8 Дәріс

**Талдаудағы комплекстүзу реакциялары. Аналитикалық химияда қолданылатын комплексті қосылыстар түрлері. Комплексті қосылыстардың жалпы және сатылы түзілу константалары. Титриметрлік талдаудағы комплекстүзу реакциялары. Комплексонометрлік титрлеу қисығы және есептеулері. Комплексонометриядағы титрлеудің соңғы нүктесін (т.с.н.) анықтау әдістері.** **Металхромды индикаторлар.**

Комплексті қосылыстар деп орталық ионнан және оған координацияланған лигандылардан тұратын күрделі қосылыстарды атаймыз. Комплексті қосылыстарға жоғары стехиометрия тән. Мысалы: K4[Fe(CN)6],

[Cu(NH3)4]Cl2, K[Ag(CN)2]. Жақша сыртында орналасқан катиондар мен аниондар комплексті қосылыстардың сыртқы сферасын құрайды. Комплексті қосылыстардың сыртқы және ішкі сфералары иондық байланыс арқылы байланысқан, ал ішкі сферадағы комплекс түзуші ионымен лигандылар электроваленттік байланыста (донорлы-акцепторлы, ковалентті, сутекті). Сондықтан, комплексті қосылыстардың ішкі және сыртқы сфераларға ыдырауы күшті электролиттер диссоциациясы сияқты толық өтеді, ал ішкі сфераның ыдырауы әлсіз электролиттердің иондануына ұқсас, яғни бұл процесс қайтымды, және өте аз мөлшерде жүреді. Мысалы:

K4[Fe(CN)6] = 4 K+ + [Fe(CN)6]4- - бұл толық қайтымсыз диссоциация

[Fe(CN)6]4- ↔ Fe2+ + 6 CN- - қайтымды процесс

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



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



Әдетте комплекс түзілуі сатылап жүреді, әр сатыны сипаттайтын константалар сатылы константалар деп аталады (К1, К2, ...Кn). Комплекс түзу реакцияларды метал ионы (М) және лиганды (L) арасында келесі түрде жазатын болсақ

M + L = ML l

ML + L = ML2 

……………………………….

MLi + L = MLn 

Және әр реакцияға жалпы тұрақтылық константаларды келтіруге болады, реакцияларды қорытындылап жазатын болсақ

M + L = ML β1 = K1

M + 2L = ML2 β1-2 = K1.K2 = 

.........................................................

M + nL = MLn  β1-n = K1.K2.....Kn

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

β1-n = 

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

CM = [M] + [ML] + [ML2] + …+ [MLn]

CL = [L] + [ML] + 2[ML2] + …+n[MLn]

Комплекстүзу тепе-теңдігін сипаттау үшін комплекстену функциясы пайдаланады

F(L) = CM/[M]

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

αMo = [M]/CM = 1/F(L)

αML = [ML2]/CM = β1.[L]. αMo

.........................................

αMLn = [MLn]/CM = βn.[L]n. αMo

Комплекс түзілу процесіне түрлі жағдайлар әсер етеді

* лигандтардың концентрациясы
* ерітіндінің рН-ы
* ерітіндінің иондық күші

Қосымша реакциялар жүйедегі метал және лиганд концентрацияларына әсер етіп негізгі процесінің жүру жағдайын өзгертеді. Қосымша реакцияларды ескеру үшін шартты тұрақтылық константаларын пайдалану керек (константа теңдеуіне тепе-теңдік концентрациялар орнына жалпы концентрациялары қойылады):

β`= [ML]/CM.CL = βo.αM. αL

αM. және αL – қосымша реакциялардың коэффициенттері.

***Комплексті иондарды түзу жэне ыдырату процестеріне түрлі жағдайлардың әсері***

Комплекс түзілу процесіне түрлі жағдайлар әсер етеді:

* лигандтардың концентрациясы
* ерітіндінің рН
* ерітіндінің иондық күші және т.б.

*Компоненттердің концентрацияларының әсері.* Комплексті қосылыстардың түзілу процесі сатылап жүретіндіктен комплексті иондарының әр түрінің массалық үлесі тұрақтылық константаға және компоненттердің концентрацияларына тәуелді. Лигандтың концентрациясы неғұрлым жоғары болса, координациялық саны жоғары комплексті иондардың үлесі соғұрлым жоғары болады (MLn).

*Ерітіндінің рН әсері.* Лиганд ролін күшті қышқылдардың қалдықтары атқаратын болса, онда рН комплекс түзілу процесіне көп әсер етпейді, себебі күшті қышқылдар толық ионданады да бөгде реакцияларға қатыспайды. Мысалы,  комплекстердің түзілуіне рН айтарлықтай әсер етпейді. Сутегі ионының концентрациясының жоғарлауы тек иондық күшінің мәнін өзгертеді.

