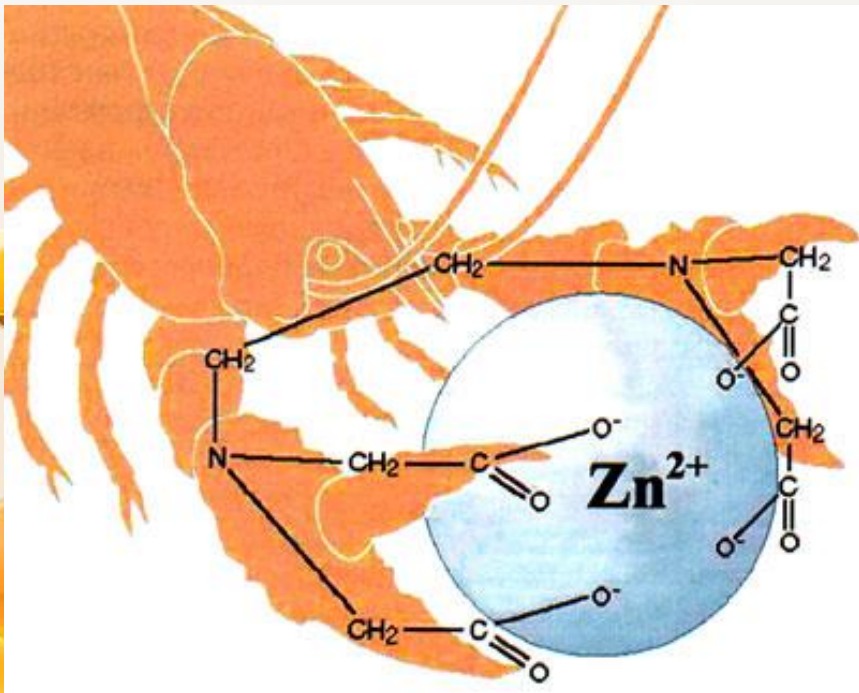


№ 7 Дәріс

**Талдаудағы комплекстүзу реакциялары.
Аналитикалық химияда қолданылатын
комплекті қосылыстар түрлері. Комплексті
қосылыстардың жалпы және сатылы түзілу
константалары.**

Комплексті қосылыстар деп орталық ионнан және оған координацияланған лигандылардан тұратын күрделі қосылыстарды атаймыз.



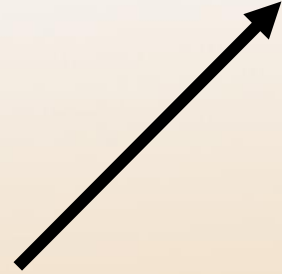
Комплексті қосылыстарға жоғары стехиометрия тән. Мысалы: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, $K[Ag(CN)_2]$.



Ішкі координациялық
сфера



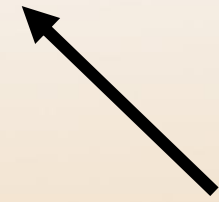
Сыртқы координациялық
сфера



Комплекстүзгіш
(Орталық ион)




Лигандтар



Координациялық
сан





Орталық ионды **комплектүзгіш** деп атайды. Әдетте комплектүзгіш ролін электрондары **d-орбитальда** орналасқан металл (M^{z+}) иондары атқарады: Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pd, Pt, Ag т.б.

Лиганд (L) – бейтарап молекула немесе бөлінбеген электрон жұбы бар теріс зарядталған анион (*ацидоли-ганд*).

Комплексті қосылыстардың **сыртқы** және **ішкі сфералары** **иондық байланыс** арқылы байланысқан, ал ішкі сферадағы **комплекс түзуші ионымен лигандылар** **электрваленттік байланыста** (донорлы-акцепторлы, ковалентті, сутекті).

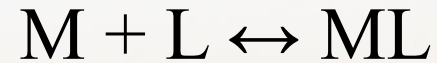




Комплекстүзгіш координациялық санмен сипатталады.

