermək olar. Dissosiasiya etdikdə məhlulda kompleks ion əmələ gətirən birləşmələrə kompleks birləşmələr deyilir.

Aşağıdakı cədvəldə kompleks birləşmələrdə ən çox təsadüf edilən liqandlar verilmişdir. Onlar neytral molekullar və ionlar ola bilərlər.

Neytral molekullar	İonlar
CO –karbonil	Cl ⁻ - xloro
NH ₃ - amin və ya ammoniyak	OH ⁻ - hidrokso
H ₂ O- akva	CN ⁻ siano
NO -nitrozil	CNS ⁻ - rodano
	NO ₂ ⁻ - nitro
	PO ₄ ³⁻ - fosfato
	C ₆ H ₅ COO ⁻ - benzoato
	CH ₃ COO ⁻ - asetato

Kompleks birləşmələrdə kompleksəmələgətirici ion liqandla birlikdə daxili sferanı, əks işarəli ion isə xarici sferanı təşkil edir.

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ - birləşməsində düz mütərizənin içərisi daxili sfera, SO_4^{2-} ionu isə xarici sfera adlanır.

Kompleks birləşmələrdə əsas və əlavə valentliklərin sayına kompleks əmələgətiricinin koordinasiya ədədi deyilir. Bu ədəd bir qayda olaraq liqandların sayına bərabər olur.

İki dəfə Nobel mükafatı laureatı Laynus Polinq (mükafatın birini oğlu ilə birlikdə almışdır) koordinasiya ədədinə liqand ədədi deməyi təklif etmişdir. Bu ədədlərdən ən çox rast gəlinəni 2, 4, 6 olur. Bundan başqa koordinasiya ədədi 3, 8, 12 olan bir birləşmələr də məlumdur.

Bəzən bir metal ionu bir neçə koordinasiya ədədi yarada bilir. Məsələn Cu elementinin 2, 4, 6 koordinasiya ədədli birləşmələri mövcuddur.

Kompleks birləşmələrdə kompleks əmələgətirici elementə mərkəzi atom deyilir.

Bizim göstərdiyimiz kompleks birləşmələr sadə quruluşlu olduğundan quruluşları Vernerin koordinasiya nəzəriyyəsi ilə asan izah olunur.

Amma elə mürəkkəb quruluşlu kompleks birləşmələr vardır ki, onların əmələgəlmə mexanizmini və quruluşlarını izah etmək üçün yeni nəzəriyyələr işlənib hazırlanmışdır.

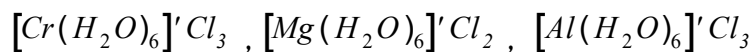
Bunlar mövzunun planında verilmişdir və sizin tədris proqramına əsasən yalnız adları çəkilir.

Kompleks birləşmələr tərkib və xassələrinə görə 4 qrupa ayrılır.

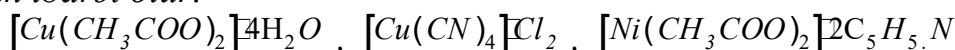
1. Amiakatlar. Belə komplekslərdə liqandlar ammoniyak molekullarından ibarətdir. Məsələn: $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$; $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ və s.

2. Akvokomplekslər. Liqandlar su molekulları olub kompleks birləşmələrin daxili sferasında və eləcə də xarici sferada yerləşə bilər.

Məsələn;



3. Asidokomplekslər. Belə kompleks birləşmələrdə liqandlar müxtəlif turşu anionlarından ibarət olur.



4. Tsiklik və ya xelat komplekslər. Mərkəzi atom (kompleksəmələgətirici) eyni liqandın iki və ya çox donor atomu ilə birləşsə, belə komplekslər xelat adlanır. (xelat sözünün mənası xərçəng deməkdir).

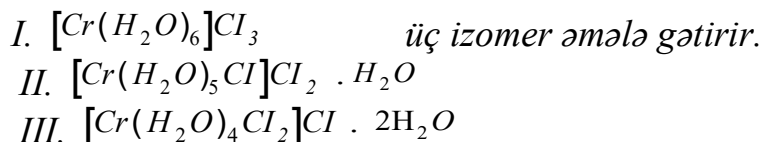
Məsələn Benzoy turşusu, sirkə turşusu xelat əmələgətiricidir.

