Mühazirə 7.

Kompleks birləşmələr və əhəmiyyəti

 Kompleks birləşmələr molekulyar və ya ion birləşmələr olub, metal, qeyri metal atom və ya ionlarına digər neytral molekul və ya ionların birləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Digər təyinata görə məhlulda və bərk kristal halda eyni tərkibə malik olan maddələr kompleks birləşmə adlanır.

 

Heksasianofetrat ionu həm məhlulda həm də bərk kristal şəklində tərkibini sabit saxlayır, dəyişmir. Məs. 

 Kompleks birləşmələrə aşağıdakı tərkib hissələr aiddir.

1. Mərkəzi atom və ya kompleks əmələ gətirici

2. Kompleks əmələ gətiricinin öz ətrafında tutub saxladığı ion və molekullar. Bunlara liqandlar deyilir.

Kompleks əmələ gətirici ion və liqand birləşib kompleksin daxili sferasını əmələ gətirir. Əgər kompleks birləşmə ion xarakterlidirsə o, xarici təbəqəyə də malik olur ki, bu da əks yüklü ionlar hesabına əmələ gəlir. Məs. sarı qan duzunda kompleksəmələgətirici (Fe+2) ilə liqand (CN-) ilə birləşib daxili sferanı əmələ gətirir. Müsbət yüklü K+ ionuisə xarici .sferanı əmələ gətirir.

 Neytral xassəli komplekslər xarici sferaya malik olmur. Məs. .

Kompleksəmələgətirici kimi s, p və d sıralı ixtiyari metal və qeyri metal iştirak edə bilər. Liqand kimi yalnız p elementlər, onların ionları və müvafiq birləşmələr olur. Liqandlar müsbət yüklü , məs. , mənfi yüklü, məs. , neytral , və s. ola bilər.

 Kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi o zaman mümkündür ki, liqandda bölünməmiş elektrik cütü, kompleks əmələgətiricinin xarici energetik təbəqəsində isə liqandın bölünməmiş elektrik cütünü birləşdirmək üçün boş orbital olsun. Bu zaman liqand elektron verir (donor) bu elektronlar hesabına donor-akseptor rabitəsi yaranır. Məs hidrogen tetraftor boratın əmələ gəlməsi donor akseptor hesabına olur.



 donor akseptor rabitə əmələ gətirən elektronlar

Digər variant da var. Yəni kompleksəmələgətiricinin elektron cütü liqandın orbitalında olan boş yerləri doldurur. Bu cür koordinasion rabitəyə dativ rabitə deyilir.

Liqandlar dendantlıq xassəsinə, kompleksəmələgətirici isə koordinasiya ədədinə malikdir.

Dendantlıq-latın sözü olub dişciklər deməkdir. Dendantlıq liqandın koordinasion rabitə əmələ gətirmə qabiliyyətinə deyilir. Bu cəhətdən liqandlar 2 qrupa bölünür.

1. Mondendant liqand. Bu bir koordinasion rabitə əmələ gətirir.

Məs.     monodentant liqandlardır.

2. Polidentant liqand. Bunlar 2 və daha çox koordinasion rabitə yaradır.

 Bunlara  ,  ,  ,  və s. ionları misal göstərmək olar.

Liqandla kompleksəmələgətirici arasında yaranan rabitənin sayına kompleksəmələgətiricinin koordinasiya ədədi deyilir. Məs. sarı qan duzunda (K4[Fe(CN)6]) sianid anionu mondentant liqanddır. Bu birləşmədə liqandları sayı 6-ya bərabərdir. Deməli, Fe2+ ionunun koordinasiya ədədi 6-yabərabərdir. Qırmızı qan duzunda () 3 ədəd 2 dentantlı liqand var.  ionunun koordinasiya ədədi 6-dır.

 Eyni bir liqand hər bir konkret halda müxtəlif dentantlıq xassəsini nümayiş etdirir. Məs. etilen diamin tetra sirkə turşusu 6 dentantlı liqanddır. Ancaq bu kompleksəmələgətiricinin təbiətindən asılıdır. Əgər kompleksəmələgətirici iki valentlidirsə 4, üç valentlidirsə 5, dörd valentlidirsə 6 rabitənin hamısı tutulur.



-2

 Mg+2





 +Ni+2 → i

Polidentant liqandla əmələ gələn kompleksə xelat və ya daxili kompleks birləşmə deyilir. Kompleks birləşmələr analitik kimyada dəyərli xassələr göstərir. Ona görə də analitik kimya praktikasında geniş miqyasda tədqiq olunur və aşağdakı xassələrinə görə tətbiq olunur.