Координациялық сан – комплекстүзгіш пен лигандтардың арасындағы байланыс саны.

Орталық атом бірнеше лигандпен координациялық байланыс түзуі мүмкін (сатылы комплекс түзлу):



.....



Координациялық сан (КС) 2-ден 12-ге дейінгі кез келген бүтін мәндерге ие бола алады, ең жиі кездесетін КС – 4 пен 6, сирек -2 мен 8, одан да сирек -5 пен 7 болады. Мысалы, $[Ag(NH_3)_2]^+$ (КС = 2), $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (КС = 4), $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (КС = 6).

Орталық атомның заряды (z^+)	Гибридизация түрі (орбитальдар саны)	КС	Комплекстің түрі мен кеңістіктік конфигурациясы	Мысалдар
1+	sp (2)	2	ML2 (линейная)	$[Ag(CN)_2]^-$ $[Cu(NH_3)_2]^+$
2+	sp^3 (4)	4	ML4 (тетраэдр)	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $[Zn(OH)_4]^{2-}$
	dsp^2 (4)		ML4 (плоский квадрат)	$[PtCl_4]^{2-}$ $[PdBr_4]^{2-}$
2+	d^2sp^3 (6)	6	ML6 (октаэдр)	$[Fe(CN)_6]^{4-}$
3+				$[Fe(CN)_6]^{3-}$
4+				$[PtCl_6]^{2-}$



Лигандтардың координациялық байланыс түзу қабілеттілігі **дендаттықпен** сипатталады.

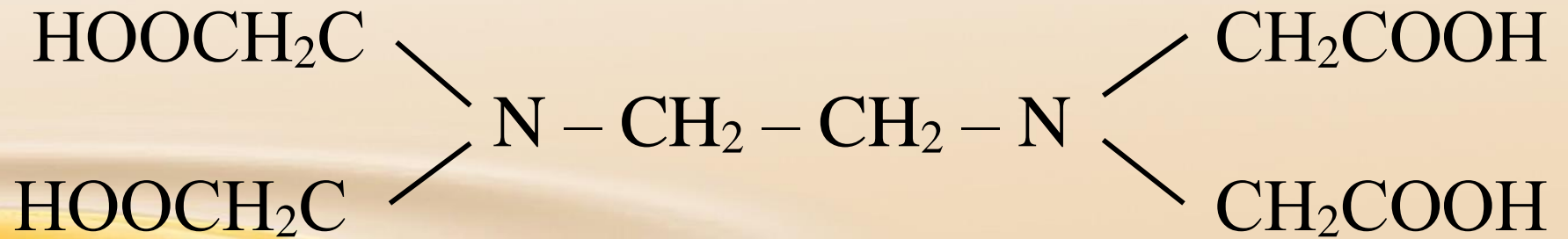
Кейбір лигандтар комплекстүзгіштің бірден артық атомдармен байланысып координациялық сферада бірден артық орын алады. Мұндай лигандтар **полидендатты** деп аталады. **Монодендатты** лигандтар координациялық орталықпен тек бір атоммен (ионмен) байланысып координациялық сферада тек бір орын алады.

Монодендатты лигандтар: Cl^- , NH_3 , H_2O_2 , CN^- т.б.

Полидендатты лигандтар: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , органикалық лигандтар,



мысалы:



Комплекстүзгіштің санына қарай комплекстік қосылыстар монодролы – бір комплекстүзгіш $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, және полидролы – екі, не одан да көп комплекстүзгіш $[\text{Al}_2\text{Cl}_6]$ болып бөлінеді.

Комплекстүзу процесі ертіндідегі лигандтың концентрациясына байланысты сатылай жүреді, сондықтан құрамы әр түрлі бірнеше комплекстік қосылыс түзілуі мүмкін. Мысалы, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

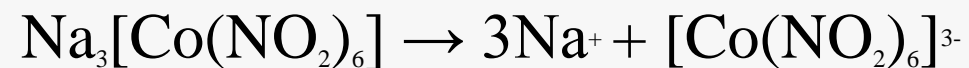
Ішкі сфераның зарядына байланысты комплекстер электрлит еместер, катионды және анионды болуы мүмкін.

