

KOORDİNASIYA KİMYASININ ƏSASLARI

*(Kimyaçılar, bioloqlar,
tibb sahəsində çalışanlar
və universitet tələbələri üçün
nəzərdə tutulmuşdur.)*

Bakı – 2007

* 541
A14

Rəyçilər: k.e.d. professor M.B.Babanlı
k.e.d. professor F.M.Çıraqov
k.e.n. dos. B.T. Usubəliyev

Elmi redaktor: k.e.d. professor O.H.Əkbərov

KOORDİNASİYA KİMYASININ ƏSASLARI

Müəlliflər: Kimya elmləri doktoru, professor
A.M.Abdullayev (Feyizoğlu)
Kimya elmləri doktoru, professor
T.M.İlyası

BDU-nun
Elmi kitabxanası

ISBN 9952 - 428 - 07 - 9

İÇİNDƏKİLƏR

(MÜNDƏRİCAT)

I FƏSİL. KOORDİNASIYA KİMYASINA GİRİŞ	10
1. Koordinasiya nəzəriyyəsi	13
2. Qeyri-üzvi maddələr arasında kompleks birləşmələrin yeri	14
3. Liqandlar	15
4. Kompleks birləşmələrin adlandırılması	17
5. Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi üsulları	19
II FƏSİL. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRDƏ KİMYƏVİ RABİTƏ NƏZƏRİYYƏLƏRİ	20
1. Kimyəvi rabitənin elektron nəzəriyyəsi	21
2. Kimyəvi rabitənin kvant-mexaniki nəzəriyyəsi	27
III FƏSİL. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRDƏ İZOMERLİK	32
1. Hidrat izomerliyi	32
2. İonlaşma izomerliyi	33
3. Duz izomerliyi	33
4. Koordinasiya izomerliyi	34
5. Koordinasiya polimeriyası	34
6. Həndəsi izomerlik	35
7. Optiki izomerlik	36
IV FƏSİL. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN FİZİKİ ÜSULLARLA TƏYİNİ	37
1. Maqnit cazibəsi	43
2. Polyaroqrafik metod	48

V FƏSİL. MƏHLULLARDA KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN XASSƏLƏRİ **50**

1. İonlaşma tarazlığı 50
2. Solvatlaşma tarazlığı və davamsızlıq sabiti 52
3. Kompleks birləşmələrdə liqand və ion əlaqələri 57
4. Turşu və əsasi xassələri 60
5. Oksidləşmə-reduksiya xassəsi 67
6. Davamlı kompleks birləşmələrin qanunauyğunluqları 71

VI FƏSİL. d - ELEMENTLƏRİNİN KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİ **78**

1. Kompleks birləşmələrin valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə araşdırılması 78
2. Kompleks birləşmələrin kristal sahə nəzəriyyəsinə görə araşdırılması 80
 - 2.1. Aşağı və yüksək spinli komplekslər
 - 2.2. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə görə kompleks birləşmələrin araşdırılması
 - 2.3. MO, VR və KS nəzəriyyələrinin əsas fərqləri
 - 2.4. Liqandların spektrokimyəvi sırası
 - 2.5. π - rabitələr vasitəsilə yaranmış tetraedrik komplekslər
 - 2.6. Kompleks birləşmələrin rəngləri
 - 2.7. Kompleks əmələgətiricinin elektron konfigurasiyası və kompleksin quruluşu
 - 2.8. Doymamış üzvi molekul və ion liqandlarla əmələ gələn komplekslər
 - 2.9. Etilen və asetilen kompleksləri

VII FƏSİL.	
MƏHLULDA HİDROLİZ ZAMANI ÇOXNÜVƏLİ KOMPLEKSLƏRİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİ	105
VIII FƏSİL.	
BƏZİ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ	108
1. Turşuların ikiqat duzlarının alınması	108
2. Halogenlərin turşularının və duzlarının alınması	110
3. Hidroksoduzların alınması	117
4. Amiakatların və aminatların alınması	119
KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏTBİQ SAHƏLƏRİ	130
<i>1) ANALİTİK KİMYADA KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏTBİQİ</i>	<i>130</i>
<i>2) GALVANİK ÖRTÜKLƏRİN ƏLDƏ EDİLMƏSİNDƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN ROLU</i>	<i>134</i>
<i>3) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN METALLARIN KORROZYADAN QORUNMASINDA ROLU</i>	<i>136</i>
<i>4) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN BİTĞİ VƏ CANLILARIN HƏYATINDAKI ROLU</i>	<i>140</i>
<i>5) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TİBDƏ TƏTBİQİ</i>	<i>150</i>
Cis-PLATİN VƏ ONA BƏNZƏYƏN KOMPLEKSLƏR	143
AURANOFİN VƏ ƏZƏLƏ REVMATİZMASI (ARTRİT) MÜALİCƏSİ	145
<i>Hidatlar şəklində tətbiqi</i>	<i>146</i>
FOTOQRAF ÇALIŞMALARI	147

GİRİŞ

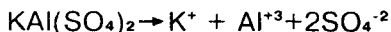
Texnologiyanın sürətlə inkişaf etdiyi son illərdə canlı orqanizmlərdə çox əhəmiyyətli olan birləşmələrin araşdırılması və funksiyalarının öyrənilməsi üçün bir çox üsullar müəyyən olunmuşdur. Amma bu da məlumdur ki, canlı orqanizmlər üçün həyati əhəmiyyət daşıyan birləşmələrin başında kompleks birləşmələr durur. Adından da göründüyü kimi kompleks birləşmələrin ehtiva etdiyi maddələr (metallar, liqandlar, ionlar və s.), bu birləşmələrin yükü, birləşmədəki metal və müxtəlif növ maddələrin düzülüşü, yəni bir-birinə olan koordinasiyalarının araşdırılması kimyada ayrı bir sahə təşkil edir. Bu mənada Koordinasiya kimyası adı altında araşdırılan bu məfhumlar kimyada əhəmiyyətli yer tutur.

Ümumi şəkildə kimyəvi maddələr quruluşuna və böyüklüyünə görə iki əsas kateqoriyaya bölünür:

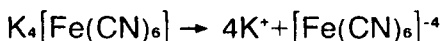
1. Sadə və Kompleks birləşmələr

Sadə birləşmələri ümumi şəkildə bir və ya iki maddədən əmələ gələn birləşmələr kimi şərh edə bilərik. Qeyri-üzvi sadə birləşmələrə HCl, NaCl, H₂O, CO₂ və CO-nu misal göstərə bilərik. Üzvi maddələrdən isə karbohidrogenləri - CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₆H₆ və s. misal göstərə bilərik.

Üç və ya daha çox maddənin birləşməsindən əmələ gələn birləşmələrə kompleks birləşmələr deyilir. Bunlar quruluş və ölçülərinə görə böyük birləşmələr də adlandırılır. Kompleks birləşmələr öz aralarında iki qrupa ayrılır. Birinci qrupdakı maddələr yalnız bərk halda mövcud olurlar və məhlulda sadə birləşmənin ionlarına çevrilirlər.



Bu kompleks birləşmələr ikiqat duzlar adlanır. İkinci qrupdakı kompleks birləşmələr bərk və maye halda, həmçinin məhlulda davamlı olurlar. Eyni zamanda bu birləşmələr sadə ionlarla yanaşı kompleks ionlar da əmələ gətirirlər. Bunların bəziləri turşulara bənzəsələr də, əksəriyyəti çox fərqli olurlar.



Kompleks birləşmələrin kristal quruluşlarında, sadə ionlar həm bərk halda, həm də məhlulda kompleks ionlar şəklində olurlar.

Kompleks birləşmələr insan həyatı üçün mühüm olan mikroelementlərdən əmələ gəlir. Vitaminlər, metal fermentlər, xlorofil, hemoqlobin kompleks birləşmələrin ən mühüm maddələri olub, onların molekul quruluşlarının açıqlanması və bioloji aktivliklərinin öyrənilməsi kompleks birləşmələrin əhəmiyyətini artırmışdır.

Kompleks birləşmələrin mövcudluğu ilk dəfə XIX əsrin axırlarında İsveçli A.Verner və danimarkalı S.Yergensen tərəfindən müəyyən edilmişdir. Kompleks birləşmələr üzərində araşdırmalar isə 1930-cu illərə təsadüf edir. Bu illərdə L.A.Çuqaqayev, İ.İ.Çernyayev, A.A.Qrinberq və L.Polinq kompleks birləşmə sahəsindəki tədqiqatları inkişaf etdirərək onların quruluşları, adları haqqında bir sıra qaydalar müəyyən etmişlər. Kimyada mühüm yer tutan kompleks birləşmələr, həyatı əhəmiyyət daşıyan bəzi birləşmələrin (hemoqlobin, xlorofil, Vitamin B₁₂) molekul quruluşlarının açıqlanması ilə daha da əhəmiyyət qazandı. Hemoqlobin, xlorofil və vitamin B₁₂ molekulalarının mər-

kəzində müvafiq olaraq Fe, Mg və Co kimi ağır metallar yerləşir. Buna bənzər bir çox birləşmələrin tərkibində və ya mərkəzi atomlarında metallar vardır. Bu da kompleks birləşmələrin əhəmiyyətini artırmışdır.

Kompleks birləşmələrin əhəmiyyətinin artmasında bir başqa cəhət isə mərkəzi metal atomunun ionlarının fərqli xüsusiyyətlərə malik olmasından irəli gəlir. Eyni şəkildə kompleks birləşmələrin oriyentasiyası, yəni mərkəzi atomun, liqandın və ionların fərqli düzülüşlər göstərməsi, fərqli kristal quruluşlara malik olması bu birləşmələrin əhəmiyyətini artırmışdır. Bu birləşmələrin ən mühüm təbliğat mənbəyi isə fotosintez prosesində Mg kompleks birləşməsi olan xlorofilin vəzifəsidir. Digər tərəfdən canlı orqanizmlərin tənəffüs prosesini Fe kompleksi olan hemoglobinə həyata keçirilməsi elm adamlarını bu kompleks birləşmələrin quruluşlarını öyrənməyə və onları sintez etməyə vadar edir. Ümumiyyətlə kompleks birləşmələr qeyri-üzvi koordinasiya birləşmələri sahəsi ilə biokimyayın kəsişmə nöqtəsini əmələ gətirir. Bu mənada Bioqeyri-üzvi kimya sahəsi yaranmışdır.

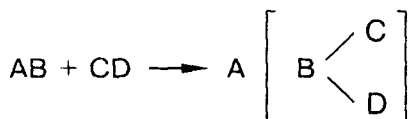
Canlı orqanizmlərin, xüsusilə də insan orqanizminin araşdırılması göstərir ki, orqanizm yaşamını davam etdirmək üçün bir çox kimyəvi reaksiyaların getməsi vacibdir. Bu reaksiyaların çoxu kompleks birləşmələr olan fermentlərin (biokatalizator) iştirakı ilə həyata keçir. Biokatalizatorlar orqanizmdə gedən kimyəvi reaksiyaları min dəfələrlə sürətləndirir. Bunlardan Fe^{+2} ion şəklində içərisində albumin və yə zülal olan kompleks birləşmə alındığında, bunun bioloji aktivlik təsiri 10^{10} dəfə artır. Tərkibində Co metalı olan B_{12} vitamininin aktivliyi 10^5 dəfə artır. Cu kompleksləri orqanizmdə H_2O_2 -in sərbəst radikal üzrə parçalanma reaksiyasını 10^6 dəfə sürətləndirir. Ümumiyyətlə, bəzi metalların orqanizmdə az olmalarına baxmayaraq (10^{-3} - $10^{-13}\%$)

oradakı prosesləri əhəmiyyətli dərəcədə sürətləndirir. Ümumiyyətlə, canlı orqanizmlərdə elektron keçidi, fotosintez, rabitələrin qırılması və əmələ gəlməsi, müəyyən qrupların yerdəyişdirməsi, azot atomunun orqanizmlə daha çox əlaqəli olması kimi proseslər, oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında elektron keçidləri fermentlərin köməyi ilə daha sürətlə gedir. Göründüyü kimi biokatalizatorlar canlı orqanizmlərdə reaksiyaların sürətləndirilməsi və proseslərin daha tez başa çatdırılması nöqtəyi-nəzərindən çox əhəmiyyətlidir.

Canlı orqanizmlərdə mindən çox ferment fəaliyyət göstərir. Bunların təqribən 30%-nin aktiv mərkəzlərində müxtəlif d - keçid metalları (Fe, Co, Cu, Zn, Mo və s.) yerləşir. Belə fermentlərə metallofermentlər adı verilmişdir. Nəticə olaraq metal komplekslər istər insan, istərsə də bitki orqanizmlərində çox mühüm rol oynayır. Bu mənada kompleks birləşmələr kimyada ayrı bir əhəmiyyət daşımaqdadır.

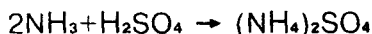
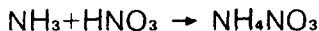
I. KOORDİNASIYA KİMYASINA GİRİŞ

Kompleks birləşmələr XIX əsrin ortalarında kəşf edilmişdir. Berseliyus bu birləşmələrə molekulyar birləşmələr adını vermişdir.

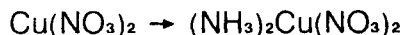


Bu molekulyar birləşmələrin quruluşları, atomların bir-birinə koordinasiya uzun zaman aşkarlanmamışdır. Element atomlarının elektronlarının davamlı haldan həyəcanlanmış hal keçməsi daha sonralar tədqiqatçılar tərəfindən açıqlandı.

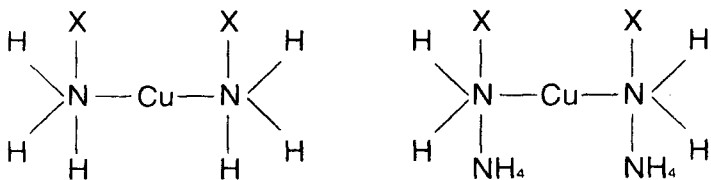
İlk kompleks birləşmələr Co və Cu-dən əmələ gələn ammiqatlardır. Bu birləşmələri alman alimləri Qrem və Hoffman öyrənməyə çalışmışlar. Qremə görə duzlar sadə ammonium birləşmələri kimi izah olunur.



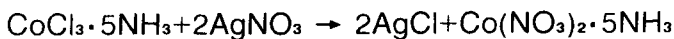
Qrem və Hoffman NH_3 -ün bütün duzlarla qarşılıqlı təsirdə olaraq birləşmə əmələ gətirə biləcəyini göstərdilər.



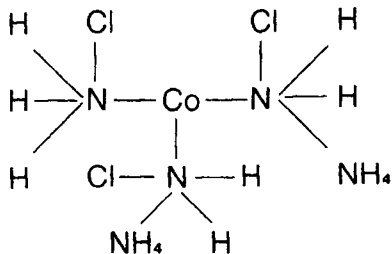
Belə düşünəldü ki, bu birləşmə əmələ gələn zaman NH_4 -ün bir hidrogeni metal ilə yerini dəyişir. Bu qaydadan istifadə edərək Hoffman $\text{Cu X}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ və $\text{CuX}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ birləşmələrinin quruluşlarını belə göstərdi:



Bu qayda daha böyük kompleks molekulların quruluşunu izah edə bilmədi. Daha sonra Qrem və Hoffman $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ molekulunu belə izah etdilər:

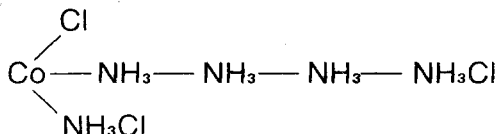


Burada Cl atomu kobaltla qüvvətli valent rabitəsi əmələ gətirir. Ancaq Hoffmanın quruluş formuluna görə bu aşağıdakı kimi göstərilməlidir.



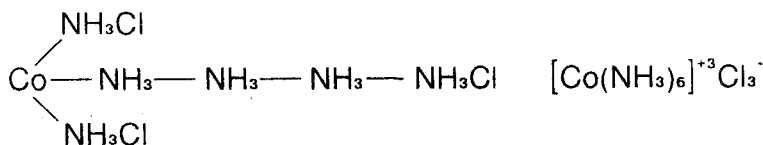
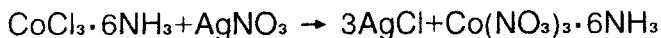
Bu halda üç xlor atomu kobaltla deyil azotla birləşmişdir və beləcə yeni radikallar qaydası meydana gəlmişdir. Bu nəzəriyyə ilə bir çox sadə maddələrin quruluşu izah olunduğu halda kompleks birləşmələrin quruluşları izah oluna bilmir. Eyni şəkildə bu vəziyyəti nə radikallar qaydası, nə də Hoffman formulu kompleks birləşmənin quruluşlarını tam izah edə bilmədi. Bu səbəbdən də yeni qayda və nəzəriyyələr ortaya atıldı. Yenə bu dövrlərdə Blomstrand və Jorgensen öz adları ilə tanınan nəzəriyyəni irəli sürdülər. Bu nəzəriyyəyə görə kompleks birləşmə-

lərdə kation və anionların arasına müəyyən qruplar daxil ola bilər. Hətta bu birləşmələrə ammonyak molekulları da daxil olaraq yeni kompleks birləşmələr yarada bilər. Jorgensen bu kompleks birləşmələrin quruluşlarının üzvi maddələrin quruluşuna bənzədiyini göstərmiş və $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (Purpur duzu) duzunun quruluşunu isə belə göstərmişdir.



Bu birləşmədə azotla birləşmiş Cl atomlarını Ag ilə çökdürmək mümkün olduğu halda, Co-Cl rabitəsinin güclü olması səbəbindən bu Cl atomu gümüş ilə çökmür.

Blomstranq - Jorgensen nəzəriyyəsi bir sıra ammiakatlının quruluşlarını müəyyən etmiş, penta ammiakat xlorun quruluşunu isə belə göstərmişdir.



Kompleks birləşmələrin sayı artdıqca Blomstrand - Jorgensen nəzəriyyəsi bütün kompleks birləşmələrin quruluşlarını müəyyən etməyə imkan vermədi. Blomstranq - Jorgensen nəzəriyyəsinin çatışmazlıqları aşağıdakılardan ibarətdir:

1. Kompleks birləşmələrdə mərkəzi atomun yükünün dəyişməməsini və ammonyakın zəncirvari birləşmə əmələ gətirmə-

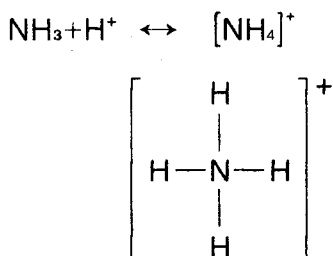
sini nəzəri olaraq izah edə bilmədi. Digər tərəfdən, bir sıra elementlərin yükünün yüksək ola biləcəyini də izah edə bilmədi;

2. İzomerlik hadisəsini izah edə bilmədi;

3. $\text{CoX}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ tipli birləşmələrdə turşu qalığı ilə ion əlaqəsinin olmadığını demək doğru deyil.

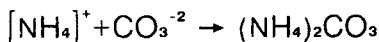
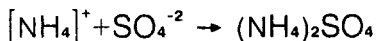
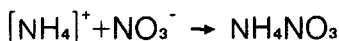
1. Koordinasiya nəzəriyyələri

1. Werner nəzəriyyəsi: 1890-cı ildə aparılan bir sıra tədqiqatlar nəticəsində çox sayda yeni kompleks birləşmələr əldə edildi. Ancaq bu illərdə əldə edilən birləşmələrin quruluşlarını öyrənmək mümkün deyildi. Werner özü yaratdığı üsulla birləşmələrdə ammonium ionunun quruluşunu öyrənməyə çalışdı.



Dördüncü N-H rabitəsi oxla göstərilmişdir.

Ammonium ionunun $[\text{NH}_4]^+$ bəzi ionlarla əmələ gətirdiyi birləşmələr isə belə göstərilir.



Azotun dördüncü rəbitəsi $[\text{NH}_4]^+$ kompleks ionunun meydana gəlməsinə səbəb olur. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ kompleks birləşməsində isə quruluş daha fərqlidir. Cu^{+2} ionu mənfəi yüklü ionlarla birləşərək kompleks əmələ gətirir. Ortaya belə bir sual çıxır: necə olur ki, neytral NH_3 molekulu metalla qarşılıqlı təsirdə olaraq kompleks əmələ gətirir.

2. Qeyri-üzvi maddələr arasında kompleks birləşmələrin yeri

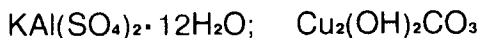
Kompleks birləşmələr kimyası qeyri-üzvi kimyanın əsas bölmələrindən biridir. Kompleks birləşmələrlə saf maddələr arasında fərq yoxdur.

Alfred Vernere görə qeyri-üzvi maddələr şərti olaraq iki qrupa bölünür:

1. Sadə molekullar

2. Böyük molekullar

Bütün böyük molekullu qeyri-üzvi maddələr kompleks birləşmələrə aid deyil. Məsələn:

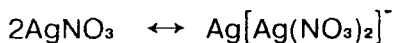


Bu tip birləşmələrdən bəziləri bərk və ya xəlitə halda tapılır və hamısı qatı məhlullarında dissosiasiya edir. Bu birləşmələrə iki tərəfdən yanaşmaq lazımdır. Bir tərəfdən kimyəvi rəbitənin xarakterini, digər tərəfdən isə xəlitədə koordinasiya ədədinin qiymətini bilmək lazımdır. Çox zaman kompleks birləşmələrin xüsusiyyətlərini bilmək üçün mərkəzi atomu və onunla koordinasiya halında olan atom və ya qrupların sayını bilmək lazımdır. Bu səbəbdən kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini, mərkəzi atomu və ona bağlı olan liqandların sayını cədvəl şəklində aşağıdakı kimi göstərə bilərik:

Komplekslər	İon sayları
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$	0
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$	2
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$	3
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$	4
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	5

Bütün ümumi məlumatlardan yararlanaraq kompleks birləşmələri ortada bir mərkəzi atom və onun ətrafında müəyyən sayda ion rabitəsi ilə bağlanmış atomlardan ibarət olan molekullar sırası şəklində ifadə edə bilərik.

Kompleks birləşmələr üzərində aparılan təcrübələr kompleks ionların vəziyyətinin müəyyən intervalda dəyişdiyini göstərir. $[\text{Ag}(\text{NO}_3)_2]^-$ kompleks ionu bu interval içərisində yerləşdiyindən onun quruluşu kimyəvi reaksiya ilə belə göstərilə bilər.



Ədəbiyyat məlumatlarından məlumdur ki, kompleks ionlar məhlulda çox davamlı olurlar. Buna misal olaraq keçid metalların əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələri göstərə bilərik.

3. Liqandlar

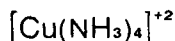
Kompleks birləşmədə metal ionunun ətrafında olan neytral molekul və ya ionlara liqand deyilir. Kompleks birləşmədə metalın ətrafında olan əsas liqandlar Cl^- , CN^- , NO_2^- kimi ionlar və ya NO , NH_3 , CO kimi neytral molekullar ola bilər. Bunlar üçün ümumi xüsusiyyəti metal kationu ilə kovalent rabitə əmələ gətirə biləcək

cütləşməmiş elektronların olmasıdır. Bir mərkəzi metal ionunun ətrafında müxtəlif ion və molekulların yerləşməsi nəticəsində yaranan birləşmələrə və ya ionlara kompleks ionlar deyilir. Kompleks ionlar həm müsbət yüklü kation, həm də mənfi yüklü anionlar ola bilər. Məsələn,

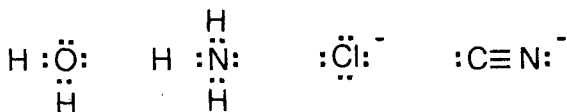
Anionlar



Kationlar



Liqandlara misal olaraq isə aşağıdakıları göstərə bilərik



Ümumi şəkildə liqandları 3 əsas qrupa ayırırlar.

1. Monodentant

2. Bidentant

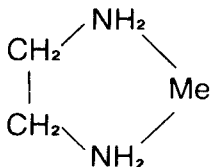
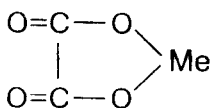
3. Polidentant

1. Monodentant:

Metal kationuna yalnız bir atom ilə birləşmiş liqandlara monodentant liqandlar deyilir. Bu liqandlara misal olaraq H_2O , NH_3 , CN^- , OH^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ və s. göstərə bilərik.

2. Bidentant:

Metal kationuna iki atomu ilə birləşmiş liqandlara bidentant liqandlar deyilir. Bu liqandlara misal olaraq



3. Polidentant:

Adından görüldüyü kimi mərkəzi atoma iki və ya daha çox atomla birləşmiş liqandlara polidentant liqandlar deyilir.



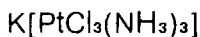
[Cr(H₂O)₆]Br₃ kompleksi asan həll olan və həll olduqda məhlula rəng verən bir maddə olduğu halda, onu əmələ gətirən CrBr₃ liqandı isə çətin həll olur.

Bir kompleks birləşmənin yükü kompleksi əmələ gətirən mərkəz metal ionunun yükü ilə birləşdiyi liqandların yükləri cəminə bərabərdir:

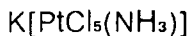
$$[\text{Co}^x(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^+ (\text{NO}_3)_2^- \quad x+5(0)+(-1)+2(-1)=0 \quad x=+3$$

4. Kompleks birləşmələrin adlandırılması

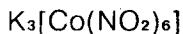
Koordinasiya nəzəriyyəsi yaranana qədər kompleks birləşmənin adlandırılması üçün vahid bir sistem yox idi. Əldə edilən hər yeni kompleks birləşmə, onu əldə edən alimin adı ilə adlandırılırdı. Məsələn:



Kossun birinci duzu



Kossun ikinci duzu



Fişer duzu

Kompleks birləşmələrin sayı artdıqca onların bu şəkildə ad-

landırılması mümkün olmadı. Kompleks birləşmələrin adlandırılması metodunu ilk dəfə A.Verner müəyyən etdi. 1953-cü ildən başlayaraq kompleks birləşmələrin adlandırılması aşağıdakı ardıcılıqla açıqlanır:

1. İon rəbitəsi sadə duzlarda olduğu kimi kompleks birləşmələrdə də əvvəlcə kationun adı, sonra isə anionun adı deyilir.

2. Kompleks birləşmədə əvvəlcə liqand qrupların, sonra isə metal ionunun adı deyilir.

3. Mənfi yüklü liqandların adlarının sonuna "o" sonluğu əlavə edilir: - xloro, - siano, - sulfato, - oksalato, - nitro, - metilamin (- CH₃ NH₂), - etilamin (- C₂H₅NH₂) və s.

4. Neytral liqandlar neytral molekullar kimi adlandırılır: H₂O (akvo), NH₃ (ammin), NO (nitrozil), CO (karbonil) və s.

5. Liqandların sayı -mono, -di, -tri, -tetra, -penta, -heksa sözlükləri ilə göstərilir.

6. Mərkəzi metal ionunun oksidləşmə dərəcəsi mötərizə içərisində Rum rəqəmi ilə göstərilir.

7. Kompleks birləşmədə bir neçə tip liqand varsa, əvvəlcə mənfi, sonra neytral və daha sonra müsbət yüklü liqandlar adlandırılır. Çoxatomlu liqandlar təkatomlulardan əvvəl gəlir.

8. Kompleks ion mənfi yükə malikdirsə, mərkəzi atomun sonuna "at" şəkilçisi artırılır.

Bəzi kompleks birləşmələrin adlandırılması;

[Cu(NH₃)₄](NO₃)₂ kompleksində NH₃ neytral, NO₃⁻ isə mənfi yüklü olduğundan NH₃ birinci adlandırılır. NH₃ dörd ədəd olduğundan tetra sözü artırılır. Deməli, kompleks tetraamin mis (II) nitrat şəklində adlandırılır.

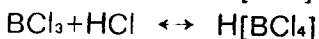
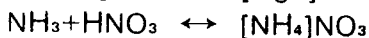
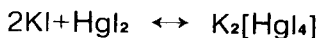
[Co(H ₂ O) ₆] ³⁺	- heksaakvo kobalt (III) ionu
[Co(NO ₂) ₂](NH ₃) ₄ Cl ₃	- tetraamindinitro kobalt (III) xlorid
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	- tetraamin mis (II) xlorid
[Pt(NH ₃) ₄] Cl ₂	- tetraamin platin (II) xlorid

- $K_2 [PtCl_6]$ - kalium heksaxloro platinat (IV)
 $K_2 [HgI_4]$ - kalium tetrayodo merkurat (II)
 $K_3 [Fe (CN)_6]$ - kalium heksasiano ferrat (III)

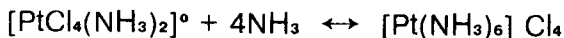
5. Kompleks birləşmələrin alınma üsulları

Ümumi şəkildə kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi metodlarını üç qrupa ayıra bilərik:

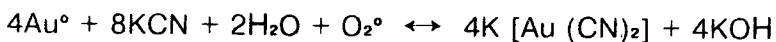
1. Kimyəvi reaksiya zamanı sadə birləşmələr birləşərək yeni xüsusiyyətlərə və quruluşa malik kompleks birləşmə əmələ gətirir. Bunlara aşağıdakı reaksiyaları misal göstərə bilərik.



2. Bu kompleks birləşmə başqa bir liqandla birləşərək yeni kompleks birləşmə əmələ gətirir.



3. Kompleks birləşmə oksidləşmə - reduksiya reaksiyası nəticəsində əmələ gəlir. Bu xüsusiyyətə daha çox d - elementləri malik olub davamlı birləşmələr əmələ gətirirlər. Reaksiyalarda kompleksin daxili çevrəsində boşluq yaradılmış olur. Buna ən yaxşı misal isə aşağıda verilmişdir:



Bu reaksiyada kompleksin əmələ gəlmə sürəti kompleks əmələ gətirən metal atomunun oksidləşmə sürətindən asılıdır. Məsələn, Cr^{3+} və Cr^{6+} -nin bərabər liqandlarla rəbitələrinin təsiretmə qüvvələri fərqlidir. Cr^{3+} daha çox oksidləşən olar. Bun-

lardan məlum olur ki, metal atomları fərqli liqandlarla fərqli kimyəvi rabitə əmələ gətirir.

II. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRDƏ KİMYƏVİ RABİTƏ NƏZƏRİYYƏLƏRİ

Kompleks birləşmələr üçün irəli sürülən nəzəriyyələr çox maraqlı və qarışıqdır. Bu kimyəvi rabitənin düzgün izahı kompleks birləşmələrin meydana gəlməsini və quruluşlarının doğru araşdırılmasına böyük köməyi olur.

Bəzi alimlər A.Vernerin əsas və əlavə valent nəzəriyyəsinə etiraz edirdi. Onlar kompleks birləşmələrdə valentə uyğun olmayan qarşılıqlı təsirlərin də ola biləcəyini düşündülər. Alimlərin əhəmiyyətsiz kimi görünən bu düşüncələri nəzərə alınmalıdır. Çünki koordinasiyanın quruluşu təcrübələrlə də isbat edilmişdir. Bu çalışmalar bütün tədqiqatçılar tərəfindən qəbul edilmişdir. Bu məsələdə Vernerin rolu danılmazdır.

1916-cı ildə N.Borun atomun quruluş nəzəriyyəsi və kimyəvi rabitənin elektron nəzəriyyəsi kəşf edildikdən sonra kompleks birləşmələrin quruluşları və bəzi xüsusiyyətləri daha dəqiq izah olunmağa başladı.

Kimyəvi valentlik və kimyəvi rabitələr haqqında V.Kosselin, D.Lüsin, N.Sidcivikin, K.Fayansın, L.Paulinin elektron haqqında nəzəriyyələrinin müasir izahı daha sonra A.Vernerin əsas və əlavə valent nəzəriyyəsinə irəli sürməsi ilə bir sıra qaranlıq nöqtələr, bəzi izah olunmayan məqamlar aydınlaşdırıldı. A.Vernerin kompleks birləşmələrdə koordinasiya nəzəriyyəsi bütün dünyada təsdiqini tapdı. Eyni zamanda bu nəzəriyyə kvant mexanikasının inkişafına, Luis və Kosselin sadə molekulların quruluşlarını, valentlik və kimyəvi rabitələr haqqındakı düşüncələri aydınlaşdırmağa kömək etdi.

1. Kimyəvi rabitənin elektron nəzəriyyəsi

Kosselin heteropolyar (ion, elektrovalent) kimyəvi və Luisin homopolyar (atom, kovalent) kimyəvi rabitələr haqqındakı nəzəriyyələri eyni vaxtda irəli sürülmüşdür.

Heteropolyar rabitə molekulyar elektrostatik (müsbət və mənfi) yüklərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir. Burada valent elektronları bir elementin aldığı və ya verdiyi elektronların sayı ilə müəyyən olunur. Homopolyar rabitə iki atom arasında elektron cütlərinin hesabına (burada iki və üç elektron cütü ola bilər) əmələ gəlir. Ümumiyyətlə, elektromənfiliiyi eyni olan və ya az fərqlənən atomlar arasında homopolyar rabitə əmələ gəlir.

Heteropolyar rabitələr isə elektromənfilikləri kəskin fərqlənən atomlar arasında yaranır. Qələvi metallarla halogenlər arasında yaranan rabitə bunlara misal ola bilər (NaCl, KF, Na₂S). Yəni rabitə yaradan element atomlarının elektromənfiliklərinin fərqi böyük olmalıdır. Bunu formul ilə göstərək:

$$\Delta X = X_A - X_B$$

burada, ΔX - elektromənfiliklərin fərqi; X_A - A atomunun elektromənfiliiyi; X_B - B atomunun elektromənfiliiyidir. Dövri sistemdə hər bir elementin elektromənfiliiyi Pauli tərəfindən hesablanmışdır.

$$i = 1 - e^{-0,25(X_A - X_B)^2}$$

burada i - elektromənfilikdir. Homopolyar rabitələr ən çox eyni qeyri-metallar arasında (məsələn, H-H, Cl-Cl, O=O və s.) yaranır. Bəzən də dövri sistemin eyni qrupunda yerləşən qeyri-metallar arasında (O-S, S-Se, Se-Te və s.), bir-birinə yaxın

yerləşən elementlər arasında (C-B, C-N, C-O) yaranır. Element atomları arasında yaranan rabitə, onların kimyəvi xassələri ilə çox bağlıdır.

Bu molekularda elektron cütləri daha çox elektromənfililiyi yüksək olan atoma doğru yerini dəyişir. Molekulun polyarlığı onun dipol momenti μ ilə ölçülür.

$$\mu = L \cdot e^-$$

Burada L - molekulda müsbət və mənfi yüklərin ağırlıq mərkəzləri arasındakı məsafə (sm-lə), e^- - elektronun mütləq elektrostatik yüküdür.

$1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ sm}$, $e^- = 4,8 \cdot 10^{-10}$ mütləq elektrostatik yük, $\mu = 10^{-10} \cdot 10^{-8} = 10^{-18}$. Bu rəqəm polyarlıq xüsusiyyəti olaraq qəbul edilmişdir və Debayın adının baş hərfi (D) ilə göstərilir. Məsələn, HCl, H₂O və NH₃-ün dipol momentləri müvafiq olaraq aşağıdakı kimidir.