Kompleks birləşmələrdə izomerlik.

Izomerlik latınca izo- eyni, mer- ölçü sözlərindən düzəldilmişdir ki, kimyada eyni tərkib mənasını verir.

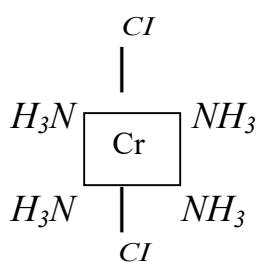
Kompleks birləşmələrdə izomerlik hadisəsi də xarakterikdir. Bunlardan aşağıdakıları göstərmək olar.

1. Hidrat izomerliyi. Adından göründüyü kimi tərkibində su molekulları olan kompleks birləşmələrdə hidrat izomerliyi meydana çıxır. Bu zaman tərkibində olan su molekulları kompleks birləşmənin daxili və xarici sferasında müxtəlif cür paylanır. Məsələn,

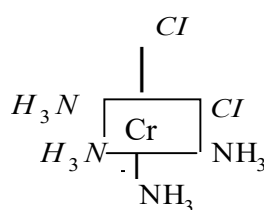


2. Həndəsi izomerlik. Kompleks birləşmələrdə mərkəzi atoma nəzərən liqandların fəzada tutduqları vəziyyət müxtəlif olduqda həndəsi izomerlik yaranır.

Məsələn, $[Cr(NH_3)_4]Cl_2$ kompleksində iki izomer ola bilər.

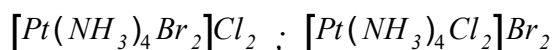


trans izomer



sis izomer

3. İon izomerliyi. Bu izomerlik zamanı kompleksin daxili və xarici sferasında yerləşən ionlar müxtəlif cür paylana bilər. Məsələn:



Kompleks birləşmələrin adlanma qaydası.

Nəzəri və tətbiqi kimyaya dair Beynəlxalq nomenklatura komissiyasının qəbul etdiyi qərara əsasən kompleks birləşmələr aşağıdakı ardıcılıqla oxunur:

1. İlk növbədə kation, sonra isə anion adlandırılır.
2. Liqandların əvvəlcə mənfi, sonra neytral (yəni su, ammonyak, ammin və s.) və daha sonra müsbət yüklü hissəciklər adlandırılır.
3. Elektromənfi liqandları adlandırmaq üçün onların latınca adlarının axırına "O" hərfi əlavə edilir.
4. Kompleks birləşmələrdə eyni liqand bir neçə molekul olarsa onların miqdarı yunanca ədədlərin adından istifadə olunur. Məsələn, 1-mono, 2-biş, 3-tris, 4-tetra, 5-penta, 6-hekxa, 7-hepta, 8-okta və s.
5. Anion kompleks birləşmələrdə kompleks ionu adlandırmaq üçün kompleks əmələgətirici metalın axırına "at" şəkilçisi əlavə edilir və mötərizədə onun oksidləşmə dərəcəsi göstərilir. Məsələn, Ferrat, platinat, merkurat, kuprat və s.

Bəzi kompleks birləşmələrin adları.

Kompleks birləşmələrin kimyəvi formulu	Kompleks birləşmənin adı
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Heksaamin kobalt (III) xlorid
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	Tetraamin kuprum (II) sulfat
$[Fe(H_2O)_6]SO_4$	Heksaakva ferrium (II) sulfat
$K_4[Fe(CN)_6]$	Kalium heksasiano ferrat (II)
$K_3[Fe(CN)_6]$	Kalium heksasiano ferrat (III)
$K_2[HgJ_4]$	Kalium tetrayodo merkurat (II)
$[Pt(NH_3)_2]Cl_4$	Diamin platin (IV) xlorid

Kompleksonometriya

Sanitar-klinik analizdə metal ionlarının miqdarı analizi üçün kompleksometriya geniş istifadə edilir.

Kompleksonometriya – miqdarı analiz metodu olub kompleksəmələgətirmə reaksiyasına əsaslanır və bu zaman metalların kompleksionlarla davamlı birləşmələri alınır.