Электрлит емес комплекстер үшін ішкі сфераның заряды нөлге тең ($z = 0$) және олардың сыртқы сферасы болмайды, мысалы: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]^0$

Катионды комплекстердің ішкі сферасының заряды оң (z^+) және олардың сыртқы сферасында аниондар болады, мысалы:



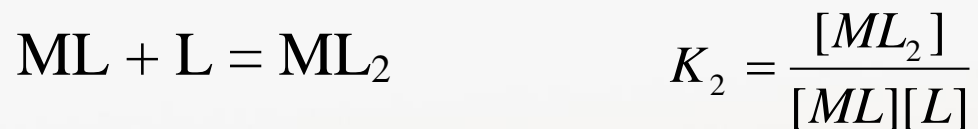
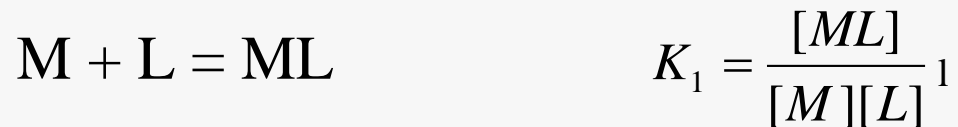
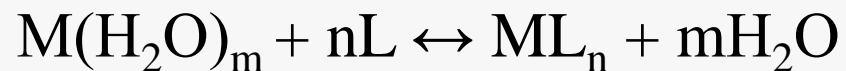
Анионды комплекстердің ішкі сферасының заряды теріс (z^-) және олардың сыртқы сферасында катиондар болады, мысалы:



Комплекстік қосылыстардың бірқатар бағалы қасиеттері

бар:

- Комплекстің құрамына кіретін комплекстүзгіш пен лигандтар ертіндіде бос түрінде жүрмейді. Ішкі координациялық сфераға кірген қарапайым бөлшектердің қасиеті өзгереді.
- Комплекстік қосылыстардың көпшілігінің өзіне тән бояуы болады.
- Көптеген комплекс түзу реакциясы толық, аяғына дейін жүреді.
- Комплекс түзу реакциялары таңдамалы жүреді .

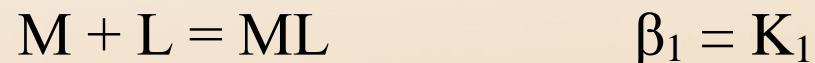


.....

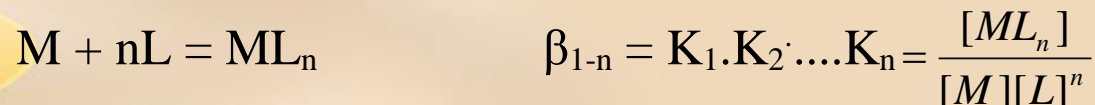



Реакцияның тепе-теңдік константасы қаншалықты келтірілген реакция аяғына дейін жүретінін көрсетеді, ол комплекстің **тұрақтылық константасы (β)** деп аталады

Әр реакцияға жалпы тұрақтылық константаларды келтіруге болады



.....






$K_4[Fe(CN)_6] = 4 K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$ - бұл толық қайтымсыз диссоциация

$[Fe(CN)_6]^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6 CN^-$ - қайтымды процесс

Осы тепе-теңдіктің константасы комплексті қосылыстың жалпы тұрақсыздық константасы деп аталады

$$\beta_{6-1} = \frac{[Fe^{2+}][CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{4+}}$$