Ал егер лиганд әлсіз кышқылдың қалдығы болса, ерітіндінің рН лигандтың иондану дәрежесіне әсер етеді. Бұндай жағдайда қосымша жүретін реакцияларды ескеру керек:



Неғұрлым сутек иондарының концентрациясы жоғары болса, тепе-теңдік солға қарай ығысады да, комплексті қосылыстардың бұзылуына әкеледі:



*Ерітіндінің иондық күшінің әсері.* Иондық күштің өзгеруі иондардың активтік коэффициенттерін өзгертеді де, комплекс түзілу тепе-теңдігіне әсер етеді.

Комплексті қосылысты толық ыдырату үшін:

* комплекс түзуші ионның комплекс түзуге деген қабілетін жою керек
* комплексті қосылыстың диссоциациялануын арттыру қажет.

Мысалы, комплекс түзу қабілетін жою үшін орталық ионның тотығу дәрежесін өзгертуге болады тотықтырғышпен әрекет етіп.

Диссоциациялану процесін арттыру үшін лиганд концентрациясын төмендетуге болады. Ол үшін:

1. ерітіндіні сұйылтады
2. нәтижесінде нашар ерітін немесе нашар диссоциацияланатын зат түзілетіндей реакция жүргізеді



1. ерітіндінің қышқылдығын арттырады



Қышқыл әрекетінен аммоний катиондары түзіледі де, тепе-теңдік оңға қарай ығысады, нәтижесінде комплексті қосылыс ыдырайды.

**Комплексометриялық титрлеу әдісі.**

Комплексометриялық әдісте анықталынатын зат пен титрант арасында комплексті қосылыс түзілу реакциясы пайдаланады.

Комплексометриялық титрлеу әдісте пайдаланылатын реакцияларға титриметриялық анализде реакцияларға қойылатын шарттар қойлады. Ең негізгісі – реакция нәтижесінде белгілі стехиометриялық құрамға сәйкес қосылыс түзілу керек.

Монодентатты лигандттарды пайдаланғанда метал ионының координациялық санына қарай бірнеше комплексті қосылыстар түзілуі мүмкін.

Соңғы комплексті алу үшін лигандтың көп артық мөлшерін құю керек. Ал титриметрияда оны жасауға болмайды.

Полидентатты лигандтар бір немесе екі түрлі комплекс түзеді, өйткені олардың құрамында метал ионының координациялық сферасын қанықтыратын бірнеше донорлы топшалары бар.

Осындай полидентатты лигандтарға комплексондар жатады (амино поликарбон қышқылдары) иминодисірке қышқылы (ИДА), нитрилоүшсірке (НТА), этилендиаминтетрасірке қышқылы (ЭДТА). ЭДТА – ның екі натрийлы тұзы трилон Б деп аталады. ЭДТА су ерітіндісінде карбоксил топшаларындағы төрт протонның беріп ионданады. Егер оны H4J деп жазатын болса, келесі протолитикалық тепе-теңдікте орын алады.

ЭДТА- ның формуласын H2[H2J] түрінде жазуға болады, ал оның тұзын – Na2H2J, ол төрт негізді әлсіз қышқылдың тұзы. Судағы ерітіндісінде келесі тепе-теңдіктер орын алады:

Н4У ↔ Н+ + Н3У- Ка1 =1.10-2

Н3У-↔ Н+ + Н2У2- Ка2 =2,1.10-3

Н2У2-↔ Н+ + НУ3- Ка3 =6,9.10-7

НУ3- ↔ Н+ + У4- Ка4 =5,5.10-11

Сондықтан ерітіндінің рН-на байланысты иондардың мольдік улестері (α) өзгеріп отырады

ЭДТА координациялық саны 4,6 және одан да көп металл иондарының координациялық сферасын түгел толтырады. Пайда болған комплекстің құрамы метал-ионының зарядына тәуелсіз M:L = 1:1 болып табылады.Метал иондырының зарядтарына тәелсіз Na2ЭДТА мен комплекстүзу реакция теңдеуі бірдей жазылады:

Mn+ + Y4- = MYn-4 β = 

Комплексондар көпдентатты болғандықтан метал-иондарымен хелатты циклдар түзеді. Хелатты циклдердің саны артқан сайын комплекстік қосылыстың тұрақтылығы да артады.