HCl - 1,03D, H₂O - 1,84D, NH₃ - 1,46D

Kossel bu tip koordinasiya birləşmələrinin ionla dipol molekullar arasında elektrostatik cazibə qüvvəsinin hesabına yaranacağını söyləmişdir. Buna ion və ya ion-dipol kimyəvi rabitəsi deyilir. Belə olursa da kənar ionların və ya dipol molekulların ion molekullara doğru yaxınlaşması baş verir. Heteropolyar rabitənin ionlar arasında meydana gəlməsi Vernerin "əsas valent" anlayışını izah etməyə kömək etmişdir. Eyni molekullara daha yeni ion və ya dipol molekullarının birləşməsi "əlavə valent" anlayışını izah etmişdir. Misal olaraq BF_4^- kompleks ionunu göstərə bilərik. Burada B^{3+} ionu elektrostatik cazibə qüvvəsinin hesabına 4F^- ionu ilə kimyəvi rabitə əmələ gətirir. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleks ionunda mərkəzi atom olan Ca^{2+} ionu altı su molekulu ilə oktaedrin təpələrində yerləşmişdir. $\text{H}[\text{BF}_4]$ -də

borun koordinasiya ədədi 4-dür. Kossel və Magnus BF_3 və digər flüoro-boratların əmələgəlmə enerjisini hesablamışdır.

$$\text{BF}_3 = 4,17 \cdot 10^8 \cdot e^2 \text{ erq.}$$

$$[\text{BF}_4]^- = 5,11 \cdot 10^8 \cdot e^2 \text{ erq.}$$

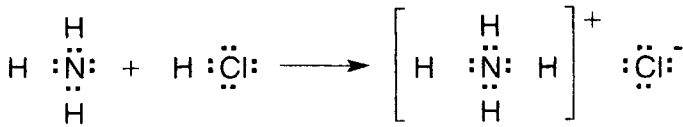
$$[\text{BF}_5]^{-2} = 4,58 \cdot 10^8 \cdot e^2 \text{ erq.}$$

$$[\text{BF}_4]^{-3} = 4,27 \cdot 10^8 \cdot e^2 \text{ erq.}$$

Buradan, $[\text{BF}_4]^-$ kompleks anionunun əmələ gəlmə enerjisindən ($5,11 \cdot 10^8$) görünür ki, mənfə yüklü kompleks ion $[\text{BF}_4]^-$ digərlərindən (BF_3 , $[\text{BF}_5]^{-2}$) daha davamlıdır.

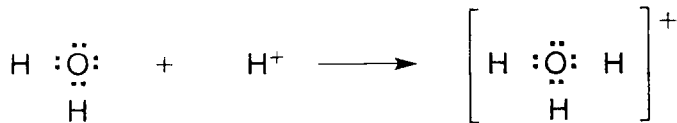
Kossel-Magnus nəzəriyyəsi polyarlaşma hadisəsi ilə daha da gücləndirildi. Məlumdur ki, atom və molekularda müsbət və mənfə ağırlıq mərkəzləri vardır. Rabitədəki elektron sıxlığı elektromənfiliyi böyük olan atoma doğru yerini dəyişir. Bu dipol momenti adı altında izah olunur. F_2 , Cl_2 , Br_2 və I_2 -un, bir atomunun müsbət, digər atomunun isə mənfə yüklü olduğunu qəbul edərək, bir-birinə bağlanaraq əmələ gəldiyini düşünmək olar. Dövri sistemdə yuxarıdan aşağıya doğru getdikcə halogenlərdə radius artdığından polyarlaşma artır. Yod digər halogenlərə nisbətən ən polyar maddə olub davamlı maddələri olan poliyodidləri əmələ gətirir. Çünki I- ionunun ağırlıq mərkəzi digər halogenlərinkindən daha böyükdür.

Sidcivikə görə kompleks birləşmə əmələ gələn zaman sadə kovalent rabitələrlə yanaşı donör-akseptor rabitəsi də yaranır. Bu rabitə bir atomun elektron cütü ilə digər atomun boş orbitalı hesabına yaranır, başqa sözlə bir atomun elektron cütünə digər atomun protonu bağlanır. Misal olaraq $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ kompleksinin əmələ gəlməsini göstərə bilərik.

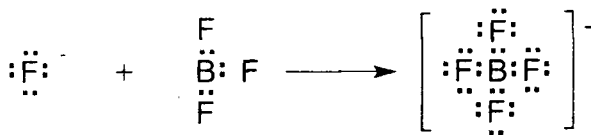


(NH₄)⁺ kompleks ionunda 4H atomu ilə N atomu kovalent rabitə əmələ gətirmişdir. Ancaq, dördüncü hidrogen atomu azota donor-akseptor rabitəsi ilə bağlanmışdır.

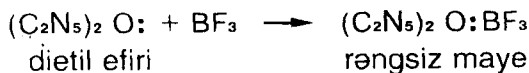
Məhlulda H⁺ ionunun hidratlaşması nəticəsində hidroksonium (H₃O⁺) ionunun əmələ gəlməsi də eyni mexanizm üzrə baş verir.



Qeyri-metallar arasında donorluq xüsusiyyətinə malik atomlara N, P, O, S və s. göstərə bilərik. Akseptorlara isə protonları və okted təbəqələri elektronlarla dolmamış element atomlarını misal göstərə bilərik. Dövri sistemin 3B qrup elementlərini və valent elektron təbəqəsində elektronlarla dolmamış, boş enerji səviyyələri olan metal atomlarını göstərə bilərik. Bu xüsusiyyətə B, N və O kimi elementlər də sahibdirlər.

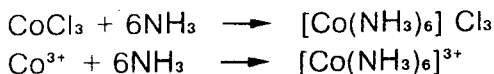


Burada BF₃ neytral molekulu özünə fərqli ion və ya neytral molekullar birləşdirərək yeni xüsusiyyətlərə malik olan maddələr əmələ gətirirlər.



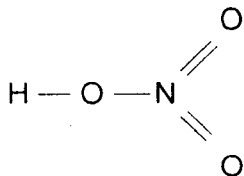
Donor-akseptor rabitəsinə bəzən semipolyar (yarı polyar) rabitə də deyilir. Çünki donor atomda effektiv müsbət yük, akseptor atomda isə effektiv mənfi yük meydana gəlir. Bu rabitə donordan akseptora doğru yönəlmiş oxla (\longrightarrow) göstərilir.

Sidcivik, kompleks birləşmələr əmələ gələn zaman mərkəzi atom olan metalın orbitalını elektron baxımından təsirsiz qazların orbitalına tamamlamağa çalışdığını söyləmişdir. Mərkəzi atom olan metal neytral liqandlardan iki elektron, mənfi yüklü turşu qalıqları olan liqandlardan isə (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , CN^-) bir elektron alır. Məsələn, üçvalentli Co metalının kompleks ammiakatinin əmələ gəlməsi üçün CoCl_3 və NH_3 -ün qarşılıqlı təsirinə baxaq:

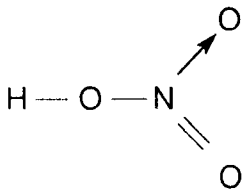


Kobalt atomunun 27 elektronu var. Bu elektronlardan 3-nü xarici təbəqədəki anionlara (Cl) verib, 6 mol NH_3 isə rabitə yaratmaq üçün kobalta 12 elektron vermişdir. Nəticədə kobaltın elektron orbitallarında 36 elektronu ($27-3+12=36$) olmuşdur. Bu da təsirsiz qaz olan Kriptunun elektron orbitalına bənzəyir. Burada əmələ gələn rabitələrin sayı koordinasiya ədədini göstərir. Sidcivik bu yolla alınan elektronlara həmin mərkəzi atomun "effektiv atom nömrəsi" (EAN) adını vermişdir. Burada EAN təsirsiz qazlardan hər hansı birinin dövrü sistemdəki sıra nömrəsinə bərabərdir.

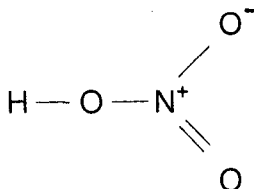
Okted qaydası dövri sistemin I və II dövr elementləri üçün əhəmiyyətlidir. B, C, N, O öz valent orbitallarında maksimum səkkiz elektron ola bilər. Bu səbəbdən nitrat turşusunun quruluşu aşağıdakı kimi ola bilməz.



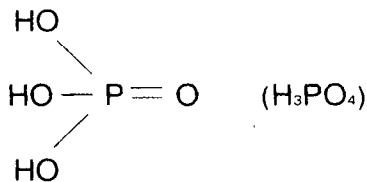
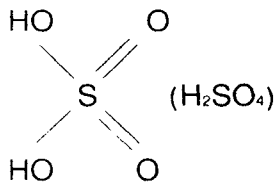
Burada N atomu onelektronlu konfigurasiya əmələ gətirir ki, bu da mümkün deyil. Müasir nəzəriyyələrə görə HNO_3 -ün quruluşu aşağıdakı kimi ola bilər:



Oksigen atomunun biri N-la donör-akseptor rabitəsi ilə birləşmişdir. Bəzən də aşağıdakı şəkildə göstərilir:



III dövr elementləri 4-dən çox kovalent rabitə əmələ gətirə bilər. SF_6 və H_2SO_4 -də kükürdün kovalentliyi 6-ya bərabərdir. Təcrübələr, sulfat və ortofosfat turşularının quruluşlarının aşağıdakı kimi olduğunu göstərir:



Maksimum kovalent qaydası: II dövr elementləri (Li-dan F-a qədər) 4-dən çox kovalent rabitə əmələ gətirə bilməz, 8 cütləşmiş elektronun olması mümkündür. III və IV dövr elementləri (Na-dan Cl-a və K-dan Br-a qədər) maksimum 6 kovalent rabitə (12 cütləşmiş elektron), digər böyük dövr elementləri isə 8 kovalent rabitə (16 cütləşmiş elektron) əmələ gətirə bilər.

Bu açıqlamalarla okted və maksimum kovalent qaydalarını kvant-mexanikasının köməyiylə qismən izah etmək mümkündür.

2. Rabitələrin kvant-mexaniki nəzəriyyəsi

Kvant-mexaniki nəzəriyyəni ilk dəfə L.Pauli kompleks birləşmələrdəki rabitələrə tətbiq edərək özünün istiqamətlənmiş sahə nəzəriyyəsinə irəli sürdü.

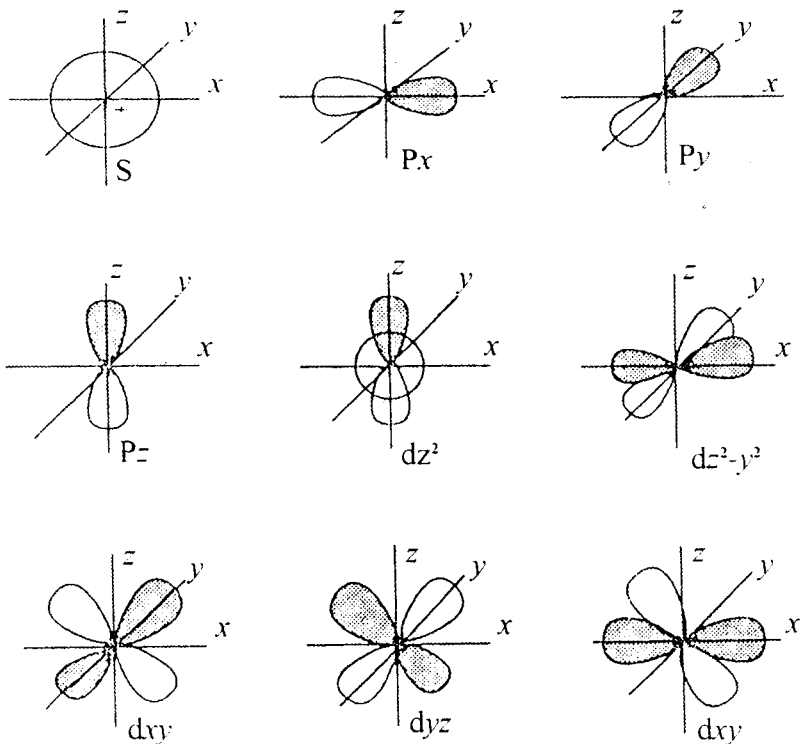
L.Pauli kompleks birləşmələrin quruluşlarını izah etmək üçün kvant kimyasının üç əsas nəzəriyyəsinə qəbul etdi:

1. İstiqamətlənmiş valent nəzəriyyəsi
2. Kristal sahə nəzəriyyəsi
3. Liqand sahəsi nəzəriyyəsi

Atom orbitalları bir-birindən elektronların orbitallarda yerləşməsinə görə fərqlənirlər. Hər atomun elektronlarının orbitallarda yerləşməsi fərqlidir. s - Orbital elektronları kürə şəklində (sferik) bütün istiqamətlərdə bərabər valent bucağı əmələ gətirəcək şəkildə yayılmışdır. p -Orbitalları səkkizə bənzər (qantelə bənzər ∞) şəkildə Dekard koordinat sistemində (koordinat

başlanğıcı atom nüvəsinin mərkəzi qəbul edilir) X, Y, Z oxları boyunca 90° dərəcəlik bucaq altında yerləşir. d - orbital elektronları isə 4 yarpaq şəklində koordinat sistemində yerləşir.

Bunları sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərə bilərik:



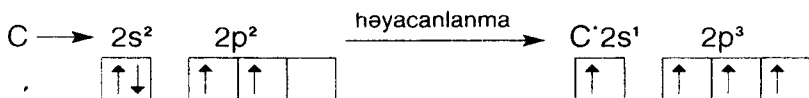
II dövrdə yerləşən element atomları ancaq bir ədəd 2s və üç ədəd 2p orbital elektronlarından istifadə edərək okted qaydasına uyğun olaraq maksimum 4 valent rabitəsi əmələ gətirir.

III dövrdə yerləşən element atomları bir ədəd 3s, üç ədəd 3p və 3d orbitallarından başqa 6 kovalent rabitə əmələ gətirə bilər.

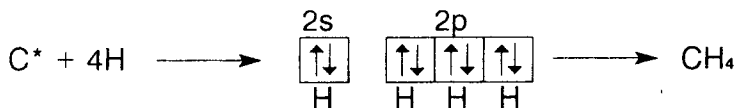
IV dövrdə yerləşən element atomları isə 3d, 4s, 4p və ya 4p,

4d orbitallarının vasitəsilə valent rabitəsi əmələ gətirə bilər. Bunların hamısında mərkəzi atomun orbitalları ilə liqandların orbitalları bir-birini örtür.

CH₄ molekuluğunun əmələ gəlməsinə baxaq:



Hidrogen atomunun karbon ilə kovalent rabitə əmələ gətirməsi üçün karbonun 2s orbitalından bir elektronu 2p orbitalına keçir. Bu proses həyacanlanma adlanır. Sonra bu orbitallar bir-biri ilə örtülərək eyni enerjiyə malik dörd ədəd yeni sp³ hibrid orbitalları əmələ gətirir. Bu hadisə isə hibridləşmə adlanır. Daha sonra 4H atomunun tək elektronları yeni əmələ gələn sp³ - hibrid orbitallarının tək elektronları ilə cütləşərək rabitə əmələ gətirir.



L. Pauli, kimyəvi rabitələrin tək cə sərbəst s, p, d orbitalları ilə deyil, həmçinin hibrid orbitalları vasitəsilə də əmələ gəldiyini müəyyən etdi. Orbitalların hibridləşməsi istiqamətlənmiş valentliyin dəyişməsi ilə baş verir. Karbon atomunun sp³ - hibrid atomlarının Hidrogen atomları ilə əmələ gətirdiyi rabitələrin dördü də eyni qiymətlidir.



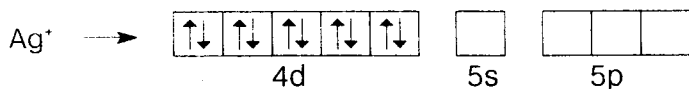
Mərkəzi atomun koordinasiya ədədi rabitə əmələ gəlməsində iştirak edən orbitalların sayı ilə müəyyən olunur. Mərkəzi atomun koordinasiya ədədi ilə kompleks molekulunun fəzadakı həndəsi (geometrik) yeri arasındakı əlaqəni kvant-mexaniki hesablamalarla təyin edə bilərik.

Koordinasiya ədədi	Rabitə əmələ gətirən orbitallar	Həndəsi forması
2	sp və ya dp	xətti
4	sp ³ və ya dp ³	tetraedr (düzgün dörd üzlü)
4	dsp ²	kvadrat
6	d ² sp ³	oktaedr

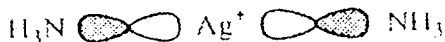
- | | |
|--|----------|
| 1 - [Ag(NH ₃) ₂] ⁺ | xətti |
| 2 - [Ni(CN) ₄] ²⁻ | tetraedr |
| 3 - [Ni(CN) ₄] ²⁻ | kvadrat |
| 4 - [Co(NH ₃) ₆] ³⁺ | oktaedr |

Bir elektron cütü hesabına yaranan rabitə birqat (C-C), iki elektron cütü hesabına yaranan rabitə ikiqat (C=C), üç elektron cütü hesabına yaranan rabitə isə üçqat (C≡C) rabitə adlanır.

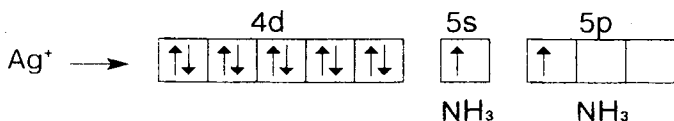
Valent rabitəsi nəzəriyyəsinə böyük köməyi olan atom orbitallarının hibridləşməsi L.Pauli tərəfindən müəyyən olunmuşdur. Bu mənada valent rabitəsi metoduna misal olaraq Ag(NH₃)²⁺ kompleks ionunun quruluşuna baxsaq, aşağıdakı kimi əmələ gəlir:



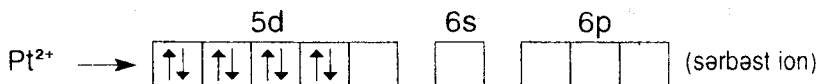
Ag^- ionunda 5s və 5p valent orbitalları boşdur. Bu orbitallar akseptor rolunu oynayaraq özlərinə iki ədəd NH_3 molekulu birləşdirir.



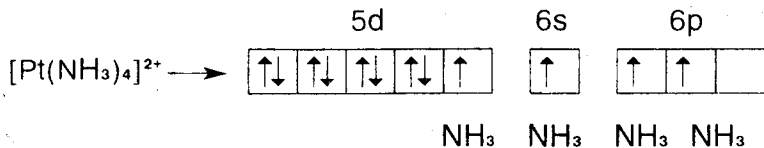
Ag^+ ionunun 5s və 5p orbitalları iki ədəd sp hibrid orbitalı əmələ gətirir. Burada mərkəzi atomun orbitalları ilə NH_3 molekunun orbitalları bir-birini örtür.



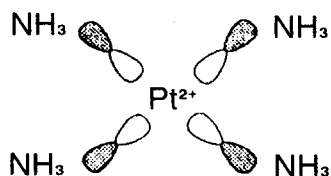
Bu qayda çərçivəsində $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks ionunun quruluşunu aşağıdakı kimi göstərə bilərik.



Burada, 5d - orbitalında iki cütləşməmiş tək. elektronlar enerji baxımından cütləşir və d yarım səviyyəsində bir orbital boş qalır.



5d, 6s və iki ədəd 6p orbitalları dörd ədəd dsp^2 hibrid orbitalı əmələ gətirir. Bu orbitallar kvadratın təpələrinə doğru yönəldiyindən kompleks ionun həndəsi forması kvadrat şəklində olur.



Liqand və donor atom valent təbəqəsində elektron cütünə və boş orbitala malikdirsə, eyni zamanda həm donor, həm də akseptor xassəsi göstərir. Burada N və metal arasında bərabər sayda donor-akseptor rabitəsi yaranmışdır. Sonuncu donor-akseptor rabitəsi fərqli şəkildə işlədildiyinə görə ona bəzən (pi)-dativ rabitəsi deyilir. Bu dativ rabitəsini p - orbitalları da əmələ gətirə bilər. Ancaq d - orbitalları daha geniş fəza sahəsinə malik olduğundan onlar bir-birini daha çox örtərək qüvvətli rabitə əmələ gətirirlər. p - Orbitallarının əmələ gətirdiyi p-dativ rabitəsi çox zəifdir.

III. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRDƏ İZOMERLİK

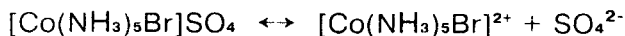
1. Hidrat izomerliyi:

Hidrat izomerliyində su molekulları kompleksin digər qismi (hissəsi) ilə yerdəyişdirmə xüsusiyyətinə malik olur. Bu izomerliyi A.Verner, N.Berrun və F.Gubser $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ molekulu üzərində tədqiqatlar aparmaqla müəyyən etmişlər və $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -nun üç formada ola biləcəyini göstərmişlər. Normal xrom (III)-xlorid molekulu isti məhlulda yaşıl rənglidir. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$ suda həll edildikdə kompleksdəki xlor ionu yavaş-yavaş yerini dəyişir və maviyəçalan-yaşıl rəngə boyanır. Əmələ gələn $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}$ ən sonda bənövşə rəngini $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ alır, son kompleks fərqlidir. Ag ionları buradakı bütün Cl ionlarını çökdürə bilər. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ -in elektrik keçiriciliyi $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ -dən çox az fərqlənir. Beləliklə hidrat izomeriyi

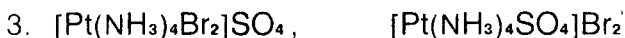
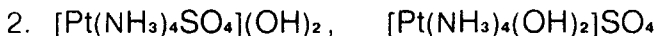
ümumi izomerliyin xüsusi halı kimidir. Bu bəzən molekulyar izomerlik kimi də adlandırılır.

2. İonlaşma izomerliyi:

İonlaşma izomerliyində maddələrin quruluşları eyni olur, ancaq məhlulda müxtəlif cür dissosiasiya edir. $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ kompleksi məhlulda iki şəkildə dissosiasiya edir:

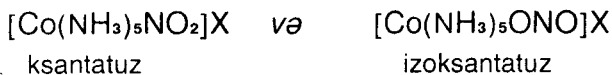


Bunlar kimyəvi reaksiyalarla asanlıqla sübut edilir. Bunun üçün birinci reaksiyada SO_4^{2-} ionunu, ikinci reaksiyada isə Br^- ionunu asanlıqla çökdürmək mümkündür. İonlaşma izomerliyinə uğrayan digər kompleks ionlara aşağıdakıları göstərə bilərik:



3. Duz izomerliyi:

Kompleksdə liqandlar eyni qeyri-üzvi maddələr olub, quruluşları da eyni olur.



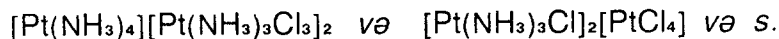
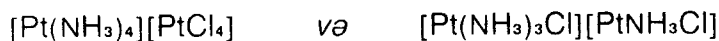
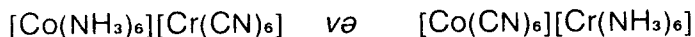
Bu maddələr özlərini üzvi maddələrin analoqları kimi aparırlar. Birinci birləşmə nitrobirləşmələrin R-NO_2 , ikinci birləşmə

isə nitrit efininin R-O-N=O analoqudur.

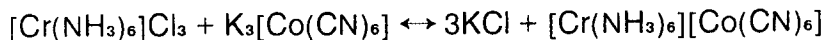
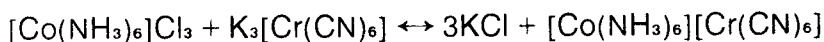
Ksantatuz sarı rəngli olub, mineral turşularda parçalanmır. İzoksantatuz qəhvəyi rəngli olub, mineral turşularda parçalanaraq nitrat turşusu əmələ gətirir. HNO₃-ün əmələ gəlməsi O-N-O qrupunun varlığını sübut edir.

4. Koordinasiya izomerliyi:

Eyni molekul kütləsinə malik olub, fərqli quruluşlu komplekslər arasındakı izomerliyə koordinasiya izomerliyi deyilir. Bu komplekslərə misal olaraq aşağıdakıları misal göstərə bilərik.

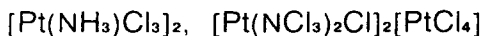
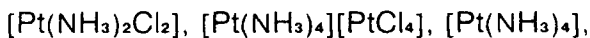


Koordinasiya izomerini iki kompleks əmələ gətirir. Bəzi hallarda komplekslərin quruluşları onların əldə edilmə metodları ilə sübut edilə bilər.



5. Koordinasiya polimeriyası:

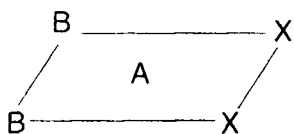
Koordinasiya polimeriyası koordinasiya izomerliyi ilə çox bağlıdır. Koordinasiya polimeriyasında komplekslər bir-birindən həm liqandların yerinə, həm də molekul kütlələrinə görə fərqlənirlər. Koordinasiya polimeriyasına malik çox sayda kompleks birləşmələr əldə edilmişdir. Bunlara aid bir neçə nümunə aşağıda verilmişdir:



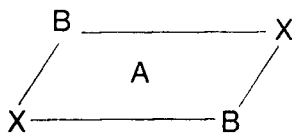
Koordinasiya polimeriyasında Co, Cr və Rh metallarının məhluldan sərbəst alınması mümkündür.

6. Həndəsi izomerlik:

Koordinasiya nəzəriyyəsini verərkən A.Verner kompleks birləşmələrin həndəsi izomerlərini də göstərmişdir. Həndəsi izomerlikdə komplekslərin empirik formulaları eyni olur, yalnız qrupların mərkəzi atomla əlaqəsi müxtəlifdir. AB_2X_2 maddəsi iki fərqli kvadrat şəklində olur.

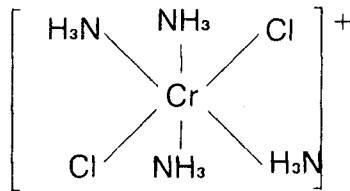
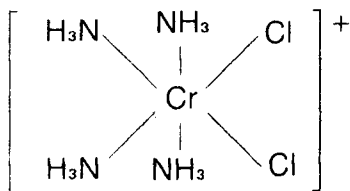


cis-

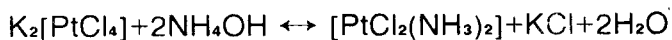


trans-

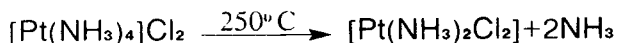
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ kompleks ionunun quruluşunu isə belə göstərə bilərik:



$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ iki izomeri vardır. Birinci izomeri 1844-cü ildə İtalyan alimi Peyron tərəfindən aşağıdakı kimyəvi reaksiya ilə müəyyən olunmuşdur.



İkinci izomeri isə fransız alimi Reyze tərəfindən aşağıdakı kimyəvi reaksiya ilə müəyyən edilmişdir.



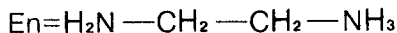
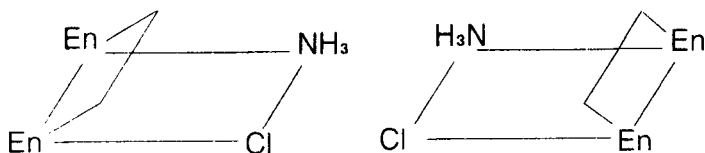
Bu izomerlərin həm fiziki, həm də kimyəvi xassələri fərqlidir.

7. Optiki izomerlik:

Optiki izomerlər bir-birindən işıq şüalarını fərqli istiqamətlərə sındırmalarına görə fərqlənirlər. Bu izomerlər işıq şüalarını eyni dərəcədə sağa və ya sola yönəldirlər.

Kompleksin optiki aktivliyi ya bütöv molekulun asimmetrikliyi, yaxud da liqandın asimmetrikliyi ilə meydana gəlir. Bu hadisəni ilk dəfə 1811-ci ildə Araqo kvars kristalında SiO_2 -ni müəyyən etmişdir. Daha sonra L.Paster üzvi birləşmələrdə işığın fərqli şakillərdə əks olunmasını uğurla izah etmişdir.

A.Verner 1911-ci ildə $Co(En_2NH_3Cl)X_2$ -nin antipod (aktiv) olduğunu müəyyən etmişdir. Bununla da koordinasiya nəzəriyyəsinin doğruluğu təsdiq olunmuşdur. İki antipod quruluşun vəziyyəti aşağıdakı kimidir:



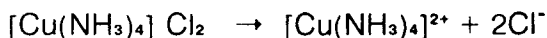
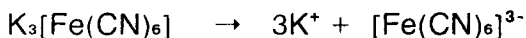
Trans izomerinin mərkəzi və həndəsi quruluşu simmetrik olduğundan optiki antipodluğa (aktiviyə) malik deyil. Verner və davamçıları $[\text{CoEn}_2\text{AB}]$ və $[\text{CoEn}_2\text{A}_2]$ tipli birləşmələri sintez etmiş və onların xassələrini araşdırmışlar.

IV. KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN

FİZİKİ TƏYİNİ

Kompleks birləşmə məhlullarının elektrik keçiriciliyinin təyini.

Təcrübələr xarici sferasında ionları olan kompleks birləşmələrin daha yaxşı keçirici olduğunu göstərir.



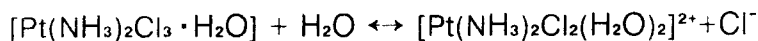
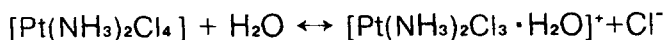
Kompleks birləşmələrin elektrik keçiriciliyinin təyini dissosiasiya olmuş ionların sayını və onların quruluşlarını müəyyən etməyə kömək edir. Kompleks məhlulunun elektrik keçiriciliyi onun tərkibində olan ionların miqdarı ilə düz mütənasibdir. Sürətli dissosiasiya edərək ion halına keçən kompleks birləşmələr daha çox keçiriciliyə malik olurlar. A. Verner 0,001 M qatılıqlı iki, üç və dörd iona dissosiasiya edən kompleks birləşmə məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyinin müvafiq olaraq $100 \text{ Dm}^{-1}\text{sm}^2$, $250 \text{ Dm}^{-1}\text{sm}^2$ və $400 \text{ Dm}^{-1}\text{sm}^2$, olduğunu göstərmişdir.

Bəzi kompleks birləşmə məhlullarının molyar elektrik keçiriciliyi aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Birləşmənin formulu	Qatılıq mol/lit	Məhluldakı ion sayı	Elek.keçiriciliyi (Dm ⁻¹ sm ²)
K ₄ [Fe(CN) ₆]	512	5	520
[Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄	512	5	458
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	500	4	401
K ₂ [PtCl ₆]	512	3	251
[Pt(NH ₃) ₄ (ON) ₂]Cl ₂	500	3	225
[Pt(NH ₃) ₃ Cl]Cl	500	2	107

Əgər kompleksin xarici sferasında H⁺ ionları varsa, elektrik keçiriciliyi artır. Çünki, hidrogen çox mütəhərrik hərəkətli atomdur. Əgər xarici sferada böyük ölçülü ionlar (SO₄²⁻, NO₃⁻) varsa, elektrik keçiriciliyi azalır. Yavaş dissosiasiya xüsusiyyətinə sahibdirsə, az hərəkətlidir.

Əgər kompleks birləşmə ilə həlledici qarşılıqlı təsirdədirsə, qanunauyğunluq pozulur. Belə ki, məhlulda ionların sayı artır. Təzə hazırlanmış Co(NH₃)₃X₃ və Pt(NH₃)₂X₄ tipli birləşmələr elektrolit deyil. Bunları bir müddət sakit saxladıqdan sonra onların elektrik keçiriciliyi artır və turşu qalığı ionları həlledici molekulları ilə yerini dəyişdirir.



Elektrik keçiriciliyi kompleks birləşmənin formasından və kristal quruluşundan çox asılı deyil. Bəzi kompleks birləşmələr eyni quruluşa malik olsalar da, onların elektrik keçiriciliyi fərqlidir. Eyni molyar qatılığa malik olan K₂PtCl₄ və K₂PdCl₄ məhlul-

larının elektrik keçiriciliyi fərqlidir. K_2PdCl_4 K_2PtCl_4 -dən daha yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdir. Bu fərq mərkəzi atomun xüsusiyyətləri ilə, həm də koordinasiya olmuş qruplarla bağlıdır. Elektrovalent xassəsi çox olan kimyəvi rabitələrə malik birləşmələrin elektrik keçiriciliyi çoxdur. Ona görə də daxili sferasında turşu qalıqları (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} və s.) olan Pt kompleksinin elektrik keçiriciliyi, bu metalın NO_2 və ya xlor qrupları saxlayan kompleksinin elektrik keçiriciliyindən böyükdür. Çünki sonuncuda metal ilə NO_2 və xlor qrupları arasındakı rabitələr daha qüvvətlidir. Elektrik keçiriciliyinə koordinasiya həcmi də təsir göstərir.

L.L.Çuqayev düzgün dördüzlü formasında olan komplekslərin çox davamlı olduğunu müəyyən etmişdir. Bunların elektrik keçiriciliyi (etilen diamın) qrupundan çoxdur. Çünki tsiklik birləşmələrdə kimyəvi rabitələr daha çox kovalent təbiətlidir.

Molyar elektrik keçiriciliyi kompleks ionun quruluşu ilə əlaqəlidir. Trans izomerin elektrik keçiriciliyi zaman keçdikcə, dəyişmir. Trans izomerin elektrik keçiriciliyi başlanğıcda cis izomerin elektrik keçiriciliyindən yüksək olsa da, zaman keçdikcə cis izomerdə liqandların su molekulları ilə hissə-hissə yer dəyişməsi baş verir və elektrik keçiriciliyi yüksəlir.

Elektrik keçiriciliyinin təyini məhlulda kompleksin dissosiasiyasını və onun həlledici molekulları ilə kimyəvi qarşılıqlı təsir reaksiyalarını araşdırmağa imkan verir.

İki maddənin qarışmasından əmələ gələn kompleksin elektrik keçiriciliyi molekulu əmələ gətirən ayrı-ayrı maddələrin elektrik keçiriciliklərinin cəmindən fərqlidir.

Əgər maddələr məhlulda bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmazsa, (məsələn, $CuSO_4$ və $NaCl$) bu qarışığın elektrik keçiriciliyi ayrı-ayrı maddələrin elektrik keçiriciliklərinin cəminə bərabərdir. Davamlı kompleks birləşmənin məhluldakı elektrik keçiriciliyi bu birləşmədəki ionların sayı və onun dissosiasiya etmə qabiliyyəti ilə müəyyən olunur. Digər tərəfdən məhlulun mini-

mum elektrik keçiriciliyi əvvəlki maddələrin stexometrik miqdarına uyğun gəlir. Həmişə maddələrlə işıq kvantları arasında qarşılıqlı təsir olur, bu kvant enerjisi və maddənin quruluşu ilə təyin olunur.

Maddə molekulları və onu əmələ gətirən hissələr daima hərəkətdədir. Kinetik enerji ilə yanaşı molekul periodik (rəqsi) hərəkətlə bağlı olan daxili enerjiyə də malikdir. Molekulun hərəkəti (dalğavari hərəkəti) onun atom və atom qruplarının hərəkəti ilə izah olunur. Bu daxili enerji, kompleksi əmələ gətirən atom ilə koordinasiya olan qruplar arasındakı kimyəvi qarşılıqlı təsir göstərən elektronların malik olduğu enerjidir. Bu səbəbdən işığın absorpsiyası kompleksin xarakterini araşdırmağa kömək edir. Başqa sözlə, maddələrin quruluşlarını aydınlaşdırmağa kömək edir.

Üzərinə işıq şüaları düşən hər bir maddənin və ya məhlulun absorpsiya etdiyi işığın sıxlığı fərqlidir və bu əlaqə aşağıdakı formul ilə müəyyən olunur.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Burada, I_0 və I müvafiq olaraq düşən və məhluldan keçən işığın intensivliyidir, L - qabda (küvet) olan məhlul təbəqəsinin qalınlığı, c - məhlulun qatılığı, ε - isə absorpsiya əmsalıdır. Absorpsiya olunan işığın sıxlığı ilə məhlulun qatılığı arasında əlaqə mövcuddur ki, bu da məhlul təbəqəsinin qalınlığı (və ya küvetin qalınlığı) ilə mütənəsbdir. Bu əlaqə Ber qanunu ilə izah olunur.

$$c_1 l_1 = c_2 l_2$$

Lambert və Ber qanunlarını birləşdirsək:

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

alarıq.