1. Kompleksəmələgətirici və liqandlar komplekin daxili sferasının tərkibinə daxil olub, məhlulda sərbəst ion şəklində olur. Analitik reaksiyada bunun ayrı-ayrı tərkibi sübut oluna bilmir. Deməli sadə ionlar kompleksin tərkibinə daxil olduqda xassələri dəyişir. Bu birləşmələrdən kimyəvi analizdə maddələri bir-birndən ayırmaq, pərdələmək üçün istifadə olunur.

2. Kompleks birləşmələrin əksəriyyəti xarakterik rəng kəsb edir. Buna görə onları aşkar etmək və miqdarını fotometriya üsulu ilə təyin etməyə zəmin yaranır.

3. Bir çox kompleksəmələgəlmə reaksiyaları miqdarca baş verir. Buna görə kompleksəmələgəlmə reaksiyasından miqdari analizdə tətbiq olunur.

4. Kompleksəmələgəlmə reaksiyaları seçicidir. Bu xassə mürəkkəb qarışıqları öz tərkib hissələrinə ayırmadan da analiz aparmaya imkan verir.

 Bu səbələrdən onlar analitik kimyada geniş tətbiq olunur.

**Kompleks birləşmələrin analitik sabitləri**

Kompleksəmələ gəlmə reaksiyaları müvafiq tarazlıq sabiti ilə xarakterizə olunur ki, buna kompleksin yaranma sabiti və ya davamlılıq sabiti deyilir. Davamlılıq sabiti β ilə işarə olunur. Adətən kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi bir neçə mərhələdə baş verir. Hər bir mərhələnin özünün davamsızlıq sabiti var ki, o da K ilə işarə olunur. Eyni temperaturda çoxpilləli kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının ümumi davamsızlıq sabiti üçün məsələn  kompleksinin əmələ gəlmə mərhələləri aşağdakı kimidir.

 I mərh. 

 

 II mərh. 

 

Çox mərhələli kompleksəmələgəlmə reaksiyasının ümumi davamlılıq sabiti mərhələləli davamsızlıq sabitinin vurma hasilinə bərabərdir.

  

 Göğstərilən düsturda qatılıq mol/l ilə ifadə olunduğu üçün buna konsentrasion davamlılıq sabiti də deyilir və ilə işarə olunur.

Termodinamik davamlılıq sabiti də var ki, bu ilə işarə olunur.

Ümumi halda  reaksiya üçün

  

 Termodinamik davamlılıq sabiti məhlulda olan ionların fəal qatılığından, yəni ion qüvvəsindən asılıdır.

 Analitik kimyada çox zaman davamlılıq sabiti yerinə onun tərs qiyməti olan davamsızlıq sabitindən istifadə olunur.

 davamsız

Davamsızlıq sabiti kompleksin öz ionuna parçalanma reaksiyasının tarazlıq vəziyyətini ifadə edir.

  bu reaksiya əks etdirir ki, 

Davamsızlıq sabiti kompleks ionunun öz tərkib hissələrinə ayrılma qabiliyyətinin miqdari kəmiyyətidir. Kdavamsızlıq ədədi qiymətcə nə qədər çox olsa, kompleks bir o qədər davamsızdır. Kdavamsılıq az olarsa, kompleks bir o qədər davamlı olur.

 Kimyəvi analizdə davamsızlıq sabitindən istifadə edərək kompleksin tərkibinə daxil olan kompleksəmələgətirici və liqandın qatılığını hesablamaq mümkündür.

*Məs. * birləşməsinin qatılığı *C = 1mol/l* olarsa,  *CAg =? CCN = ?*

 **

 ** (cədvəldən tapılır)

 *  *

 **

 **

Bu argentim ionunun qatılığıdır.

 **

Kompleksin davamsızlıq sabitini və çətin həll olan duzun həllolma hasilini bilməklə kompleksin parçalanması və çöküntünün əmələ gəlməsi haqqında fikir yürütmək olar. Bunu konkret məsələ əsasında göstərək.

Misal. Qatılığı  həcmi  olan  kompleksinin üzərinə

*0,01 mol* həcmi  *0,5 l* olan KI məhlulu əlavə edilərsə, bu kompleks parçalanarmı

və AgI çöküntüsü əmələ gələrmi?

