СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ



SATBAYEV UNIVERSITY

АУЫР МЕТАЛДАР ТҰЗДАРЫН ТАЛДАУ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ. КЕШЕНДІ ҚОСЫЛЫСТАР.

Дәріс оқытушысы:

PhD, қауымд. профессор

Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы

d.ongalbek@satbayev.university

Ауыр металдар және олардың тұздары

- Pb^{2+} — қорғасын(II): көптеген аниондармен нашар еритін тұздар түзеді.
- Hg^{2+}/Hg_2^{2+} — сынап: күкіртті лигандтарға жоғары аффинділік көрсетеді.
- Cd^{2+} — кадмий: сульфиді нашар ериді, кешен түзуге қабілетті.
- Cu^{2+} — мыс: түсті аквакомплекстер және аммиакпен тұрақты кешендер түзеді.
- Zn^{2+} — мырыш: амфотерлік қасиет және EDTA-мен 1:1 кешен түзу тән.
- Ni^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+} — координациялық химиясы айқын өтпелі металл иондары.

Негізгі аналитикалық белгі

Ионның заряды, радиусы, тотығу дәрежесі және лигандқа аффинділігі реакция селективтілігін анықтайды.

Токсикологиялық маңызы

Pb, Hg, Cd сияқты металдар биомолекулалармен байланысып, кумуляциялық әсер көрсетуі мүмкін.

Талдау мақсаты

Сапалық идентификация + сандық анықтау + қажет жағдайда химиялық форманы (speciation) ажырату.

Ауыр металл тұздарының сапалық реакциялары

Ион	Реагент	Аналитикалық белгі
Pb^{2+}	I^-	PbI_2 — сары тұнба
Cu^{2+}	NH_3 (артық)	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ — қою көк кешен
Fe^{3+}	SCN^-	Қызыл түсті тиоцианат кешені
Ni^{2+}	диметилглиоксим	Қызыл тұнба/кешен
Ag^+	Cl^-	AgCl — ақ тұнба

Ескерту: селективтілік pH, бөгде иондар, комплекс түзушілер және ерігіштік тепе-теңдігіне тәуелді.

КОМПЛЕКСТІ ҚОСЫЛЫСТАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫСЫ

Химиялық қосылыстар барлығы ***қарапайым*** немесе ***атомдық*** қосылыстар және ***комплексті*** немесе ***молекулалық*** қосылыстар деп екіге бөлінеді. Атомдық қосылыстарға жатады: оксидтер, негіздер, қышқылдар, жай тұздар(иондық немесе атомдық байланысы бар)

Бұларды **I-ші** реттік қоспалар деп атайды.

II-ші реттік қоспаларға жататын күрделі коспалар (молекулалардан немесе иондардан құралады). Олардың арасында координациялық немесе донорлы-акцепторлы байланыс болады.

Сондықтан: **Комплексті қосылыстар дегеніміз - *бұл кристалды тордың түйіндерінде орналасатын күрделі бөлшектер (комплексті иондар), балқыған немесе еріген жағдайына ауысқан кезде өздерінің қалпын сақтайтын қосылыстар және құрамында бір донорлы-акцепторлы байланысы бар заттар.***

Мысалы:

$$K[Ag(CN)_2] \leftrightarrow K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

КҚ ХИМИЯЛЫҚ БАЙЛАНЫСТЫҢ ТАБИҒАТЫ

Қазіргі кезде комплексті қосылыстарда байланыстың табиғатын қарастыратын үш теориялық әдісі бар:

- Валенттік байланыс әдісі
- Кристалдық өріс теориясы
- Молекулалық орбитальдар әдісі



$^{59}_{27}Co$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$

Валенттік байланыс әдісі (ВБӘ) бойынша орталық атом мен лиганд донорлы-акцепторлы жол мен байланысады. Орталық атом байланыс түзуге бос орбитальдарын, ал лиганд пайдаланылмаған электрон жұбын жұмсайды. Мысалы: **:** $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Мысалы: : $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

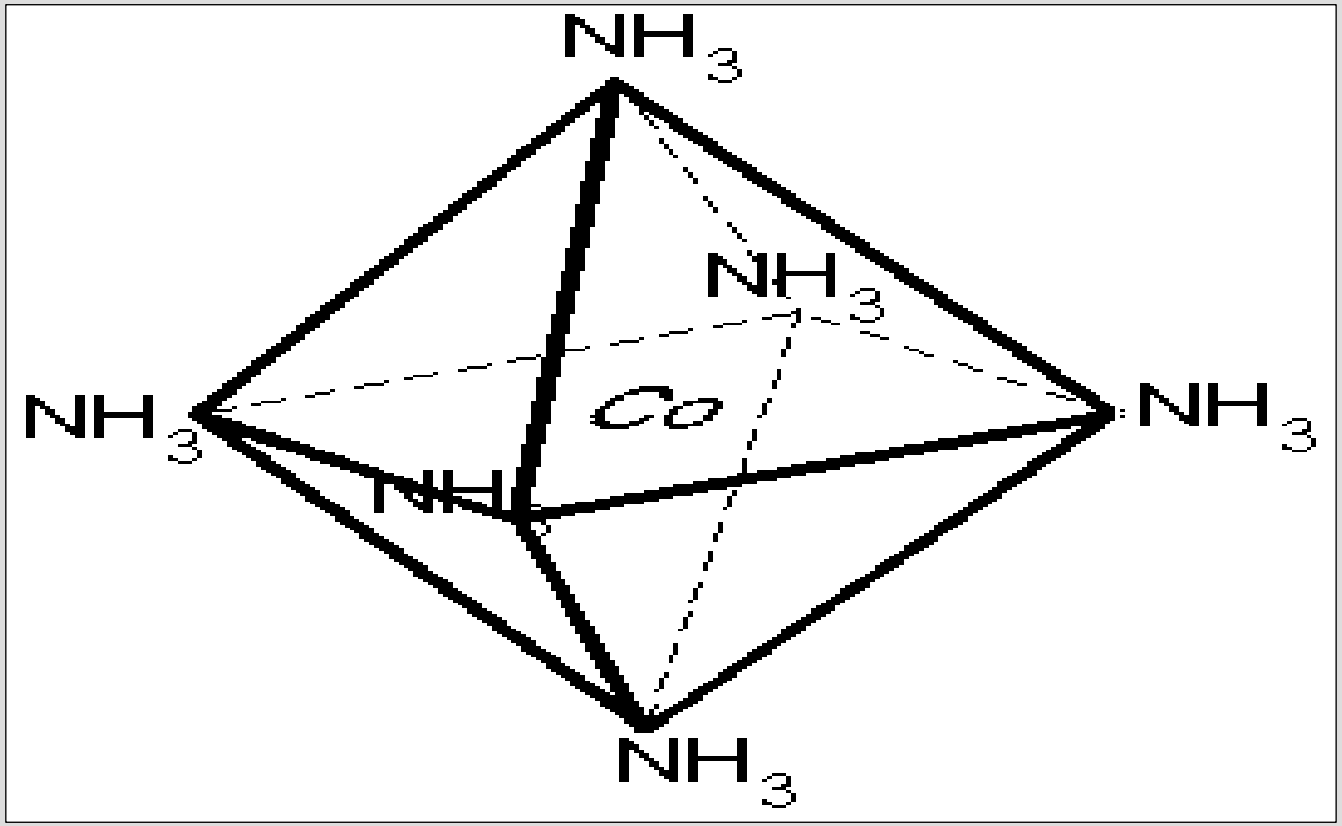
Кобальт катионының валенттік қауызында төрт бос орбиталі бар.