D - maddənin optiki sıxlığı adlanır. Bir məhlulun optiki aktivliyi onun absorbentidir. Bir qarışıq məhluldakı ionlar qarşılıqlı təsirdə olarsa, bu məhlulun optiki aktivliyi ayrı-ayrı məhlulların optiki aktivliklərinin cəminə bərabər olmaz. Bu absorbentdən də yararlanaraq maddələr arasındakı qarşılıqlı kimyəvi təsir müəyyən olunur.

Lambert-Ber qanununda ancaq monoxromatik (dalğa uzunluğu eyni olan) işıqdan istifadə olunur. Fərqli dalğa uzunluğuna malik işıqdan istifadə etdikdə bəzən absorbsiya olunan işığın sıxlığı dəyişir, belə ki, işığın absorbsiyası seçici xarakterə malikdir.

Molekulun enerjisinin dəyişməsi, absorbsiya olunan işıq kvantlarının tezliyi ilə əlaqədardır.

$$E = h \cdot \gamma$$

Burada, h - Plank sabiti ($6,623 \cdot 10^{-27}$ erq/s); γ - işığın tezliyidir.

Absorbsiya spektrləri görünən infraqırmızı və ultrabənövşəyi işıqlardan meydana gəlir. Absorbsiyanın geniş hüduda malik olması molekulda fərqli hissələrin hərəkətinin nəticəsidir. Uyğun elektronların tezliyi 10^{15} sn^{-1} ətrafındadır. Elektron bir orbitaldan digər orbitala keçdikdə absorbsiya olunan və ya ayrılan yüksək işığın enerjisi görülür və ultrabənövşəyi spektrlərə qeyd edilir. Atomun tezliyi isə 10^{12} sn^{-1} olub absorbsiya spektri infraqırmızı oblastda yerləşir. Molekulun tezliyi isə 10^{10} sn^{-1} olub absorbsiya spektri mikrodalğa oblastında yerləşir.

Absorbsiya spektrləri elektron orbitallarının quruluşlarından qaynaqlanır. Keçid elementlərin metal komplekslərinin absorbsiya spektrləri aşağı intensivliyə malik olub, görünən oblastda yerləşir. Ancaq, az da olsa ultrabənövşəyi oblastda da ola bilər. Bunların meydana gəlməsi elektronların doymamış d-or-

bitalına keçməsi nəticəsində baş verir. Buna görə də Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{2+} və s. kompleks birləşmələri və sadə hidratlaşmış ionları rəngli olur.

Kompleks ionun konfigurasiyası dəyişdikdə absorbsiya spektrlərinin miqdarı çoxalır. Məsələn, cis- $[MeA_4B_2]^{3+}$ kompleksinin absorbsiya spektri az, trans- $[MeA_4B_2]^{3+}$ -in absorbsiya spektri isə çoxdur. Trans izomerdən cis-izomerə keçdikdə də spektrin sayı çox alır. Buna görə də absorbsiya spektrlərinin sayına baxaraq hər hansı bir kompleks birləşmənin cis və ya trans izomerinin olub-olmadığını müəyyən etmək olar. Ultrabənövşəyi oblastdakı absorbsiya spektrləri, kompleks əmələgətirici atom ilə liqand arasında kimyəvi rabitəni əmələ gətirən elektronların hərəkətinin olduğunu müəyyən edir. Bu spektrlərə Yük Daşıyan Spektrlər də deyilir.

Absorbsiya spektrinə mərkəzi atomun yükü də təsir edir. Eyni növ kompleks birləşmələrdən, yüksək valentli kompleks birləşmənin absorbsiya spektrləri, aşağı valentli kompleks birləşmələrin absorbsiya spektrlərinə nisbətən daha qısa dalğa boyludur. Buradan ayrılan və absorbsiya olunan enerji, aşağı valentli mərkəzi atomun xarici orbitalındakı elektronlardan istifadə etdiyini göstərir. Bunların kiçik miqdarını kvant enerjisi ilə aktivləşdirmək mümkündür.

Mərkəzi atomun valentliyi yüksəldikcə kompleks birləşmə əmələ gələrkən əlavə valent elektronları da rabitəyə təsir edir. Bunlar nüvə ilə qüvvətli bağlanmışdır. Bu valent elektronlarını aktivləşdirmək üçün çox qısa dalğa uzunluğuna malik fotonlardan istifadə edilir.

Davamsız kompleks birləşmələrin məhluldakı izomer sırası spektr metodu ilə müəyyən olunur. Bu metoda görə, məhlulda kompleksin qatılığı maksimumdursa, deməli məhlulda istifadə olunan liqandla kompleks əmələgətirici atom stexiometrik miqdarda birləşmişdir. Nəticədə, məhlulda kompleksin spektr xassəsi maksimum olur.

1. Maqnit cazibəsi (Susseptibilite)

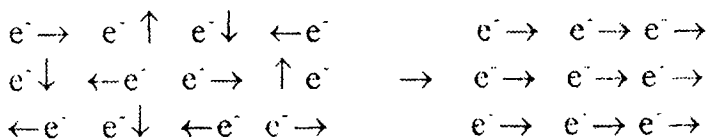
Elektronlar öz orbitallarında hərəkət edərək orbitallarda maqnit sahəsi yaradırlar. Atom nüvəsi də hərəkət etdiyindən maqnit sahəsi yaradır. Bütün maddələr maqnit sahəsi xüsusiyyətinə görə üç yerə ayrılır.

- a) Diamaqnit xassəli maddələr
- v) Paramaqnit xassəli maddələr
- s) Ferromaqnit xassəli maddələr

Diamaqnit xassəli maddələrə H_2 , N_2 , təsirsiz qazları, yağları, üzvi turşuları, benzolu, S, P, polimerləri, qələvi-metalların xloridlərini misal göstərə bilərik. Bunların maqnit sahələri vakuma nisbətən az olur. Buna görə də onlar maqnit sahəsindən uzaqlaşır.

Paramaqnit maddələrdə cütləşməmiş elektronlar olduğundan, onların molekullarında maqnit sahəsi kompensasiya olmamışdır. Belə maddələr maqnit momentinə malikdirlər. Paramaqnit maddələrdə maqnit xassəsi vakuma nisbətən çox olduğundan onlar maqnit sahəsinə doğru çəkilirlər. Paramaqnit xassəli maddələrə Al, Sn, NO, O_2 , Fe, Co, Ni, nadir torpaq metallarının duzları məhlullarını və bu metalların bərk duzlarını misal göstərə bilərik.

Diamaqnit xassəli maddələri sabit maqnit sahəsində sakit saxladıqda onların atom elektron orbitalları maqnit sahəsinə tərəf yönəlir.



Molekulun hərəkət zamanı ilə yeni maqnit sahə momenti meydana gəlir və bu da xarici sahə oxuna qarşı yönəlmiş olur.

Paramaqnit maddələrdə maqnit momenti qarışıq, yəni fərqli tərəflərə yönəlmişdir. Bu elektronlar xarici maqnit sahəsinin təsiri ilə maqnit sahəsinə tərəf yönəlir. Yəni, paramaqnit maddələrin dağınıq (xaotik) elektronlarına xaricdən elektrik axını verdikdə bu elektronlar bir nizamsızlıq göstəririlər və sahə momenti elektrik axınına doğru yönəlir. Temperatur artdıqca bu elektronların yönəlməsi pozulur. Çünki molekulun hərəkət sürəti artır ki, bu da yönəlməyə mane olur. Paramaqnit maddələrin maqnit sahəsinin temperaturdan asılılığı Kurie qanunu ilə müəyyən olunur.

$$M = c \frac{B}{T}$$

Burada **M** - maqnitlənmə, **B** - maqnit sahəsinin şiddəti, **T** - mütləq temperatur, **c** - Kurie sabitidir.

Molekullar öz aralarında zəif qarşılıqlı təsirdə olarsa, bu zaman paramaqnetizm hadisəsi meydana gəlir. Bəzən, molekulların çox olduğu yerdə və maqnit momentləri paralel olduqda bu qarşılıqlı təsirlərin özləri bir maqnit sahəsi meydana gətirirlər. Bunlara ferromaqnitlər deyilir.

Temperatur artdıqca molekulların hərəkəti artır və bu da elektronların maqnit momentlərinin yönəlməsini pozur. Bu pozulma müəyyən bir nöqtədə (Kurie nöqtəsi) maksimum artır və maddə paramaqnitə çevrilir. Ferromaqnit xassəyə malik maddələrə Fe, CO, Ni, bəzi keçid elementlərini, nitridləri, karbidləri misal göstərə bilərik. Əgər molekulların maqnit momentləri birbirinə qarşı yönəlsə, maddə antiferromaqnit xassəsi göstərir. Temperaturun müəyyən bir qiymətinə uyğun gələn Neel nöqtəsində molekulun maqnit momentlərinin simmetrik yerləşməsi pozulur və xammaddə paramaqnit xassəsi göstərir. FeMnO₄ və

FeNiO₄ ferritlər antiferromaqnitlərdir.

Maqnit sahəsi şiddəti B, maqnit sahəsi gərginliyi H və maqnitləşmə M arasındakı əlaqəyə baxaq.

$$B = H + 4\pi M \quad \text{və ya} \quad \frac{B}{H} = 1 + \frac{4\pi M}{H}$$

$$\frac{B}{H} = M \quad (\text{maqnit keçiriciliyi}) \quad \frac{B}{H} = x \quad (\text{maqnit sahəsi həssaslığı})$$

Diamaqnit maddələrdə $x < 0$, paramaqnit maddələrdə $x = 0$, ferromaqnit maddələrdə isə $x > 0$ olur.

Maqnit sahəsinin əsası Kuyi və Faradeyin iki əsas metoduna söykənir. Kuyi metodunda əvvəlcə maddə şüşə ampulda maqnit qütbləri arasında yerləşdirilir. Maqnit sahəsi ilə maddə arasında yaranan qüvvənin təsiri altında maddənin kütləsində dəyişmə meydana gəlir. Burada etalon olaraq sudan istifadə edilir.

Diamaqnit maddələrdə maqnit sahəsi maqnit keçiriciliyi, temperatur və xarici maqnit sahəsi ilə əlaqəli deyil. Paramaqnit maddələr temperaturla dəyişir.

Maqnit-rezonans tədqiqatlarında atom və qrupların maqnit sahəsində müəyyən tezlikdə enerjini absorbsiya edərkən onu aşağıdakı rezonans metoduyla izah edirlər.

- EPR - Elektron paramaqnit rezonans
- NMR - Nüvə-maqnit rezonans
- FMR - Ferromaqnit rezonans
- AFMR - Antiferromaqnit rezonans

EPR-dən paramaqnit maddələrin maqnit sahəsinin öyrənilməsində istifadə edilir. NMR-ında elektromaqnit dalğalarının absorbsiyası atom nüvəsində maqnit momentinin istiqamətinin

dəyişməsilə tədqiq olunur. FMR və AFMR isə elektron spin momentinin yerdəyişməsi (pereoriyentasiya) ilə bağlıdır.

Tədqiqatlar nəticəsində hər bir maddənin maqnit sahəsinin maqnit momenti ilə bağlı (əlaqəli) olduğu müəyyən edilmişdir.

$$\chi = N \cdot \alpha = \frac{N \cdot \mu}{3KT}$$

N - Avoqadro ədədi

α - maddənin molekulyar diamaqnit sahəsi

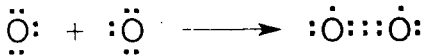
μ - maqnit momenti

K - Bolsman sabiti.

Əgər orbital moment yaradarsa, o zaman maqnit momentini cütləşməmiş elektronların sayı müəyyən edir. Aşağıdakı formaldan da görüldüyü kimi cütləşməmiş elektronların sayı artıqca, maqnit momenti artır.

$$\mu = \sqrt{n \cdot (n+2)} \quad n - \text{cütləşməmiş elektron sayı.}$$

Maqnit sahəsinin köməyiylə kimyəvi rabitələrin tipləri təyin edilir. Məcələn, oksigen atomunun ümumi elektron formulu belədir:

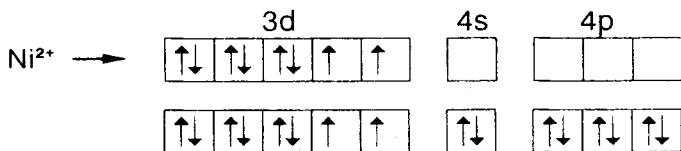


Burada oksigen həm diamaqnit, həm də paramaqnit xassəsinə malikdir. Bu onu göstərir ki, cütləşməmiş elektronların köməyiylə oksigen xüsusi maqnit momentinə malik olur. Burada oksigen atomları arasındakı rabitələr üçelektronludur.

Diamaqnit maddələrin maqnit xassəsi P.Paskal nəzəriyyəsi

ilə izah olunur. Maqnit sahəsi molekulu əmələ gətirən atomların ayrı-ayrı maqnit sahəsinin cəmi (X) və bir sıra köməkçi quruluş vahidləri (aromatik, iki və üçqat rabitəli karbohidrogenlər) ilə əlaqəlidir. Bu qaydanın düzgünlüyünü təcrübi isbat etmək üçün atom sahəsinin cəmini əldə edib, nəzəri nəticələrlə müqayisə etmək lazımdır. Bunlar arasındakı fərqi (λ) düzəliş əmsali deyilir. Bunun əsası kompleksin quruluşunu öyrənməkdir. Bu yol ilə əldə edilən nəzəri hesablama düzəliş əmsali sınaqlarla da isbat edilmişdir. Məsələn, empirik formulu $Pt(NH_3)Cl_4$ olan kompleks birləşmənin maqnit keçiriciliyi təcrübədə 152,5-dir. Nəzəri hesablamalarda maqnit keçiriciliyi 153 olan birləşmə $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ quruluşudur.

Təcrübələr bir sıra birləşmələrin doğru olduğunu göstərdi. Kovalent kompleks birləşmələrdə həm X -in, həm də λ -nin bir neçə qiymətindən istifadə etməklə doğru nəticə əldə etmək olar. Burada əlavə rabitələr meydana gəldiyindən vəziyyət daha da mürəkkəbləşir. P.Paskal nəzəriyyəsi bu çətinliyi aradan qaldıraraq kompleks birləşmələrin quruluşlarını izah etməyə kömək etdi. Daha sonra ionların elektron quruluşlarını, diamaqnit maddələrin maqnit xassələrini izah etməyə əhəmiyyətli dərəcədə kömək etdi. Məsələn, Ni^{2+} ionunun bir birləşmədə maqnit momenti 2,8, digər birləşmədə isə sıfıra bərabərdir. Fe^{2+} duzunda maqnit momenti 5,9, digər bir duzunda isə 2,3-dür. Ni^{2+} ionunun fərqli elektron düzülüşləri aşağıda göstərilmişdir. Koordinasiya ədədi 4-ə bərabər olan Ni^{2+} kompleksi üçün nəzəri olaraq iki konfigurasiyasının (tetraedr və kvadrat) olması mümkündür. Liqandların kompleksdə tetraedr vəziyyətində yerləşdiyində Ni^{2+} ionunun iki cütləşməmiş elektronu olduğu şəkildə də aydın görünür. Bu halda birləşmənin maqnit momenti 2,83 (hər elektron üçün 1,41) olur. $3d\ 4s\ 4p^2$ kvadrat halında isə bütün elektronlar cütləşdiyindən maqnit momenti sıfıra bərabər olur.



tetraedral $4s 4p^3$ hibridləşməsi



kvadrat $3d 4s 4p^2$ hibridləşməsi

Ni^{2+} ionunun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin maqnit momentlərinin ölçülməsi, bu birləşmədə olan rabitələri və onların fəzada istiqamətlənmə xüsusiyyətlərini öyrənməyə kömək edir.

Kompleks birləşmələrin quruluşlarını doğru öyrənmək üçün elektron paramaqnit rezonansını yaxşı təhlil etmək lazımdır. Kimyəvi rabitələrin vəziyyətini izah etmək üçün EPR-in böyük əhəmiyyəti vardır.

2. Polyaroqrafik Metod

Bu metod kompleks birləşmə məhlulundan sabit elektrik cərəyanı keçirməklə volt-ampere əyrlərinin qurulmasına əsaslanır. Elektrik cərəyanı məhluldan keçərkən elektroreduksiya və ya elektrooksidləşmə reaksiyaları baş verir. Maddənin quruluşunda dəyişiklik baş vermir. Çünki energetik səviyyələrindən keçən elektrik cərəyanı azdır. Bu halda reokorda 2 volt gücündə elektrik cərəyanı verilir. Reokordun sonuna kalomel (Hg_2Cl_2) elektrodu bağlanır və hərəkət edən kontakta civə damcı elektrodu birləşdirilir. Civə damcılarının yerdəyişməsi və mikroampermetrin köməyi ilə elektrik cərəyanının şiddəti təyin edilir.

Polyaroqrafik metodla məhlulda kompleks əmələ gəldiyini,

kompleks əmələgətirici atomun koordinasiya ədədi və alınan kompleks birləşmənin davamsızlıq sabiti müəyyən edilir.

Bu metodda metal ionlarının sabit, liqandların isə dəyişkən qatılıqlarına malik standart məhlullar ilə işləyirlər. Bu məhlul elektrolizatora tökülür. Elektroliz zamanı civə elektrodu üzərində toplanan oksigeni neytrallaşdırmaq üçün məhluldan hidrogen qazı buraxılır. Nəticədə, kompleks əmələgətirici ionun və dəyişən liqand miqdarını göstərən polyaroqrama əldə edilir və bu verilənlər bir qrafik üzərində göstərilir. Koordinat sisteminə yarım dalğa potensialı ilə liqandın loqarifmikliyi arasında əlaqə müəyyən edilir. Bu qrafikin bucaq əmsalı ($\text{tg}\varphi$) tapılaraq kompleks əmələgətirici atomun koordinasiya ədədi aşağıdakı formul ilə hesablanır:

$$\text{Koordinasiya ədədi} = \frac{n \cdot \text{tg}\varphi}{0,058} \quad ; n - \text{ionun valenti}$$

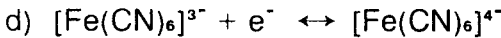
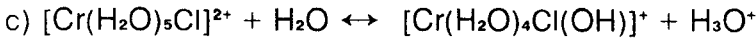
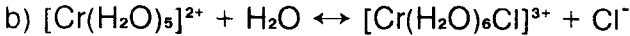
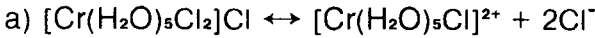
Bu formul ilə kompleksin davamsızlıq sabitini tapmaq mümkündür.

V FƏSİL

MƏHLULDA KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN XASSƏLƏRİ

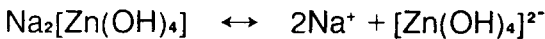
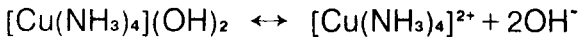
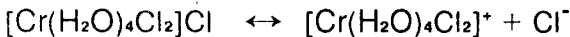
Kompleks birləşmələrin məhlulları üçün dörd tarazlıq anlayışı müzakirə mövzusudur: a) Kompleks birləşmənin kompleks iona və xarici sferadakı iona dissosiasiyası; b) Kompleks ionun dissosiasiyası (və ya liqandın həlledici molekulları ilə yer dəyişməsi); c) liqandların dissosiasiyası; d) Oksidləşmə-reduksiya tarazlıq reaksiyaları.

Bu dörd müxtəlif tarazlıq reaksiyaları aşağıda göstərilmişdir.



1. İonlaşma tarazlığı

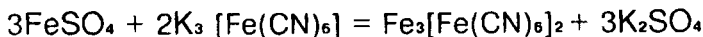
Kompleks birləşmənin iona və xarici sfera ionlarına dissosiasiyasına "ionlaşma tarazlığı" deyilir. İon tarazlığına qüvvətli elektronlar malikdirlər.



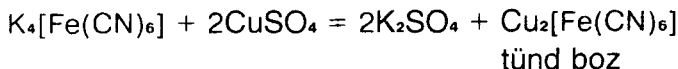
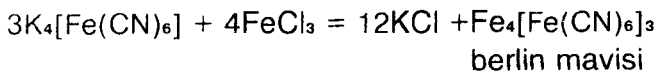
Bu qaydaya görə elektrolit olmayan kompleks birləşmələr dissosiasiya etmirlər. Elektrolit olmayan bəzi kompleks birləşmələr isə aşağıda verilmişdir.



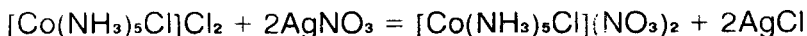
Kimyəvi metodlarla kompleks ionları və xarici təbəqədəki ionları çox asanlıqla müəyyən etmək mümkündür. Ancaq kompleks ionun tərkibi yalnız kimyəvi metodlarla təyin edilə bilməz. Fe^{3+} və Fe^{2+} ionlarının varlığı $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleks birləşmə ionlarının məhlulda rəng dəyişməsinə görə təyin edilir. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleks birləşməsi (qırmızı qan duzu) məhluluna KCNS (kalium-rodanid) və ya NH_4CNS əlavə etdikdə qan qırmızı rəng əmələ gəlir. Çünki üç valentli dəmir ionu (Fe^{3+}) kompleksin daxilindədir. Ancaq bu məhlula ikivalentli dəmir (Fe^{2+}) duzu əlavə etdikdə "runbul abısı" $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ kompleksi əmələ gəlir.



Sarı qan duzunu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ isə aşağıdakı reaksiyalar vasitəsilə ionlarını təyin etmək mümkündür.



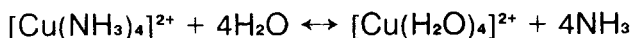
İonlaşma tarazlığı, xarici sferadakı ionun xüsusiyyətlərini və onun kompleksdəki sayını tapmaqla mümkün olur. Məsələn, kobalt kompleksi olan luteos duzunun 1 molu gümüş-nitrat məhlulu ilə reaksiyaya girdikdə 2 mol AgCl çöküntüsü alınır.



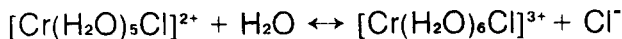
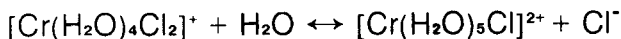
Bununla da, kompleks birləşmədəki üç xlor atomundan yalnız ikisinin xarici sferada olduğunu isbat etmiş oluruq. Bunu həmçinin kompleksin elektrik keçiriciliyi ilə də isbat etmək mümkündür.

2. Solvatlaşma tarazlığı və davamsızlıq sabiti

Kompleks birləşmə məhlulunda, kompleks birləşmədən müəyyən sayda molekul və ya liqand ionlarının həlledici molekulları ilə yer dəyişməsi nəticəsində yaranan tarazlığa "solvatlaşma tarazlığı" deyilir. Bunu aşağıdakı reaksiyalarda görə bilərik:



Solvatlaşma tarazlığı xüsusi bir haldır. Yəni burada bir liqand ilə digər liqand yer dəyişdirir. Bu cür proseslər aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

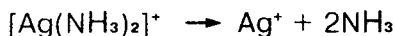


Tarazlıq anında, bəzən məhlulda çox az miqdarda liqand və ya hidratlaşmış kompleks əmələgətirici metal kationunun da olması mümkündür. Hətta bir sıra məhlullarda az miqdarda hidratlaşmış ionlar olur. Bunu, məhluldakı həlledicini dəyişdirməklə isbat etmək olar. Bu halda məhlulun rəngi dəyişir. Məsələn, CuCl_2 və ya CuBr_2 -in asetonda rəngi yaşıl rənglidir. Bu məhlulda su əlavə etdikdə $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ hidrat ionu əmələ gəlir və məhlul mavi rəngli olur. Susuz kobalt-xloridin spirtdəki məhlulu ma-

vi rənglidir (Co^{2+} ionunun rəngi), ancaq onun suda məhlulu isə çəhrayı rəngində olur. Bu rəng $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ionunun rəngidir. Ümumiyyətlə, liqandların kompleks ionda su molekulları ilə yer dəyişməsi kompleks əmələgətirici ionun və liqandın hidratlaşmış ionlarının meydana gəlməsinə səbəb olur.

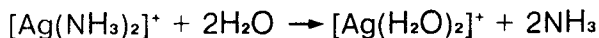
Kompleks əmələgətirici ionları məhlulda sadə metodlarla təyin etmək mümkün deyil. Bunun üçün daha həssas metodlardan istifadə etmək lazımdır. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleksi məhlulda dissosiasiya edir və çox cüzi miqdarda Ag^+ ionu əmələ gəlir. Əgər məhlula qələvi əlavə etsək AgOH çöküntüsü əmələ gəlməz. Ancaq məhlula kalium-yodid əlavə etsək, dərhal AgI çökür. Bunun səbəbi, AgI -in dissosiasiya sabitinin ($K_d=8,5 \cdot 10^{-17}$) AgOH -in dissosiasiya sabitindən ($K_d=1,5 \cdot 10^{-8}$) daha kiçik olmasıdır. Bu halda çöküntünün əmələ gəlməsi məhlulda Ag^+ ionunun qatılığı ilə də bağlıdır.

Kompleks birləşmələrin dissosiasiyası kütlələrin təsiri qanununa tabedir və miqdarı olaraq dissosiasiya sabiti ilə ifadə olunur:



$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 4 \cdot 10^{-7}$$

Sulu məhlulda $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ionunun dissosiasiyası və onunla bağlı olan dissosiasiya sabiti aşağıdakı kimi ifadə olunur.



$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+[\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Digər reaksiyada ionun dissosiasiyası və dissosiasiya sabiti belə olacaq:



$$K_{\text{dis}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}$$

Dissosiasiya sabiti kompleks ionların məhlulda davamlılığını göstərir. Buna kompleksin məhlulda davamsızlıq sabiti (K) deyilir. Kompleks birləşmələr məhlulda az davamlıdır. Ona görə də dissosiasiya sabiti o qədər böyük olur.

Kompleks ionların davamsızlıq sabitləri:

Kompleks ionların dissosiasiyası	K (davamsızlıq sabiti)
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$4 \cdot 10^{-7}$
$[\text{AlF}_6]^{3-} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 6\text{F}^-$	$2,0 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3$	$8,0 \cdot 10^{-36}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$

Kompleks ionların dissosiasiyası yavaş-yavaş gedir. Bir də çox əsaslı turşuların və onların duzlarının dissosiasiyası mərhələlər şəklində baş verir. Kompleks birləşmə məhullarının qatılığı böyük olarsa, bütün molekulları aşkar etmək mümkündür. Bu mənada sulfatların $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ məhlullarında $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ və $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]^-$ ionları ilə yanaşı, kiçik qatılıqda Al^{3+} , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , K^+ və NH_4^+ ionlarını da müəyyən etmək mümkündür. Burada Ba^{2+} ionları ilə SO_4^{2-} ionları çöküntü verir. Kalium və ya ammonium-rodanidlə Fe^{3+} qan qırmızı rəng verir. Qələvi məhlulu ilə Al^{3+} ionları $\text{Al}(\text{OH})_3$ tərkibli çöküntü verir. Qələvinin qatılığı artdıqca $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöküntüsü həll olur və Fe^{3+} ionları ilə birləşərək boz rəngli $\text{Al}(\text{OH})_3$ çöküntüsü əmələ gəlir və NH_3 ayrılır. Kompleks ionların məhlulda dissosiasiyasında tarazlıq sağa yönəlmiş olur.



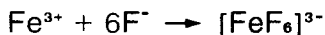
$[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$ ion tipi də kristalların və məhluldakı davamlılığı iqiqat duz və mor duzu (mor - bənövşə rəngi) formasında qiymətləndirmək olar. Eyni zamanda bu kompleks az dissosiasiya etdiyindən zəif elektrolit xassəsi göstərir.

Bertole qaydasına görə ion reaksiyaları praktiki olaraq tarazlıq halında olurlar. Çünki reaksiya nəticəsində qaz, çöküntü və az dissosiasiya edən ionlar əmələ gəlir. Bu qaydaya görə ion reaksiyaları kompleks əmələ gətirən tərəfə doğru yönəlir. Məhlulda kompleks birləşmənin əmələ gəlməsi, az dissosiasiya edən kompleks ionun alınmasıdır. Kalium-sianid və dəmir (II) sianidin məhlulda reaksiyası dönən deyil.

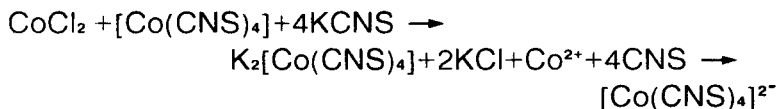


Digər bir reaksiyada isə sarı rəngli FeCl_3 məhluluna kalium-flüorid məhlulu əlavə etdikdə rəng itir. Çünki yeni bir $[\text{FeF}_6]^{3-}$ birləşməsi əmələ gəlir.

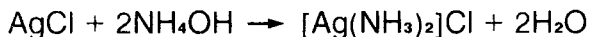




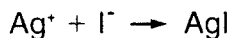
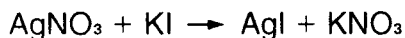
Eyni şəkildə, qatı KCNS məhlulu ilə az miqdarda kobalt-xlorid məhlulu qarşılıqlı təsirdə olduqda mavi rəng əmələ gəlir.



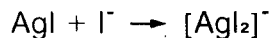
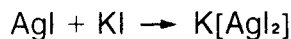
Hər hansı bir məhlulda əmələ gəlmiş çöküntünü həll etdikdə, reaksiya zəif dissosiasiya edən kompleks birləşmə tərəfə yönəlir.



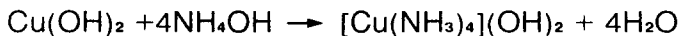
Əgər gümüş-nitrat məhluluna az miqdarda kalium-yodid məhlulu əlavə edilərsə sarı rəngli AgI çökər.



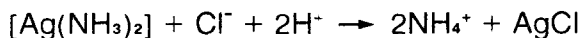
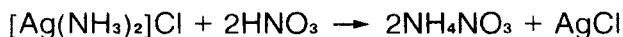
Əgər məhlulda kalium-yodidin miqdarı çox olarsa, əmələ gələn AgI-lə birləşərək yeni kompleks birləşmə əmələ gətirir.



Mis (II) hidroksidlə ammonium-hidroksidin qarşılıqlı təsirdən mavi rəngli kompleks əmələ gəlir.



Bəzən zəif kompleks, elektrolitin parçalanması nəticəsində daha davamlı və yeni kompleks birləşmə əmələ gətirir.



Burada reaksiya NH_4^+ ionu əmələ gələn tərəfə yönəlir. Çünki $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -in davamsızlıq sabiti ($K=4 \cdot 10^{-7}$) ammonium ionunun davamsızlıq sabitindən ($K=6 \cdot 10^{-10}$) böyükdür. Burada reaksiyanın istiqamətini təyin edən əsas amil davamsızlıq sabitidir. Kompleks birləşmə məhlulda nə qədər davamlı olarsa, davamsızlıq sabiti bir o qədər böyük olur və tarazlıq o tərəfə doğru yönəlir. Məsələn, $K_{\text{davamsızlıq}} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 1 \cdot 10^{-44}$ və ya $\text{PK} = -\log K_{\text{davamsızlıq}} = 44$ -dür. Deməli, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionu daha davamlıdır.

3. Kompleks birləşmələrdə liqand və ion əlaqələri

Məhlulda kompleksin davamlılığı birinci növbədə mərkəzi ion ilə liqand arasındakı rabitənin davamlılığından asılıdır. Kompleksin davamlılığı isə mərkəzi atomun vəziyyəti, onun dissosiasiya dərəcəsi, elektron quruluşu və liqandın təbiəti ilə əlaqəlidir. Kompleks əmələgətiricinin ion radiusu kiçildikcə yü-kü artır və davamlı birləşmə əmələ gətirir.



Yuxarıda verilən $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ kompleks ionu suda praktiki olaraq parçalanır. Mərkəzi atomun yükünün kompleks ionunun davamlılığına təsiri aşağıdakı komplekslərin davamsızlıq sabitinə əsasən müəyyən olunur. Burada atom və ion radiuslarının böyüklüyü, elektronların bir-birinə olan yaxınlığından asılıdır. Belə kompleks əmələgətiricilərin bir qismini də bu ionlar təşkil edir: Na^+ , Ca^+ , I^{3+} , Th^{4+} ($r = 1,04 \mp 0,006\text{A}^\circ$), digər qrup ionlar isə Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^{3+} ($r = 1,09 \mp 0,04\text{A}^\circ$). Bu kompleks əmələgətiricilərin əmələ gətirdikləri komplekslərin davamsızlıq sabitləri aşağıdakı cədvəldə verilmişdir:

Kompleks ionlar	PK (davamsızlıq sabiti)			
	kompleks əmələ gətirici ionlar			
	Ni^+	Ca^{2+}	I^{3+}	Th^{4+}
$\text{R}\text{I}\text{O}_3^{z-1}$	-	0,9	-	2,9
RN_3^{z-1}	-	0,3	-	0,6
$\text{R}\text{S}\text{O}_4^{z-1}$	0,7	2,3	3,5	4,1
$\text{R}\text{C}_2\text{O}_4^{z-2}$	-	3,0	7,3	-
	Ag^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	
$\text{R}\text{O}\text{H}^{z-1}$	2,3	10,3	14,8	
$\text{R}\text{N}\text{H}_3^z$	3,2	8,8	-	
$\text{R}\text{C}\text{I}^{z-1}$	2,7	5,3	8,1	
$\text{R}\text{B}\text{r}^{z-1}$	9	9,1	9,7	

R - mərkəzi atom, Z - isə mərkəzi ionun yükünü göstərir.

Cədvəldən görüldüyü kimi kompleks əmələgətirici ionun yükü artdıqca, kompleks ionun davamlılığı da artır. Məhlulda kompleksin davamlılığına mərkəzi ionla, liqandın vəziyyəti də əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Kiçik kationlar kiçik anionlarla davamlı birləşmələr əmələ gətirirlər. Böyük radiuslu kationlar isə böyük radiuslu anionlarla daha davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirir. Eyni yüklü, kiçik anionlarda ($r < 1,6A^\circ$) kompleksin davamlılığı kationun yükü böyüdükcə azalır. Yəni dövrü sistemdə yuxarıdan aşağıya doğru getdikcə əmələ gələn kompleks birləşmələrin davamlılığı azalır. Böyük anionlar olduqda isə (NO_3^- , IO_3^- , $S_2O_3^{2-}$) əmələ gələn kompleksin davamlılığı artır. Əgər mərkəzi ion maksimum koordinasiya ədədinə malikdirsə, məhlulda kompleksin davamlılığı həm kompleks əmələgətirici ionun koordinasiya ədədi, həm də onun elektron quruluşu ilə əlaqəlidir.

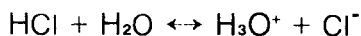
Ən davamlı kompleksləri keçid metalları əmələ gətirir. Bu metallar liqandlarla s və p orbitalları ilə yanaşı d-orbitalı ilə də davamlı koordinasiya yaradır. Bu tip orbitalların hibridləşməsi mərkəzi atomla liqandlar arasında davamlı rabitə əmələ gəlməsinə səbəb olur. Komplekslərin davamlılığına həm liqandın yükünün böyüklüyü, həm də radiusunun kiçik olması təsir göstərir. Daxili sferada yerləşən liqandın koordinasiya həcminin böyük olması da davamlılığa müsbət təsir göstərir. Məsələn, daxili sferadakı liqand tsiklik birləşmə (penta - hekza tsiklik) olduqda, kompleks daha davamlı olur. $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ionunun davamsızlıq sabiti $K_{dav} = 3,3 \cdot 10^{-7}$ -dir. Ancaq Cd-in etilendiaminlə əmələ gətirdiyi kompleksin davamsızlıq sabiti $K_{dav} = 6,7 \cdot 10^{-18}$ -dir. Bu, ətrafda beşli koordinasiya rabitənin varlığı ilə izah olunur. Keçid metal komplekslərinin davamlılığı liqandların kristal qüvvətləri ilə əlaqəlidir. Kompleksləri təsnif edərkən daxili quruluşdakı trans təsirini də nəzərə almaq lazımdır.