 Bu məhlulları bir-birinə qarışdırdıqda həcm 1 l olar. Deməli həcm iki dəfə artır. Ona görə başlanğıc maddələrin qatılığı iki dəfə azalır.

Onda,  olur.

 

Kompleksin davamsızlıq sabiti  olduğunu bilərək hesablaya bilərik. ,  qəbul edərək bunları davamsızlıq sabiti düsturunda yerinə yazsaq, onda buradan 

 

 

Deməli gümüş ionunun qatılığı 1,08 ∙ 10-8 mol/l olur.

Əgər AgI əmələ gələrsə, 

Bu ədəd AgI çöküntüsünün həllolma hasilinin  ədədi qiymətindən böyük olduğundan çöküntü əmələ gəlir və kompleks dağılır.

Davamsızlıq sabiti əsasında kompleksəmələgəlmə reaksiyanın istiqamətini də müəyyən etmək olar.

Adətən kompleksəmələgəlmə reaksiyasının istiqaməti o vaxt təyin edilir ki, mühitdə rəqib kompleksəmələgəlmə reaksiyasının imkanı mövcuddur. Bu o halda ola bilər ki, mühitdə bir kompleksəmələgətirici,iki və daha çox liqand və əksinə, bir liqand və ikidən çox kompleksəmələgətirici olsun. Belə olduqda bir neçə kompleksəmələgəlmə reaksiya baş verir. Burada əsas məsələ hansı reaksiyanın üstünlük təşkil etdiyini müəyyən etməkdir.

Analitik göstəriciyə görə reaksiyanın istiqaməti ya zəif elektrolit, ya da həllolma hasili daha böyük olan birləşmə alınması istiqamətində gedir.

Məs: Mühitdə  ,  ionları və liqand olaraq  var

Onda mis və kadmium ionlarının kompleks birləşmələri əmələ gəlir.

 

 

Bu reaksiyalar üçün davamlılıq sabiti 

 

Buradan görünür ki, mis ionunun əmələ gətirdiyi kompleksin davamlılığı kadmium ionunun əmələ gətirdiyi kompleksin davamlılığından 107 dəfə çoxdur..

Yəni . Ona görə də reaksiya mis kompleksinin alınması istiqamətində gedir. Bu qayda ilə çətin həll olan elektrolitlərin (kompleks birləşmə şəklində) həll olub-olmamasını müəyyən etmək olar.

 

1. Təcrübə yolu ilə (yəni sınaq şüşəsinə tökməklə)

2. Analitik qayda: 2 reaksiya gedir.

I hal 

II hal 

I hal üçün tarazlıq sabiti 

II hal üçün davamlılıq sabiti  6,8 ∙10-8 (cədvəldən götürülür)

Buradan 

olduğundan reaksiya getmir. Yəni 10-4 -lə 1 arasında olduğuna görə reaktivin artıq miqdarını əlavə etməklə, AgCl həll olması baş verir.

 Kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə təsir edən əsas amillərdən biri pH-dır.

pH-ın kompleksəmələgəlmə reaksiyasına təsiri liqandın dissosiasiya qabiliyyətinə göstərdiyi təsirlə izah olunur. Liqand məhlulda iki formada olur.

 

 ionlaşmamış ionlaşmış forma

Kompleksəmələgəlmə reaksiyada yalnız ionlaşmış forma əsas götürülür.

İonlaşmış formanın qatılığı liqandın dissosiasiya prosesi ilə müəyyən olunur və həmişə bu qatılıq

  

Reaksiyada istirak edən səmərəli miqdarı (L-) tapmaq üçün dissosiasiya dərəcəsindən (α) istifadə olunur. α-reaksiyada iştirak edən paydır.

 

Dissosiasiya dərəcəsi material balansı ilə liqandın ionlaşma sabiti düsturuna əsasən təyin oluna bilər. Material balansından göründüyü kimi

  (1)

  Kütlələrin təsiri qanunu tətbiq etdikdə

   bunu bir düsturunda yerinə yazsaq onda

 

  düsturunda -in qiymətini yerinə yazsaq

 

 Buradan görünür ki, liqand kompleksəmələgəlmə reaksiyasında iştirak edən maye liqandın turşuluq sabitindən *(K)* və hidrogen ionlarının qatılığından, yəni pH-dan asılıdır. pH-ın təsirini nəzərə almaq üçün davamlılıq sabitindən (β1) istifadə. olunur. (β1) = α ∙ β (α- düsturdan, β cədvəldən götürülür).