Кобальт катионының қоздыру арқылы деңгейшесіндегі жалқы электрондарды өзара жұптастырып, бос орбитальдар санын алтыға дейін жоғарылатуға болады.

Қозған күйіндегі кобальт катионының алты бос орбиталдары бар.

Аталған бос орбитальдар байланыс түзуге қатыспастан бұрын гибридті орбитальдарға айналады. Кобальт катионының аталған орбиталі молекуласының құрамындағы азот атомының екі электронды орбиталімен жұптасқанда комплексті катион түзіледі.

Кобальт катионының гибридті орбитальдары октаэдр төбесіне бағытталған. Түзілген комплекстің құрылысы октаэдр болады.



$$\left[Co(NH_3)_6 \right]^{3+}$$

Комплексті қосылыстар

Комплексті қосылыстар туралы ілімнің негізін жасаған швейцария ғалымы **Альфред Вернер (1893ж)**

Вернер жұмысы **координациялық теория** деп аталады.

Координациялық теорияның негізгі қағидалары:

- КҚ орталық орын алып тұрған ион немесе атом ***комплекс түзуші*** деп аталады.
- Комплекс түзушінің айналасына соның әсері жететіндей жақындықта координацияланған иондарды немесе молекулаларды ***лигандалар*** (**аддентер**) деп атайды.
- Комплекс түзуші мен лигандалар бірігіп, комплексті қосылыстың ***ішкі сферасын*** құрайды.

  Ішкі сфераны квадрат жақшаға алады: $[PtCl_6]^{2-}$
- Ішкі сфераға орналаспай қалған иондар комплекс түзушіден алысырақ орналасады, олар комплексті қосылыстың ***сыртқы сферасын*** құрайды.
- Комплекс түзушінің айналасына координацияланған лигандтардың жалпы саны сол комплекс түзушінің ***координациялық саны*** деп аталады.

  Жиі кездесетін комплексті қосылыстарда координациялық сан алтыға немесе төртке тең, сирек екіге, не үшке тең болады.

Комплекс түзуші ион немесе атом бұл ішкі сферасының орталық атомы(ионы). Көбінесе p-, d-, f-элементтер жатады (бос орбитальдары бар элементтер – Cu, Au, Ag, Hg, Zn, Fe, Co, Cr т.б.)

Лигандалар –бұл молекулалар немесе иондар КТ айналасында орналасқан.Көбінесе мыналар жатады

Hal-галоген NO_3^- -нитрат NO_2 -нитрит SO_4 -сульфат SO_3 - сульфит CO_3 -карбонат **C**N-циан

H_2O–аква NH_3-аммин **C**O-карбонил **N**O-нитроза **O**H-гидроксо

O-окси **S**CN-родано

Бұл қосылыстарда пайдаланбаған электрон жұбтары бар

Кешенді қосылыстың **ішкі сферасы** — бұл орталық ион (**кешен түзуші – КТ**) мен оған байланысқан **лиганда (Л)**молекулалары немесе иондарының жиынтығы.

Олар донорлы-акцепторлы байланысқан күрделі ион: $[Ag(CN)_2]^-$

Құрылымдық түсінік

Кешенді қосылыстың жалпы формуласы:

[КТ(Л)n]x[КТ(Л)n]x

Мысалы:

[Cu(NH3)4]2+[Cu(NH3)4]2+

Мұнда:

- **Cu^{2+}** – кешен түзуші (КТ, орталық ион);
- **NH_3** – лиганда (Л);
- **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$** – ішкі сфера (комплексті ион).

Ішкі сфера — кешеннің химиялық тұрғыдан ең тұрақты бөлігі. Ол металл ионы мен лиганда арасындағы **донор-акцепторлық (координациялық)** байланыстар арқылы біріктірілген.

Сыртқы сферамен айырмашылығы

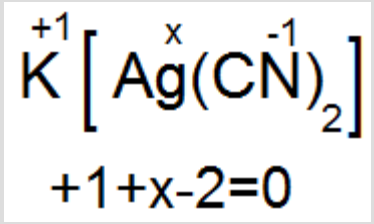
- **Мысалы:** $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

Мұндағы:

- **$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$** – ішкі сфера;
- **SO_4^{2-}** – сыртқы сфера.

Сфера түрі	Құрамы	Байланыс түрі
Ішкі сфера	Кешен түзуші (КТ) + лиганда (Л)	Координациялық (берікті)
Сыртқы сфера	Қарама-қарсы иондар (Na^+, Cl^- т.б.)	Электростатикалық (әлсіз)

- Комплексті қосылыстың құрамы белгілі болса, **комплекс түзушінің зарядын табу** қиын емес. Ол үшін комплексті қосылыстың формуласына кіретін басқа иондардың барлығының зарядтарының алгебралық қосындысын шығарып оған теріс мән қояды.



$x = +1$

- **Координациялық көлем** ***немесе*** **денттатылы -** лиганданың КТ маңында орналасқан жерінің көлемі.

Лигандтар дентаттылығы бойынша классификацияланады:

бір дентаттылығы (1орын)- H_2O, NH_3, CO, NO, OH, CN, SCN, Hal

бидентаттылығы (2орын) – CO_3, SO_4, O, C_2O_4, $H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$

көп дендантты –үш, төрт, бес, алты.

- **Комплексондар -** органикалық лигандтар, өзінің құрамында алкилкарбокситобы амино тобымен байланысқан

Мысалы: **(NH_2CH_2COOH)** – α- амин қышқылы

КҚ ЖІКТЕЛУІ

I. **Комплекстер ішкі сферасының** зарядына қарай ***катионды, анионды*** және ***бейтарап*** болып үш топқа бөлінеді.

- **Катионды** комплекстер орталық ионның айналасына бейтарап молекулалар (**NO, NH3, H2O**) координацияланғанда түзіледі.

  $[Al(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$

  Комплексті иондар оң зарядталған.

- **Аниондық** комплекстерде комплекс түзушінің ролін оң зарядталған ион, ал лигандтар ролін аниондар атқарады.

  $K[Ag(CN)_2] \rightleftarrows [Ag(CN)_2]^- + K+$

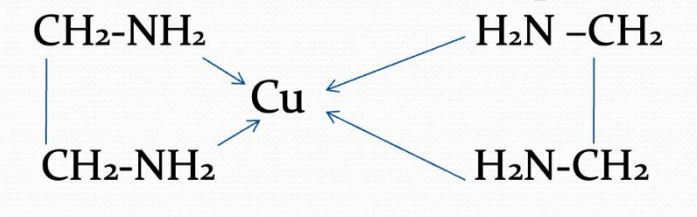
- **Бейтарап** комплекстер атомының айналасында молекулалар координацияланғанда немесе оң зарядталған комплекс түзушінің айналасында анион мен молекулалар қатар координацияланғанда түзіледі **[Fe (CO)5]**

II. Лигандтың табиғаты бойынша КҚ бөледі:

- **Аммиакаттар** - КҚ ішікі сферасында лиганд ретінде **NH3** молекуласы бар.
- **Аквакомплекстер** - КҚ лигандттар су молекулалары болады.
- **Гидроксокомплекстер** – лигандалары **OH^-** тобы
- **Ацидокомплекстері -** лигандалары қышқыл қалдығы.
- **Аралас комплекстер -** лигандалары аралас.