Ал қарама-қарсы процесстің константасы – жалпы тұрақтылық константасы деп аталады

$$\beta_{1-6} = \frac{[Fe(CN)_6]^{4+}}{[Fe^{2+}][CN^-]^6}$$



Тепе-теңдік концентрациялардың орнына активтіктерін қойсақ термодинамикалық тұрақтылық константалары шығады:

$$\beta_{1-n} = \frac{a_{ML_n}}{a_M \cdot a_L^n}$$

Комплексті бөлшектер үшін материалдық балансты метал-ионы және лиганд арқылы келтіруге болады:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

$$C_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

Комплекстүзу тепе-теңдігін сипаттау үшін комплекстену функциясы пайдаланады

$$F(L) = C_M/[M]$$

Комплекстену функциясы кез-келген комплексті бөлшектердің мольдік үлесін есептеуге мүмкіндік береді:


$$\alpha_M^0 = [M]/C_M = 1/F(L)$$

$$\alpha_{ML} = [ML]/C_M = \beta_1 \cdot [L] \cdot \alpha_M^0$$

.....

$$\alpha_{ML_n} = [ML_n]/C_M = \beta_n \cdot [L]^n \cdot \alpha_M^0$$



- 
- Комплекс түзілу процесіне түрлі жағдайлар әсер етеді
- лигандтардың концентрациясы
 - ерітіндінің рН-ы
 - ерітіндінің иондық күші

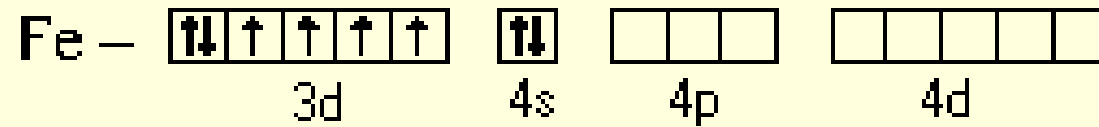
Қосымша реакцияларды ескеру үшін шартты тұрақтылық константаларын пайдалану керек (константа теңдеуіне тепе-теңдік концентрациялар орнына жалпы концентрациялары қойылады):


$$\beta' = [ML]/C_M \cdot C_L = \beta^0 \cdot \alpha_M \cdot \alpha_L$$

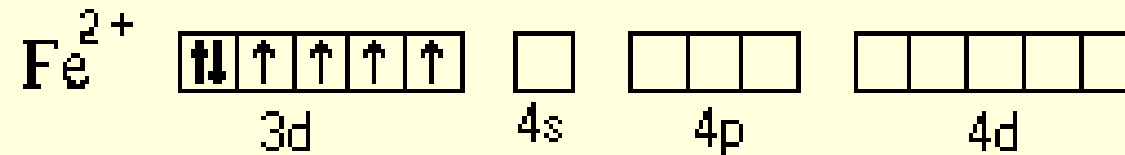
α_M және α_L — қосымша реакциялардың коэффициенттері.



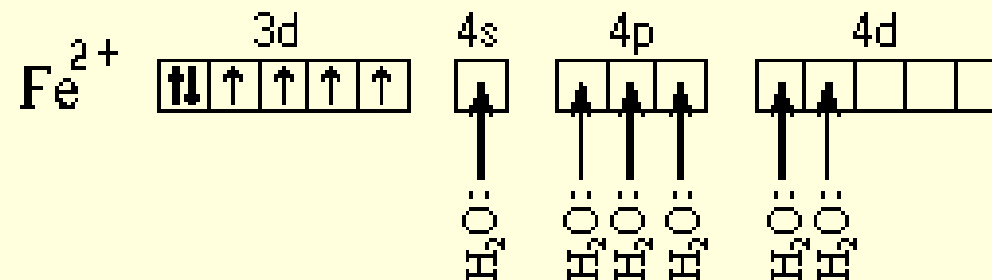
Темір атомының электронды формуласы – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$.