4. Turşu və əsasi xassələri

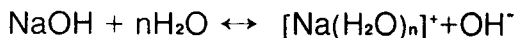
Hal-hazırda kompleks birləşmələrin turşu və ya əsaslar qrupuna aid olmaları haqqında bir fikir yoxdur. 1923-cü ildə D.Brensted tərəfindən irəli sürülən protolitik nəzəriyyəyə görə turşu - proton verən (donor), əsas - isə proton qəbul edən (akseptor) maddədir. Turşuların ümumi xassəsi proton vermək və ya hidrosil qrupu qəbul etmələridir. Bu nəzəriyyəyə görə neytral molekullar və ya ionlar da turşu və ya əsasi xassə göstərə bilər. Protonun verilməsi ilə gedən reaksiyalara "Protolitik" reaksiyalar deyilir.



Yuxarıdakı reaksiyada RH özünü turşu kimi, B - isə əsas kimi aparır. Əksinə reaksiyada isə R özünü əsas kimi, BH isə turşu kimi aparır. Başqa sözlə, bunlar konyuqə turşu və konyuqə əsaslardır (konyuqə - qoşulmuş). Turşuluq əsasən, reaksiyaya girən iki komponentlə müəyyən olunur. Bu onların həm dissosiasiya, həm də solvatlaşma dərəcəsi ilə əlaqəlidir.

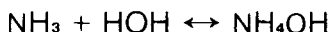


Protolitik nəzəriyyəyə görə HCl, H_3O^+ turşu, H_2O , Cl^- isə əsasdır. Əsaslar isə bu şəkildə dissosiasiya edirlər.



Burada, NaOH və OH^- ionu əsas, H_2O molekulu və $[Na(H_2O)_n]^+$ ionu isə turşu rolunu oynayır. Protolitik nəzəriyyəni kompleks birləşmə məhlullarında meydana gələn turşu-əsas tarazlığına tətbiq etmək mümkündür. Tarazlığın bir növü də dissosiasiya prosesidir. Koordinasion təsir ilə mərkəzi atom və

liqandın xassəsi dəyişə bilər. Bu xassə özünü ən çox hidrogenli birləşmələrdə göstərir. Bu tip maddələrə su, ammoniyak, metilamin, etilamin, hidroksilamini misal göstərə bilərik. Əslində turşuluq və əsaslıq bir-birindən asılı anlayışlardır. Bəzən suda özünü turşu kimi aparən maddə qarışdırıldığı digər maddəyə görə əsasi xassə göstərə bilər. Bu hadisənin əksi də mümkündür. NH_3 sulu məhlulda özünü əsas kimi apararaq NH_4OH əmələ gətirir; metal kationu ilə reaksiyaya girdikdə isə özünü turşu kimi aparır:



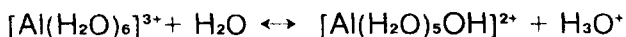
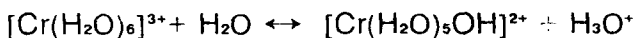
Aşağıdakı reaksiyada isə amino-kompleks su molekulu ilə birləşərək hidroksonium (H_3O^+) ionu əmələ gətirir.



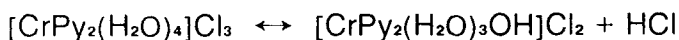
Bu reaksiyada amino-kompleks və H_3O^+ turşu xassəsi, H_2O və $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+}$ kompleksi isə əsasi xassə göstərir.

Koordinasiya olmuş NH_3 molekulundan protonun ayrılması ilə amino-kompleksin ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2]^{3+}$) əmələ gəlməsi ilə gədən reaksiyaya amidləşmə reaksiyası deyilir.

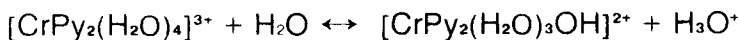
Su zəif amfoter elektrolitdir. Suyun zəif dissosiasiyası nəticəsində bərabər qatılıqda H^+ və OH^- ionları əmələ gəlir. Su molekulu metallarla koordinasiya verdikdə dissosiasiyası sürətlənir. Bu halda protonlar daxili sıralardan çıxaraq hidrokso-komplekslər əmələ gətirir və nəticədə məhlulda turşu xassəsi yaranır. Bu faktı alüminium və xrom duzlarının su ilə reaksiyalarında açıq bir şəkildə görə bilərik.



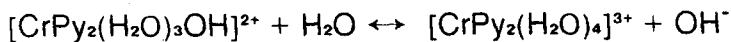
Cr, Al və digər metalların duzları bu şəkildə hidroliz edərək zəif əsaslar əmələ gətirir. Turşu reaksiyası, protonun hidratlaşmış metal ionundan ayrılma biləcəyi şəkildədir. Kompleks birləşmələrin turşu və əsasi xassələrinin öyrənilməsinə 1906-cı ildə P.Pfeyffer başlamışdır. P.Pfeyffer əvvəlcə Cr-akvo piridin su- da tarazlığını tədqiq etmişdir.



Protonun hidratlaşması isə bu şəkildə baş verir.



$[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ kompleksi turşu xassəsinə malikdir. Müvafiq hidroksokompleks - $[\text{CrPy}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^{2+}$ isə əsasi xassə göstərir.

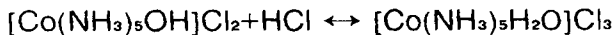
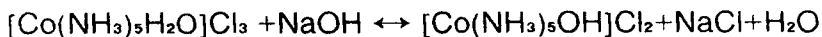


Hidrokso və amino reaksiyalar A.A.Qrinberq, L.A.Çuqayev və onların əməkdaşları tərəfindən müəyyən olunmuşdur. Bu məlumatlara görə kompleks birləşmənin daxili sırasında olan RH qrupu turşu xassə göstərdiyi halda, $\text{R}=\text{OH}^-$, NH_2^- , CH_3NH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^-$ kimi ionlar isə əsasi xassə göstərir.

Kompleks birləşmələrin turşu-əsas tarazlığının dəyişkən olması pH-la bağlıdır.

pH yüksək olduqda (əsasi mühit) amino- və hidrokso- reak-

siyalarının tarazlığı koordinasiya olmuş və NH_3 molekulunun proton (H^+) ayıran tərəfə yönəlir. pH kiçik olduqda tarazlıq akvo və amino komplekslər əmələ gələn tərəfə yönəlir. Turşu-əcas tarazlığı ilə əlaqədar bir neçə reaksiya aşağıda verilmişdir.



Kompleks birləşmələrin turşu və əsasi xassələrinin intensivliyi mərkəzi ionun yükü, valentliyi, polyarlığı, kompleks ionun yükü, sərbəst RH molekulunun dissosiasiya dərəcəsi, məhlulda kompleksin davamlılığı, kompleksin quruluşu və koordinasiya olmuş qrupların qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır.

Mərkəzi ionun yükü nə qədər böyük olarsa, ona bağlı olan proton o qədər asan ayrıla bilir. Buna görə turşuluq artır, əsaslıq isə zəifləyir. Bu mənada Cr^{3+} mərkəzi atomunun əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ionu daha çox turşu xassəsi göstərməyə meyllidir. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ isə daha zəif dissosiasiya edir. Çünki, burada mərkəzi atomun yükü daha kiçikdir (Zn^{2+}). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ ionu üçvalentli kobaltla əlaqədar olaraq neytraldır. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{3+}$ kompleksinin ionu dördvalentli olub, Pt-lə əlaqədar olaraq qüvvətli turşu xassəsi göstərir. Çünki burada Pt-nin yükü +3-dür. Kationun yükü artdıqca, protonu daha qüvvətli şəkildə itələyir və ayrılması asanlaşır. Bu halda da $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks ionu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]^+$ kompleks ionuna, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ kompleks ionu isə $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{NO}_2\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ kompleks ionuna nisbətən daha güclü turşu xassəci göstərir.

Kompleks birləşmə məhlulunda kompleks kationunun yükü artdıqca, əsaslığı da o qədər azalır. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{3+}$ kompleks ionuna nisbətdə daha zəif əsasi xassə göstərir.

Mərkəzi ionun polyarlığı artdıqca kompleksin turşu xassəsi artır. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks ionunun turşu xassəsi ($K_{\text{dis}}=1,26 \cdot 10^{-4}$, 25°C-də) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleks ionuna nisbət-də ($K_{\text{dis}}=1,3 \cdot 10^{-5}$, 25°C-də) daha böyükdür.

Eyni mərkəzi atoma malik akvo və amino kompleksləri məhlulda fərqli xassələr göstərirlər. Akvo-kationlar amino-kationlara nisbətən daha çox turşu xassəsi göstərir. Bu da koordinasiya olmamış su molekullarının dissosiasiya dərəcəsinin, koordinasiya olmamış ammoniyak molekullarının dissosiasiya dərəcəsinədən böyük olduğunu göstərir.

Kompleks birləşmələrin turşu-əsas xassələrinə məhluldakı davamlılıqları da təsir göstərir. Kompleks davamsız olduqda, turşuluq xassəsi də zəif olur. Müasir nəzəriyyə baxımından akvo komplekslər amfoter hidrosidlərə bənzəyirlər. Protolitik nəzəriyyəyə görə amfoter birləşmələr həm donor, həm də akseptor ola bilər. Buna ən tipik misal H_2O -dur. Su dissosiasiya etdikdə həm H^+ , həm də OH^- ionları əmələ gəlir.

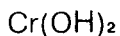
Hidrosil qrupu saxlayan birləşmələrdən ən çox amfoter xassə göstərən maddə $\text{Ga}(\text{OH})_3$ -dür. Məhlulda turşu və əsas dissosiasiya sabitləri bir-birinə bərabərdir. İkinci və üçüncü dissosiasiya sabitləri isə turşu xassəsi göstərən birləşməsi üçün (H_3GaO_3) $K_2=1,6 \cdot 10^{-11}$, $K_3=2 \cdot 10^{-12}$, əsasi xassə göstərən birləşməsi üçün $\text{Ga}(\text{OH})_3$ $K_2=1,6 \cdot 10^{-11}$, $K_3=4 \cdot 10^{-12}$ -dir.

Fərqli elementlərin hidrosidlərinin turşu və ya əsasi xassələrə malik olması, onların dövri sistemdəki yerindən də asılıdır. $\text{R}(\text{OH})_n$ tipli birləşmələrin zəif əsasi, qüvvətli turşu xassəsi göstərməsinə R^{n+} ionunun polyarizasiya yükü səbəb olur. Radiusun kiçilməsi, yükün artması və xarici orbitalda elektronların çoxalması turşu və əsaslığa təsir edir. Qələvi və qələvi-torpaq metallarının hamısı güclü əsasi xassə göstərir. İkinci qrupdan

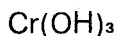
Be, Zn və üçüncü qrupdan isə Al, Ga və In kimi elementlər amfoter hidrokسيدlər əmələ gətirirlər.

Əgər R yüksək müsbət yükə, kiçik radiusa malik olarsa, $R(OH)_n$ turşu kimi dissosiasiya edir. Üçüncü qrupdan H_3BO_3 və dördüncü qrupdan C və Si-un hidrokسيدləri zəif turşu xassəsi göstərir. Təsirsiz qazlardan başqa digər qalan qrup elementlərinin çoxu qüvvətli turşulardır.

Metal fərqli oksidləşmə dərəcəsinə malik bir neçə hidrokسيد əmələ gətirirsə, onun aşağı oksidləşmə dərəcəsinə olan hidrokسيدi əsasi, yüksək oksidləşmə dərəcəsinə olan hidrokسيدi isə turşu xassəsi göstərir. Buna ən yaxşı misal Cr və Mn-nin hidrokسيدlərini göstərə bilərik.



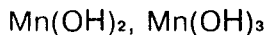
əsasi



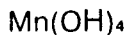
amfoter



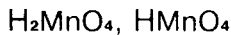
turşu



əsasi



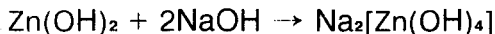
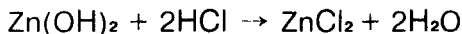
amfoter



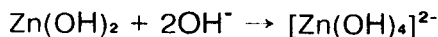
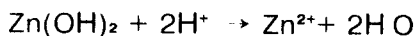
turşu

Dəmirin hidrokسيد qrupları ilə əmələ gətirdiyi birləşmələrdə əsaslılıq dərəcəsi hidrokسيد qruplarının sayı ilə tərs mütənasibdir. $Fe(OH)_2$ qüvvətli, $Fe(OH)_3$ isə zəif əsasi xassə göstərir. Həmçinin H_2SO_3 zəif, H_2SO_4 isə qüvvətli turşudur. Təcrübə göstərir ki, hidrokسيدlərin amfoterliyi onların hidrokso komplekslərinin davamlılığı ilə əlaqəlidir. Amfoterliklə bağlı başqa bir misal olaraq $Zn(OH)_2$ -i göstərə bilərik.

$Zn(OH)_2$ həm turşuda, həm də qələvidə həll olur.

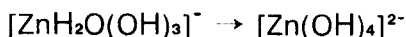
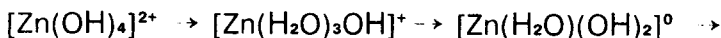


Bu reaksiyadan qısa ion tənliyi isə aşağıdakı kimidir:



Sink bəzi kompleks birləşmələrində $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Zn(H}_2\text{O)}]^{2+}$, $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$ kompleks ionları şəklindədir, koordinasiya ədədi dördür, liqandları isə OH ionlarıdır. Bunun üçün Zn(OH)_2 -lə qarşılıqlı təsir zamanı məhlulda $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ kompleks ionları ilə yanaşı az miqdarda $[\text{ZnH}_2\text{O(OH)}_3]^-$ kompleks ionu da əmələ gəlir. Sinkin duzları hidroliz etdikdə hidrosoduzlar əmələ gəlir. $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_3\text{OH}]^+$.

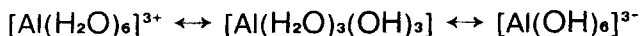
Sinkin akvo və akvohidroksio komplekslərinin vəziyyətlərini aşağıdakı reaksiyalarla göstərə bilərik:



Bu reaksiyalardan da görüldüyü kimi zər reaksiyada proton bir vahid artır. Bu səbəbdən də bu sırada soldan sağa doğru turşuluq, əksinə sağdan sola doğru əsasi xassə artır. $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ akvo kompleksi az miqdarda əsasla reaksiyaya girdikdə neytral kompleks əmələ gəlir. Bu kompleks $[\text{ZnH}_2\text{O}_2(\text{OH})_2]$ şəklindədir. Bu kompleksə qələvi məhlulu əlavə etdikdə hidroksio kompleks əmələ gəlir. Bütün hallarda amfoter hidrosidləri əsas ilə reaksiyaya girdikdə AlO_2^- , CrO_2^- , ZnO_2^- kimi ionların hidroksio kompleksləri əmələ gəlir ki, bu kompleksdəki hidroksil qruplarının sayı metal ionunun koordinasiya ədədini göstərir. Bəzi hidrosokompleksləri belə sıralaya bilərik: $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_4]^-$, $[\text{Al(OH)}_6]^{3-}$, $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, $[\text{Cr(OH)}_6]^{3-}$ və s.

Bu hidrosokomplekslərin müxtəlif reaksiyalarla Na metalı

ilə əmələ gətirdiyi bəzi komplekslər ($\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$) təcrübə zamanı əldə edilmişdir. Amfoter hidrok-sidlərin turşu və ya əsaslarla həll olma mexanizmi aşağıdakı kimi izah olunur.



Əsas halında hidratlaşmış kompleks ionunun molekulların-dan proton ayrılaraq, reaksiya hidrosokompleks əmələ gələn tərəfə yönəlir. Turşu halında isə reaksiya duz əmələ gələn tə-rəfə yönəlir. Hidroksidlərin turşu və əsas xassələrinə malik ol-ması, onların özündən proton ayıra bilmələri ilə müəyyən olu-nur.

5. Oksidləşmə-reduksiya xassəsi

Kompleks birləşmələrin oksidləşmə-reduksiya xarakteri ən çox yavaş gedən reaksiyalarda meydana çıxır. Reaksiyanın sürətini üzvi maddələrin qatılığının dəyişməsinə əsasən ölç-mək mümkündür. Kompleks birləşmələrin oksidləşmə-reduksi-ya potensialının elektrokimyəvi metodla təyini Nernst düsturu ilə ifadə edilir.

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]}$$

E - potensial;

T - mütləq temperatur;

E_0 - standart potensial;

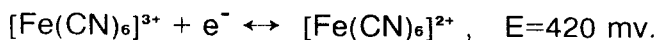
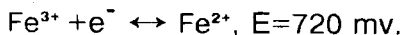
F - Faradey sabiti;

R - qaz sabiti;

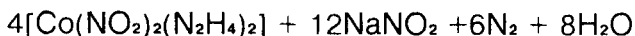
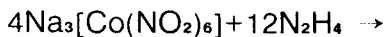
N - oksidləşmə-reaksiyada iştirak edən elektronların sayı (metalin valentliyi);

[OX] və [Red] oksidləşən və reduksiya olunan kompleksin molyar qatılığıdır. Sulu məhlulda olan metal ionlarının hamısı

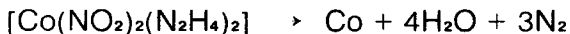
hidratlaşaraq akvo-kompleks şəklində olur. Ən davamlı akvo komplekslər tipik kompleks əmələgətirici metalların (Co, Cr, Cu) birləşmələridir. Sadə ionların oksidləşmə-reduksiya potensialları məlum deyil, onların liqand olaraq əmələ gətirdikləri akvo kompleksləri [OX] və [Red] potensiallarını müəyyən edir. Bu xassə ən çox liqandlarla bağlıdır. Məsələn, Fe^{2+} və Fe^{3+} -in xlor akvo-komplekslərinin potensialı aşağıdakı kimidir:



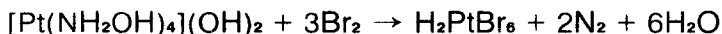
Co^{3+} , Mn^{4+} , Ce^{4+} , Cr^{2+} ionlarının akvo-komplekslərinin oksidləşmə-reduksiya potensialları çox yüksəkdir. Bunların bəziləri sulu məhlulda valentliklərini dəyişirlər. Çünki kompleksləri nisbətən davamsızdır. Cr^{2+} ionu ona birləşmiş su molekulları ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq valentliklərini dəyişdirir və Cr^{3+} -ə çevrilir. Məhluldan sərbəst hidrogen proton şəklində ayrılır və kompleksin davamlılığı artır. Koordinasiya halında bəzən liqandların davamlılığı artır. Nitrit turşusu və ya onun duzu ilə hidrazini (N_2H_4) bir yerdə saxlamaq olmaz. Çünki, HNO_2 qüvvətli oksidləşdirici, N_2H_4 isə qüvvətli reduksiyaedici xassəyə malikdir. Ancaq, kalium-heksanitrokobaltiatla hidrazin şiddətli reaksiyaya girərək qəhvəyi rəngli dinitritodihidrazinkobalt çöküntüsü əmələ gətirir.



Alınan çöküntüdə nitrit və hidrazin ayrı quruluşda olduğundan qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Ancaq qızdırıldıqda reaksiya sürətlənir.

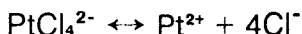
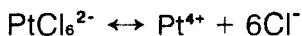


Bu birləşmənin daxilinə oksidləşdirici və reduksiyaedici xassəyə malik olan digər bir maddə əlavə etmək çox çətindir. Çünki burada həm liqand, həm də kompleks əmələgətirici metal ionu oksidləşdirici xassəyə malikdir. Aleksandr maddəsi ilə $([\text{Pt}(\text{NH}_2\text{OH})_4](\text{OH})_2)$ brom reaksiyaya girdikdə hidraksilaminlə yanaşı platin də oksidləşir.



Kompleks birləşmələrdə meydana gələn bütün oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları qeyri-üzvi kimyanın qanunlarına tabe olur. Müasir nəzəriyyələrə görə komplekslərin oksidləşmə-reduksiya xassəsi onların dissosiasiya xarakteri və əmələ gələn maddələrin təbiəti ilə bağlıdır.

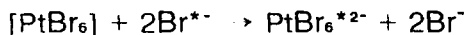
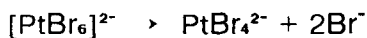
L. Muhaels nəzəriyyəsi kompleks birləşmələrin oksidləşmə-reduksiya xassələrini çox sadə izah edir. Bu nəzəriyyədə kompleks birləşmənin oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaları dissosiasiyaya uğrayır. Əmələ gələn Pt^{4+} və Pt^{2+} ionlarının miqdarı az da olsa, onların komplekslərinin normal oksidləşmə-reduksiya potensiallarının təsiri fərqli olur.



Bu yalnız az davamlı komplekslər üçündür. A.A. Qrinberq oksidləşmə-reduksiya daxil ola bilən Pt kompleksləri içərisində platinin radioaktiv (Pt^*) izotopunun dəyişmə reaksiyasını belə göstərmişdir.



Alınan kompleks dissosiasiya etmədiyindən bu reaksiyada Pt ionu yükünü dəyişmir. Ancaq ionlar hissə-hissə dissosiasiya edə bilirlər.



Bu cür dissosiasiya zamanı mərkəzi ionun valentliyinin bərabər zamanda dəyişməsi mümkündür. Aşağıdakı yodad kompleksdə Platinin olmasını adi yolla müəyyən etmək mümkündür:



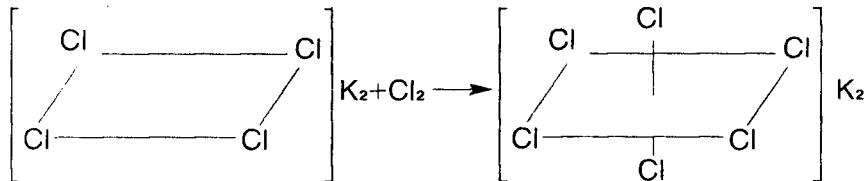
Bu reaksiyada platinin reduksiyaedici ilə qarşılıqlı təsirdən sərbəst I_2 ayrılır. Ancaq PtCl_6^{2-} və PtBr_4^{2-} məhlulunda sərbəst xlor və bromun olma ehtimalı çox azdır. Platin-xlorid və bromidlərin reaksiyalarının mexanizmini yodda olduğu kimi izah etmək mümkündür. $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ionunu sərbəst Pt ilə birlikdə qızdırmaqla platini reduksiya etmək mümkündür.



Yuxarıdakı reaksiyanın mexanizmini izah edərkən belə düşünülür ki, reaksiya zamanı az da olsa sərbəst xlor əmələ gəlir. Digər asidokompleksləri də bu şəkildə analiz edə bilərik. Çünki dissosiasiya zamanı ammiakat və uyğun komplekslərdə elektron dəyişmə nəticəsində valentliyin aşağı düşməsinə digər yolla izah etmək çətindir. B.V.Nekrasov, bu tip reaksiyaların iki mərhələdə baş verdiyini göstərmişdir.

- a) Koordinasiya olmuş qruplardan birinin ayrılması;
- b) "Boş" yerin köməyi ilə elektronların dəyişməsi.

Asido ionlarının oksidləşmə mexanizmini izah etmək çox asandır. Pt, Pd, Co kimi metalların asido kompleksləri oksidləşən zaman elektronlarını oksidləşdiriciyə verərək onların quruluşuna daxil olaraq koordinasiyaya girirlər.



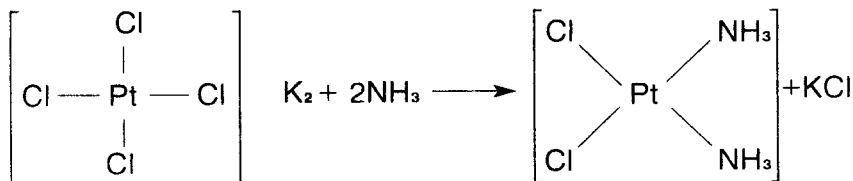
Ən davamlı kompleks birləşmələr oksidləşmə-reduksiya reaksiyası zamanı bəzən xlorid və nitrat turşuları qarışığına təsir etmir. Liqand tsiklik quruluşlu birləşmə olduqda kompleks daha davamlı quruluşa malik olur.

6. Davamlı birləşmələrin qanuna uyğunluqları

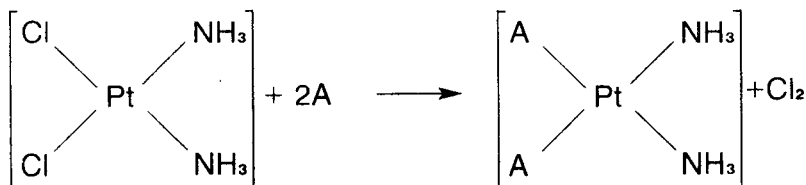
Kompleks birləşmələr kimyanın bütün qanunlarına tabe olurlar. Kompleks birləşmələrin meydana gəlmə reaksiyaları əvvəllər məlum olan Pt birləşmələrində müəyyən edilmiş, daha sonralar isə kompleks əmələgətiricilərlə araşdırmalar aparılaraq isbat edilmişdir. Pt kompleksləri fərqli xüsusiyyətlərə malikdir. Daxili sferası həllediciyə qarşı davamlıdır. İki və dörd valentli platin fərqli liqandlarla koordinosion rabitə əmələ gətirə bilir. Kompleks birləşmələrin əmələ gəlmə reaksiyalarının xarakteri isə bir sıra qaydalarla araşdırılmışdır.

a) Peyron qaydası.

Bu qaydaya görə asidokomplekslərdə koordinasiya olmuş turşu qalıqlarından ikisi ammoniyak və ya aminlə sis-izomer əmələ gətirir. Kalium tetraxlorplatinat məhluluna ammoniyak və ya hər hansı bir amin (hidrazin N_2H_4 , metilamin CH_3NH_2 , pridin və s.) əlavə edilərsə (1 mol asido kompleksə 2 mol amin) reaksiya aşağıdakı kimi gedər:

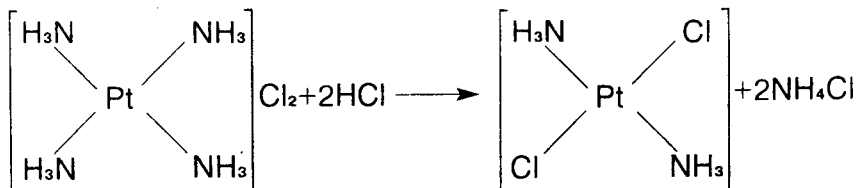


Daxili sferadakı turşu qalıqları ammonyakla çıxaraq $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ əmələ gətirir. Əgər məhlula amin əlavə edilərsə bu kompleks "qarışiq" sis vəziyyəti meydana gətirər.



b) Jorgensen qaydası

Asidokomplekslər aminokomplekslərə çevrilə bildiyi kimi, aminokomplekslər də asidokomplekslərə çevrilə bilər. Tetraamin platin xlorid $[Pt(NH_3)_4Cl_2]$ kompleksinin bir moluna iki mol xlorid turşusu ilə təsir etdikdə trans izomerin (trans dixloridamin platin) əmələ gəlməsi mümkündür.



Daxili sferadan turşu qalığı ilə NH_3 -ün çıxarılmasını davam etdirsək, tetraasid birləşmənin əmələ gəlməsi mümkündür.

Amin qrupunun mərkəzi atomla əmələ gətirdiyi rabitənin davamlılığından və liqandın təbiətindən asılı olaraq bu proses asanlıqla baş verə bilər.

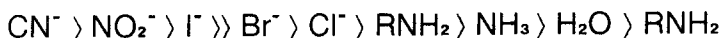
Əgər əldə edilmiş trans-dixloridiamin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ hər hansı bir aminlə doydurularsa, aminokomplekslərində "qarışıq" trans vəziyyəti meydana gələ bilər.

Peyron və Jorgensen qaydalarına görə aminokomplekslərin cis və trans formalarını əldə etmək mümkündür.

c) Trans təsirinin uyğunluğu

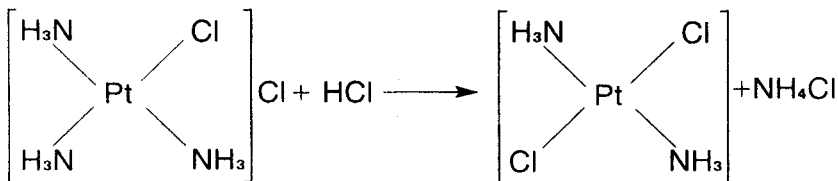
1926-cı ildə İ.İ.Çernyayev kompleks birləşmələrin cis-trans quruluşlarının davamlılıqlarını araşdırmışdır. Çernyayevə görə liqand trans vəziyyətdə olduqda kompleks əmələgətirici ion ilə liqand arasındakı rabitə daha davamlı olur.

Trans təsirinin meydana gəlməsini Çernyayev ikivalentli Pt və Pd, üçvalentli iridium, radium, kobalt kimi metal birləşmələrinin digər yüksək valentli birləşmələrlə əldə edilməsi yolu ilə müəyyən etmişdir. Bu qanunu koordinasiya ədədi 4 və 6 olan və ya oktaedr quruluşuna malik olan komplekslərdə daha aydın görmək mümkündür. Bu hadisə liqandların trans vəziyyətdə olub, qarşı vəziyyətdə duraraq mərkəzi atomla bölünməsidir. Bu qanuna əsasən kompleks birləşmələr haqqında əvvəlcədən mühüm məlumatlar əldə etmək mümkündür. Daxili sferada quruluşu müəyyən etməklə fəzadakı izomeri və reaksiyanın mexanizmini araşdırmaq mümkündür. Trans təsirini bilməklə 4 və ya 6 liqandlı komplekslərin sintezini asanlıqla aparmaq mümkündür. Tədqiqatçılar fərqli liqandlarda trans təsirini öyrənərək bəzi liqandların trans-aktivlik sırasını müəyyən etmişlər. Bu sıra aşağıdakı kimidir:

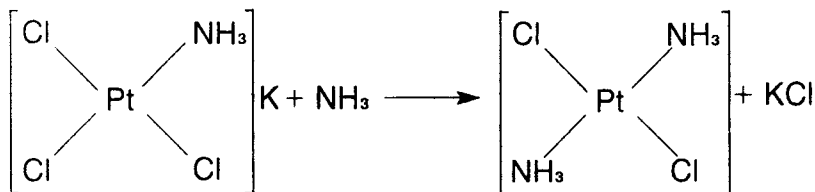


Trans-aktivlik artdıqca, liqandın kompleks əmələgətirici ilə əmələ gətirdiyi rabitənin davamlılığı azalır.

[Pt(NH₃)₃Cl] kompleksinin daxili sferasında xlorla eyni tərəfdə olan NH₃ molekulu digər iki NH₃ molekuluna nisbətən daha çox mütəhərrik olduğundan, bu kompleksin xlorid turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən ancaq trans-izomer əmələ gəlir.



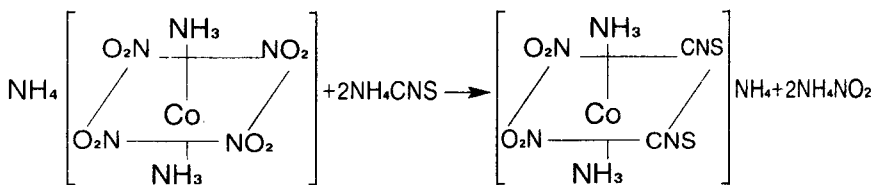
Trans təsir qanununun uyğunluğu Jorgensen qaydası ilə izah olunur. Peyron qaydası əsasən Cl-un NH₃-lə ortaq quruluş əmələ gətirməsini izah edir. Platinlə koordinasiya olmuş digər xlor ionları NH₃-lə eyni diaqonal üzərində yerləşmiş xlorla nisbətən daha mütəhərrikdir. Bu halda Cl ionu NH₃-lə yer dəyişərək sis-izomer əmələ gətirəcək.



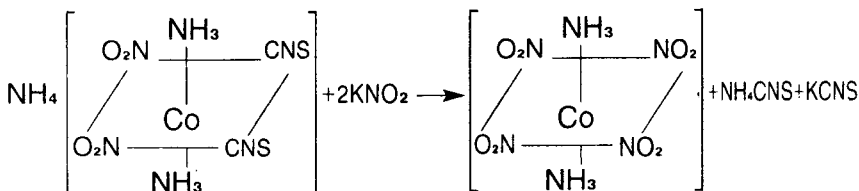
Bütün həndəsi quruluşlarda ilk növbədə trans-şərhi (eyni diaqonalda olan molekul) daha çox mütəhərrik olan ionlar ilə yer dəyişdirir. Su molekulaları ilə daxili sıradan NH₃ molekulalarının "yuyulması" aşağıdakı kompleks birləşməyə nisbətən daha yavaş meydana gəlir. Burada, brom xlor liqandlarına görə daha çox trans aktivdir. NH₃ molekulu trans-aktiv vəziyyətdə olan bromla qarşı çox mütəhərrikdir.



Üçvalentli kobalt kompleksində CNS qrupuna nisbətən NO_2^- qrupu daha yüksək trans təsir göstərir. Buna görə də tetranitro-diaminokobaltiatla ammonium-rodanidin qarşılıqlı təsir reaksiyasında CNS qrupu ilə yalnız 2 mol NO_2^- qrupu yer dəyişdirir.



Burada ammonium-rodanidin miqdarı çox görünərsə də kompleksdə NO_2^- qrupu ilə yer dəyişdirir. Çünki CNS qrupu daha mütəhərrikdir. Digər tərəfdən NO_2^- qrupunun trans-aktivliyi yüksək olduğundan reaksiya asanlıqla baş verir.

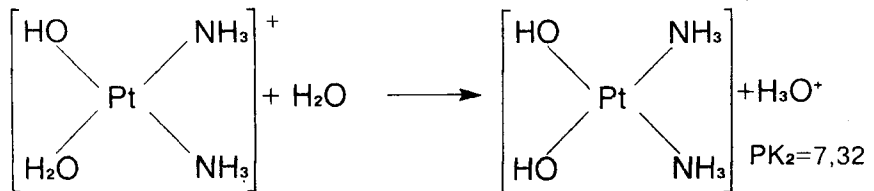
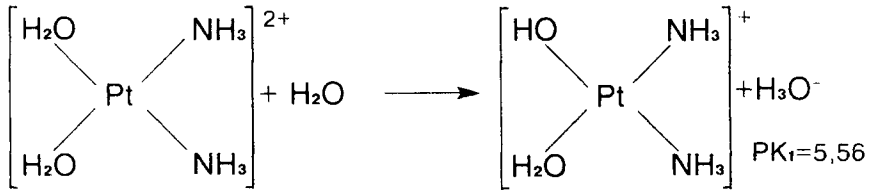
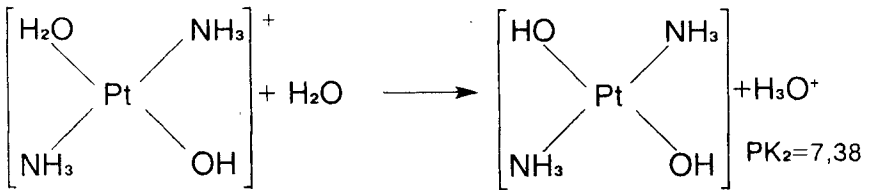
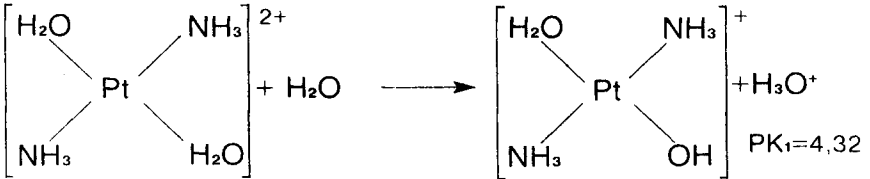


Həndəsi izomerlərdə kompleks birləşmələrin turşu xassəsinin təsiri araşdırılarkən müəyyən edilmişdir ki, hidrogenə malik olan liqandlardan proton ayrılması onun trans şəriki ilə bağlıdır. Hidrogenli liqandla eyni diaqonalda yerləşən molekul yüksək trans aktivliyinə malik olduqda, protonun ayrılması çətinləşir. Yəni, turşuluq azaldıqca, kompleksdən protonun ayrılması güclənir.