III.Ішкі сферасының құрылысы бойынша

- Комплекс түзуші иондар санына қарай **бір ядролы және көп ядролы** комплекстер
- **Жай және циклі бар** комплекс, сақиналары бар комплекс.Егер бір лиганда бір координациялы орын алса, оны жәй комплекстер дейді.
- **Циклді немесе хелатты** комплексті лигандтар полидентантты(хелаттарға комплексондар жатады

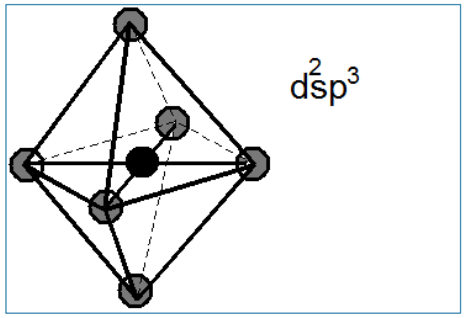


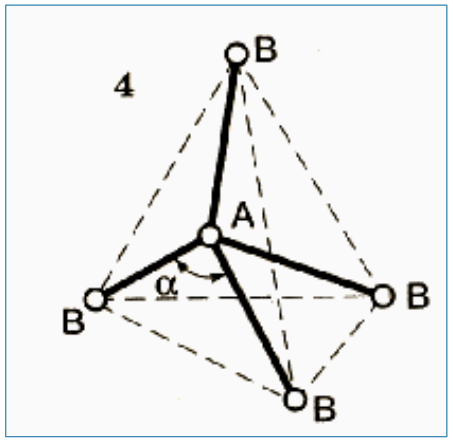
IV.**Геометриялық пішініне қарай**

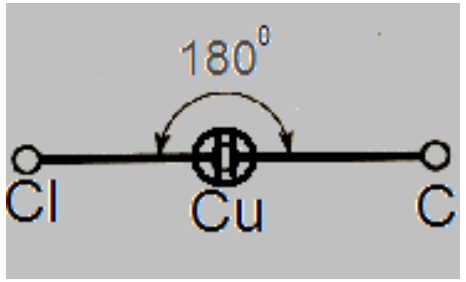
- **Координациялық саны 2** комплекстерде орталық атом мен екі лиганда бір түзудің бойында орналасады. Құрылысы түзу сызықты болады
- **Координациялық саны 3** сирек комплекс кездеседі.

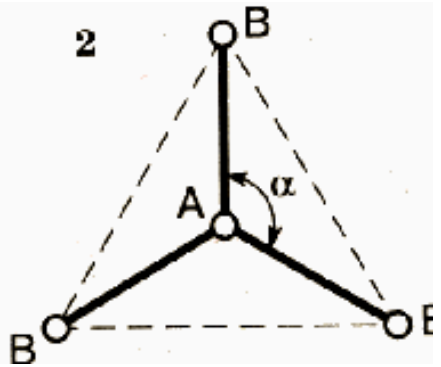
  Бұл комплекс тең қабырғалы үшбұрыш сияқты
- **Координациялық саны 4** болғанда комплексті ионның құрылысы тэтраэдр немесе квадратты болып келеді.
- **Координациялық саны 5** болып келетін комплекстер онша көп емес. Мұндай комплексердің құрылысы үшбұрышты бипирамида немесе квадратты пирамида сияқты болады.
- **Координациялық саны 6 (** ең жиі кездеседі)

  Мұндай комплекстердің құрылысы октаэдр сияқты









КҚ номенклатурасы

1962 жылы химиктердің Халықаралық Одағы (IUPAC) ұсынған номенклатурасы қолданылады.

- ***Теріс зарядты*** лигандтардың атауына «О» деген жалғау жалғанады Cl- хлоро-, CN- циано-.
- ***Электробейтарап*** лигандтар былай аталады:

  H2O–аква NH3-аммин CO-карбонил NO-нитрозил

  OH-гидроксо O-окси т.б.
- ***Комплекс құрамындағы*** лигандтардың саны грек сан есімдерімен белгіленеді:

  ди (екі), три (үш), тетра(төрт), пента (бес), гекса (алты) т.б.

Катионды комплексті атағанда ішкі сферадан басталады:

- Орталық атом немесе заряды көрсетіліп КТ ионы.
- Саны көрсетіліп теріс зарядталған лигандттар
- Саны көрсетіліп бейтарап лигандттар
- Сыртқы анионды атайды

Анионды комплекстің аталуы:

- Сыртқы сферадағы ионды айтады
- Саны көрсетіліп теріс зарядталған лигандтар
- Саны көрсетіліп бейтарап лигандтар
- Комплекс түзуші атомына ***- ат*** деген жалғау жалғанады (латынша)

Бейтарап комплексті атау үшін:

- Саны көрсетіліп теріс зарядталған лигандтар
- Саны көрсетіліп бейтарап лигандтар
- Комплекс түзуші атомы аталады

КҚ изомериясы

Изомерлер- құрамдары бірдей, бірақ құрылысы мен қасиеттері әртүрлі заттар. Изомерия құбылысы комплексті қосылыстарда өте кең таралған

Гидраттық немесе ***сольватты изомерия*** су молекуласының комплекс құрамында әртүрлі орналасуынан болады.

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2*H_2O$, $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl*2H_2O$

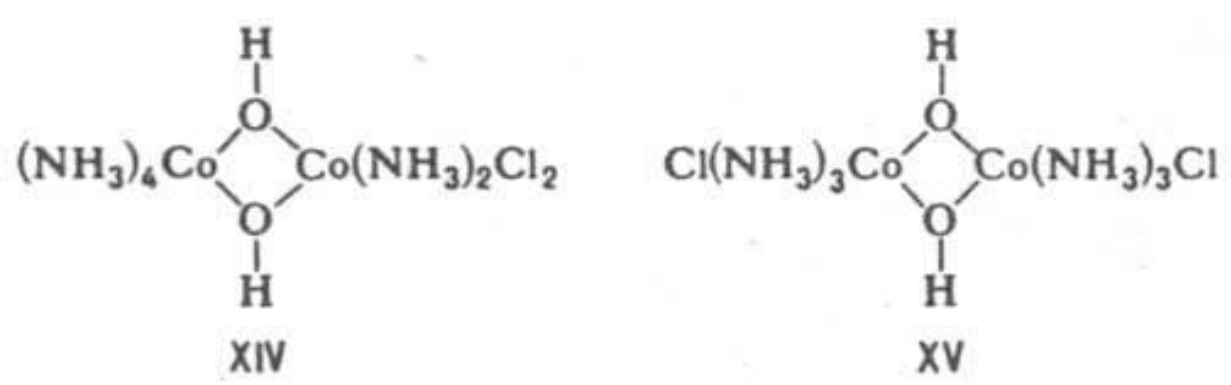
күлгін түсті күлгін-жасыл жасыл

Иондық изомерия аниондардың ішкі сфера мен сыртқы сфераға әртүрлі таралуынан болады.