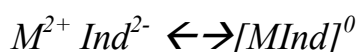
Kompleksonlar polidentant liqandlar olub davamlı xelat birləşmələr yarada bilər. Analitik praktikada çox vaxt kompleksion kimi Trilon B işlənir (qısaca Na_2H_2T). Bu 6-dentantlı liqand bir çox metallarla davamlı komplekslər əmələ gətirir.

Komplekometriyada Trilon B işlənərsə bu trilonometriya adlanır. Trilon B-nin metalların əksəriyyətinin kationlarıyla çox möhkəm rəngsiz kompleksləri yaratmaq qabiliyyəti ən qiymətli xüsusiyyətidir, bu halda reaksiya həmişə metalın kationunun yükündən asılı olmayaraq 1:1 nisbətində və iki protonun sıxışdırılmasıyla gedir:

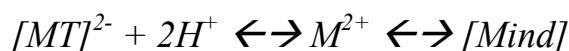
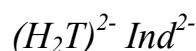


Bu qarşılıqlı təsirin dönər olmasını nəzərə alaraq, analitik reaksiyanın tam getməsinin təminatı üçün pH-ın müəyyən qiymətini saxlamaq lazımdır. pH-ın optimal qiyməti kompleksin sabitliyiylə və müəyyən edilən metalın hidroksidinin həll ola bilməsiylə təyin edilir.

Kompleksonometriyada ekvivalentliyin nöqtəsinin qurulması üçün metal indikatorlarını tətbiq edirlər. Bu indikatorların, daha dəqiq onların anionlarının xüsusiyyətləri, müəyyən edilən metalın kationuyla kompleks yaratmaq qabiliyyəti olur, hansının ki, rəngləməsi indikatorun sərbəst anionunun rəngləməsindən fərqlənir:



Müəyyən edilən metalın kationu həm Ind^{2-} indikatorunun anionu, həm də trilon anionu $(H_2T)^{2-}$ iştirakı ilə maddəylə qarşılıqlı təsir edir, amma daha çox daha möhkəm kompleksi yaradan anionla qarşılıqlı təsirdə olur:



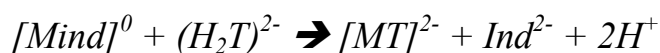
Şərt $K_{davamsızlıq} (MT^{2-}) < K_{davamsızlıq} (MInd)$



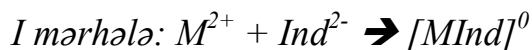
Trilonometriyada tarazlığın dəyişməsi

Ona görə də, tarazlığın trilon B-li kompleksə ($[MT]^{2-}$) yönəlməsi üçün, davamlılığı böyük olmalıdır, yəni $K_{davamsızlıq}(MT^{2-}) < K_{davamsızlıq}(Mind)$

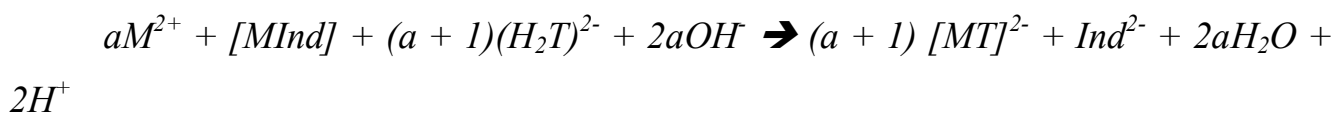
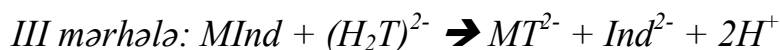
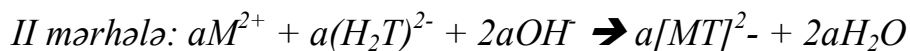
Analiz olunan məhlulda indikator əlavə etdikdə indikator əvvəlcə $[Mind]$ kompleksi əmələ gətirir və məhlul bu kompleksə xas olan II rəng alır. Rəngli məhlulda trilon B əlavə etdikdə o əvvəlcə analiz olunan metalın sərbəst ionları ilə qarşılıqlı təsirdə olur və rəngsiz kompleks $[MT]^{2-}$ əmələ gətirir və ekvivalent hala yaxınlaşanda $[Mind]^0$ kompleksi dağılır:



Ekvivalent nöqtəsində rəng kəskin dəyişir (rəng II \rightarrow rəng I), belə ki, indikatorlu kompleks tam dağılır, məhlulda isə rəngsiz kompleks $[MT]^{2-}$ qalır. Bununla da, trilonometrik proseslər belə gedir.