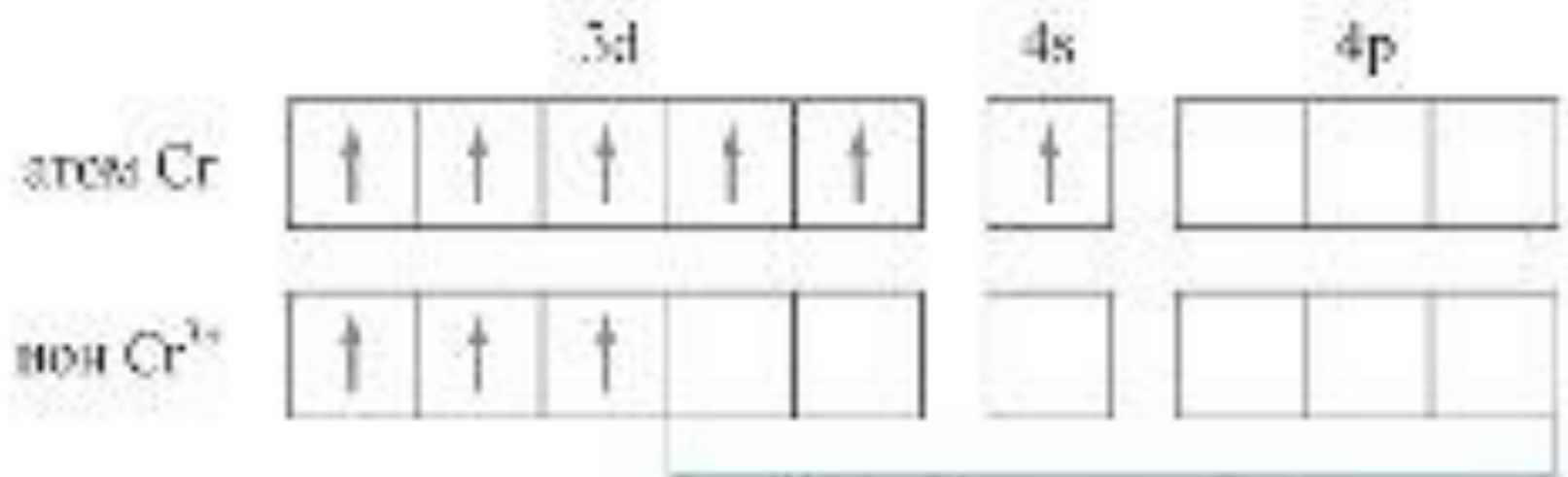


Екі валентті ион түзілгенде темір атомы екі $4s$ -электроны жоғалтады:



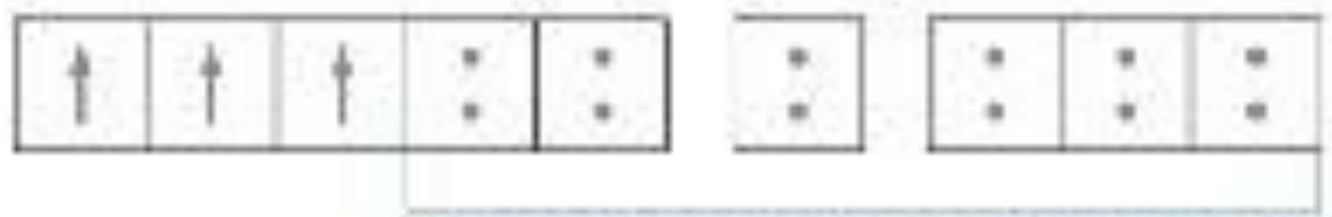
Темір ионы бос валентті орбитальдарға судың алты молекуласындағы оттегінің алты электрон жұбын акцептирлейді:





d^3sp^3 гибридные орбитали

комплекс $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$



6 электронных пар от молекул NH_3

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия. Оқулық. Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. 2 Исмаилова А.Г., Злобина Е.В., Долгова Н.Д. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. Алматы: Қазақ университеті, 2012. - 102б.
3. 3 Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003, 217 б.
4. 4 Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 208б
5. 5 Исмаилова А.Г. Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер. Алматы: Қазақ университеті, 2018. - 156б
6. 6 Под редакцией академика Ю. А. Золотова. Основы аналитической химии. М.: Академия. 2014. - 400б