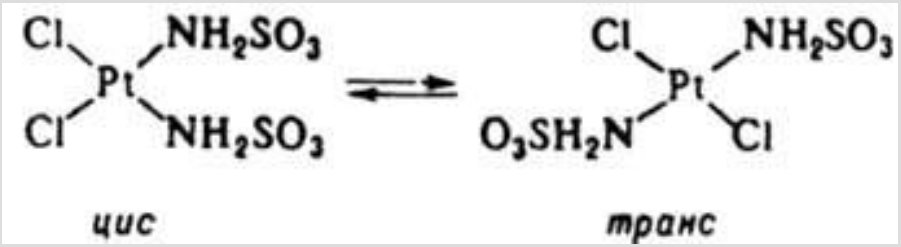
$[Pt(NH_3)_3Br]NO_2$ және $[Pt(NH_3)_3(NO_2)]Br$

- ***Координациялық изомерия*** – екі түрлі лигандтардың екі комплекс түзушінің айналасына әртүрлі жолмен координациялануынан болады.

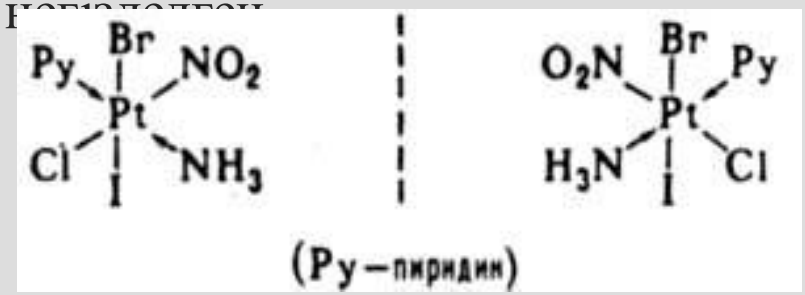
  $[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3]$ және $[Cr(NH_3)_3][Co(C_2O_4)_6]$

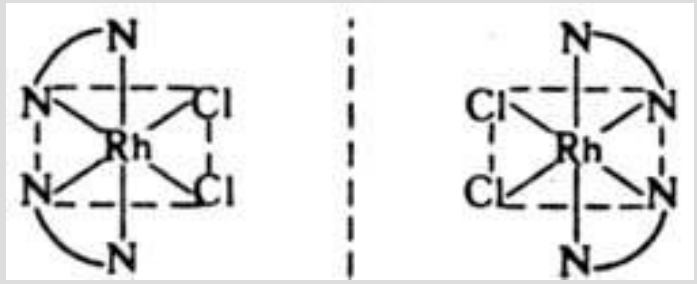


- ***Геометриялық изомерия –*** комплекс құрамында кем дегенде екі түрлі лиганд болғанда байқалады.



- ***Оптикалық айналы изомерлері -***бұл изомер екі ұқсас құрылысты ассиметриялық комплекстердің болуына, айналы антитод болатын оңға поляризация жарығын жазықтың қарама – қарсы бағытта айналдыруға негізделген.



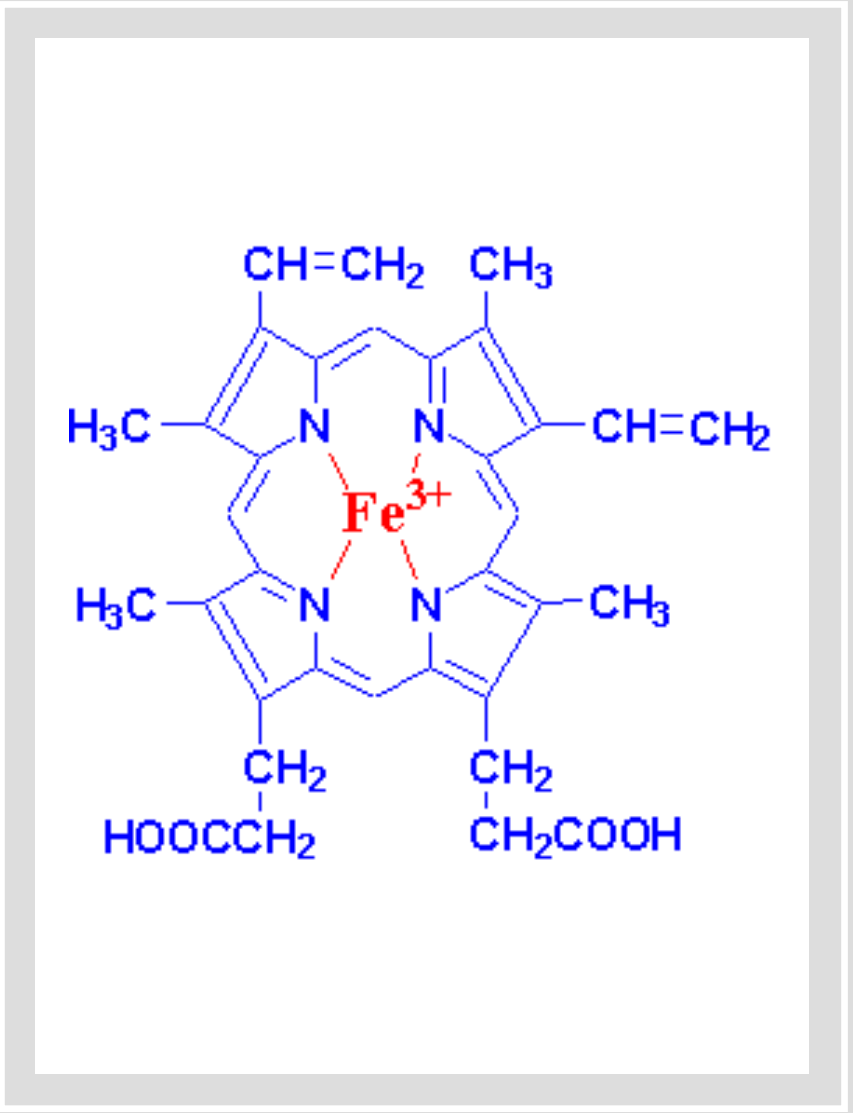


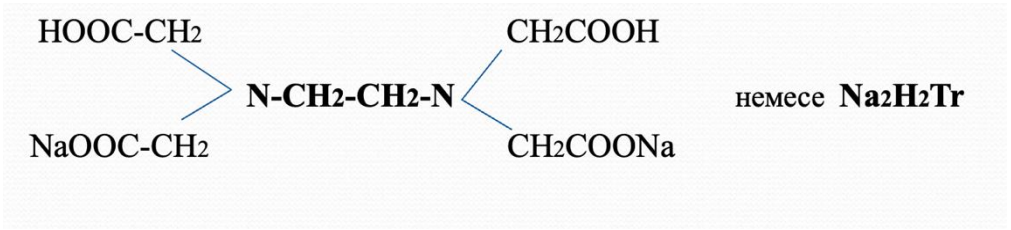
Комплексті қосылыстардың маңызы

- Халық шаруашылығында қолданады: оларды **Pt** металдарын, **Au, Ag, Cu, Ni, Co** алуға және тазалауға пайдаланылады.Сирек кездесетін металдарды бөлуге аналитикалық химияда сапалық, сандық анализдерге қолданады.
- Металдарды коррозиядан қорғауға қолданады. Металдарға жабысқақ қасиеті бар тұрақты және ерімейтін комплексті қосылыстар коррозия процесін баяулатады немесе мүлдем тоқтатады.