ЭДТА метал иондарымен комплекс түзген кезде әр метал иондары әрекеттескенде ерітіндіге екі Н+ протон бөлініп шығады. Сондықтан буферлі ерітінділер пайдаланылады, мысалы аммиакты буфер ерітіндісі. Ал аммиак көптеген металдардың өзі де комплекс түзеді, сол себептен термодинамикалық βМУ орнына β/МУ – шартты тұрақтылық константасын қолданамыз. Y4- нің мольдік үлесі  ескерсек, 

Cонда  , ал 

 - шартты тұрақтылық константа, ол ерітіндінің рН-на тәуелді өзгеріп отырады.

Сондықтан αУ рН-қа байланысты өзгереді. Қышқыл ортада αУ мәні өте азаяды. Осы себептен Cd2+, Mg2+, Sr2+ иондарын комплексонометриялық әдіспен негіздік ортада анықтайды, ал өте тұрақты комплекс түзетін иондарды (Bi3+, Fe3+) қышқылдық ортада титрлеуге болады.

Комплексонометриялық титрлеудің дәлдігі жоғары болу үшін β/МУ мәні ≥107 сәйкес болу керек.

***Комплексонометрлік титрлеу қисықтары***

Титрлеу қисықтардың есептеуін жеңілдету үшін келесі шарттарды қолданайық:

1. рН ≈ 11, сонда ЭДТА тек У4- түрінде болады.
2. αМ = 1, метал бөгде реакцияларға қатыспайды
3. Мn+ - ті М-ден жазайық (зарядтарын еске алмай)

Комплексонометриялық титрлеу қисығы рМ мен қосылған титранттың (ЭДТА) көлемінің арасындағы байланысты көрсетеді.

Эквивалентті нүктеге дейін металл иондарының концентрациясы реакцияласпай қалған метал иондарына сәйкес болады және рМ = -lg [Mn+].

Эквивалентті нүктеде метал иондары толығымен комплексті қосылысқа айналады да [Mn+]=[ Y4-]. Шартты тұрақтылық константасынан метал-иондарының тепе-теңдік концентрациясын есептейміз

. Осыдан рМ табылады.

Эквивалентті нүктеден кейін рМ тағы да шартты тұрақтылық константасынан анықталады, бірақ [Mn+] бұл жағдайда СУ4- тең емес. Сондықтан



[MYn+] шамасы [Mn+] концентрациясына тең (сұйытылғанын ескерсек), ал СУ4- шамасына артылған комплексонның концентрациясы алынады.

***Металохромды индикаторлар***

Металохромды индикаторлар – метал иондарымен әр-түрлі боялған комплекстер түзетін әлсіз протолиттік қасиеті бар органикалық бояғыштар. Жиі қолданылатын металхромды индикаторлар эриохром қара, мурексид, ксиленол қызғылт-сары, пирокатехинол күлгін және т.б. Олардың түстері рН-қа тәуелді. Мысалы: эриохром қараның рН 6,3 бос күйіндегі түсі қызыл, ал метал ионымен комплекс түзген кезде күлгін қызылға айналады. Ал рН 11,6 тең болғанда көктен күлгін қызылға өзгереді.

Бос индикаторлар мен олардың комплекстерінің түсі әртүрлі және бұл комплекстердің тұрақтылығы сәйкес комплексонаттардың тұрақтылығынан кем болуы керек. Сондықтан металл иондарын индикатордың қатысында комплексонмен титрлегенде алдымен бос металл иондары титрленеді М+УМУ, олар түгел комплекстік қосылысқа айналғаннан кейін комплексонның келесі құйған мөлшері  болғандықтан «металл – индикатор» комплексімен әрекеттеседі: MInd+YMY+Ind. Екінші реакция аяғына шейін жүргенде ерітінді бос индикатордың түсіне боя­лады. Алғашқыда ерітіндінің түсі «металл-индикатор» комплексінің түсіне сәйкес.

Металлхромды индикаторлардың комплексі тұрақтылық константалармен сипатталады. Зарядтарды еске алмаса:

Ind+М  MInd; βMInd = [MInd]/[Ind]·[M]

Сонымен қатар, бұл комплекс индикатордың түсін өзгерту аралығы және нүктесімен сипатталады. Ерітіндінің түсі айқын өзгеруіне сәйкес индикатордың комплекстен бос күйіне ауысу нүктесі индикатордың комплексі мен иондарының кон­центрациясы теңескенде байқалады: [MInd] =[Ind], бұл жағдайда теңдіктен:

[M]T=[MInd]/ βMInd·[Ind]=

-lg[M]T=pMT=lgβMInd

Олай болса индикатордың түсі ауысу нүктесінде (титрлеудің соңғы нүктесі) pMT=lgβMind.