Kompleks birləşmədə olan H_2O molekulu digər trans vəziyyətdə olan su molekullarına nisbətən zəif turşu xassəsinə malikdir. Buradan da görünür ki, trans şərikə malik olan liqandlar daha çox trans aktivlik xassəsi göstərilir. Aktiv xassəyə malik

maddələrdən bəzilərinə baxaq: Cl^- , Br^- , OH^- , NO_2^- , NH_3 və s.

Sis və trans diakvodiaminplatinatdan tarazlıq halında protonun ayrılması və bununla əlaqədar olaraq pK-nın qiymətləri aşağıda verilmişdir:



Kompleks birləşmələrin trans izomerləri sis izomerlərinə nisbətən daha güclü turşu xassəsi göstərilir. Bu, trans izomerlərdə su molekulunun trans şərikinin su, sis izomerlərdə isə ammonyak olması ilə izah olunur. Trans izomerləri üçün PK_2 böyük qiymətlidir (turşuluq zəif). PK_1 -ə nisbətən reaksiyanın ikinci mərhələsində su molekulunun trans şəriki trans aktivliyə malik hidrosil (OH) qrupu olur. Sis-izomerlərdə PK_2 -nin PK_1 -dən fərqi $[Pt(NH_3)_2H_2O(OH)]^+$ kationunun yükünün $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ kationunun yükündən kiçik olması ilə izah olunur.

Trans təsire aid turşuluğun çox olduğunu göstərən çox sayda misallar göstərmək mümkündür.

VI FƏSİL

d - ELEMENTLƏRİNİN KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİ

Keçid metallarının əmələ gətirdiyi birləşmələrin çoxu koordinasiya birləşmələridir. Bu birləşmələr içərisində d-elementlərinin kompleks birləşmələri çox fərqli xassələrə malikdir. Koordinasiya birləşmələrinin xarakterik xassələrindən biri kristal qəfəslərində ayrı-ayrı molekulların olmasıdır. Koordinasiya birləşmələrdə hər bir atom və ya ion bir neçə liqandla əhatə olunur. Bu liqandlar atom, ion, neytral molekullar, atomlar qrupu ola bilərlər. Ümumi şəkildə, müəyyən komplekslər (mərkəzi atom və liqandlar) məhlula daxil olduqda parçalanmırsa, belə maddələrə "koordinasiya birləşmələri" adı verilir.

NaCl və $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ birləşmələrinin quruluşlarını araşdırdıqda görünür ki, NaCl-in quruluşu CoO-ə oxşardır, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ -nin quruluşu isə fərqlidir.

Bu da onu göstərir ki, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ kompleks birləşmə olub, CoO-lə eyni birləşmələr sinfinə aid deyil.

Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi və xassələrinin düzgün izah olunması üçün valent rabitələri nəzəriyyəsinə (VRN), kristal sahə nəzəriyyəsinə (KSN) və molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə (MON) şərh etmək zəruridir.

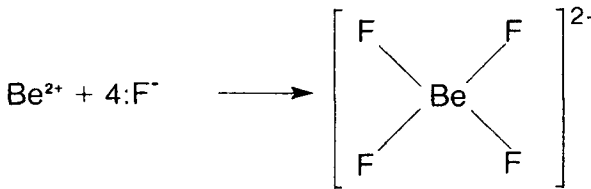
VRN-si kompleks birləşmələrin bütün xassələrini (xüsusilə də absorpsiya spektllərini, maqnit xassələrini) izah edə bilmədiyindən KSN-ni və MON-ni yaxşı bilmək lazımdır.

1. Valent rabitələri nəzəriyyəsinə (VRN) görə kompleks birləşmələrin araşdırılması

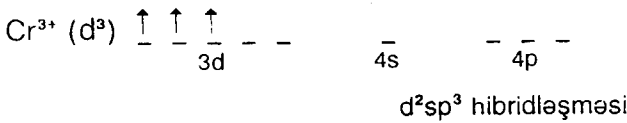
Kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsini və xassələrini izah

etmək üçün bir neçə nəzəriyyə mövcuddur. Bu nəzəriyyələrdən biri də VRN-dir. Bu nəzəriyyənin əsas müddəaları əvvəldə verilmişdir. VRN-nə görə kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi əsas kompleks əmələgətirici ilə liqandların qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir.

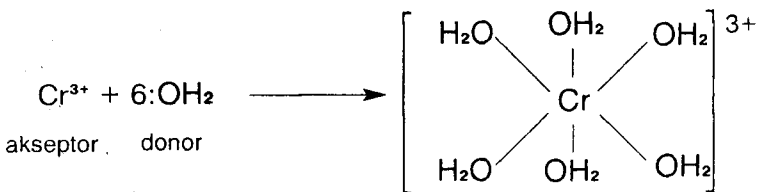
Tetraedr quruluşlu $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ionunun əmələ gəlməsi aşağıdakı kimi izah olunur. Be^{2+} ionunda 2s və 2p orbitalları boş olduğundan qarşılıqlı təsir zamanı akseptor rolunu oynayır. Bu səbəbdən $[\text{BeF}_4]^{2-}$ ionu tetraedr quruluşlu olub, berilliumun valent orbitallarının sp^3 hibridləşməsi ilə yaranmışdır.



Bu qaydaya müvafiq olaraq Cr^{3+} ionunun su molekulları ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmədə oktaedr quruluşlu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ionunun quruluşunu belə göstərə bilərik:

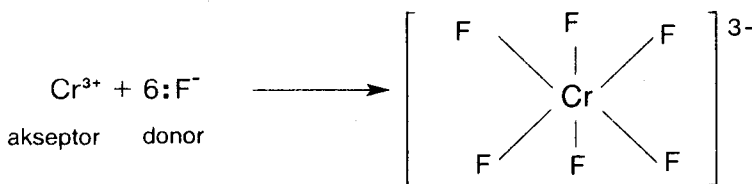


İonun quruluşu isə:

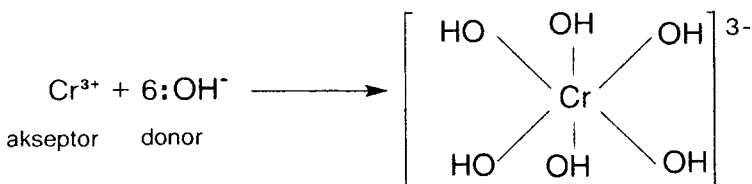


heksaakvoxromat (III) ionu

Bu ionun oktaedrik quruluşlu olması xrom orbitallarının d^2sp^3 hibridləşməsi ilə müəyyən olunur.



heksaflüorxromat (III) ionu



heksahidroksxromat (III) ionu

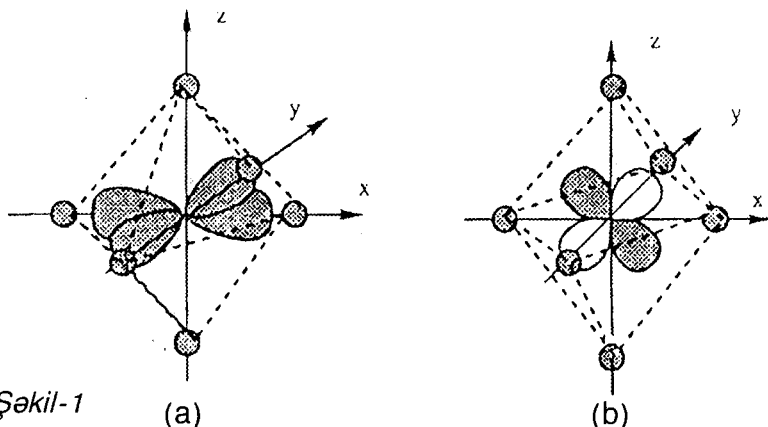
MON isə daha çox kimyəvi rabitələrin araşdırılmasında əhəmiyyətlidir. Hal-hazırda bu nəzəriyyədən VRN-də və nəzəri kimyada geniş istifadə olunur.

2. Kristal sahə nəzəriyyəsinə (KSN) görə kompleks birləşmələrin araşdırılması

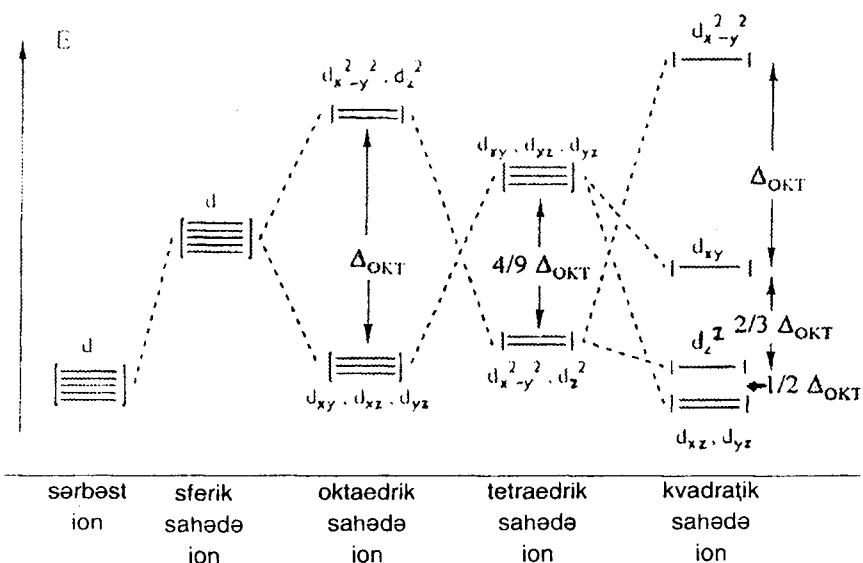
KSN-si kompleks əmələgətirici ilə liqand arasında elektrostatik qarşılıqlı təsirin (ion rabitəsi) olmasına əsaslanır. Ancaq klassik elektrostatik mülahizələrdən fərqli olaraq KSN-də liqandların elektrostatik sahələrinin kompleks əmələgətiricinin elektronlarının energetik vəziyyətinə təsiri ilə müəyyən olunur. Bu nəzəriyyə adını da buradan götürmüşdür. Eyni zamanda KSN-sini istənilən düzgün həndəsi sistemdə qarşılıqlı elektrostatik təsirdə olan kompleks ionlara da tətbiq etmək olar.

KSN-nə görə d-element kompleksində 5d-orbitalı fəzada müxtəlif istiqamətlərdə yerləşir. dz^2 orbitalı z oxu boyunca, dx^2-y^2 orbitalları x və y oxları boyunca və dxy, dxz, dyz orbitalları oxlar arasında yerləşir.

Sərbəst atom və ya ionda bütün 5d orbitalları eyni energetik səviyyədə yerləşdiyindən enerjiləri bərabərdir. Əgər d-elementin ionunu, bərabər mənfi yüklə yüklənmiş çevrəsi mərkəzinə gətirsək (hipotetik hal), burada 5 elektron orbitalları eyni qüvvə ilə itələnəcək. Bu itələnmə ilə çevrəsi və d-elektronları arasında d-səviyyəsi yaranacaq. Əgər d-elementinin ionu oktaedrik, tetraedrik və ya digər sahədədirsə, başqa bir xassə meydana gəlir. Əgər d-elementinin müsbət ionu oktaedrik sahədə olarsa, bu sahə mənfi ionlardan və ya polyar molekullardan əmələ gəlmişdir. Burada dz^2 və dx^2-y^2 elektronları liqand tərəfindən dxy, dyz və dxz elektronlarına görə elektrostatik qüvvələrlə daha çox itələnir. (Şəkil-1)

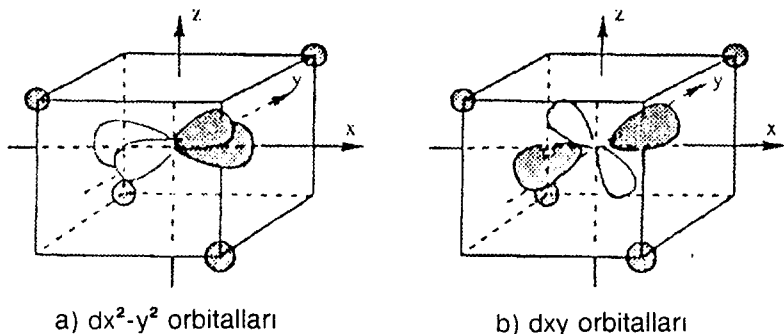


dx^2-y^2 (a) orbitalları və dz^2 (b) oktaedrik liqand sahəsində dx^2-y^2 elektronlarının enerjisi dxy, dxz və dyz elektronlarının enerjisindən daha yüksəkdir. 5d orbitalları sferik ion sahəsində olarsa eyni enerjili, oktaedrik sahədə olduqda isə fərqli enerjiyə malik iki və ya üç orbitala bölünür. (Şəkil-2)



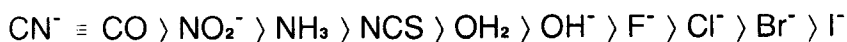
Şəkil 2. Fərqli simmetriyaya malik kristal sahədə d-səviyyəsinin parçalanması.

Tetraedrik sahədə vəziyyət əksinədir. Burada d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalları liqanda daha yaxın olurlar. (Şəkil-3)



Şəkil 3. a) dx^2-y^2 , b) d_{xy} orbitallarının tetraedrik liqand sahəsində təsviri.

d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} elektronları, d_{z^2} və $d_{x^2-y^2}$ elektronlarına görə daha çox elektrostatik itələməyə məruz qalır. Bu səbəbdən d_{z^2} və $d_{x^2-y^2}$ orbitalları kiçik, d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} orbitalları isə daha böyük enerjiyə malik olurlar (şəkil 2). d -orbitallarının enerji fərqi Δ bölünmə enerjisi deyildir. d -səviyyəsinin bölünmə dərəcəsi kompleksin konfigurasiyasından, liqand və kompleks əmələgətiricinin vəziyyətindən asılıdır. Şəkil 2-dən görüldüyü kimi fərqli fəza konfigurasiyasına malik olan komplekslərin bölünmə enerjiləri (Δ) də fərqlidir. Tetraedrik sahə üçün az, kvadratik sahə üçün isə daha çox enerjiyə malik olurlar. Əgər bütün liqandlarla kompleks əmələgətirici arasındakı məsafə eynidirsə, tetraedrik sahə oktaedrik sahənin $4/9$ -na bərabər olur ($\Delta_{tet} = 4/9 \Delta_{okta}$). Mərkəzi ion və kompleks əmələgətirici ion eyni konfigurasiyaya malikdirsə, enerji liqand sahənin enerjisi artdıqca artır. Liqandlar d enerji səviyyələrini bölmə güclərinə görə aşağıdakı sıra ilə göstərilir.



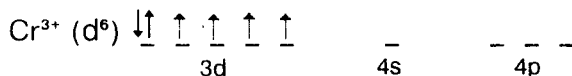
Bu sərıaya "spektrokimyəvi" sıra deyilir. Bu sıra komplekslərin spektral analizi və kvant-mexaniki hesablamalarla əldə edilmişdir. Kristal sahə enerjisinin bölünməsinə mərkəzi atomun oksidləşmə dərəcəsi və d elektronlarının tipi təsir edir. d -Elementlərinin oksidləşmə dərəcəsi artdıqca (ionun yükü) Δ artır. Çünki liqandlar mərkəzi atomdan daha çox uzaqlaşır və d -səviyyəsində güclü bölünmə baş verir. Dördüncü dövrdən birinci dövrə və xüsusilə də altıncı dövrə keçdikcə d -elementlərinin eyni tip komplekslərinin bölünmə enerjisi artır. Elektronlar $3d$ orbitallarına görə nüvədən uzaqlaşdıqca, $4d$ və $5d$ enerji səviyyələri elektronlar və liqandlar tərəfindən daha çox itələnir.

1. Aşağı və yüksək spinli komplekslər

KSN-si kompleks birləşmələrin maqnit xassələrini, onların spektrlərini və digər xassələrini çox sadə şəkildə izah edir. Bu xassələri başa düşmək üçün, elektronların, ionun liqand sahəsində olan d-orbitallarının xarakterini bilmək lazımdır. Bunları başa düşmək üçün, elektronların ayrılma enerjisi ilə itələnmə enerjisinin fərqi bilmək lazımdır.

Əgər elektronlar arasında itələnmə qüvvəsi ayrılma enerjisindən böyükdürsə, 5d orbitalları əvvəlcə tək-tək, sonra isə cüt-cüt elektronlarla dolmağa başlayır. Bu hal zəif sahələr üçün doğrudur. Əgər ayrılma enerjisi (Δ), elektronlar arasındakı itələnmə qüvvəsindən böyükdürsə, əvvəlcə az enerjili, sonra isə yüksək enerjili orbitallar elektronlarla dolmağa başlayır. Bu hal qüvvətli sahələr üçün doğrudur.

Co^{3+} ionunun oktaedrik $[\text{CoF}_6]^{3-}$ və $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleks ionunda 3d elektronunun paylanma xassəsini araşdırsaq, sadə Co^{3+} ionunda ($3d^6$) elektronları aşağıdakı kimi yerləşir.



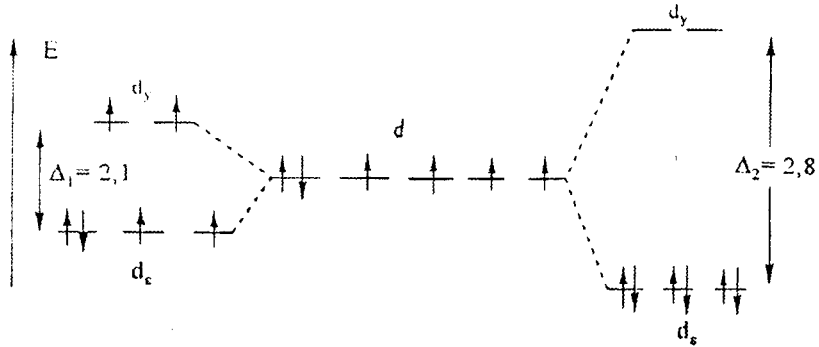
Co^{3+} ionunun elektronlarının itələnmə enerjisi 251 kkal/mol, oktaedrik F^- ionları sahəsində 3d orbitalının bölünmə enerjisi isə 156 kkal/mol-dur. NH_3 sahəsində isə bu enerji 256 kkal/mol-a çatır (şəkil 4).

F- ionu sahəsində Δ -nin qiymətinin yüksək olduğu təcrübə olaraq sübut edilmişdir. Buna görə də kompleks ionun bölünmüş enerji səviyyəsindəki cütləşməmiş elektronlarının vəziyyəti, sərbəst Co^{3+} ionunda olduğu kimidir (şəkil 4). Ancaq qüvvətli sahədə NH_3 molekulunun etdiyi bölünmə enerjisi yüksək olduğundan Co^{3+} ionunun d-elektronları aşağı d-orbitallarında yerləşir.

yüksək spinli
kompleks
 $[\text{CoF}_6]^{3-}$

Co^{3+} (d^6) ionu
sferik sahədə

aşağı spinli kompleks
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Şəkil 4. Co^{3+} ionunun d -elektronlarının oktaedrik komplekslərdə $[\text{CoF}_6]^{3-}$ və $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ paylanması.

Co^{3+} ionu üçün elektronların orbitalarda paylanma xarakteri $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleks ionunda yüksək spinlidir. Çünki, dörd cütləşməmiş elektron vardır. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ionunda isə aşağı spinlidir, çünki, cütləşməmiş elektron yoxdur.

Kobaltın $\text{Co}^{2+}(d^7)$ - $[\text{Co}(\text{OH})_2]^{2+}$ və $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ kimi oktaedrik komplekslərində isə birinci birləşmə yüksək spinli (3 cütləşməmiş elektronu var), ikinci isə aşağı spinlidir (1 cütləşməmiş elektronu var).

d -orbitalında elektronların paylanma xarakterinə görə $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleksləri paramaqnit, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksi isə diamaqnitdir. Bu hallar təcrübi olaraq təsdiq edilmişdir.

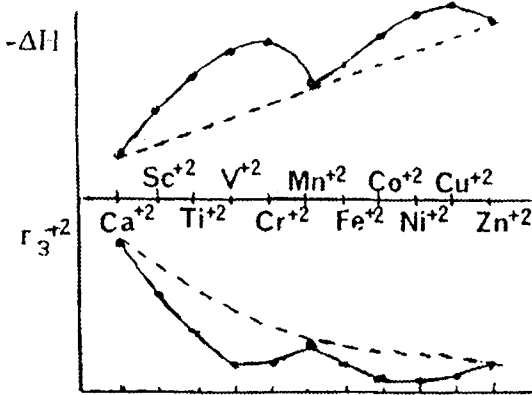
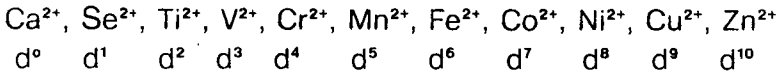
Yuxarıda göstərilirdiyi kimi d -orbitalı yarıya qədər dolmuş, d -elementləri üçün, dövri sistemdə yuxarıdan aşağıya doğru getdikcə komplekslərinin bölünmə enerjisi artır. Buna görə də öz növbəsində $4d$ və $5d$ elementləri aşağı spinli olur. Bunların parçalanma xassəsi birləşmələrin absorpsion spektrlərinə əsasən təyin edilir. d -Orbitalarında kvant əməliyyatları, elektron-

ların aşağı orbitaldan yüksək orbitala keçməsi spektrin görünən hissəsində (sahəsi) olur. Bölünmə enerjisi (Δ) bu şəkildedir:

$$1\text{eV} < \Delta < 4\text{eV}$$

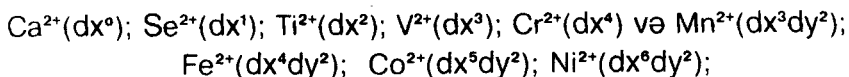
Bu hala baxaraq d-elementləri birləşmələrinin rəngli olduqları isbat edilmişdir. KSN-si d-elementlərinin daha çox xassələrini izah edə bilər. KSN-si kristal xassəyə malik maddələrə tətbiq edilir. Əgər kristal ionlardan təşkil olunubsa, bu halda d-elementlərinin hər bir ionu mənfi ionlar sahəsində olacaq. Bu d-element ionu, d-səviyyəsinin parçalanmasına səbəb olur və nəticədə bu birləşmənin maqnit xassəsi, rəngi və digər xassələri müəyyən olunur.

Kristallarda oktaedrik liqand ionlarının, yükü +2 olan ionların d-elektron konfigurasiyasındakı radiusa olan təsirinə baxaq: Ca^{2+} və Zn^{2+} sırasında olan element ionlarının radiuslarının dəyişməsi şəkil 5-də göstərilmişdir. Bu elementlər aşağıda göstərilən elektron konfigurasiyasına malikdirlər.

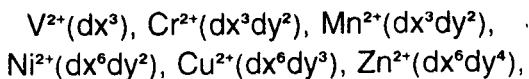


Şəkil 5. Ca^{2+} və Zn^{2+} sırasında ionların radius və hidratlaşma entalpiyasının dəyişməsi

Əgər kristal sahənin təsiri olmasaydı bu metalların yükləri artdıqca ion radiusları monoton azalmalıydı. Bu hal şəkildə qırıq xətlərlə göstərilmişdir. Bu hal xüsusilə sferik ionlardan $\text{Ca}^{2+}(d^0)$, $\text{Mn}^{2+}(d^5)$ və $\text{Zn}^{2+}(d^{10})$ ionları üçün xarakterikdir. İon radiuslarının doğru qiymətləri (Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} -dən başqa) qırıq xətlərin altında yerləşir. Bu vəziyyəti KSN-si ilə izah etmək doğru olar. dx-orbitallarında olan elektronlar liqandlar arası bölgəyə toplanırlar (şəkil 1). dy elektronları isə liqanda tərəf yönəlir (şəkil 1). dx- elektronları nüvə ionu az da olsa dy elektronlarına görə liqandan ayrılırlar (pərdələnmə). Buna görə elektronun dx orbitallarında meydana gəlməsi, mənfi yüklü L liqand ionlarının müsbət d-elementləri ionlarına yaxınlaşmasına az da olsa təsir edir. Bu aşağıdakı d-element sırasında effektiv radiusun azalması ilə izah olunur.



dy orbitallarında elektronun meydana gəlməsi nüvə ionunun pərdələnməsini gücləndirir və bu halda liqandların ona yaxınlaşmasına qarşı çıxır. Bu da radiusun bölünməsinə səbəb olur ki, bunu aşağıdakı sıra ilə göstərmək olar:



Bu sıra eyni zamanda Ca^{2+} və Zn^{2+} ionlarının yerləşdiyi sıradakı elementlərin ionlarının hidratlaşma enerjilərinin dəyişməsini də izah etməyə kömək edir (şəkil 5). Eyni yüklü ionlarda hidratlaşma əyriləri ionların diametri ilə əlaqəlidir. Ən kiçik radiusa malik olan ion (Ni^{2+}) daha yüksək hidratlaşma enerjisinə, ən böyük radiusa malik ion (Ca^{2+}) isə daha aşağı hidratlaşma enerjisinə malik olur.

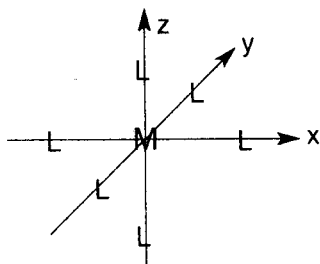
Göründüyü kimi KSN-si d-elementlərinin kompleks birləşmələrinin bir sıra xassələrini izah etməyə imkan verir. Bu nəzəriyyədə əsasən liqandla kompleks əmələgətirici arasındakı qarşılıqlı təsirin xarakteri araşdırılır. Liqand isə dəyişməz kimi qəbul edilir. Bu səbəbdən kovalent və çoxqat rabitələri, birləşmənin quruluşunu və xassələrini bu nəzəriyyə ilə tam izah etmək mümkün deyil.

2. Molekulyar orbitallar nəzəriyyəsinə (MON) görə kompleks birləşmələrin araşdırılması

MON-si, komplekslərin quruluşunu və xassələrini daha düzgün araşdırmağa imkan verən ən ümumi və səmərəli nəzəriyyədir. Burada kompleks əmələgətiricinin və liqandın əmələ gətirdiyi bütün komplekslər nəzərə alınır.

İki $\pi(\rho_i)$ rabitəsinə malik olmayan oktaedrik komplekslər.

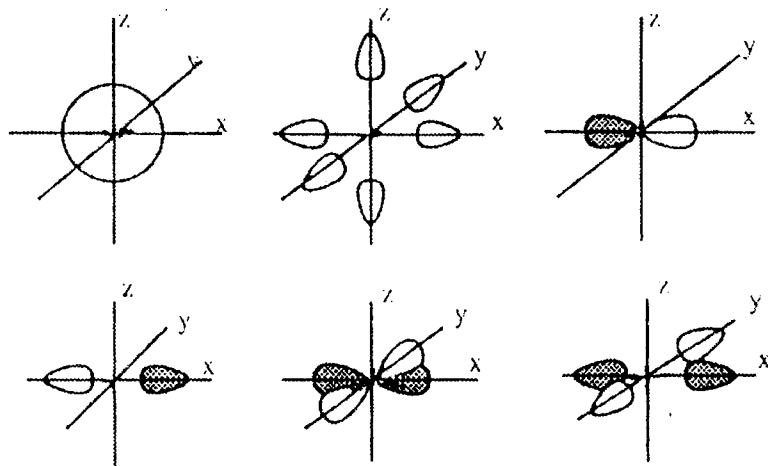
d-Elementlərinin oktaedrik komplekslərindən ML_6 tərkibli birləşmənin koordinat sistemi aşağıda verilmişdir.



d-elementlərində valentlik energetik olaraq n_s , n_p -xarici və $(n-1)d$ -xarici orbitallarındakı elektronlar hesabına olur. Molekulyar orbitallar, bir-birinə energetik cəhətdən yaxın, müəyyən fəza orbitallarına malik hissəciklərin qarşılıqlı təsirindən yaranır.

Liqandlarda mərkəzi atoma doğru yönəlmiş elektronlar rabitə əmələ gəlməsində iştirak etmirlər. Bunlar simmetriya vəziyyəti

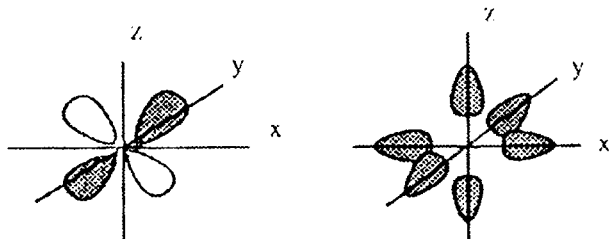
yetine görə π -rabitəsi əmələ gətirə bilməzlər. Şəkil 6-da π -rabitəsinə malik olmayan oktaedrik kompleks birləşmədə mərkəzi atomun 6 tip valent orbitallarının mümkün olan koordinasiya yeri və ona uyğun liqandların yerləşməsi göstərilmişdir. Burada uyğun orbitallar fəzada qarşılaşdıqda bir-birini örtməsi müşahidə olunur. Şəklə əsasən kompleks əmələ gətiricinin s-orbitallarının sferik simmetriyaya malik olması liqandlarla eyni koordinat xəttində olduqda müşahidə olunur. Bunlar molekulyar σ s orbitallarında rabitə yaradıcı və rabitə dağıdıcı (σ s və σ^*) orbital əmələ gətirir. Hər üç tip orbitallar isə liqandlara görə xaricə yönəlmiş qantel (şəkkizvari $-\infty$) şəklində bir-birini örtür. Bu, σ p orbitallarının üç rabitə yaradıcı və üç rabitə dağıdıcı orbital əmələ gətirdiyini göstərir (σ_x , σ_y , σ_z və σ_x^* , σ_y^* , σ_z^*).



Şəkil 6. Mərkəzi atom orbitalları və simmetrik liqand orbitalları.

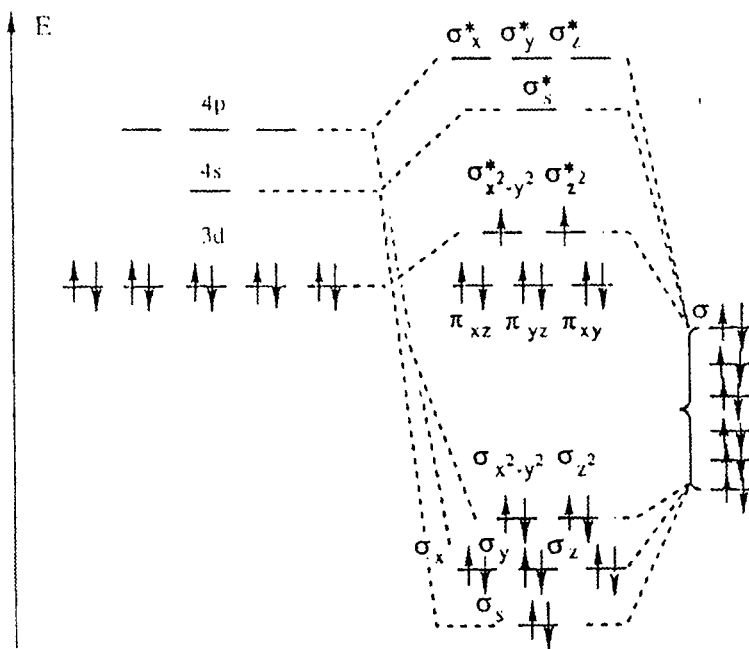
dx^2-y^2 və dz^2 orbitalları liqandlara görə xaricə yönəlmiş yarpaqlar şəklində açılmışdır. Bu quruluşda iki rabitə yaradıcı və iki rabitə dağıdıcı orbital əmələ gətirən σ - molekulyar orbitalları (dx^2-y^2 , dz^2 və $\sigma_x^2-y^{2*}$, σ_z^{2*}) əmələ gəlir. dxy , dyz və dxz orbital-

ları isə liqand orbitalları ilə kombinasiya əmələ gətirmir (şəkil 7).



Şəkil 7. Mərkəzi atomun d orbitalları və liqand orbitalları.

Oktaedrik komplekslərdə π - rabitəsi olmadıqda, bu orbitallar mərkəzi atom tərəfdə lokal rabitə daşıyıcı orbitalların əmələ gəlməsində müsbət rol oynayır. Bu hal belə göstərilir: πd (πxy , πyz , πxz) d-elementlərinin oktaedrik komplekslərinin molekulyar orbitallarının energetik vəziyyəti isə şəkil 8-də göstərilmişdir.



Şəkil 8. $[CoF_6]^{3-}$ yüksək spinli oktaedrik kompleksin molekulyar orbitallarında valent elektronlarının paylanması.

Şəkil 8-dən görüldüyü kimi oktaedrik kompleksin əsası energetik səviyyədə üç rabitə yaradıcı, üç rabitə dağıdıcı və bir rabitə əmələ gətirməyən orbitallardan əmələ gəlmişdir. Molekulyar energetik səviyyələri onların meydana gəlmə dərəcəsinədən asılı olaraq belə göstərilir:

a - tək, e - cüt və t - üç rabitə əmələ gətirən səviyyələr.

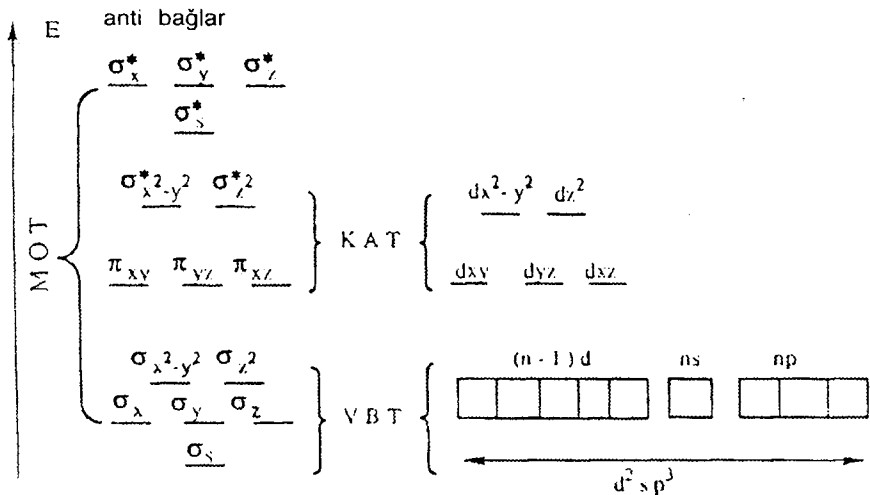
Yuxarıda sadalananlara müvafiq olaraq σ_s , σ_d , σ_p və π_d molekulyar orbitalları aşağıdakı kimi göstərilir: σ_s - a_{1g} və a_{1g}^* σ_d - eg və eg^* ; σ_p - t_{1u} və t_{1u}^* π_d - t_{2g} . Burada, g , $1g$, $2g$, $1u$ orbitalların simmetriyasını, ulduzlar isə rabitə dağıdıcı orbitalları göstərir. σ_s orbitalını, π_p orbitalını g (gerade - cüt), u (ungerade - cütləşməmiş) ilə göstərir.