- Комплексті қосылыстар жануарлар мен өсімдіктердің тіршілік процестерінде үлкен роль атқарады. Адамдар мен жануарлар қанының құрамындағы гемоглобин тыныс алу процесін қамтамасыз етеді.

Гемоглобин – комплекс - белок глобинмен байланысқан күрделі протеид. Гемоглобинді қанның тыныс алу пигменті деп атайды. Ол оттегін қайтымды түрде қосып алып, оны өкпеден қан тамырлары арқылы барлық ұлпаларға жеткізеді, ол ұлпадан көмірқышқыл газын тасымалдайды. Темірдің тотығу дәрежесінің оңай өзгеруінің арқасында, гемоглобин оттегімен оңай қосылады да, оны ұлпаға ешқандай қиындықсыз береді.





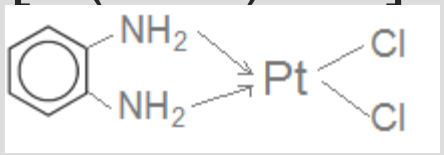
Комплекс түзуші элементтерді “тіршілікті ұйымдастырушылар” деп атайды. Соңғы кезде Pt-ң және Pd-дың комплексті қосылыстарын қатерлі ауруларды емдеуге пайдалануға болады.

Хелатты комплексті қосылыстарды бүйректегі тастарды ерітуге және судың кермектігін жоюға қолданылады. Комплексті қосылыстарды клиникаларда дәрі-дәрмек ретінде қолданып, әр түрлі ауруларды емдеуді ***хелатты терапия*** деп атайды.

Трилон Б көптеген металл иондарымен комплексті қосылыстар түзеді. Сондықтан ағзада кальций тұздары бөліне жүретін ауруларды емдеуге пайдаланылады.

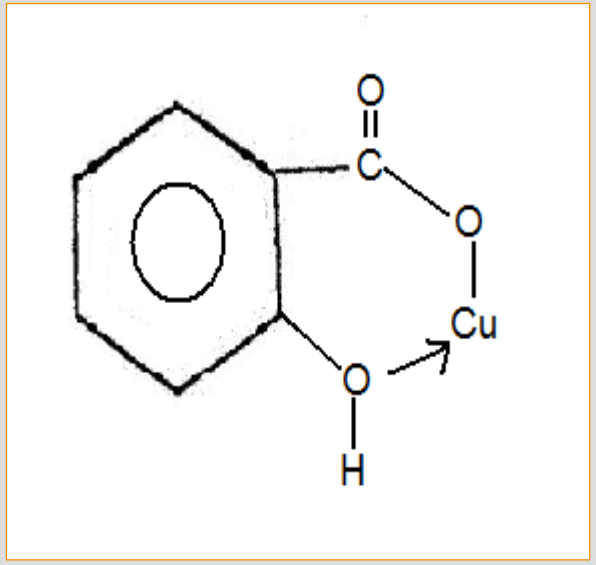
ДӘРІЛІК ЗАТТАР

- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



Ісікке қарсы

- $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$ Қабынуға қарсы



Мыс (II) салицилаты

ДӘРІЛІК ЗАТТАР

Фармацевтикалық химияда дәрілік заттардың сапасын бағалау ең маңызды бағыттардың бірі болып табылады.
Дәрілердің **сандық құрамын анықтау** үшін көптеген классикалық және физика-химиялық әдістер қолданылады. Соның ішінде **комплексонометрия** — металл иондарының мөлшерін анықтауда ең кең тараған және дәл әдістердің бірі.

Комплексонометрияның негізінде **кешенді қосылыстардың түзілуі** жатыр, ал негізгі реактив ретінде **ЭДТА (этилендиаминтетраацетат)** және оның тұздары пайдаланылады. Бұл реагенттер көптеген металл иондарымен тұрақты **хелатты комплекстер** түзеді.

- Комплексометриялық әдіс зерттелетін қосылыстың бейорганикалық немесе органикалық лигандтардың көмегімен комплекстік қосылыс түзілу реакциясына негізделген әдіс. Комплексометриялық әдісте қолданылатын реакциялар: тез, сандық түрде, стехиометриялы, тепе-теңдік константа мәні үлкен, қарапайым жағдайда үлкен жылдамдықпен жүретін, титрлеудің соңғы нүктесі оңай анықталатын болу керек.

- Комплексті қосылыстың түзілуі мынадай факторларға тәуелді:

- комплекс түзушінің координациялық санына (мүмкіндігінше аз болғаны жөн) (к.с. – металл ↔ лиганд арасындағы координациялық байланыс саны)

- лигандтың дентаттылығына (бір комплекс түзушінің координациялық сферада бір лигендпен түзе алатын байланыс саны)

- Қолданылатын титрант табиғатына қарай комплексометриялық әдіс мынадай түрлерге бөлінеді.

Комплексометрия		
Әдістің атауы	Қолданылатын титрант	Анықталатын кейбір қосылыстар
Меркуриметрия	$Hg(NO_3)_2$	Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-
Комплексонометрия	комплексондар	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}
Аргентометрия	$AgNO_3$	Cl^-, CN^-
Цианометрия	KCN	Ag^+, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}
Фтородиметрия	NaF	Zr^{4+}, Al^{3+}, Th^{4+}

ҚОЛДАНЫЛАТЫН ТИТРАНТ ТАБИҒАТЫНА ҚАРАЙ КОМПЛЕКСОМЕТРИЯЛЫҚ ӘДІС МЫНАДАЙ ТҮРЛЕРГЕ БӨЛІНЕДІ.

МЕРКУРИМЕТРИЯ

- Меркуриметриялық әдіс сынап (II) катионының -хлорид, -бромид, - иодид, - цианид, - тиоцианат(роланид) иондарымен комплексті қосылыс түзілуіне негізделген әдіс.
- Комплекстүзуші Hg^{2+} ионының координациялық саны – 4, лигандтылығы-монодентатты, сол себепті құрамы әртүрлі комплексті қосылыстар түзуге бейім. Меркуриметрия әдісінде индикатор ретінде натрийдің нитропруссиді, дифенилкарбазид, дифенилкарбазон және т.б. қолданылады.
- Меркуриметриялық әдіспен анықталатын қосылыстарға мысал:
  - натрийдің нитропруссиді, дифенилкарбазон индикаторлары қатысында - хлоридтер, бромидтер, тиоцианатар.
  - Индикаторсыз әдіспен – иодидтер
  - Индикатор ретінде Fe қатысында тиоцианаттар, Hg(II) тұздары.
- Әдістің кемшілігі: сынап тұздары улы!, сол себепті жұмыс орындау барысында аса мұқият және барлық қауіпсіздік техникасын орындау қажет.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ

- Қазіргі кезде зерттелетін металмен моно- немесе полидентатты лиганд арасында ішкі комплексті (хелатты) қосылыс түзілу реакциясына негізделген әдіс ***комплексонометрия*** жиі қолданылады. Комплексонометрия әдісінде титрант ретінде полидентатты органикалық реагенттер және олардың туындылары (комплексондар) қолданылады.
- Комплексондар - аминполикарбон қышқыл класына жатады. Олардың атаулары түрлі: "хелатондар" (АҚШ), "трилондар" (Германия), "комплексондар" (Ресей).
- Комплексон құрылысының ерекшелігі:
  - Комплекс құрамында бірнеше (-COOH) тобы бар, оның құрамындағы сутек орын металл баса алады және осы жағдайда валентті байланыс түзіледі.
  - Құрамында бос (неподеленная) электроны бар азоттың екі атомы металмен координациялық байланыс түзе алады.
- Құрамында алты функциональдық тобы бар комплексондар барлық металдармен әрекеттесіп комплексонаттар түзеді. Тек ғана тотығу дәрежесі 1 тең металмен әрекеттеспейді. Комплекс түзілу реакциясы тез жүреді, қайтымсыз.