Индикатордың түсін ауыстыру аралығы оның екі түрінің концентрацияларының қатынасымен анықталады, ол қатынас [MInd]/[Ind] 1/10 –нан 10/1 –ге дейін өзгереді:



Комплексонометриялық титрлеуге индикаторларды таңдағанда олардың түсін өзгерту аралығы титрлеу қисығының эквивалентті бөліміне сәйкес болуы керек.

Металлхромды индикаторлар – көппротонды қышқылдар, мысалы:

1. эриохром қара Т-үш негізді әлсіз қышқыл H3Jnd

Судағы ерітіндіде рН<6 сульфотопшанның протоны иониза­цияланған, сондықтан индикатор қызыл түсті H2Jnd- түрінде жүреді.

рН>7болғанда индикатордың басым түрі көк түсті HJnd2-

H2Jnd- ↔ HJnd2-, ал рН>12 – сары түсті ион Jnd3-. ℓgК( HJnd2-) = 11,5, ℓgК(H2Jnd-) = 6,3.

Индикатордың металл иондармен беретін комплексінің түсі қызыл, сондықтан эквивалентті нүктеде ерітіндінің түсі айқын өзгеруі үшін (қызыл→көк), титрлеуді әлсіз сілтілік ортада жүргізу керек (рН 7 мен 11 аралығы). Бұл индикаторды пайдаланып Mg2+, Ba2+, Cd2+, Pb2+, Zn2+, Mn2+, Sr2+ иондарын комплексонометриалық әдіспен анықтауға болады. Титрлеуді аммиакты буферлі қоспа (рН 9-10) қатысында жүргізеді:

М2+ + HJnd2- ↔ MJnd- + Н+

көк қызыл

комплексонмен титрлегенде:

MJnd- + Н2У2- ↔ МУ2- + HJnd2- + Н+

қызыл көк

1. ксиленолды қызғылт-сары-алты протонды әлсіз қышқыл H6Jnd,

ℓgk(H5Jnd) = 2,6; ℓgk(H4Jnd) = 3,2; ℓgk(H3Jnd) = 6,4; ℓgk(H2Jnd) =10,4; ℓgk(HJnd) = 12,3.

CH3

C

SO3H

CH3 O

CH2

N

CH2COOH

CH2COOH

OH

CH2

N

CH2COOH

CH2COOH

Қышқыл және әлсіз қышқыл ортада Fe3+, Bi3+, Al3+, Zn2+, Cd2+, Cu2+, Zn2+, Hg2+, т.б. иондарымен қызыл түсті комплекстік қосылыс түзеді. Бос күйіндегі түсі рН <6,4 сары, не рН>6,4 қызыл. Ксиленолды қызғылт-сары қатысында рН= 1,5-3,0 аралығында Bi3+, Fe3+иондарын, ал рН 5-7 аралығында Cd2+, Cо2+, Cu2+, Hg2+, Ni2+, Pb2+, Zn2+ иондарын комплексонмен титрлеуге болады.

Индикаторлардың металл иондарымен түзетін комплекстерінің тұрақтылығы ортаның рН-на байланысты, сондықтан анализдегі есептеулерде тендіктеріне α коэффициенттері кіретін шартты тұрактылық константалардың мәнін пайдаланады. Титрлеудің соңғы нүктесі (рМт – т.с.н.) мен эквивалентті нүктесі (рМэкв.н – т.э.н.) сәйкес келмеуі нәтижесінде комплексонометриялық титрлеуде индикаторлық қателер пайда болады. Комплексонометриялық титрлеуде соңғы нүкте эквивалентті нүктеге жетпей анықталады. Мұның себебі - титранттың титрлейтін ионның соңғы мөлшері байланысқан MJnd комплексімен әрекеттесуінде:

∆ рМ = рМт – рМэкв = ℓgβI (MJnd) – 1/2(рМУ + ℓgβI(МУ) )

МУ комплкстері белгілі рН-та тұрақты болғандықтан эквивалентті нүктеде М иондары түгел МУ қосылыстарына ауысты деп есептеледі. Осыдан металл иондарының аналитикалық концентрациясы См пайда болған комплекстің концентрациясына тең деп алуға болады См = [МУ].

∆ рМ = ℓgβI (MJnd) – 1/2(р См + ℓgβI(МУ) )

Осыдан қатенің мәні аз болу үшін:

1. металл-индикатор комплексінің шартты тұрақтылық константасының мәні βI МJnd >1⋅104 болуы керек;
2. βМУ және βМJnd тұрақтылық константаларының айырмашылығы бірнеше есе болу керек:

βI МУ / βI МJnd ≥ 102⋅[ См ]⋅[ СУ ]