Böyük spinli $[\text{CoF}_6]^{3-}$ kompleksinin elektronlarının molekulyar orbitallarına görə paylanması şəkil 8-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi 18 valent elektronu (6-sı Co^{3+} ionunun, 12-si isə liqandın) altı rabitə yaradıcı σ - molekulyar orbitallarında yerləşmişdir.

π_d və π_d^* orbitallarında elektronların paylanma xarakteri bölünmə enerjisinin (Δ) qiymətinin fərqli olması ilə əlaqədardır.

3. Molekulyar orbitalları (MO), Valent rabitəsi (VR) və Kristal sahə (KS) nəzəriyyəsinin əsas fərqləri

MON-si özündə VR və KS nəzəriyyəsini birləşdirərək kompleks birləşmələri ümumi şəkildə araşdırır. Valent rabitə nəzəriyyəsinə görə oktaedrik kompleksin altı σ - orbitallarında altı σ -rabitə, altı liqandın cüt elektronları ilə kompleks əmələgətiricinin donor-akseptor qarşılıqlı təsiri nəticəsində meydana gələn d^2sp^3 hibrid orbitalları əmələ gətirir (şəkil 9).



Şəkil 9. *d*-elementlərinin oktaedrik komplekslərində MOT, VRN və KSN-nin əhəmiyyəti.

πd və πd^* molekul orbitalları KS nəzəriyyəsinə görə *d*-orbitallarına uyğundur. Belə ki, bu orbitallar oktaedrik liqand sahəsində *d*-səviyyəsi parçalanarkən meydana gəlir.

4. Liqandların spektrokimyəvi sırası

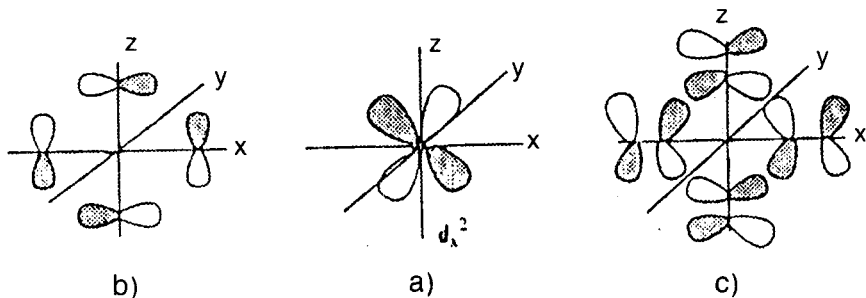
Hər hansı bir kompleksdə liqandların spektrokimyəvi sırası molekul orbitallar nəzəriyyəsinə görə aşağıdakı kimi müəyyən olunur.

Atom orbitallarının bir-birini örtmə dərəcəsi nə qədər böyük olarsa, rabitə yaradıcı və rabitə dağıdıcı orbitallar arasında enerji fərqi də o qədər çox olur və bölünmə enerjisi (Δ) də artır. Deməli, metal-liqand arasındakı σ -rabitələr qüvvətləndikcə bölünmə enerjisi artır. Beləliklə, bölünmə enerjisinin (Δ) qiyməti

ti mərkəzi atomla liqand arasındakı π -rabitəsinə çox təsir göstərir.

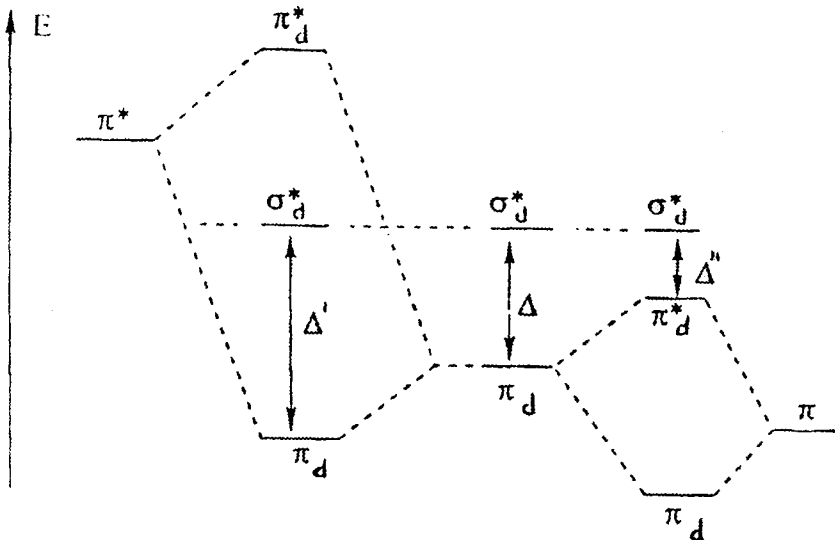
Əgər liqandların malik olduqları boş və ya dolu orbitallar simmetriya qaydasına görə mərkəzi atomun d_{xy} , d_{yx} və d_{xz} orbitalları ilə örtülə bilərsə, onda kompleksin molekulyar orbital diaqramı qarışıq. Bu prosesdə σ və σ^* tipli molekulyar orbitallarına π və π^* tipli molekulyar orbitalları əlavə edilir.

Liqand orbitallarından r və d atom orbitalları və ya iki nüvədəki molekulların π və π^* orbitalları π -qapanmasına malikdirlər. Şəkil 9-dan görüldüyü kimi, mərkəzi atomun d_{xz} orbitalları ilə liqand orbitallarının birləşməsi simmetriya qaydasına görə bir-biri ilə kombinasiya quraraq π -molekulyar orbitalları əmələ gətirə bilər. Buna müvafiq olaraq d_{xz} orbitalı, π -molekulyar orbitalı və bütün d -atom orbitallarının digər tip liqand orbitalları ilə birləşərək π -orbitalları əmələ gətirə bilər.



Şəkil 10. a) Mərkəzi atomun d_{xz} orbitalı; b) Ona uyğun p -simmetriyası; c) Oktaedrik kompleksin π -molekulyar orbitallarının əmələ gəlməsində iştirak edən liqandların π^* -orbitalları.

π -orbitallarının əmələ gəlməsində d_{xy} , d_{yz} və d_{xz} orbitallarının iştirakı bölünmə enerjisinin (Δ) dəyişməsinə səbəb olur. Mərkəzi atomun orbital enerji səviyyələri ilə liqand orbitallarının kombinasiyası bölünmə enerjisinin (Δ) artmasına və azalmasına səbəb olur.



Şəkil 11. π -molekul orbitallarının bölünmə enerjisinə (Δ) təsiri.

Şəkil 11-dən göründüyü kimi mərkəzi atomun orbitallarına nisbətən çox yer tutan liqand orbitallarının π -qarşılıqlı təsirdə olması bölünmə enerjisinin (Δ) artmasına səbəb olur. Bu hadisəyə həmçinin qapanmada sərbəst d və ya π^* -liqand orbitallarının iştirakı da səbəb olur. Kompleksdə π -orbitalları meydana gəldikcə mərkəzi atomun elektronlarının bir qismi liqandlara keçir: $M^* \rightarrow L$ Bu π -qarşılıqlı təsirə *DATİV* təsir deyilir.

Əgər liqand orbitalları d_{xy} , d_{yz} və d_{xz} orbitalları ilə müqayisədə P-qarşılıqlı təsinə aşağı enerji səviyyəsində daxil olarsa, liqand orbitallarının ümumi enerjisi azalır. BU da kompleks orbitalları üçün xarakteristik bir xassədir (şəkil 11). Eyni hadisə, p və ya π -liqand orbital elektronları qarşılıqlı təsirə daxil olduqda da baş verir. Kompleksdə π^* -orbitalları əmələ gəldikcə elektronların bir hissəsi liqanddan mərkəzi atoma keçir: $L^* \rightarrow M$. Bu π -qarşılıqlı təsirə isə *DONOR-AKSEPTOR* rabitəsi deyilir.

Buna görə, kompleks birləşmədə liqandla mərkəzi atom

arasında π -rabitəsindən başqa, iki tip π -rabitəsi də ola bilər.

π - dativ

$M \rightarrow L$

donor-akseptor

π - donor-akseptor

$L \rightarrow M$

akseptor-donor

π -akseptor xassəsi göstərən liqandlar yüksək Δ -ya malikdir-lər (d-səviyyəsi yüksək parçalanmaya məruz qalır), π -donor xassəsi göstərən liqandlar isə aşağı Δ -ya malikdirlər. (d- səviyyəsi az parçalanır). Xassəsinə görə σ və π -rabitələri əmələ gətirən liqandları aşağıdakı kimi qruplaşdırıla bilər.

σ - donorlar

$\text{NH}_3, \text{NR}_3, \text{NCS}^-$

σ - donorlar, zəif π -donorlar:

$\text{F}^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{ROH}, \text{R}_2\text{O}$

σ - π -donorlar, zəif π -akseptorlar: $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SH}^-, \text{SCN}^-$

σ - donorlar, π -akseptorlar:

$\text{CN}^-, \text{CO}, \text{NO}, \text{PR}_3, \text{NO}_2^-$

σ - donorlar, π -akseptorlar:

$\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_4$

Liqandların aşağıdakı spektrokimyəvi sırasında bu xassələri tam olaraq görmək mümkündür.

$\text{CO}, \text{CN}^- \rangle \text{NO}_2^- \rangle \text{NH}_3 \rangle \text{NCS}^- \rangle \text{H}_2\text{O} \rangle \text{OH}^- \rangle \text{F}^- \rangle \text{SCN}^-, \text{Cl}^- \rangle \text{Br}^- \rangle \text{I}^-$

σ -donorlar

σ -donorlar

σ, π -donorlar

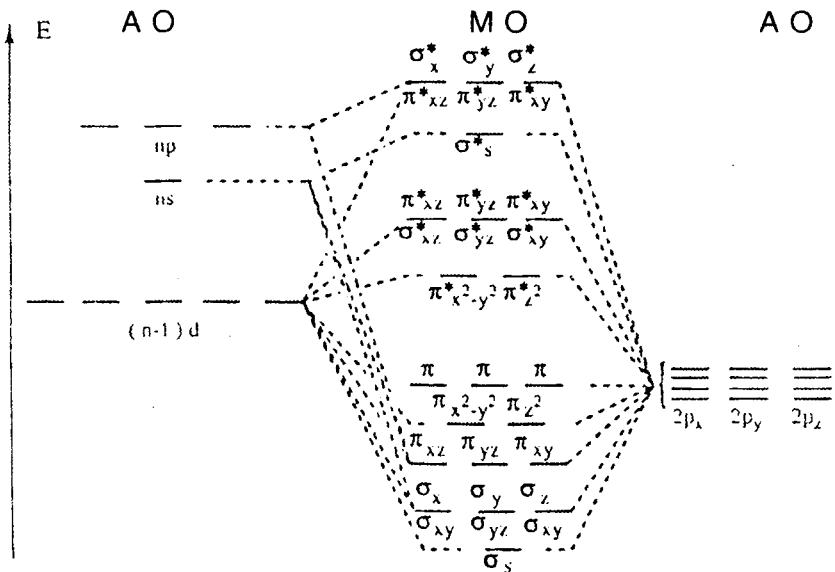
σ, π -donorlar, zəif

π -akseptorlar

π -akseptorlar

5. π -Rabitələr vasitəsilə yaranmış tetraedrik komplekslər

d-elementlərinin tetraedrik komplekslərində və molekullarında MnO_4^- , CrO_4^{2-} , TiCl_4 və s. kimi qrupları olan birləşmələrdə, rabitə əmələ gəlməsində mərkəzi atomun beş $(n-1)d$, bir ns və üç np orbitalları, həmçinin dörd liqandın hər birindən üç r -orbitalı iştirak edir. Mərkəzi atomun ilk 21 atom orbitalından və dörd liqanddan 21 molekul orbitalı meydana gəlir. (Şəkil 12).



Şəkil 12. π -rabitəsi əmələ gətirən tetraedrik kompleksinin enerji səviyyələri.

CN_4 , NH_4^+ , BH_4^+ molekulları və kompleks ionlarından fərqli olaraq d-elementlərinin tetraedrik komplekslərində və molekullarında σ -orbitalının tərkibinə s və p-orbitallarından başqa mərkəzi atomun d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} -orbitaları da daxildir. Bundan başqa tetraedrik kompleks və molekullarda π -rabitəsinin əmələ gəlməsinin böyük əhəmiyyəti vardır, belə ki, p-orbitaları ilə yanaşı kompleks əmələgətiricinin bütün d-orbitaları da bu prosesdə iştirak edir.

Tetraedrik kompleksin 21 molekullarından dördü σ və dördü σ^* ; beşi π və beşi π^* və liqanda aid olan üç p-orbitalı isə rabitə əmələ gətirməyən π -orbitallarından ibarətdir.

MnO_4^- ionu misalında tetraedrik kompleksin molekullar orbital elektronlarının paylanmasına baxaq. Burada 24 valent elektronu vardır. Bu elektronlardan 7-si Mn-nin, hər oksigen atomuna

dördü olmaqla 16-sı oksigen atomlarının, biri isə ionun yüküdür. Bu ionun vəziyyəti aşağıdakı konfigurasiyaya uyğundur: $(\sigma)8$, $(\sigma)10$, $(\pi^*)6$. Valent rabitələri nəzəriyyəsinə görə elektronların belə paylanması göstərir ki, MnO_4^- ionunda dörd σ və beş π -rabitəsi, sp^3 (və ya d^3s) hibrid vəziyyətində olan Mn atomu π rabitələri ilə davamlı quruluşdadır.

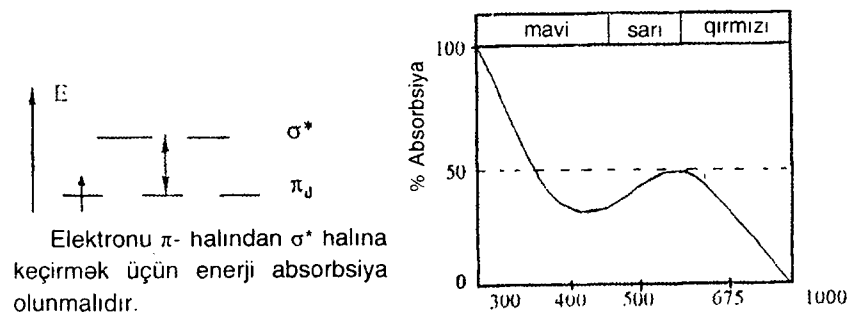
VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , TiO_4^{4-} , $TiCl_4$ ion və molekullarında, izoelektronlu MnO_4^- ionunda valent elektronlarının paylanması MnO_4^- ionunda olduğu kimidir. Bu molekul və ionlarda elektronlar ancaq rabitə yaradıcı və rabitə dağıdıcı molekul orbitalında yerləşir və nəticədə onlar davamlı olur.

6. Kompleks birləşmələrin rəngləri

d-elementlərinin birləşmələri rənglidir. Bu, elektronların aşağı enerji səviyyəsindən yüksək enerji səviyyəsinə keçməsi nəticəsində meydana gəlir. Belə ki, keçid zamanı görünən işıq absorbsiya olunur. Məsələn, Ti(III)-ün sulu məhlulu bənövşəyi rənglidir. Bu rəng $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ kompleksinin işığı absorbsiya etməsi nəticəsində meydana gəlir (şəkil 13).

Bu oktaedrik kompleksin quruluşunu aşağıdakı elektron konfigurasiyası ilə göstərə bilərik.

$(\sigma)^{12}$, $(\pi d)^1$, $(\pi d^*)^0$



Şəkil 13. $[Ti(OH_2)_6]^{3+}$ kompleksinin absorbsiya spektri

Şəkil 13-dən göründüyü kimi, bu 500 nm dalğa uzunluqlu işıq şüalarının absorbsiyasına uyğun gəlir. Burada $[\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ məhlulu sarı işıq şüalarını udur, mavi və qırmızını isə keçirir. Buna görə də məhlulun rəngi bənövşəyi olur.

Birləşmələrin işıq şüalarını absorbsiya etməsindən istifadə edərək, bölünmə enerjiləri aşağıdakı formül ilə hesablanmışdır.

$$\Delta = h\nu = hc/\lambda \quad [\text{Ti}(\text{OH}_2)_6]^{3+} \text{ ionu üçün} = 238 \text{ kc/mol.}$$

Bir P-elektronundan savayı başqa elektrona malik olan kompleksin absorbsiya spektri qarışıq olur. Çünki proses zamanı başqa elektron keçidi də baş verir. Belə elektron keçidinə d-d keçidi deyilir.

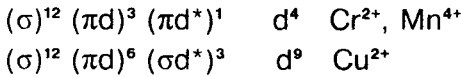
Rəng əmələ gəlməsinə həmçinin elektron keçidi zamanı yük dəyişməsinin baş verməsi də səbəb olur. MnO_4^- tipli ionun bənövşəyi, CrO_4^{2-} ionunun isə sarı rəngli olmasına rabitə dağıdıcı orbital əmələ gətirən π -elektronlarının keçidi səbəb olur. Bu elektronlar oksigen atomunun π^* -orbitalına daxil olur. (Burada, Mn və Cr mərkəzi atomları daha yüksək lokallaşmış vəziyyətdədir).

7. Kompleks əmələgətiricinin elektron konfigurasiyası və Kompleksin quruluşu.

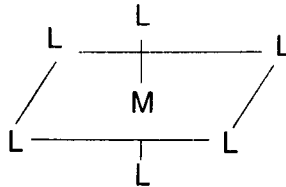
Komplekslərin müxtəlif quruluşlu olması və fərqli konfigurasiyaya malik olmaları, onların elektronlarının molekul orbitallarında paylanma vəziyyəti və ayrılma enerjisinin (Δ) qiyməti ilə bağlıdır. Oktaedrik komplekslərdə elektronlar daha simmetrik şəkildə paylanır. Bunu aşağıdakı elektron konfigurasiyalarında göstərə bilərik:

Kompleksin elektron konfigurasiyası	Mərkəzi ion (atom)	Misallar
$(\sigma)^{12} (\pi d)^3$	d^3	Cr^{3+}, Mn^{4+}
$(\sigma)^{12} (\pi d)^3 (\sigma d^*)^2$	d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}
$(\sigma)^{12} (\pi d)^6 (\sigma d^*)^2$	d^8	Ni^{2+}
$(\sigma)^{12} (\pi d)^6$	d^6	$Ca^{3+}, Fe^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{4+}$

Göründüyü kimi oktaedrik komplekslər d^3 , d^5 və d^8 konfigurasiyasına malik mərkəzi ionlar üçün daha xarakterikdir. Δ -nin qiyməti böyük olduqda d^6 elektron konfigurasiyasına kömək edir. Digər elementlərin elektron konfigurasiyası oktaedrik quruluşlar şəklində olur.

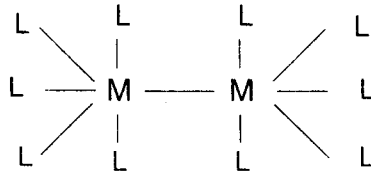


Bu konfigurasiyalarda elektronlar molekulyar orbitalarına görə antisimmetrik olaraq paylanmışdır. Bir (d^4) və ya üç (d^9) elektronunun σd^* -molekulyar orbitalında olması, altı σ -metal-liqand rabitəsindən ikisinin zəif olmasına səbəb olur. Buna görə də altı L liqandından kvadratın tərəfində yerləşmiş dördü, kvadratın alt və üst tərəflərində yerləşmiş iki elektrona nisbətən mərkəzi iona yaxındır.



Bu quruluşun böyük olması konfigurasiyanın dəyişməsinə səbəb olur və quruluşu oktaedrik kvadrata çevrilə bilər. Cu^{2+} ionunun $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleksi bu şəkildə əmələ gəlir. Paylanma enerjisi (Δ) böyük olduqda d^8 konfigurasiyası üçün oktaedrik quruluş əhəmiyyətli deyil. Çünki iki elektron qüvvətli rabitə dağdııcı molekul orbitalında yerləşir. Bu hallarda tipik yerləşmiş kvadratik quruluş əmələ gəlir. Belə kompleksləri Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^{3+} , (d^8) və V və VI dövr d -elementləri əmələ gətirir, çünki bu elementlər böyük Δ -ya malikdirlər.

CN^- ionları nə qədər qüvvətli sahəyə malik olarsa, paylanma enerjisi də o qədər böyük olar. Bununla əlaqədar olaraq $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ionu da kvadrat quruluşlu olur (Ni^{2+} d^8 konfigurasiyalıdır). Oktaedrik komplekslərdə d^7 konfigurasiyasına malik atom və ionlar üçün Δ -nin qiymətinin yüksək olması əhəmiyyətli deyil. Çünki elektronlardan biri rabitədəğdııcı σ^* -molekul orbitalına keçir. Bu halda (məsələn, CN^- və CO kimi qüvvətli sahə yaradan liqandlarda) daha çox tipik dimer kompleksi (σ -rabitələrlə) əmələ gətirirlər.

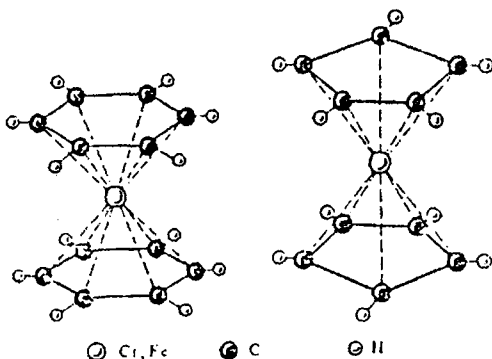


Yüksək spinli oktaedrik komplekslərdə d^1 və d^6 , d^2 və d^7 konfigurasiyaya malik mərkəzi ionlar dəyişdikdə, yüksək spinli quruluşlarda dəyişiklik çox az olur. Bu, təcrübi olaraq təsdiqlənmişdir.

Buna bənzər quruluşların meydana gəlməsinə liqandın həcmi də təsir edir. Belə ki, liqandlar bir-birini qarşılıqlı dəf edirlər. Məsələn, Mn^{2+} və Fe^{3+} (d^5) ionları F^- ionu ilə MnF_6^{4-} və FeF_6^{3-} tərkibli oktaedrik kompleks əmələ gətirdiyi halda, böyük həcmli Cl^- ionları ilə yalnız MnCl_4^{2-} və FeCl_4^- tərkibli tetraedrik kompleks əmələ gətirir.

8. Doymamış üzvi molekul və ion liqandlarla əmələ gələn komplekslər.

d-elementlər kimyasında üzvi molekulların (C_6H_6 , C_2H_2 və s.) π -rabitələrlə əmələ gətirdikləri komplekslər çox xarakterikdir. d-elementlərindən Cr və Fe-in doymamış tsiklik molekullarla əmələ gətirdikləri $Cr(C_6H_6)_2$ və $Fe(C_5H_5)_2$ tipli komplekslərə baxaq. Dibenzolxrom $Cr(C_6H_6)_2$ (tər= $284^\circ C$) və ferrotsen $Fe(C_5H_5)_2$ (tər= $173^\circ C$) adi şəraitdə kristal maddələrdir. Dibenzolxrom boz-qəhvəyi, ferrotsen isə açıq sarımtıl-qəhvəyi rəngli maddələrdir. Hər ikisi diamagnet xassəlidir. Analiz göstərir ki, bu tip birləşmələrin molekullarında metal atomu mərkəzdə, onun iki tərəfində isə bir-birinə paralel və eyni məsafədə tsiklik üzvi molekullar dayanıqlı vəziyyətdə yerləşmişdir. (şəkil 14). Bu birləşmələr buterbrod (sandviç) adını almışdır.

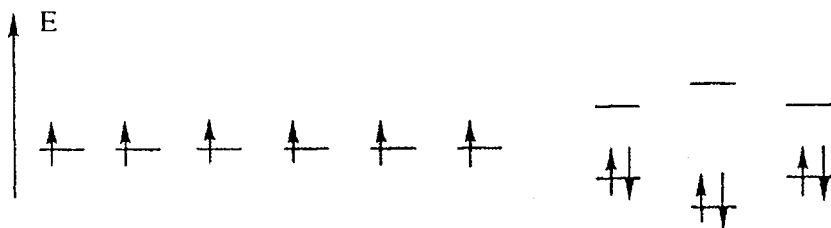


Şəkil 14. Dibenzolxromun $Cr(C_6H_6)_2$ və ferrotsenin $Fe(C_5H_5)_2$ quruluşu.

Belə birləşmələrin əmələ gəlməsi C_6H_6 və $C_5H_5^+$ tipli liqandların varlığı ilə izah olunur. Belə ki, bu liqandlar metal atomu və ya ionu ilə π -dativ və π -akseptor qarşılıqlı təsirdə olaraq

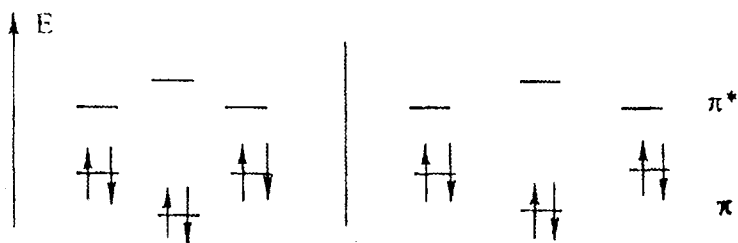
simmetrik vəziyyətdə boş π -rabitə dağdııcı molekul orbitalları əmələ gətirir.

Məlumdur ki, benzol molekulunda 6 karbon atomunun 2pz-elektronları lokallaşmış π -rabitəsi əmələ gətirir. MON-nə görə 6 karbon atomunu 6 ədəd 2pz - π -molekul orbitalı əmələ gətirir. Bunlardan üçü rabitə yaradıcı, digər üçü isə rabitə dağdııcıdır.



Benzolun molekul orbitalının quruluşu

Karbonun 6 ədəd 2pz-elektronlarından üçü rabitə yaradıcı orbital əmələ gətirir, üç orbitalı isə boş qalır. $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ birləşməsində π -donor-akseptor və dativ mexanizminə görə kimyəvi rabitə əmələ gələrkən 18 elektron (Cr-un 6 elektronu və iki C_6H_6 molekulunun 12 elektronu) Cr atomunun boş d-orbitalına və 2 benzol molekulunun π^* -orbitallarına yerləşir.



Benzolun π orbitalları



C_6N_6 ilə boş π^* əlaqəsi

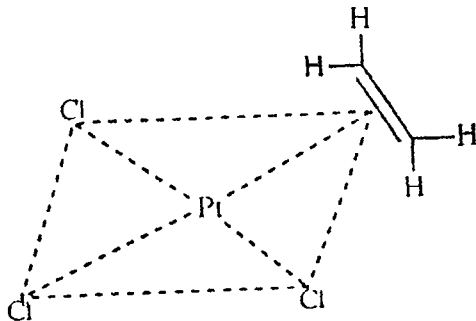
C_6N_6 ilə π -elektronların
ikiqat rabitə quruluşu

Beləliklə, 18 elektronlu sistem əmələ gəlir ki, bu elektronlar doqquz mərkəzi molekul orbitallarında və 13 nüvə sahəsində olurlar. (Bunlar Cr-atomu, 12 C atomu isə iki benzol halqasından)

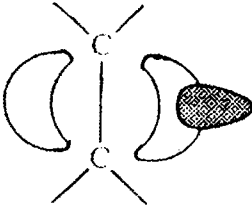
Ferrosen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ molekulunda isə 18 elektron (Fe atomundan 8 elektron, iki ədəd C_5H_5 radikalından isə 10π -elektronu) 11 mərkəzdə (bir Fe atomu, 10C atomu isə iki C_5H_5 radikalında) yerləşmişdir.

9. Etilen və asetilen kompleksləri

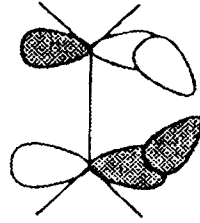
C_2H_4 və C_2H_2 birləşmələri liqand kimi çox müxtəlif xassələrə malikdirlər. Açıq sarı rəngli $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ duzunun kompleks ionunda liqandlardan biri C_2H_4 -dür. $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ionunun quruluşunu belə göstərə bilərik:



C_2H_4 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) molekulunun liqand xassəsinə malik olması, onun π -akseptor və π -donor rolunu oynaya bilməsi ilə bağlıdır. Metal ilə C_2H_4 molekulunun rabitə əmələ gətirmə sxemi aşağıda göstərilmişdir:



(a)



(b)

Etilenin donör-akseptör rabitəsi ($C_2H_4 \rightarrow M$) onun elektron cütü ilə metalın boş d-orbitalı arasında yaranır (a), dativ rabitə isə ($M \rightarrow C_2H_4$) metal atomunun d-elektron cütleri ilə C_2H_4 molekulunun boş π^* orbitalları arasında yaranır (b).

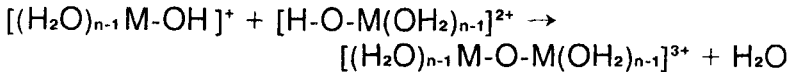
Asetilen molekulunun daxil olduğu komplekslərin quruluşu da eynilə olduğu kimidir.

VII FƏSİL

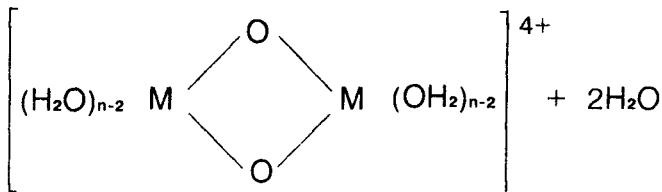
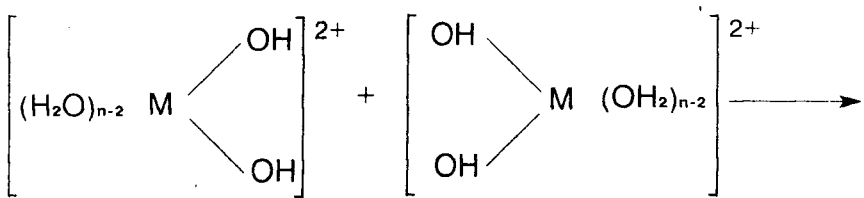
MƏHLULDA HİDROLİZ ZAMANI ÇOXNÜVƏLİ KOMPLEKSLƏRİN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİ

Məhlulda hidrolizin təhlili göstərir ki, bu qarışıq proses nəticəsində iki və daha çox çoxnüvəli kompleks əmələ gələ bilər. O, OH, NH₂, NO₂ və digər atom və ya ionlar isə bunlarla körpü rabitəsi əmələ gətirir. Kation hidrolizini araşdırdıqda görürük ki, OH⁻ qrupunun köməyiylə körpü əmələ gətirən polimer kompleksi alınır.

Məhlulda kation polimerləşmə zamanı birinci mərhələdə iki-nüvəli kompleks əmələ gəlir. Bu kompleks tetraedrik komplekslərin müxtəlif tərəflərinin birləşməsi nəticəsində əmələ gəlir. Aşağıda ikinüvəli kompleksin sxemi və OH⁻ qruplarının rolu göstərilmişdir: M²⁺ kation kompleksi üçün:



və ya $\text{MOH}^+ + \text{M}^{2+} \rightarrow \text{M}_2\text{OH}^{3+}$ M³⁺ kation kompleksləri üçün isə belə göstərə bilərik:

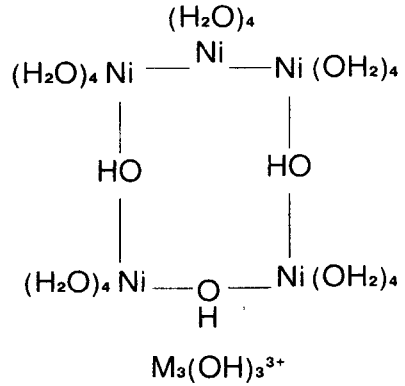
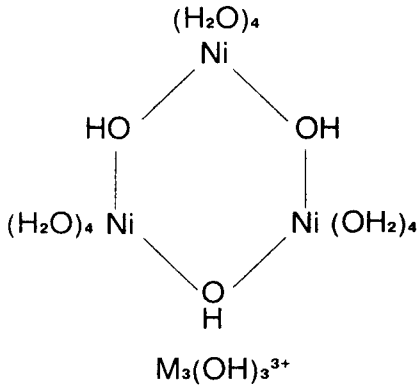


Bu misallarda dimer kompleks, onun OH qrupunun digər kompleksin H₂O molekulu ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində H₂O və OH⁻ körpüsünün meydana gəlməsi ilə yaranır.

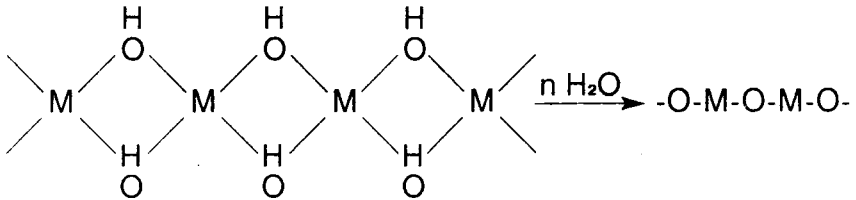
Burada OH⁻ kompleksinin dimer sayı koordinasiya olmuş su molekullarında olan OH rabitəsinin davamlılığı ilə əlaqəlidir. Metal ionunun yükü artdıqca, M-O rabitəsinin davamlılığı artır, koordinasiya olmuş su molekullarında isə O-H rabitəsi zəifləyir. Bu OH⁻ körpülərinin sayı artdıqca hidroliz dərəcəsinin yüksəlməsinə səbəb olur. Kompleks əmələgətiricinin yükündən asılı olaraq iki nüvəli komplekslərə tipik misallar cədvəldə verilmişdir.

Bunlara uyğun olaraq çoxnüvəli hidrokso-akvokomplekslərin meydana gəlməsini araşdıraraq: M₃(OH)₃³⁺, M₄(OH)₄⁴⁺, M₄(OH)_{2n}ⁿ⁺

Metal ionları	Komplekslər	Misallar
M ₂₊	M ₂ (OH) ₃₊	Cu ₂ (OH) ₃₊ , Be ₂ (OH) ₃₊ , Zn ₂ (OH) ₃₊ , Cd ₂ (OH) ₃₊ , Hg ₂ (OH) ₃₊ , Pb ₂ (OH) ₃₊
M ₃₊	M ₂ (OH) ₂₄₊	Al ₂ (OH) ₂₄₊ , In ₂ (OH) ₂₄₊ , Se ₂ (OH) ₂₄₊ , V ₂ (OH) ₂₄₊ , Cr ₂ (OH) ₂₄₊ , Co ₂ (OH) ₂₄₊
M ₄₊	M ₂ (OH) ₃₅₊	Th ₂ (OH) ₃₅₊ , Ce ₂ (OH) ₃₅₊



Yüksək temperaturda və ya məhlulun PH-ı yüksək olduqda polikondensləşmə zamanı OH-körpüsü oksol (metal-oksigen) körpüsünə keçə bilər.



Bu proses sərbəst oksid əmələ gələnə qədər davam edir.

VIII FƏSİL

BƏZİ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZİ

1. Turşuların ikiqat duzlarının alınması.

İkiqat duzları almaq üçün əsasən normal duzlardan istifadə edilir. Normal duzlardan bərabər miqdarda götürüb suda həll edilir. İsti məhlullar qarışdırılır və yavaş-yavaş soyudulur. Əgər lazım olarsa, reaksiya aparılan qab buz hamamında soyudulur. Bu zaman turşuların ikiqat duzlarının iynə şəkilli kristalları alınır.