Комплексонаттар – тұрақты қосылыстар, әлсіз электролиттер. Олардың тұрақтылығы кеңістікте тармақталған молекула құрамындағы байланыстың екі түрімен (валентті және координационды) және тұйық цикл негізінде орындалады.

•Талдауда жиі қолданылатын аминполикарбон қышқыл және оның туындылары:

•**Комплексон I** (H_3Y) – нитрилүшсірке қышқылы, суда нашар ериді

•**Комплексон II** (H_4Y) – этилендиаминтетрасірке қышқылы (ЭДТС) - ақ кристал зат, суда аз ериді (2 г/дм^3, 22°С), ерітіндісі түссіз.

•**Комплексон III** ($Na_2H_2Y \cdot H_2O$ - **ЭДТА**) натрийдің этилендиаминтетра ацетаты Na_2H_2Y- $2H_2O$ (ЭДТА) – ақ кристалды препарат, суда жақсы ериді. (108 г/дм^3, 22 °С). Оны басқаша **Na_2ЭДТА, Трилон Б, Комплексон III** деп атайды, қысқаша **H_2Y^{2-}** деп белгіленеді, практикада көп қолданылады. (Құрылымдық формуласы Д.К. Мендалиева оқулығының 157 бетінде келтірілген)

Комплексон III ($Na_2H_2Y \cdot H_2O$ - **ЭДТА**) - төртнегізді әлсіз қышқылдың тұзы. H_4Y қышқылының сулы ортадағы тепе-теңдігі:

$H_4Y + H_2O = H_3Y^- + H_3O^+$	$K_{a1} = 1 \cdot 10^{-2}$
$H_3Y^- + H_2O = H_2Y^{2-} + H_3O^+$	$K_{a2} = 2{,}1 \cdot 10^{-3}$
$H_2Y^{2-} + H_2O = HY^{3-} + H_3O^+$	$K_{a3} = 6{,}9 \cdot 10^{-7}$
$HY^{3-} + H_2O = Y^{4-} + H_3O^+$	$K_{a4} = 5{,}5 \cdot 10^{-11}$
$H_6Y^{2+} + H_2O = H_5Y^+ + H_3O^+$	$K_{a5} = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$
$H_5Y^+ + H_2O = H_4Y + H_3O^+$	$K_{a6} = 3 \cdot 10^{-2}$

Комплекс түзілу реакциясы ортаның қышқылдылығы pH өзгеруімен орындалады.

pH 1-2	pH 3-6	pH 6-10	pH > 10
H_6Y^{2+} H_5Y^+ H_4Y H_3Y^-	H_2Y^{2-}	HY^{3-}	Y^{4-}

- Комплексонометриялық титрлеуде, титрлеу қисығын тұрғызуда ортаның pH байланысты Y^{4-} шамасының мольдік үлесі $\alpha_{Y^{4-}}$ қажет, оның анықталу формуласы комплексті қосылыстардың түзілуін қамтамасыз ететін материалдық балансты оқып үйренгенде таныстыңыздар (Д.К. Мендалиева оқулығының 32 бетінде келтірілген).

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4}$$

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_{Y^{4-}}}$$

$$\alpha_{\mathrm{M}} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_1 \beta_2 [\mathrm{L}]^2 + \beta_{1\ldots n} [\mathrm{L}]^n}$$

Әртүрлі pH шамасында $\alpha_{Y^{4-}}$ мәндері кестеде келтірілген

pH	α	pα	pH	α	pα
1	$5{,}7\cdot10^{-18}$	17,2	8	$5{,}0\cdot10^{-3}$	2,3
2	$2{,}9\cdot10^{-14}$	13,4	9	$\alpha_{Y^{4-}}$	1,3
3	$2{,}0\cdot10^{-11}$	10,7	10	$3{,}3\cdot10^{-1}$	0,46
4	$3{,}0\cdot10^{-9}$	8,5	11	$8{,}3\cdot10^{-1}$	0,07
5	$3{,}0\cdot10^{-7}$	6,5	12	$9{,}8\cdot10^{-1}$	0,03
6	$2{,}0\cdot10^{-5}$	4,7	13	1,0	0
7	$4{,}3\cdot10^{-4}$	3,3	14	1,0	0

- Белгілі ортаның қышқылдылығында (буфер ерітіндісі арқылы) ЭДТА металмен әркеттесіп комплексті қосылыс түзеді.