rəng I rəng II



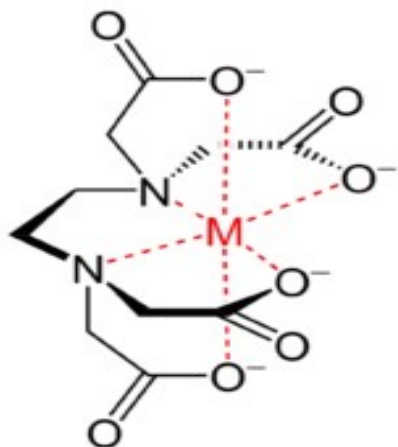
Trilonometriya sanitar-klinik analizdə dərman preparatının tərkibində kalsium, sink, magnezium, dəmir ionunu təyin etmək üçün, kalsium, maqnezium ionunun bədəndə təyin etmək üçün, suyun codluğunu təyin etmək üçün geniş istifadə olunur.

5.2 Kompleksonometrik titrləmə — kompleksonometriya

Metodun əsasları. Kompleksonometriya metalların aminpolikarbon turşuları-kompleksonlar ilə metalların ionları arasında daxili kompleks birləşmələrin yaranmasına əsaslanır. Hal-hazırda çox kompleksonlar hazırlanmışdır. Kimya və

əczaçılıq analizi təcrübəsində ən çox tətbiq edirlər kompleksen III kompleksini (ticarətdə adə trilon B) – etilendiamintetraasetat (EDTA) turşusunun dinatirum duzunun. Reaksiyaların tənliklərində sadəlik üçün EDTA-nı $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$ şəklində göstərilər. EDTA metallarla qarşılıqlı təsir vaxtı birləşməsinin daimi tərkibli

1:1 quruluşa malik olan daxili kompleks birləşmələr yaradır:

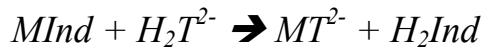


Reaksiya vaxtı ayrılan hidrogenin ionları kompleksin yaranmasının reaksiyasının sola tarazlığını yönəldirlər, buna görə reaksiyanın titrləməsinin

bütövlüyü üçün titrləmə məhlulun (pH) daimi turşuluq dərəcəsi olan bufer qarışığında keçirirlər. EDTA-la metalların ionlarının əksəriyyətin kompleksləri asan yaranır, suda həll edilə biləndir və kifayət qədər möhkəmliyə malikdirlər. Onların davamlılığının sabitləri, bir qayda olaraq, 10^8 -dən çox olduğu üçün, təyinin (99,99% və ya 10^4) yüksək dəqiqliyini təmin edir.

Metalloxrom indikatorlar. Metal-ionalarla davamlılığın kiçik sabitinə malik olan rənglənmiş kompleks birləşmələr yaradır. Həm də kompleksin rəngi indikatorun azad formasının rəngindən fərqlənir. Ən çox qara xüsusi turşulu xromlu indikator (erioxrom qara T-ni), tünd göy turşulu xromlu indikator, mureksid, nadir halda pirokatexin bənövşəyisi, ksilenol narıncı tətbiq edilir:

Qara xüsusi turşulu xromlu indikator (erioxrom qara T). Üzvi azorəngləyici olub, neytral və ya qələvi mühitdə (pH 7—11) metalların ionalarıyla kompleks birləşmələri yaratmaq qabiliyyətinə malikdir. İndikator göy rəngə, indikatorun kompleks birləşmələri — qırmızıya rənglənmişdir. Metalın duzunu təhlil edilən məhluluna indikatorun əlavə edilməsi vaxtı kompleks $[\text{MInd}]$ yaranır, və məhlul qırmızı rəngə rənglənir. Ekvivalentliyin nöqtəsində EDTA ilə məhlulun titrləməsi vaxtı $[\text{MInd}]$ -i dağıdan EDTA artığı meydana çıxır. Ekvivalentliyin nöqtəsində məhlulun rəngləməsi qırmızıdan göyə çevrilir:



Mureksid – neytral mühitdə qırmızı-bənövşəyi, zəif qələvi mühitdə bənövşəyi, Ni²⁺ ilə sarı, Cu²⁺ ilə sarı-narıncı, Ca²⁺ ilə qırmızı rəngə boyanır.