Bütün duzların eyni miqdarlarını qarışdırıb yuxarıdakı təcrübəni təkrarlasaq ikiqat duzlar alınacaq. Bu reaksiyalarda qarışdırılan duzlardan birinin miqdarının çox və ya az olması reaksiyaya təsir etmir. Çünki, miqdarı çox olan turşu məhlulda qalır və turşuların minimum bərabər miqdarları qarışaraq ikiqat duz əmələ gətirir.

Mis-ammonium sulfat sintezi: $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Mis (III) sulfat (15qr) və ammonium-sulfat (13 qr) farfor qabda isti suda həll edilir. İsti məhlul süzülür və soyuyana qədər saxlanılır. Əmələ gələn kristallar filtr kağızında süzülüb, az miqdarda soyuq su ilə yuyulur və vaakum quruducusunda 50-60°C-də qurudulur. Alınan parlaq mavi rəngli toz halında mis-ammonium sulfat kristalları açıq havada davamlıdır.

Kalium-xrom-sulfat sintezi: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

I Metod: Kalium-bixromat (39,5qr) 120 ml suda həll edilir və məhlula sulfat turşusu (9qr, $d=1,84 \text{ q/sm}^3$) əlavə edilir.

Məhlul soyudulur və SO₂ qazı ilə doyurulur. Bu zaman xrom reaksiyaya girərək məhlulu yaşıl-boz rəngə boyayır. Viskoz haldakı bu məhlul 24 saat müddətində kristallaşdırılır. Alınan kristallar su tamponunda filtrlənir və qurudulur. Kristallar ağzi bağlı şüşə qabda saxlanılır.

II Metod: 12 həcm su, 3 həcm kalium-bixromat və 4 həcm qatı sulfat turşusu bir şüşə qabda qarışdırılır. Bu qarışıq üzərinə yavaş-yavaş qarışdırmaqla etil spirti (80%) əlavə edilir. Qarışığın temperaturu buz qabında tənzimlənir. Qarışığın rəngi yaşıl-boza çevrildikdə reaksiya başa çatır. Bir gün kristallaşdıqdan sonra məhlul su ilə yuyulur və filtrlənərək qurudulur.

Kalium-xrom-sulfat boz-bənövşəyi rənglidir, açıq havada parçalanır və yuxarı temperaturda (60°C) 6 mol su itirir. 110-120°C-də isə tərkibindəki suyun hamısını itirir. Alınan kristallar ağzi bağlı qabda saxlanılır.

Dəmir-ammonium-sulfat ikiqat duzu: FeSO₄(NH₄)₂·6H₂O

139 kütlə miqdarında FeSO₄ məhluluna 66 kütlə miqdarında ammoniyak məhlulu əlavə edilir. Məhlul qarışdırılır və süzülür. Süzüntü 60-70 °C-yə qədər qızdırılır və farfor qabda sulfat turşusu ilə turşulaşdırılır. 10 dəqiqə qarışdırıldıqdan sonra alınan məhlul yenidən süzülür və soyudulur. Alınan kristallar soyuq su ilə yuyulur və 50-60 °C-də vakkumda qurudulur. Parlaq mavi rəngli dəmir-ammonium ikiqat sulfat kristalları havada davamlıdır.

Kalium-alüminium-sulfat duzu: KAl(SO₄)₂·12H₂O

Alüminium-sulfat (6,66 qr) az miqdarda suda həll edilərək məhlul hazırlanır. Başqa bir qabda isə kalium-sulfat məhlulu üzərinə əlavə edilir. İliq temperaturlu məhlul süzülür və soyudulur. Alınan kristallar süzülür və soyuq su ilə yuyulduqdan

sonra vakkum quruducusunda 45-50 °C-də qurudulur. Kalium-alüminium-sulfat kristalları havada davamlıdır.

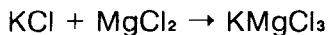
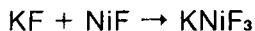
Ammonium-alüminium-sulfat: $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Alüminium-sulfatın (6,66 qr) az miqdarda qaynar suda məhlulu hazırlanır. Bu məhlula 1:1 nisbətində qarışdırılmış ammonium-sulfat (1,32 qr) və sulfat turşusu (0,5 ml) qarışığı əlavə edilir. Məhlul isti-isti süzülür və kristallaşdırılır. Alınan kristallar süzülür, soyuq su ilə yuyulur və 50 °C-də vakkumda qurudulur. Ammonium-alüminium-sulfat kristalları 95 °C-də suyunu itirmədən əriyir.

2. Halogenlərin kompleks turşularının və duzlarının alınması

Bu duzların alınmasında ən çox aşağıdakı metaldan istifadə edilir. Əvvəlcə halogenid duzları ilə turşularının qarşılıqlı təsiri nəticəsində halogen turşuları alınır. Aralarında çox yaxşı kompleks əmələ gətirən metallar halogenidlərlə asanlıqla halogen turşularına çevrilirlər. Zəif kompleks əmələ gətiricilər olan Sb, Sn, Pb kimi metalların duzlarının suda məhlullarını halogen turşuları ilə kifayət qədər doyurduqdan sonra onların kompleks turşularını almaq mümkündür. Burada başlanğıc maddə kimi turşuda həll olan oksidlərdən istifadə etmək əhəmiyyətlidir.

Halogen turşularının duzlarını almaq çətin deyil. Əvvəlcə başlanğıc halogenidlərin məhlulları hazırlanır, stexometrik miqdarda qarışdırılır. Reaksiya nəticəsində halogen turşularının duzları ayrılır. Alınan susuz halogenid duzlarını müvafiq kristal hidratlarını susuzlaşdırmaqla və ya başlanğıc duzları əritməklə istifadə edirlər.



Ammonium-tetraxlorsinkat: $(\text{NH}_4)_2[\text{ZnCl}_4]$

Sink-xlorid (70,0 qr) və ammonium-xlorid (30,0 qr) reaksiya aparılacaq qabda suda (29,0 qr) isidilərək həll edilir. İsti məhlul 24 saat müddətində soyudulur. Alınan kristallar filtr kağızında süzülür və vakkumda qurudulur. Alınan rəngsiz, quru kristallar hidroskopik olduğundan ağzı bağlı şüşə qablarda saxlanılır.

Kalium-kadmium-xlorid ikiqat duzu: $\text{K}[\text{CdCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Kadmium-xloridin (18,3 qr) və kalium-xloridin (7,5 qr) doymuş məhlulları hazırlanır. Bu məhlullar qarışdırılaraq sulfat turşusu üzərindən keçirilərək deskatorda saxlanılır. Alınan çöküntünün suyu buxarlandırılır və az miqdarda soyuq su ilə yuyularaq filtr kağızında toplanır.

Susuz kalium-kadmium-xlorid ikiqat duzunu əldə etmək üçün isə, yuxarıda alınan çöküntü 60-70 °C temperaturda quruducu peçdə qurudulur və suyu buxarlandırılır. Buxarlandırmadan sonra iynə şəklində və ya toz halında kalium-kadmium-xlorid duzunun yarımşəffaf kristalları qalır.

Ammonium-magneziyum-xlorid: $(\text{NH}_4)[\text{MgCl}_3]$

İki qabda magnezium-xloridin (20,33 qr) və ammonium-xloridin (5,35 qr) doymuş məhlulları hazırlanır. Məhlullar bir-birinə qarışdırılır və kristalların əmələ gəlməsi gözlənilir. Məhlul soyudularaq kristallar tam çökdürülür. Məhlul filtr kağızında süzülür və soyuq spirtə yuyulur. Alınan rəngsiz toz halında ammonium-karnalit suda yaxşı həll olur, ağzı bağlı şüşə qabda saxlamaq məsləhət görülür.

Mis-tetrayodo-merkurat: $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$

Reaksiya aparılacaq şüşə qabda kalium-yodatin (3,5 qr) sulda (25 ml) məhlulu hazırlanır. Bu məhlulun üzərinə civə(II) yodid (4,5 qr) əlavə edilir və məhlul yaxşı qarışdırılır. Alınan məhlul süzülür və süzüntüyə CuSO_4 (5 qr) əlavə edilir. Əlavə edilən misi reduksiya etmək üçün məhluldan SO_2 qazı buraxılır və əmələ gələn kristallar süzülən anda su ilə yuyulur. Alınan mis-tetrayodo-merkurat kristallarını qurutmaq üçün uzun müddət quruducu peçdə (69-80 °C) saxlanılır.

Duz kristallarını saflaşdırmaq üçün isti xlorid turşusunda yenidən kristallaşdırılır. Alınan qırmızı merkurat kristalları havada davamlı olub suda az həll olur. 70 °C-dən yuxarı temperaturda kristalların quruluşu pozulur və boz-qəhvəyi rəngə çevrilir.

Tetraflüoro-borat turşusu: $\text{H}[\text{BF}_4]$

Çini kasada qatı flüorid turşusu (HF) məhluluna (70-80 %) hissə-hissə borat turşusu (H_3BO_3) əlavə edilir və qarışıq tetraflüoro-borat alınana qədər qızdırılır. Alınan flüoroborat turşusu saflaşdırılaraq şüşə qablara boşaldılır. Otaq temperaturunda davamsız olan bu birləşmənin suda məhlulunu qızdırdıqda hidroliz edir.

Natrium və kalium-tetraflüoro-boratlar: $\text{Na}[\text{BF}_4]$, $\text{K}[\text{BF}_4]$

Platin kasaya tetraflüor-borat turşusu qoyulur. Üzərinə həcmnin 1/3-i qədər su əlavə edilir. Hazırlanan məhlul yavaş-yavaş əlavə etməklə kalium-karbonat ilə neytrallaşdırılır (məhlul platin çubuqla qarışdırılmalıdır). Neytrallaşma zamanı temperaturun artması ilə CO_2 qazının ayrılması gözlənilir. Bu səbəbdən reaksiyanın temperaturu buz hamamı ilə tənzimlənir.

Digər tərəfdən CO_2 qazının ayrılmasının dayanması və

məhlulun rənginin boz-sarıqırmızıdan sarıya dəyişməsi reaksiyanın başa çatdığını göstərir. Qaz ayrılması dayandıqdan sonra reaksiya aparılan qab bir neçə saat saxlanılır və çöküntü buz hamamında soyudulur. Çökən kristallar süzülür və vakumda qurudulur. Bundan sonra çöküntü deskatorda sulfat turşusu altında saxlanılır. Natrium və kalium-tetraflüoro-boratlar ağ rəngli, susuz toz halında kristallardır. Natrium-tetraflüoro-borat kalium-tetraflüoro-borata nisbətən yaxşı həll olur.

Ammonium-heksaflüoro-alüminat: $(\text{NH}_4)_3[\text{AlF}_6]$

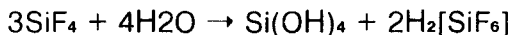
Platin kasada ammonium-flüoridin doymuş məhlulu hazırlanır. Bu məhlul üzərinə hissə-hissə yeni hazırlanmış alüminium-hidroksid əlavə edilir.



Əlavə edilən alüminium-hidroksidin tam həll olması reaksiyanın başa çatdığını göstərir. Alınan məhlulun suyu kolloid alınana qədər buxarlandırılır. Kolloid məhlul filtr kağızından keçirilib, kristallar soyuq spirtlə yuyulduqdan sonra 105 °C-də vakumda qurudulur. Alınan ağ rəngli ammonium-heksaflüoro-alüminat kristalları havada davamlıdır.

Heksaflüoro-silikat turşusu: $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$

I Metod: Reaksiya aparılacaq qaba bərabər miqdarda (100 qr) SiO_2 və CaF_2 qoyulur. Qarışıq üzərinə hissə-hissə qatı sulfat turşusu əlavə edilir və qarışdırılır. Qarışıq qızdırılır və əmələ gələn SiF_4 qazı sudan keçirilərək hidroliz edilir.



Qaz ayrılması nəticəsində ayırıcı borunun silikat turşusu ilə tutulmasının (tixılma) qarşısını almaq üçün SiF_4 əvvəlcə civəli

trapdan keçirilir. Qaz ayrılması dayandıqdan sonra flüoro-slikat 200 ml distillə suyu ilə yuyulur və filtr kağızında qurudulur. Heksaflüoro-slikat turşusu məhlulda qalır.

II Metod: Dəmir kasaya flüorid turşusu (70-80%) qoyub, üzərinə doymuş məhlul alınana qədər SiO_2 əlavə edilir. Məhlul hazırlanan zaman reaksiya gedən qab qıza bilər. Bunun qarşısını almaq üçün temperatur buz hamamı ilə tənzimlənir. Alınan məhlul süzülür və süzüntü qurudularaq toplanır.

Ammonium-heksaxlorostannat: $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$

Reaksiya aparılacaq qaba bərabər həcmdə qalay-tetroxlorid qoyulur və dərhal üzərinə ammonium-xlorid (50 %-li) məhlulu əlavə edilir. Burada hər (26 qr 811,1 ml) qalay birləşməsi üçün 12 qr ammonium-xlorid nisbəti sabit alınır. Qarışıq soyudulur və alınan kristallar süzülür. Toplanan kristallar soyuq, duru xlorid turşusu ilə yuyulur və açıq havada qurudulur. Daha saf kristallar almaq üçün suda yenidən kristallaşdırılır. Ammonium-heksaxlorostannat ağ toz halında kristallar olub, havada çox davamlıdır. Eyni üsulla kalium-heksaxlorostannat da almaq olar.

Ammonium-heksaxloroplümbat: $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$

Reaksiya aparılacaq qabda qurğuşun (II)-xlorid (6 qr) hidrogen-xlorid qazı altında əzilərək toz halına gətirilir və həcmi 120 ml olan məhlulu hazırlanır. Suspenziya şəklində olan məhlul soyudulur və içərisindən xlor qazı keçirilir. Qurğuşun (II)-xloridin məhlula keçməsi üçün məhlul sürətlə qarışdırılır.



Alınan bu məhlula ammonium-xlorid məhlulu (2,4 qr NH_4Cl və 24 ml su-buz) əlavə edilir. Sonra bu qarışıq 2 saat buz ha-

mamında saxlanılır. Alınan çöküntü dərhal filtr kağızında süzülür. Toplanan kristallar hidrogen-xlorid və xlordan təmizlənin-cəyə qədər spirt və efirlə yuyulur və qurudulmaq üçün qatı H_2SO_4 ilə birlikdə deskatorda saxlanılır. Quru kristallar yenidən hidrogen-xlorid (20%-li) ilə kristallaşdırılır.

Alınan ammonium-heksaxloroplümbat toz şəklində olub su-da asanlıqla hidroliz edir.

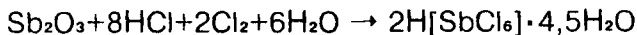
Kalium-heksaxloroplümbat: $K_2[PbCl_6]$

Əvvəlki təcrübədə olduğu kimi $K_2[PbCl_6]$ məhlulu hazırlanır və dərhal buz hamamında soyudulur. İçərisində 3 qr kalium-xlorid olan 40 ml su məhlula əlavə edilir və $0\text{ }^\circ\text{C}$ -yə qədər soyudulur. Qarışıq hidrogen-xlorid ilə doydurulur. Çöküntü tam əmələ gəldikdən sonra hidrogen-xlorid qazının buraxılması dayandırılır. Çöküntü dərhal soyuq, qatı HCl ilə yuyulur və filtr kağızı üzərində qurudulur.

Alınan kalium-heksaxloroplümbat sarı (limon rəngli) rəngli kiçik kristallar olub açıq havada asanlıqla hidrolizə uğrayaraq PbO_2 -yə çevrilir.

Heksaxlorostibiat turşusu: $H[SbCl_6] \cdot 4H_2O$

Stibium (III) oksidi az miqdarda qatı HCl turşusunda həll edib, doymuş məhlul alınana qədər içərisindən xlor qazı buraxılır.



Məhlul yaşımtil-sarı rəng aldıqdan sonra su hamamında buxarlandırılır. İçərisindən az miqdarda hidrogen-xlorid qazı buraxılır. $0\text{ }^\circ\text{C}$ -yə qədər soyudulur və qurutmaq üçün qatı H_2SO_4 ilə birlikdə deskatorda saxlanılır. Ayrılmış kristallar Boh-

ler qığı ilə süzülür və dərhal filtr kağızı ilə qurudulur.

Toplanan heksaxlorostibat turşusu yaşımtıl toz halında kristallar olub mikrob xassəsinə malik olduğundan ağzı lehimlənmiş xüsusi ampullarda saxlanılır.

Kalium-pentaxloromanqanat: $K[MnCl_5]$

Xlorid turşusuna (50 ml, $d=1,19$) həvəngdə əzilmiş kalium-permanqanat (5 qr) əlavə edilir. Alınan qara rəngli çöküntü qarışdırılaraq məhlula keçirilir. Zəif qızdırılmaqla məhluldan xlor qazı uzaqlaşdırılır. Alınan məhluldan $K_2[MnCl_6]$ çöküntüsü Buhner ayırıcısı vasitəsilə ayrılır və boz-qəhvəyi çöküntüyə az-az doymuş kalium-xlorid məhlulu əlavə edilir. Alınan çöküntü süzülüb kalium-hidroksid üzərində sakit saxlanılır.

Kalium-pentaxloromanqanat boz-qəhvəyi rəngli, toz halında kristallar olub havada oksidləşir.

Tetraxloroyodad turşusu: $H[ICl_4] \cdot 4H_2O$

Xlorid turşusuna (17,5 ml, $d=1,19$) yod (20 qr) əlavə edilir. Alınan suspenziyada yod tam həll olana qədər qarışdırmaqla xlor qazı əlavə edilir. Məhlul $0^\circ C$ -yə qədər soyudulur. Alınan narıncı-sarı rəngli kristallar susuzlaşdırılır, saat şüşəsində $CaCl_2$ üzərində qurudularaq ağzı bağlı şüşə qablarda saxlanılır.

Əgər həqiqi məhlulu soyutmaqla çöküntü yaxşı alınarsa, kəsada bir neçə gün qatı H_2CO_4 üzərində deskatorda saxlanılır.

Kalium-triyodid: KI_3

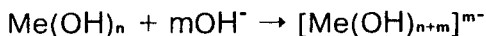
$20-25^\circ C$ -də kalium-yodid məhlulu qarışdırmaqla yodla doyurulur. Sonra qarışıq $0^\circ C$ -yə qədər soyudulur. Çökmüş boz rəngli prizmatik kristallar süzülüb ayrılır. Filtr kağızı arasında

qurudularaq dərhal ağzı bağlı şüşə qablara boşaldılır. Əgər kristallar soyutma ilə çökmürsə, məhlul yenə qatı H₂SO₄ üzərində deskatorda saxlanılır.

Kalium-triyodid son dərəcə hidroskopik olub 38 °C-də əriyən, 22 °C-də sərbəst yoda və KI-ə parçalanan maddədir.

3. Hidroksoduzların alınması

Burada əsas metod hidrokidləri qələvilərdə həll edərək onların həll olan duzlarını almaqdır. Bu reaksiyanın ümumi sxemini aşağıdakı kimi göstərə bilərik.



Al, Cr, Sn, Sb, Pb, Zn kimi amfoter metalların hidrokidləri qələvilərin kiçik miqdarında həll olaraq hidroksoduzlara çevrilirlər. Ancaq, Cu, Fe, Mn, Co kimi metalların hidrokidləri isə qələvinin miqdarı çox olduqda duz əmələ gətirirlər.

Barium-heksahidroksokuprat: Ba [Cu(OH)₆]

Reaksiya aparılacaq qaba 100 ml 20%-li NaOH məhlulu töküüb, 5 °C-yə qədər soyudulur. Üzərinə, içərisində 2,5 qr CuBr₂ həll edilmiş 25 ml məhlul əlavə edilərək qarışdırılır. Sonra qarışıq 70 °C-yə qədər qızdırılır. Alınan mis (III) oksid süzülür. Süzüntü əks soyuducu ilə 130 °C-yə qədər qızdırılır. Dərhal məhlula Ba(OH)₂ məhlulu əlavə edilir. Məhlul qarışdırdıqdan sonra çökmüş kütlə dərhal filtrdən keçirilir və dibi düz olan şüşə balona qoyulur. 50 ml metanolla yuyulub, 5-10 °C-yə qədər soyudub qarışdırdıqdan sonra susuz aseton və efirle yuyulur. Efiri çıxarmaq üçün çöküntü vakkum deskatorunda saxlanılır.

Barium-hidroksokuprat parlaq mavi rəngli toz halında kristallar olub suda asanlıqla parçalanırlar.

Natrium-trihidroksosinkat: $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$

50 ml qatı KOH məhlulunda 12 qr sink-oksidi həll edilir. İliq məhlul süzülür və 15 °C-yə qədər soyudularaq kristallaşmaya buraxılır. Kristallaşmanı sürətləndirmək üçün mühitə az miqdarda $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$ kristalları əlavə edilir. Çöküntü süzgəc kağızı arasında qurudulur və 50%-li NaOH məhlulu ilə yuyulur. Sonra az miqdarda metanol və asetonla yuyulub vakkum desikatorunda saxlanılır.

Natrium-trihidroksosinka rəngsiz toz halında kristallar olub suyun təsiri ilə hidroliz olur. Ağızbağlı və ya lehimlənmiş xüsusi qablarda saxlanılır.

Natrium-tetrahidroksosinkat: $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

140 ml suda həll edilmiş 19,5 qr NaOH məhlulu üzərinə 5,6 qr ZnO əlavə edilir. İliq məhlul süzülüb soyudulduqdan sonra alınan kristallar Skolt filtrindən süzülür. Maddə 50%-li NaOH məhlulu ilə yuyulur, gil təbəqələri arasında qurudulur və desikatorunda saxlanılır.

Natrium-tetrahidroksosinkat rəngsiz, toz halında kristallar olub, suyun təsirindən qismən hidroliz edir. Bu səbəbdən bu kristallar ağızbağlı qapalı qablarda saxlanılır.

Natrium-heksahidroksostannat: $\text{Na}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

Reaksiya aparılacaq qaba qalay-tetroxlorid (5-6 ml) və xlorid turşusu (40-50 ml, 5-8%-li) tökülür və qarışdırılır. Sonra məhlul NaOH məhlulu ilə neytrallaşdırılır. Alınan stannat turşusu çöküntüsü Buhner ayırıcısında süzülüb, NaCl tam ayrılınca qədər su ilə yuyulur. Toplanan çöküntünün üzərinə 100 °C-ə qədər qızdırılmış qatı natrium qələvisi məhlulu əlavə edilir. Qısa müddətdən sonra məhluldan kristallar ayrılmağa

başlayır. Alınan kristallar süzülür, 25-30 %-li NaOH məhlulu ilə yuyulur və efirle qurudulur.

Natrium-heksahidroksostannat rəngsiz, toz halında kristallar olub, suda həll olur. Karbon qazının təsirindən asanlıqla parçalanır. Bu səbəbdən bu kristallar xüsusi qablarda saxlanılır.

Kalium-heksahidroksostibiat: $K[Sb(OH)_6]$

Stiğium-oksidi (6,2 qr) ilə KOH (4,6 qr) qarışığına 5,6 ml su əlavə edilir. KOH tam həll olunduqdan sonra qarışıq 60 °C-yə qədər qızdırılır. Bu temperaturda 20-30 dəqiqə saxlandıqdan sonra 4 ml H_2O_2 -in 40 ml sudakı məhlulu əlavə edilir. Qarışıq su hamamında bir qədər qızdırılır, süzülür, sonra filtrat üzərinə 40 ml metanol əlavə edilir. Bu zaman kalium-heksahidroksostibiat çökür. Alınan suspenziya 12 saat saxlandıqdan sonra su ayrılır, çöküntü yuyulub 50 %-li metanolla dekante edilir. 50-60 °C-də əzilib toz halında saxlanılır.

Alınan kalium-heksahidroksostibiat kristalları şüşə kimi sına bilər və asanlıqla oksidləşir. Ağızbağlı xüsusi qablarda saxlanılır.

4. Ammiakaların və aminatların alınması

Ammiakatlar və ammiatlar metalların duzlarının və ya hidrogenlərinin ammoniyak və ya aminlərlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində alınır.

Məlumdur ki, liqandların kompleksin daxilinə girməsi çox çətin olduğundan, mərkəzi atomun yaxşı kompleks əmələ gətirməsi heç də asanlıqla gerçəkləşmir. Daxili çevrənin ammoniyak və aminlə yer dəyişdirməsi çox vaxt tələb edir. Çünki bu reaktivlər metalın duzunun suda məhlulu ilə uzun müddət qarşılıqlı təsirdə olaraq daxili quruluşuna keçirlər. Ancaq zəif kom-

pleks əmələgətiricilərlə ammiakatlar və aminatlar daha asan əmələ gəlir. Məsələn, Cu, Ni, Ag kimi metalların kompleksləri çox asanlıqla əmələ gəlir. Bu komplekslər davamsız olub, uzun müddət saxladıqda və ya qızdırıldıqda parçalanırlar.

Tetraamminmis-sulfat: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Reaksiya aparılacaq qaba mis (III) sulfat (toz halında 10 qr), qatı ammonyak məhlulu (15 ml) və 10 ml su tökülərək məhlul hazırlanır. Məhlula 15-20 ml spirt əlavə edilərək soyudulur. Bu zaman əmələ gələn kristallar süzülür və əvvəlcə spirt-ammonyak qarışığı ilə, sonra isə spirt-efir (sadə efir) qarışığı ilə yuyulur və 50-60 °C-də qurudulur.

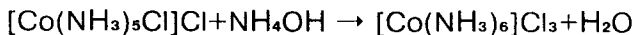
Tetraamminmis-sulfat suda yaxşı həll olan boz-mavi rəngli, toz halında kristallardır. Havada davamlıdırlar. 120 °C-dən yuxarıda parçalanırlar.

Tetraamminmis-hidroksid: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$

Reaksiya aparılacaq qaba mis və ammonyak məhlulu tökülür. Qısa bir müddətdən sonra bu məhlulun içərisindən CO_2 qazından təmizlənmiş ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ -məhlulundan keçirilmiş) hava buraxılır. Alınan boz-mavi məhlul kasada alov üzərində buxarlandırılır. Alınan bərk maddə erlenmeyer kolbasında 60-70 °C-də ammonyak qazı altında tam qurudulur və $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] (\text{OH})_2$ kristalları alınır. Tetraamminmis-hidroksidi, təzə çökdürülmüş $\text{Cu}(\text{OH})_2$ -in qatı NH_3 məhlulu ilə qarşılıqlı təsirindən də almaq olar.

Heksaamminokobalt(III) xlorid: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

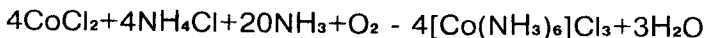
I Metod: Ən sadə halda heksaamminkobalt(III) xloridi təzəyiq altında NH_4OH -in xloropentaamminkobalt(III) xloridin qarşılıqlı təsirindən almaq olar:



Reaksiya aparılacaq qabda NH_4Cl (8,9 qr), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ və NH_4OH məhlulları (100 ml, 20%-li) qarışdırılır. Reaksiya çox sürətlə getdiyindən reaksiya aparılan qabı mühafizə etmək lazımdır. Məhlul su hamamında $100\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda 5 saat qızdırılır. Qızdırılma zamanı məhlul hər saatin tamamında soyudulub, yenidən sürətlə qarışdırılır. Beş saatdan sonra qarışıq soyudulur və platin və ya nikel çubuqla yenidən qarışdırılır. Məhlul bir kasaya boşaldılır və üzərinə az miqdarda su əlavə edildikdən sonra ammoniyakın artığını buxarlandırmaq üçün isti hava püskürdülür. Bundan sonra kasa 24 saat qızdırılır. Bu zaman akvopentaamminokobalt (III) xlorid əmələ gəlir. Bu birləşməni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ -ə çevirmək üçün reaksiya qabına 300 ml su və xlorid turşusu (60 ml, $d=1,19$) əlavə edilib su hamamında bir saat qızdırılır. Sonra məhlula yenidən 250 ml xlorid turşusu əlavə edilir və dərhal su altında soyudulur. Alınan kristallar süzülür və 10%-li xlorid turşusu ilə yuyulduqdan sonra $50\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ temperaturda sorucu şkafda qurudulur.

Alınan kristalların içində az miqdarda olsa da $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$ qalır. Bunu təmizləmək üçün yenidən kristallaşdırılır. Alınan kristallar su ilə yuyulur və üzərinə ümumi həcmnin yarısı qədər xlorid turşusu əlavə edilir. Bundan sonra kristalları xlorid turşusundan təmizləmək üçün spirtdə yuyulur və qurudulur.

II Metod: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (81,20 qr) və NH_4Cl (80,0 qr) 200 ml suda həll edilir. Bu məhlula aktiv karbon tozu (3-4 qr) və qatı ammoniyak məhlulu (250 ml) əlavə edilir. Qarışıq üzərindən, sarı-boz rəngli çöküntü alınan qədər hava buraxılır.

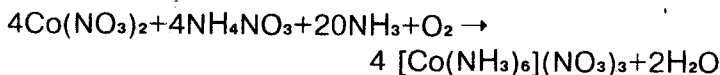


Ümumi qarışıqdakı kobaltı oksidləşdirmək üçün məhlulə 3%-li hidrogen-peroksid məhlulu əlavə edilir. Alınan çöküntü aktiv karbonla birlikdə süzülür və çini kasaya boşaldılır. Onun üzərinə 2%-li xlorid turşusu məhlulu əlavə edilir və qızdırılır. İliq məhlul təkrar süzülür, toplanan kristalların üzərinə xlorid turşusu (400 ml) əlavə edilir və məhlul 0 °C-yə qədər soyudulur. Alınan kristallar soyuq spirtdə yuyulur və kristallar 80-100 °C temperaturda qurudulur. Alınan $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ kristalları boz-qırmızıdan boz-sarıya qədər rənglərdə ola bilər.

Heksaaminkobalt(III) nitrat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

I Metod: Ən sadə halda $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ -ı hekzaamminokobalt (III) xloridin nitrat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən almaq olar.

II Metod: Kobalt (II) nitratın (73,0 qr) suda (100 ml) məhlulu hazırlanır. Onun üzərinə NH_4NO_3 (80,0 qr), aktiv karbon (2,0 qr) və qatı ammoniyak (180 ml) əlavə edilir. Oksidləşdirici kimi məhlulə 3-4 saat ərzində hava verilir.



Sonra məhlulə 1,5 ml su əlavə edilir, mühit nitrat turşusu ilə turşulaşdırılır və qarışıq su hamamında qızdırılır. İsti-isti süzülən məhlul kristallaşması üçün bir gün saxlanılır və alınan sarı rəngli hekzaamminokobalt(III) nitrat kristalları əvvəlcə su, sonra isə spirtlə yuyulduqdan sonra 100 °C-də qurudulur. Reaksiyanın praktik çıxımı 77,78 %-dir.

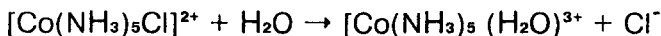
Trietilendiamino kobalt(III) xlorid: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$

Reaksiya aparılacaq qabda $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$ -in suda 1:8 nisbətində qarışdırmaqla məhlulu hazırlanır. Məhlulun üzərinə 1:5 nisbətində etilendiamin əlavə edilir və alınan məhlul su hamamında bir az buxarlandırılır. Alınan boz-narıncı məhlul üzərinə kristallar alınana qədər spirt əlavə edilir və məhlul buz hamamında soyudulur. Alınan boz-qırmızı rəngli toz halında kristallar süzülüb soyuq spirtdə yuyulur. Trietilendiaminokobalt (III) xlorid kristalları suda çox yaxşı həll olan kompleksdir.

Akvopentaamin kobalt-oksalat:



Reaksiya aparılacaq qaba $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}$ (10,0 qr), su (75 ml) və ammonyak məhlulu (50 ml, 10%) tökülür və bütün qarışıq zəif qızdırılmaqla qarışdırılaraq məhlul hazırlanır. Bu zaman xlorenaminkobalt ionu zəif qələvi mühitdə həll olaraq akvopentaaminkobalta çevrilir:



Alınan məhlul süzülür və oksalat turşusu ilə neytrallaşdırılır. Bu zaman akvopentaamminkobalt oksalat çöküntüsü əmələ gəlir. Çökmə başa çatdıqdan sonra süzülür və sərbəst xlor ionlarını təmizləmək üçün çöküntü əvvəlcə su, sonra isə spirtlə yuyulur.

Kompleksin saf kristallarını əldə etmək üçün çöküntünün 20 qramı 150 ml (20%) soyuq ammonyak məhlulunda həll edilir. Yenidən oksalat turşusu ilə neytrallaşdırılır çöküntü alınır. Alınan çöküntü süzülür və yenidən spirtdə yuyularaq qurudulur.

Akvopentaamin kobalt (III) xlorid: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$

Əvvəlki təcrübədə alınan oksalat kompleksi (10 qr) su (30 ml) və xlorid turşusu (50 ml) qarışığında həll edilir. Məhlul buz hamamında soyudulur. Akvopentaaminkobalt (III)-xlorid çöküntüsü almaq üçün məhlula 100 ml qatı xlorid turşusu əlavə edilir. Alınan çöküntü süzülür, əvvəlcə soyuq xlorid turşusu ilə və daha sonra soyuq spirtlə yuyularaq açıq havada qurudulur.

Alınan qırmızı toz halında akvopentaaminkobalt (III)-xlorid kristalları suda yaxşı həll olur.

Akvopentaamin kobalt (III)-nitrat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)$

Təmizakvopentaamin oksalat (10 qr), su (30 ml) və xlorid turşusundan (50 ml, 1N) ibarət məhlul hazırlanır. Məhlul soyudularaq üzərinə qatı nitrat turşusu (100 ml) əlavə edilir. Bu zaman alınan çöküntü süzülür və əvvəlcə nitrit turşusu (33 %-li), daha sonra soyuq spirtlə yuyularaq açıq havada qurudulur. Reaksiyanın çıxımı 100 %-ə yaxındır.

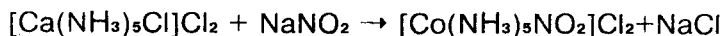
Nitropentaamin kobalt (III) nitrat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$

Akvopentaaminkobalt (III) nitrat (10 qr) ilə ammoniyak (150 ml, 4%-li) reaksiya qabında qarışdırılır və su hamamında qızdırılaraq həll edilir. Sonra məhlula yavaş-yavaş iliq, qatı HNO_3 (175 ml) əlavə edilir. Alınan yeni məhlul yenidən su hamamında bir saat qızdırılır. Qızdırılma dayandırıldıqdan sonra məhlul soyuduqca tədricən kristallar əmələ gəlir. Alınan kristallar süzgəc kağızında toplanaraq əvvəlcə nitrit turşusu ilə, sonra isə spirtlə yuyularaq açıq havada qurudulur.

Əgər məhlulda nitrat turşusu 48%-dən çox olarsa, bu zaman turşu düz əmələ gəlir: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] \cdot (\text{NO}_3) \cdot \text{HNO}_3$. Nitropentaaminkobalt (III) nitrat qırmızı rəngli kristallar olub suda yaxşı həll olur.

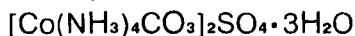
Nitritopentaamin kobalt (III) xlorid: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$

Xlorpentaaminkobalt (III) xlorid (10 qr), su (150 ml) və amonyak məhlulu (25 ml, 10%-li) oreaksiya qabında qarışdırılaraq məhlul hazırlanır. Alınan məhlul su hamamında qızdırılır və isti-isti süzülərək süzüntü soyudulur. Xlorid turşusu ilə neytrallaşdırılaraq 25 qr NaNO_2 əlavə edilir. Əlavə edilən duz həll olunduqdan sonra qarışığın üzərinə xlorid turşusu (10 ml) əlavə edilir. Bu zaman çöküntü alınır:

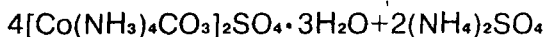
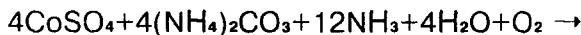


Çökmə tam başa çatdıqdan sonra (2-3 saat sonra) suspenziya süzülür və toplanan kristallar əvvəlcə soyuq su, sonra isə spirtlə yuyulur. Alınan nitropentamin kobalt (III)-xlorid qırmızı-qəhvəyi rəngli toz halında kristallar olub, uzun müddət saxladıda izomer formasına keçir.