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} = CaY^{2-} + 2H^+$

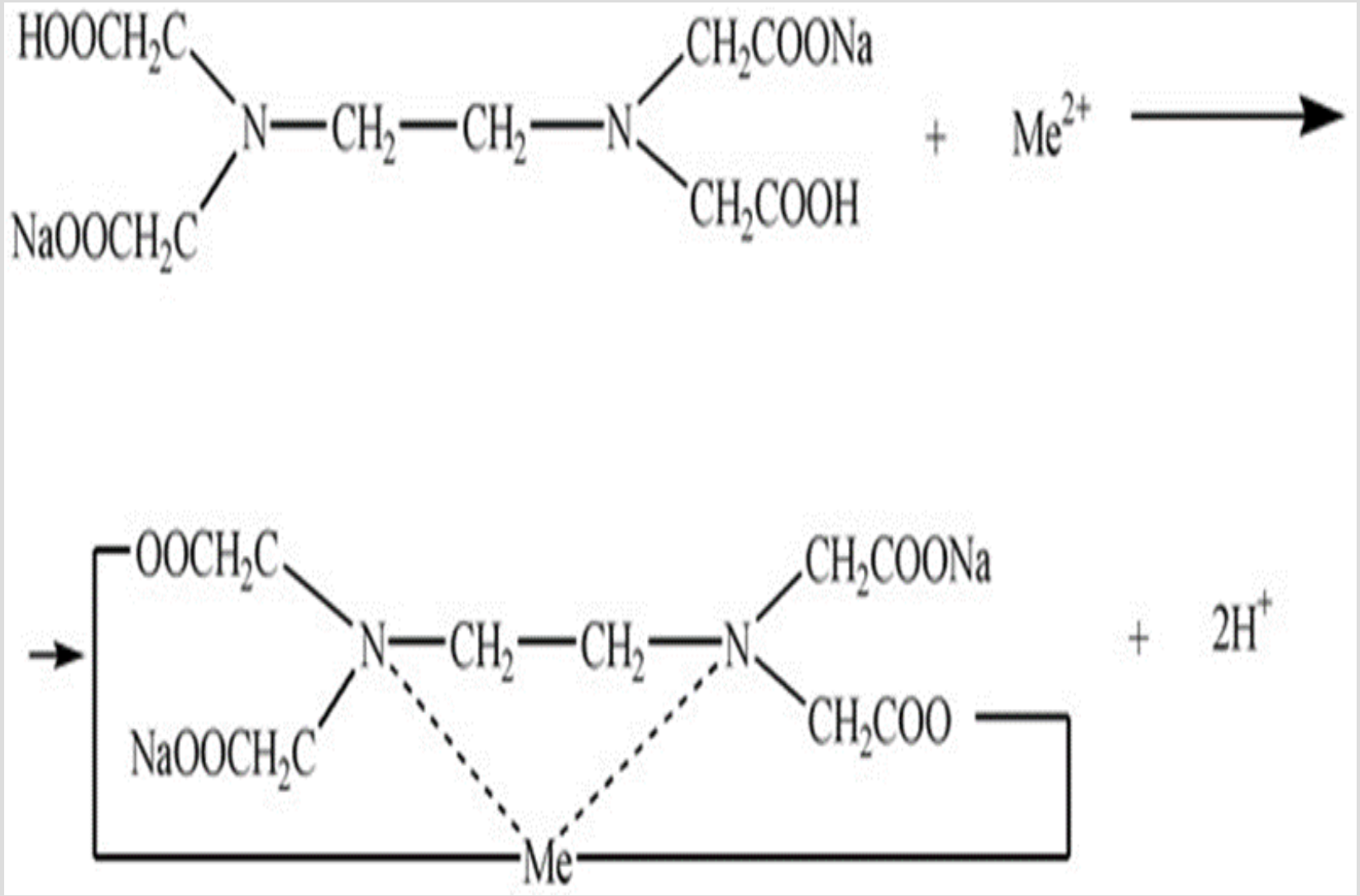
$Al^{3+} + H_2Y^{2-} = AlY^{-} + 2H^+$

$Ti^{4+} + H_2Y^{2-} = TiY + 2H^+$

- Металдың тотығу дәрежесі артқан сайын комплексонат соғұрлым тұрақты, яғни тұрақтылық константасы жоғары. Металдың тотығу дәрежесіне байланыссыз, **комплексонат құрамы 1:1** қатынаста болады. Сатылана комплекс түзілу орындалмайды. Сол себепті металдардың эквивалентілігі (эквиваленттік факторы) үнемі 1-ге тең.

- Ерітіндідегі комплексонаттардың күйі **шартты тұрақтылық константасымен β′** сипатталады.

$$\boldsymbol{\beta'} = \frac{[MY]}{C_M . C_Y} = \boldsymbol{\beta} \cdot \alpha_Y \cdot \alpha_M$$


HOOCH2C
N
CH2
CH2
N
CH2COONa
CH2COOH
NaOOCH2C
+
Me2+
OOCH2C
N
CH2
CH2
N
CH2COONa
CH2COO
NaOOCH2C
Me
+
2H+

- **Комплексонометриялық титрлеу қисығы.**

$Mg^{2+} + Y^{4-} = MgY^{2-}$ $\beta = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]\cdot[Y^{4-}]}$

$C_{Y^{4-}} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$

$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C_{Y^{4-}}}$ $[Y^{4-}] = C_{Y^{4-}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$

$\beta = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]\cdot C_{Y^{4-}}\cdot\alpha_{Y^{4-}}} = \frac{\beta'}{\alpha_{Y^{4-}}}$

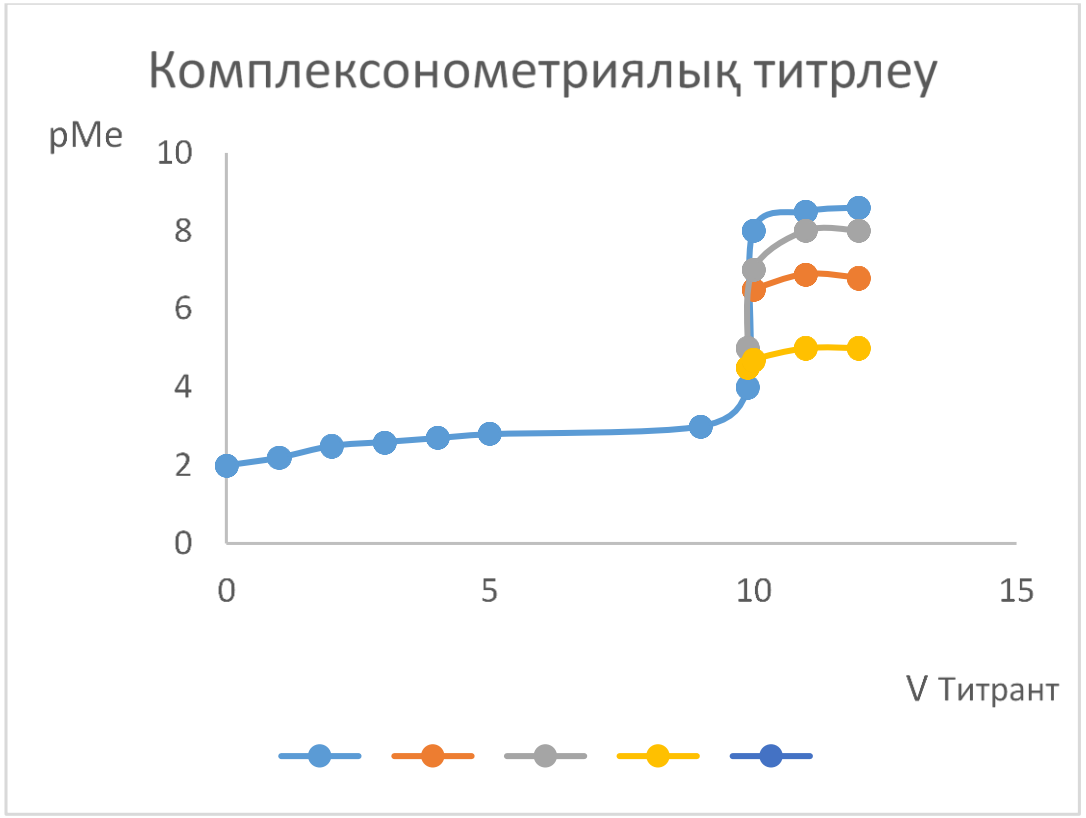
$\beta' = \beta\cdot \alpha_{Y^{4-}}$

$C_0 = C_т = 0{,}1М$

$V_0 = 10.0$ мл

$pH = 9$; $\alpha_{Y4-} = 5{,}2\cdot10^{-2}$; $\beta = 4{,}9\cdot10^{8}$; $\beta' = \beta\cdot \alpha_{Y^{4-}} = 2{,}5\cdot10^{7}$