İndikatorların məhlulları davamsızdır, onları 0,1—0,5% qatılıqda istifadə günündə hazırlayırlar və quru halda yaxud NaCl-la (1:200 — 1:500) qarışıq şəklində tətbiq edirlər. Titrləməyə ≈0,3 q. qarışığı götürürlər, titrlənən məhlula əlavə edirlər və tozun həll olunmasına qədər qarışdırırlar.

Titrantlar. 0,01 M , 0,05 M, 0,1 M EDTA məhlulları, 0,1 və 0,01 N maqnezium sulfat məhlullarını və 0,1; 0,01 N sink sulfatın məhlullarını tətbiq edirlər. EDTA məhlulunu kimyəvi təmiz "Trilon B"-nin dəqiq analiz miqdarına əsasən distillə edilmiş, Ca²⁺ və Mg²⁺-ionları qarışığundan azad olmuş suda hazırlayırlar. EDTA məhlullarını hazırlamazdan qabaq suyun bu məqsəd üçün yararlığını yoxlamaq üçün 0,1 q Qara xüsusi turşulu xromlu indikatorun NaCl-la (1:500) qarışığını və ammonyak bufer məhlulunu əlavə edirlər. Məhlulun rəngləməsi bənövşəyi olmalıdır, 1— 2 damcı 0,05 M EDTA məhlulu əlavə edilmə vaxtı göyə keçməlidir və 1— 2 damcı 0,1 N ZnSO₄ əlavə edilmə vaxtı yenidən bənövşəyiyə geri keçməlidir. Əgər su sınağa dözmürsə, onu kationitoli KU-2-lə sütundan buraxılma vasitəsilə təmizləyirlər.

EDTA məhlulunun titri ya kimyəvi təmiz "Трилона В"-nin dəqiq miqdarına (hansından ki məhlul hazırlanıb), ya da standartlara əsasən – metallik Sink və ya kalsium karbonata (hansının dəqiq miqdarını duru H₂SO₄ -də həll edir və su ilə 1000 sm³-ə çatdırırlar) təyin edirlər. Standartın (20-25 sm³) məhlulunun bir hissəsi turşulu xromlu qara xüsusisi iştirakı ilə EDTA məhluluyla titrini müəyyən edirlər və hesablayırlar. EDTA məhlulları 3 ay ərzində davamlıdır.

ZnSO₄ məhlulunu ya metallik sinkin, ya da sink sulfatın dəqiq miqdarına əsasən hazırlayırlar. Axırncı halda məhlulun titrini EDTA məhluluna görə qururlar. Maqnezium sulfatın məhlulunu duzun fiksanasından və ya maqnezium sulfatın kristallarından hazırlayırlar, axırncı halda məhlulun titri EDTA məhlulu üzrə qurulur.

Kompleksonometriyanın tətbiqi. EDTA-ın məhlullarla titrləməsi bufer məhlulları (əksər hallarda ammoniyaklı) iştirakınla keçirirlər, hansılar ki, titrləmə prosesində lazımlı pH (qələvi mühit) dəstəkləyirlər. Əczaçılıq analizində metod kalsiumun(xlorid, qlukonat, laktat duzlarının, sinkin oksid və sulfat preparatlarının, maqneziumun sulfat və bismutun əsasi nitratının miqdarı təyini üçün tətbiq edirlər. Kalsiumun duzlarının analizi vaxtı tünd göy turşulu xromlu indikatoru, sinkin və maqneziumun duzları üçün erioxrom qara T, Bismutun duzları üçün – pirokatexin bənövşəyisinin və ksilenol narıncının qarışığını tətbiq edirlər. Kompleksonometrik titrləmə həmçinin metalların analizi ərintilər, suyun sərtliyinin təyində geniş tətbiqini tapdı.

Əgər metalın duzu üçün indikator naməlumdursa, əks titrləməni tətbiq edirlər - metalın duzunun məhluluna EDTA məhlulunun 0,05 M artığını, 0,1 q indikator qarışığını əlavə edirlər və 0,1 n $MgSO_4$ və ya $ZnSO_4$ məhlulu ilə qırmızıya göydən məhlulun rənginin keçidinə qədər titrləyirlər.