Титрлеу сатысы	$V_т$	f	Ерітінді құрамы	Есептеу	pMe
Т.б.н.	0	0	Mg^{2+}	$pMe = -\lg(C_0) = -\lg 0.1 = 1$	1
Экв.н.д	5 . .	50	MgY^{2-}, $Mg^{2+}_{арт.м}$	$C_0V_0 > C_тV_т$ $Mg^{2+} + Y^{4-} \leftrightarrow MgY^{2-}$ $\mathbf{[Mg^{2+}] = \frac{(C_0V_0 - C_TV_T)}{V_0 + V_T} = 0{,}033}$ $pMe = -\lg(C_{Me}) = -\lg 0{,}033 = 1{,}48$	1,48
Экв.н	10	100	MgY^{2-}	$C_0V_0 = C_тV_т$ $MgY^{2-} \leftrightarrow Mg^{2+} + Y^{4-}$ $[Mg^{2+}] = [Y^{4-}]$ $\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}[Y^{4-}]} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}]^2}$ - $\mathbf{[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{[MgY^{2-}]}{\beta'}}}$ $[MgY^{2-}] = \frac{(C_0V_0}{V_0 + V_T} = 0{,}05$ $\mathbf{[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{0{,}05}{2{,}5 \cdot 10^7}} = 4{,}5 \cdot 10^{-5}}$	4,35
Экв.н.к	10,1		MgY^{2-}, $Y^{4-}_{арт.м}$	$C_0V_0 < C_тV_т$ $\beta' = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}[Y^{4-}]}$ $[MgY^{2-}] = \frac{(C_0V_0)}{V_0 + V_T}$ $[Y^{4-}] = \frac{(C_TV_T - C_0V_0)}{V_0 + V_T}$ $\mathbf{[Mg^{2+}] = \frac{(C_0V_0)}{(C_TV_T - C_0V_0) \cdot \beta'} = 4 \cdot 10^{-6}}$	5,4



$\beta_{MY} > 10^8$

Ион	β_{MY}
Fe (III)	$1{,}3 \cdot 10^{25}$
Hg(II)	$6{,}3 \cdot 10^{21}$
Zn(II)	$3{,}2 \cdot 10^{16}$
Ca (II)	$3{,}2 \cdot 10^{6}$

Металиндикаторлар

- Титрлеудің соңғы нүктесі индикатор көмегімен анықталады. Комплексонометриялық титрлеуде индикатор ретінде металлохромды индикаторлар қолданылады. Металиндикаторлар – ерітіндіге түс беретін хромофорлы топтары бар органикалық қосылыстар. Бұл индикаторлар металмен тұрақтылығы төмен комплекс түзеді, түзілген комплекс титранттың әр тамшысынан бұзыла бастайды, эквивалентті нүктеге жеткенде металл мен комплексон тұрақты комплексті қосылыс түзіп, бос индикатор бөлініп шығады.

- $Me + Ind = MeInd$
- $Me + Y = MeY$
- $MeInd + Y = MeY + Ind$
- $\beta_{MY} > \beta_{Mind}$
- Индикатор түсінің ауысу аралығы
- $pMe = \lg \beta'_{Mind} \pm 1$

Металиндикаторлар сулы ортада тұрақсыз, сондықтан оларды химиялық таза NaCl және KCl қосылыстарымен 1:100 немесе 1:200 қатынасында құрғақ қоспа ретінде жиі қолданады.

Индикаторлар ортаның қышқылдылығына сәйкес әртүрлі түс береді, мысалы: қышқылды хром қара көк Т (эриохром черный Т). Ол үшнегізді қышқыл. Қышқылды ортада – қызыл түсті); Әлсіз сілтілі ортада - көк түсті; Күшті сілтілі ортада - сары түст) бола алады.

pH 0- 6,3 6,3-11,2 >11

Титрлеу қателігінің формуласы

$$\text{ТҚ} = \frac{(10^{\Delta pM} - 10^{-\Delta pM})}{\sqrt{C_M \cdot \beta'}} \cdot 100\%$$

ИНДИКАТОРЛАР

Комплексонометриялық титрлеуде қолданылатын металиндикаторлар

Анықталатын ион	Индикатор	pH	Түстің өзгеруі
Тура титрлеу			
Mg^{2+}	Эриохром қара Т	8-10	Қан қызыл-көк
Ca^{2+}	Мурексид	12-13	қызыл-күлгін
	Арсеназо I	10	күлгін-қызғылт сары
Cu^{2+}	Мурексид	7-8	қызғылт сары (оранжевый)-күлгін
Fe^{3+}	Ксиленді қызғылт	1-2	қызыл-сары
Кері титрлеу			
Cd^{2+}; Zn^{2+}	Эриохром қара Т	10	Қан қызыл-көк
Al^{3+}	Дитизон	4-5	жасыл-қызыл
Fe^{3+}; Sn^{4+}	Пирокатехинді күлгін	5	көк-сары
Жанама титрлеу			
SO_4^{2-} (в виде $BaSO_4$)	Эриохром қара Т	10-12	Қан қызыл-көк
PO_4^{3-} (в виде $MgNH_4PO_3$)	Эриохром қара Т	9-10	Қан қызыл -көк

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯЛЫҚ ТИРЛЕУДІҢ ОРЫНДАЛУ ЖАҒДАЙЛАРЫ

- Реакция тез, сандық түрде, стехиометриялы, эквиваленттік жакын арада зерттелетін ион тұрақты комплекс түзу қажет.
- Зерттелетін ион металиндиктатормен әлсіз комплекс қосылыс түзу керек, ал комплексонмен түзілген комплекс тұрақты болу керек
- Комплексонометриялық титрлеу белгілі pH мәнінде орындалу керек және оның мәні pH ≤10 болу керек, себебі сілтілі ортада кейбір катиондар тұнбаға немесе гидролизге ұшырауы мүмкін.

Комплексонометрияның фармацевтикалық маңызы

Бұл әдіс дәрілік препараттардың құрамындағы металл тұздарын, микроэлементтерді және тұрақтандырғыштарды анықтауда кеңінен қолданылады.

Қолдану мысалдары:

- **Кальций мен магний тұздарын анықтау** – физиологиялық ерітінділерде;
- **Магний сульфатының сапасын анықтау** – комплексонометриялық титрлеу арқылы;
- **Мырыш және мыс тұздары** – антисептик ерітінділерінде сандық талдау;
- **Фармакопея талдауы** – металл иондарының шекті мөлшерін бақылау (ГФ РФ XI басылымында бекітілген).



- Комплексонометриялық титрлеуде титрлеу тәсілдерінің барлық түрі қолданылады. Тура титрлеу арқылы қажетті индикаторды қолданып 30 астам металдарды анықтауға болады.

Комплексонометриялық әдіспен:

- Судың жалпы кермектілігін
- Барлық ауыр және сілтілік жер металдарын
- Зерттелетін объект құрамындағы металдарды анықтауға болады.

АРТЫҚШЫЛЫҒЫ МЕН КЕМШІЛІГІ

Артықшылықтары

•Жоғары дәлдік пен қайталанушылық;

•Универсалды әдіс (көптеген металл иондарына жарамды);

•Визуалды және потенциометриялық бақылау мүмкіндігі;

•Жедел орындалады, реагент арзан.

Кемшіліктері

•Реакция pH мәніне өте тәуелді;

•Кейбір иондармен тұрақсыз комплекстер түзіледі;

•Түстерді көру қателігі (субъективтілік).



НАЗАРЛАРЫҢЫЗҒА РАХМЕТ!