Karbonatotetraamin kobalt (III) sulfat:



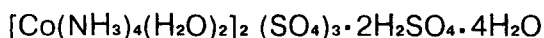
Reaksiya aparılacaq qaba susuz kobalt-karbonat (20,0 qr) sulfat turşusunda həll edilir. Bunun üçün sulfat turşusu üzərinə CO_2 qazı çıxması dayanana qədər az-az kobalt-karbonat əlavə edilir. Digər tərəfdən ammonium-karbonat (100 qr), qatı ammonyak (250 qr) məhlulu və sudan (500 ml) ibarət başqa bir məhlul hazırlanır. Sonra bu məhlul birincinin üzərinə əlavə edilir və qarışıqdakı kobaltın oksidləşməsi üçün 3 saat müddətində hava verilir.



Kobaltın oksidləşməsi nəticəsində məhlulun rəngi bənövşəyidən qırmızıya çevrilir. Sonra məhlula az-az $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ əlavə edilir və məhlul 300 ml qalana qədər buxarlandırılır. Məhlul isti-isti süzülür və filtrat (süzüntü) yenidən 200 ml qalana qədər buxarlandırılır. Soyudulan məhlulda alınan kristallar süzülərək toplanır, əvvəlcə su-spirtdə qarışığı (1:1) ilə, sonra isə spirtə yuyularaq qurudulur.

Diakvotetraamin kobalt (III) sulfat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$

Toz halında karbonatotetraaminkobalt (III) sulfat (5 qr), soyuq su (100 ml) və sulfat turşusundan (10 ml) ibarət qarışıq hazırlanır. Bu zaman CH_2 qazı ayrılması gözlənilir. Qaz ayrılması dayandıqdan sonra alınan məhlul süzülür və süzüntü üzərinə spirt (60 ml) əlavə edilərək diakvotetraamin kobalt (III) sulfat çökdürülür. Alınan qırmızı rəngli kristallar spirt məhlulu (5%-li) ilə yuyularaq açıq havada qurudulur. Qatı sulfat turşusu üzərində kristallaşma suyu ayrılır. Məhluldakı tetrahidrat, diakvotetraamin kobalt (III) sulfat ilə ayrılır ki, bunun sonunda 35 %-ə qədər sulfat turşusu qalır. Turşunun böyük qatılıqlarında (80 %-ə qədər) turşu duz ayrılır:



Turşunun qatılığı 80 %-dən çox olduqda daha qarışıq tərkibli birləşmə alınır.

Karbonatotetraamin kobalt (III) xlorid: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$

Bu kompleksin sintezi karbonatoamin kobalt (III) sulfatın sintezi ilə eynidir. Fərq ondan ibarətdir ki, kobalt-karbonatı həll etmək üçün H_2SO_4 -ün əvəzinə HCl turşusu götürülür. Məhlul ha-

va ilə oksidləşdirildikdən sonra az-az ammonium-karbonat əlavə edilərək qarışdırılır.



Məhlul süzüldükdən sonra süzüntüyə su (500 ml) və spirt (2-3 ml) əlavə edilir. Qırmızı rəngli kristallar çökür. Çökən kristallar spirtdə yuyulur və 24 q maddə alınır. Maddəni təmizləmək üçün suda həll edilir və spirtdə çökdürülür.

Diakvotetraamin kobalt (III) xlorid: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{Cl}_3$

Reaksiya aparılacaq qabda karbonatotetraamin kobalt (III) xlorid (5,0 qr) soyuq suda (25 ml) həll edilir. Məhlula karbon qazının çıxması dayanana qədər xlorid turşusu (10 ml) əlavə edilir. Sonra məhlula 100 ml qatı xlorid turşusu əlavə edilir. Bu zaman qırmızı rəngli məhlul əmələ gəlir. Bu məhlula diakvotetraamin kobalt (III) xlorid alınana qədər xlorid turşusu əlavə edilir. Alınan məhlul filtrlənir.

Filtr kağızında spirtlə yuyulur və havada qurudulur. Alınan maddənin kütləsi 5,5 qr-dır.

Diakvotetraamin kobalt (III) nitrat: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$

Müəyyən bir miqdar karbonatotetraamin kobalt (III) nitrat kompleksi nitrit turşusunda həll edilir, məhlul soyuqda saxlanılır. Bu məhlula 2 ml spirt, 1 ml efir (sadə) və 1 ml nitrit turşusu əlavə edilir. Qırmızı rəngli çöküntü alınır.

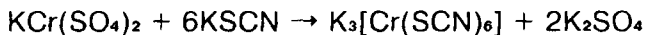
Kalium trioksalato xromat: $K_2[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

Reaksiya aparılacaq qabda oksalat-dihidrat turşusu (14 qr) üzərinə az-az neytral kalium monohidrat-oksalat (6,0 qr) əlavə edilir. Sonra məhlulə kalium-bixromat (6,0 qr) əlavə edilir. Alınan məhlul tədricən buxarlandırılaraq kristallaşdırılır.

Kalium trioksalato xromat boz-yaşıl rəngli, havada davamlı olan və suda yaxşı həll olan maddədir.

Kalium heksarodano xromat (III): $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot H_2O$

Kalium-rldanid (6 qr) və kalium xrom-sulfat (5 qr) reaksiya aparılacaq qabda qarışdırılaraq az miqdarda suda həll edilir. Alınan məhlul çini kasada qaynadılaraq tam buxarlandırılır.



Buxarlandırmadan sonra alınan kristallar spirtdə ekstraksiya edilir və süzülərək quruyana qədər su hamamında buxarlandırılır.

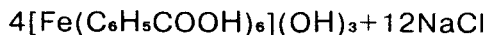
Kalium-xloroxromat: $K[CrCl_3]$

Kalium-bixromat (50,0 qr), qatı xlorid turşusu (65 ml) və su (50 ml) reaksiya aparılacaq qabda həll edilir. Məhlul isti-isti süzülür və soyudulur. Aseton turşusundan və ya asetondan istifadə etməklə kristallaşdırılır.

Kalium-xloroxromat sarı rəngli suda hidroliz edən kristal maddədir.

Heksabenzonat dəmir(III) hidroksid: $[Fe(C_6H_5COOH)_6](OH)_3$

Dəmir (III) xlorid məhluluna qatı natrium-benzoat əlavə edilir:

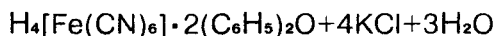
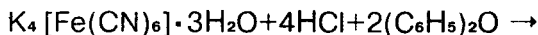


Alınan məhlul süzülür, soyuq su ilə yuyulur və 40-50 °C-də qurudulur.

Heksabenzonat dəmir (III) hidroksid krem rəngli, havada davamlı olan və suda həll olmayan, ancaq asetonda yaxşı həll olan maddədir. Maddəni bu məhluldan kristallaşdırmaq mümkündür.

Hidrogen heksasianoferrat (II): $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Kalium heksasianoferrat (II) (8,4 qr), su (70 ml) və qatı xlorid turşusu (20 ml) əlavə edilir. Bu zaman ayrılan kalium-xloridi həll etmək üçün az miqdarda su əlavə edilir. Sonra məhlula efir (10-15 ml) əlavə edilir və efirin ayrılması üçün bir neçə saat saxlanılır. Sonra məhlul az miqdarda xlorid turşusu ilə yuyulur. Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



Çöküntü spirtə (10 ml) həll edilir. Həll olmamış kalium-xloridi süzməklə ayrılır. Filtrata efir (10 ml) əlavə edilir. Çöküntü süzülür və dibi yumru qabda 40-50 °C-də efiri buxarlandırılır.

Hidrogen heksasianoferrat (II) ağ rəngli, nəm havada maviyə çevrilən duru maddədir. Ağzı lehimlənmiş şüşə qablarda saxlanılır.

KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

1) ANALİTİK KİMYADA KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TƏTBİQİ

Kompleks birləşmələr digər sahələrdə olduğu kimi analitik kimyada da geniş tətbiq olunmaqdadır. Bunlar əsas elementlərin keyfiyyət, kəmiyyət xassələrinin incələnməsində və hətta onların ayrılmasında çox böyük rol oynayır. Bir sıra kation əmələ gətirən duzların qarışığına amonyakla təsir göstərildiyində kationların hamısı hidratlar şəklində çöküntülər əmələ gətirirlər. Cu, Ag, Zn, Ni və Co ionları yaxşı həll olan kompleks kationlar meydana gətirirlər. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Kobalt isə, oksigen əksikliyində $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, oksigen iştirakında isə üç velentli fərqli amiakatlar əmələ gətirir.

Bəzi kompleks amiakatlar tünd rənglər əmələ gətirərək onların miqdarını təyin etməyə imkan verir. Məsələn, məhluldan Cu^{2+} ionunu təyin etmək üçün oraya ammoniakla təsir edirlər. Bu zaman mavi rəngdə $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{OH})^2$ birləşməsi meydana gəlir ki, bu da fotokolorimetrik analiz metodu ilə Cu^{2+} ionunu (miqdar olaraq) təyin etməyə imkan verir. Cu^{2+} ionu etanolaminlə də göy rəngi verən kompleks kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{2+}$ meydana gətirir. Burada da mis duzunun məhluluna artığı ilə etanolamin əlavə edilir ki, sonra onu da fotokolorimetrik analizlə təyin edirlər. Buna misal olaraq digər anorgantik reagentləri də göstərə bilərik:

K^+ - təyini üçün $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,

Fe^{2+} təyini üçün $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,

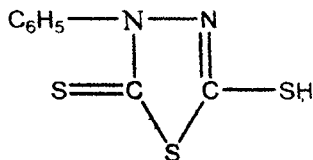
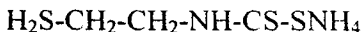
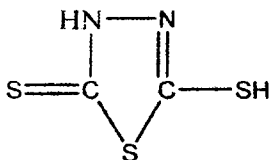
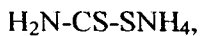
Na⁺ - təyini üçün $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,

Zn²⁺ - təyini üçün $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ və s.

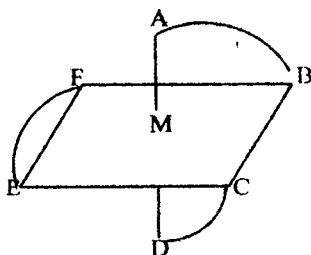
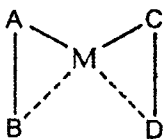
Kompleks birləşmələrdən faydalanmaqla elementlərin təyini metodunun, quruluşunun və xassələrinin əsaslarını L.A.Çuqayevin araşdırmaları müəyyən etmişdir. İndi ayrı-ayrı ionlar üçün xüsusi qruplar bəllidir.

Təyin olunan element	Xüsusi qruplar
Ni ²⁺	$\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array}$
Cu ²⁺	$\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{NOH} \quad \text{NOH} \end{array} \quad \text{ve} \quad \begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{NOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Bi ³⁺	$\begin{array}{c} \text{---N=C=N=N(S)} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{SH} \end{array}$
Co ²⁺	$\begin{array}{c} \text{---C---N=O} \\ \\ \text{C---OH} \end{array}$

Bir sıra hadisələrdə, molekulu quruluşundan asılı olmayaraq, ona bağlı olan qrupla uyğun ion arasında qarşılıqlı təsir olunmaqdadır. Məsələn, Bi³⁺, lə tiokarbonatın törəməsi olan amonyum rodanür, dikarbonatlar və s. reaksiyaya daxil olurlar:



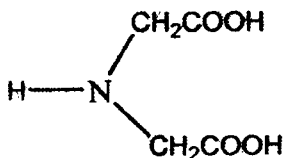
Birləşmənin molekül quruluşu bu qrupların analitik xassələrinə təsir göstərir, hətta bəzən bu təsirin nəticəsində molekülün quruluşu dəyişir. Metal ionlarının təyində daxili kompleksin meydana gəlməsinin böyük rolu vardır. Yeni, metal ionu həm əsas, həm də əlavə valentlə liqandlarla bağlana bilər. Modern baxımdan əsas və əlavə valent arasındakı fərqin olmamasına baxmayaraq, analitik kimyada formulu cızarkən diqqətə alınmaqdadır. Xüsusən duzların daxili komplekslərində həlqəvi qruplar olduğunda koordinasiya sayının 4 və 6 olduğu vəziyyətlərdə bunu aydın görə bilərik:



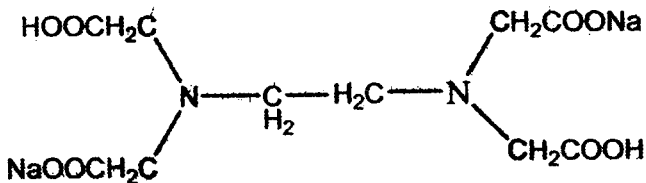
Bu tip komplekslərin üstünlüklərindən biri də odur ki, onlar hidrolitik olaraq qərarlıdır, yeni ionlarına dissosiasya etməzlər və bəzən də tünd rəng əmələ gətirirlər.

Daxili kompleksin meydana gəlməsinin bir səbəbi də ionların elektron konfigurasiyasının donor və akseptor xassəli olmasıdır.

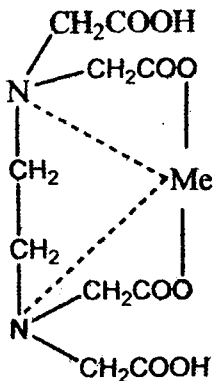
Son zamanlarda komplekson-məddələr, yeni xüsusilə davamlı komplekslər əmələ gətirənlər geniş faydalanılır. Onlar -aminoasid qruplarına sahib olan azotla ən az bir metil karboksil qrupu saxlayan birləşmələrdir. Buna misal olaraq bəsit iminodiasetik turşusunu göstərə bilərik:



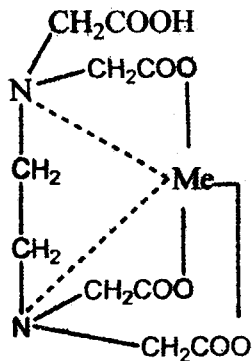
Bu turşunun bir sıra törəmələri, xüsusən etilen diaminotetraasetat turşusu və onun iki yer dəyişmiş natriyum duzu (Trilon B adı ilə bəlli olan) geniş faydalanmaqdadır:



İki və üç valentli metallarla trilon-B aşağıdakı kimi komplekslər meydana gətirirlər:



İki valentli metal



Üç valentli metal

Trilon-B və ona uyğun kompleksonlar metal ionunu özlərinə daha qüvvətli bağlayaraq, hətta məhluldan ayrılırlar. Ona görə də kompleksonlar vasitəsilə hətta suda həll olmayan kalsiyum oksalat beriliyum sulfat və s. kimilərini də məhlula keçirmək mümkündür.

Trilon-B-den metal kationları miqdarı olaraq titrasyonla təyin etməkdə daha çox faydalanılır.

İndikator olaraq üzvi maddələrdən (mureksid, eriokrom qara), rəngli kompleks birləşmələr əmələ gətirdiyi üçün faydalanırlar. Titrasyon zamanı bütün metal ionları Trilon-B ilə qüvvətli kompleks əmələ gətirərək bağlandıqdan sonra rəng dəyişikliyi meydana gəlməyə başlayır.

Kompleksonlar həm də anyonları təyin etməkdə faydalanır. Bu məqsədlə çöküntüdə metalın miqdarını kompleksometrik metodla təyin etməklə onunla birləşən (bağlanan) anyonun miqdarını təyin edirlər.

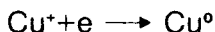
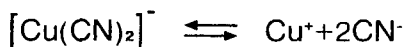
2) GALVANİK ÖRTÜKLƏRİN ƏLDƏ EDİLMƏSİNDƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN ROLU

Galvanik örtüklər alınmasında bəsit duzlardan faydalanıldığında böyük kristal örtüklər alınır ki, bunlar da zəyif yapışdığından pozulurlar. Bəzi metalların üzəri digər metal ilə örtüldüyündə bu hadisə meydana gəlir. Burada kimyasal reaksiya nəticəsində: $Fe^0 + Cu^{+2} = Cu^0 + Fe^{+2}$ zəyif örtük əmələ gəlir. Xüsusən bu məqsəd üçün daha çox siyanitli elektrolitlərdən faydalanılır: $K_2[Cu(CN)_4]$, $Na_2[Zn(CN)_4]$, $K[Au(CN)_4]$.

Siyanitlərin zəhərli olmasından faydalanaraq son zamanlar daha yeni kompleks elektrolitlər alırlar. Məs: Misi ayırmaq üçün etanolamin elektrolitindən istifadə edilir ki, burada kompleks kation alınır: $[Cu(H_2NCH_2CH_2OH)]^{2+}$

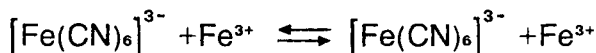
Hələ də kompleks ionların elektrolitik reduksiyasının mexanizmasını daha düzgün açıqlayan nəzəriyyə bəlli deyildir. Bunun ən sadə açıqlanması kompleks ionun dissosiasiya edərək

reduksiya olunmasıdır:

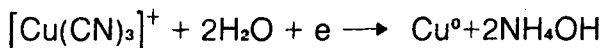
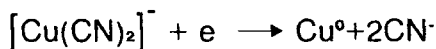


Prosesin kinetikasi tam incələnərək bu nəzəriyyənin də doğru olmadığı xüsusən daha davamlı siyanitli birləşmələr olduğu da özünü göstərməkdədir. Bəlli olmuşdur ki, kompleksin disosiasiyası onun alınma müddətindən daha yüksəkdir. Digər tərəfdən sürətlə elektroçökmə elektrod təbəqəsində təcrübi olaraq elektrolizin normal davamı üçün sadə ionlar az sayıda olurlar.

Əgər kompleks ionun reduksiyası sadəcə aralıq maddələr əmələ gəlməsi ilə baş verərsə onda atom-kompleks törədici bəlli sürətlə sadə ionlarla yerini dəyişir. Məs:

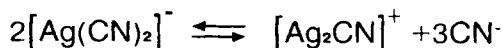
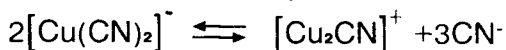


Dəmir ferrosiyanitxlərin radyoaktiv dəmirlə olan sisteminin incələnməsi göstərdi ki, bu cür yer dəyişmə prosesi çox yavaş gedir. Ona görə də belə hesab edirlər ki kompleks ionlar birbaşa olaraq katodda reduksiya olunurlar:

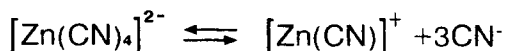


Bu reaksiyanın daha düzgün mexanizması kifayət qədər aydın deyildir. Bu nəzəriyyə göstərir ki, sadəcə müsbət yüklü deyil, mənfi yüklü ionlar da anoda tərəf çəkilib absorbsiya olunaraq reduksiya olunur. Anyonlar katod tərəfindən itələndiyinə görə hələ düşünmək olar ki, kompleks anyonlar

katodun üzərində kation halına keçər sonra reduksiya olurlar:



Burada az miqdarda müsbət yüklü siyanit ionlarının da məhsulda olması mümkündür. Əgər kompleks anyonların dissosiasiyasına baxsaq:



Elektrolitlərə maddə əlavə edilməsi və onlar liqand rolunu oynayırlarsa çox ehtimal ki, elektrolitik çöküntülərin əmələ gəlməsi daha da asanlaşar. Bu əlavələrin rolu yenə də incələnməkdədir.

Kompleks maddələri daha çox metalları elektrolitik yolla əldə etməkdə faydalanırlar. Məs: alüminium əldə etmək üçün faydalanan elektrolit alüminium oksidin (Al_2O_3) kriolitlə- $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ məhluludur; niobyumun, tantalın, toriumun və maqneziumun alınması üçün bu kompleks ərintilər əhəmiyyəlidir: $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $[\text{ThF}_5]$, $\text{K}[\text{MgCl}_3]$. Bu duzlar digər bəsit duzlara nisbətən daha davamlıdır və su buxarı ilə çətin hidroliz olunurlar.

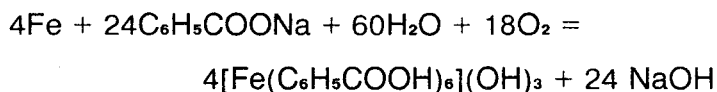
3) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN METALLARIN KORROZYADAN QORUNMASINDA ROLU

Kompleks meydana gəlmənin metalların korrozyadan qorunmasında böyük rolu vardır. Məhlulda olan maddə, korrozya məhsulu ilə həll olan və ya həll olmayan maddə meydana gətirərək korrozya prosesinə təsir göstərir onu ya sürətləndirir ya da yavaşladır.

Davamlı və həll olmayan kompleks maddə meydana gələrək metalla daha sıx yapışaraq (adgezitiv) onun korrozyasını kəskin azaldır.

Atmosfer və neytral su məhlullarında korrozyayı dayandıran geniş miqyasda faydalanılan birləşmələrdən biri natrium benzoattır (C_6H_5COONa). Poladı natrium benzoat məhlulunda saxladığımızda Fe ilə gözlə çətin görünən nazik örtükdəmir heksobenzoat meydana gətirir: $[Fe(C_6H_5COOH)_6](OH)_3$. Bu örtüyün olmasını elektronqrafik metodla təyin etmək mümkündür. Örtüyü qazıyıb bəlli həlledicilərdə həll edərək kimyəvi analizlə onu da təyin etmək mümkündür.

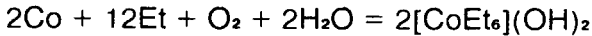
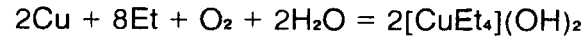
Dəmir üzərində meydana gələn kompleks örtüyün aşağıdakı reaksiya əsasında yarandığını göstərə bilirik:



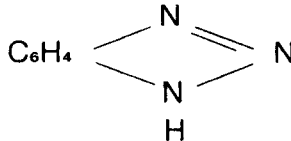
Bu kompleks asetonda yaxşı həll olur. Ona görə də natrium benzoatın asetonda məhlulu dəmirin korrozyasını daha da sürətləndirir. Yəni dəmir üzərində natrium benzoatın və hava oksigeninin təsiri ilə meydana gələn heksabenzoat dəmir kompleksi asetonda həll olaraq davamlı məhlula keçir.

Digər geniş yayılmış inqibitor (antikorrozyaedici) maddə atmosferdə və neytral mühitdə daha çox təsirli olan etanolamindir: $H_2NCH_2CH_2OH$ (Et).

Etanolaminin qatı məhlulu poladı həll edərək $[FeEt_3](OH)_3$ tərkibli kristallar şəklində çöküntü meydana gətirir. Bu maddə suda hidroliz olaraq $Fe(OH)_3Et$ meydana gətirir ki, bu da suda həll olmur. Əgər meydana gələn kompleks yaxşı həll olarsa onda etanolaminlə daha da korrozya sürətlənərdi. Məsələn: mis və kobaltla və oksigen iştirakında reaksiya aşağıdakı kimidir:



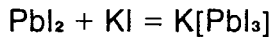
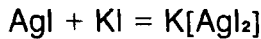
Əgər oksidləşmə atmosferdə baş verirsə onda karbonat turşusunun duzları $(\text{CuEt}_4)\text{CO}_3$ və $(\text{CoEt}_6)\text{CO}_3$ meydana gəlir.



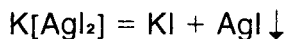
Benzotriazolot H kadmiyum, sink və mis ionları ilə daxili kompleks birləşmələr meydana gətirirlər ki, bunlar həll olmayaraq bu metalları korroziyadan qoruyurlar.

Əgər meydana gələn kompleks yaxşı yapışmırsa (adgeze olursa) korrozya sürətlənir. Məsələn, dimetilgliksim Ni-i korrozyadan qorumaz. Çünki o nikelə qüvvətli yapışmır.

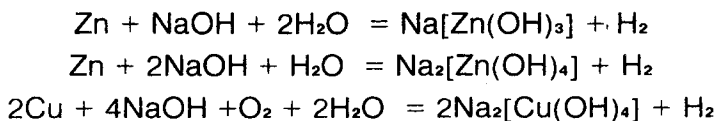
Kompleks birləşmənin davamlılığının dəyişməsi məhlulun pH-nın dəyişməsi ilə və ya eyni adlı ionların əlavəsi ilə korrozya sürəti hər zaman dəyişdirilə bilər. Gümüşə və qurğuşuna natriyum üç yod (KI_3) duru məhlulu təsir etdiyində onların səthinə nazik həll olmayan yodid örtüyü meydana gəlir ki, korrozyanın qarşısını alır. Gümüş və kurşun yodidlər natriyum yodidin qatı məhlulunda həll olaraq uyğun kompleks meydana gətirirlər:



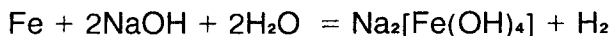
Bununla kaliyum üç yodidin əlavəsində yodidin (KI) artığı korrozya prosesini sürətləndirir, xüsusən qurğuşunda daha çox qoruyucu örtük davamlı həll olacaqdır. Məhlulə su əlavə edildikdə korrozya yavaşlayar çünki yod ionununun qatılığı azalır və kompleks ion parçalanır:



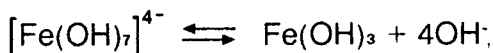
Bəzən metallar əsasi mühitdə də korrozya edirlər. Burada da yaxşı həll olunan kompleks birləşmə meydana gəlir. Bu vəziyyətdə də əsasi məhlulda qələvinin qatılığından asılı olaraq aşağıdakı hidrookso birləşmələr meydana gəlir.



Qatı qaynar qələvi məhlulu dəmirə təsir etdikdə də hidrookso birləşmə meydana gəlir:



Korrozya zamanı oksigen iştirak etdikdə üç valentli dəmirin həllolan kompleksi əldə edilir: $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_7]$ və $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{OH})_8]$. Qələvinin miqdarı azaldıqda aktiv mühitdə kompleks ionun parçalanması ilə korrozya azalır:



Bu məqsəd üçün müəyyən inqibitorlar seçilir ki, bunlar qeyri üzvi maddələrlə həll olmayan hidroksi kompleks əmələ gətirə bilsin.

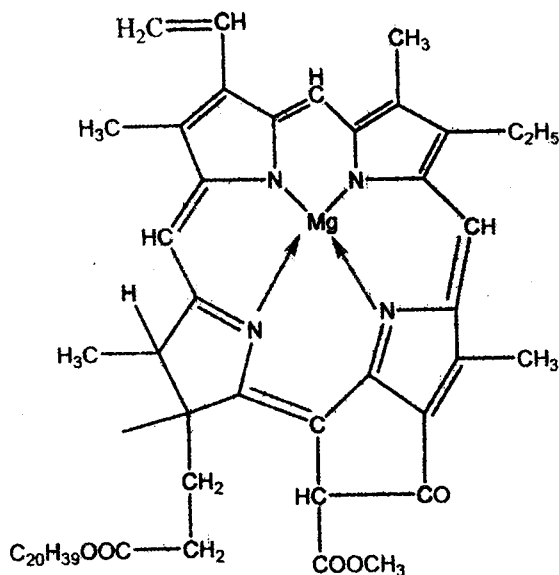
Bəzi hallarda kompleks metal üzərində örtük əmələ gətirərək onları sadəcə turşu korrozyasından qoruyurlar. Məs: urotropinlə kaliyum yodid qarışığı poladın korrozyasını durdurur. Burada da turşuda həllolmayan kompleks meydana gəlir ki, tərkibində urotropinlə-dimetilaminin kompleksi olur: $(\text{Fe}[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_6)_2 \cdot \text{I}_2$. Sirkonuyuma bu qarışıq mənfi təsir göstərir: Sirkonyumun uyğun kompleksi yaxşı həll olur və ona görə də turşu korroziyasını yüksəldir.

Metalın sürətli həll olmasına turşunun qatılığı təsir göstərirdi kimi elektrod təbəqəsində asido-kompleks meydana gətirən metal ionlarının qatılığının azalması da təsir edir,
 məs: $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnF}_3]^-$ və s.

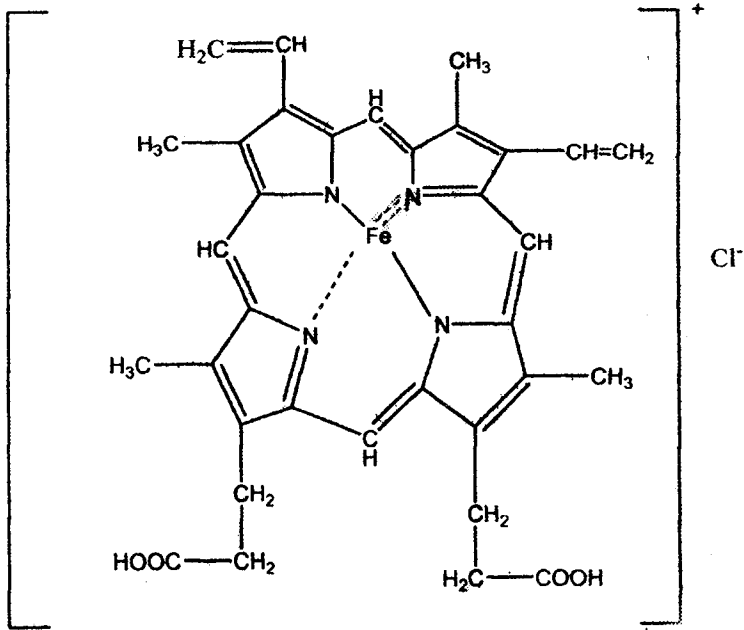
4 KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN BİTGİ VƏ CANLILARIN HƏYATINDAKI ROLU

Canlılarda və bitgilərdə kompleks birləşmələr bir sıra fərqli rollar oynayırlar: toplanma və müxtəlif maddələrin yerləşdirilməsi və enerji; funksional qrupların yer dəyişməsi və onların qarşısının alınması oksidləşmə-reduksiya reaksiyaların iştirakı; kimyəvi bağların meydana gəlməsində və qırılmasında rolu.

Hər şeydən əvvəl xlorofil və hemoqlobindən danışmaq lazımdır. Bitgilərdə xlorofilin müxtəlif çeşidləri vardır. Onların məlekullarının düzgün quruluşu hələ də bəlli deyildir. Çünki xlorofil ekstraksiyon edildikdə onların məlekul kütlələri dəyişir. A-xlorofilin quruluşu aşağıdakı kimidir:



Canlı orqanizmlərin fəaliyyətində isə hemoqlobinin böyük rolu vardır. O qlobin zülaldan və rəngli hem birləşməsindən ibarətdir. Hemoqlobinin hidrolizindən sonra meydana gələn duz bu şəkildədir:



Xlorofillə hemoqlobinin quruluşunda müxtəlif yaxınlıq görünməkdədir. Xlorofildə kompleks törədici atom-Mg isə hemoqlobində Fe-dir. Bəllidir ki, dəmir valentliyini asan dəyişir. Bununla da açıqlanır ki, hemoqlobin karbon monoksidi daha qüvvətli tutar, onu oksigen çıxarır.

Hemoqlobinin sintezində əsas iki maddə iştirak etməkdədir: siyanitkobalamin və ya vitamin B12 və hemokuprein. Siyanokobalamin üç valentli Co-ın üzvi birləşməsidir, quruluşu hələ tam incələnməmişdir. Hemokuprein isə misin birləşməsidir. Bu maddənin orqanizmdəki rolu hələ tam açıqlanmamışdır.

Onurğasızlarda oksigen daşıyıcısı rolunu hemosiyanın oynayır. Bu maddənin quruluşu tam açıqlanmamış, lakin hemosiyanında kompleks törədici atomun mis olduğu bellidir.

Son zamanlar dünyanın bir çox ölkələrində kompleksin kimyasal quruluşu, çevirmələri və biyoloji rolları incələnməkdədir.

Beləliklə koordinativ birləşmələrin tətbiq sahələrinin bəzilərini söyləyə bilirik: bunlardan antioksidat, sənayedə çöküntü daşlarının uzaqlaşdırılmasında, yosunlara qarşı, sabun məhlulunun şəffaflaşdırılmasında, şərabın durulaşdırılmasında, yiyəcəklərə əlavə kimi, tekstil ipliklərin boyanmasında, elektrolitlərdən metalların ayrılmasında, flotasya proseslərində, mikrob öldürücü kimi, dərman yuyulmasında faydalanılan vasitələrin konservə edilməsində, kimyəvi reaksiyalarda yan zəncirlərə mane olmada, kimyəvi maddələrin kristallaşmasında, onların saflaşdırılmasında, yağların təmizlənməsində, bəzi peroksitlərin və vit-C-nin stabilləşməsində, məhluldan təsirsiz elementlərin uzaqlaşdırılmasında, suyun sərtliyinin aradan qaldırılmasında, radioaktiv maddələrin uzaqlaşdırılmasında, çökdürmə və kolorimetrik analizlərdə, bakteriya və göbələklərə qarşı, biyoloji sistemlərdə və məhlullarda metal ionlarının kontrolunda, onların ayrılmasında, metalların daha saf əldə edilməsində və daha bir çox yerlərdə faydalanılmaqdadır.

5) KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN TİBDƏ TƏTBİQİ

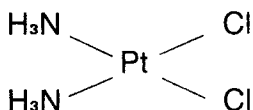
Uzun zamanlardan bəri tibdə metal birləşmələrindən istifadə edilməkdədir. Məs: arsen birləşməsinin "frəngi" xəstəliyinin, civə birləşməsinin antiseptik və böyrək müalicəsində istifadə edilməsini göstərmək olar.

Toksik xassəsi bunların dəyişdirilməsinə təsir edir, digər metal birləşmələri bəzi xəstəliklərin müalicəsində, qızıl

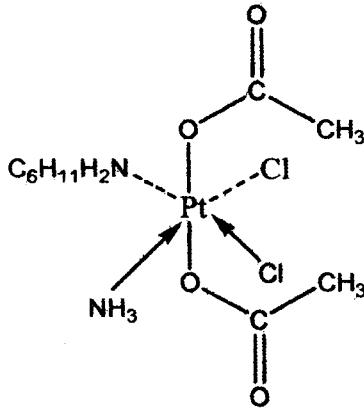
birleşməsi iltihabın müalicəsində, antimon birleşməsi şistozom parazitlərinin müanəsində istifadə edilir. Hər nə qədər baryum zəhərli isə də sulfatının həll olmasının çox az olması istənilməyən təsirlərin qarşısını alar. Antiasitlər diş çürümələrini önləyən flor, mis, sink və qalayın faydalandığı dərmanlar kimi bilinən başqa misallar da vardır. Bu birleşmələrdən burada iki qrup incələnəcəkdir: xərçəng müanəsində faydalanılan platin kompleksləri və əzələ revmatizmasının müalicəsində istifadə olunan qızıl birleşmələrindən istifadə edilir.

Cis-PLATİN VƏ ONA BƏNZƏYƏN KOMPLEKSLƏR

Bəlli olan bəzi xərçəng növlərinin müalicəsində uzun zamandır faydalanılan birleşmələrdən biri cis-diaminodikloroplatin(II), qısaca cis-platin-dir. Hüceyrə inkişafı və artmasının qarşısını alan bu birleşmələr digər gemoterapik maddələr ilə eyni təsire malikdir. Xərçəngin artmasını dayandırır:



Cis-platin hüceyrənin DNA-sına təsir edir, bəlli sarınmanı dağıdaraq təkrarlara mane olur. Reaksiyada, DNA-dakı guaninin tərkibindəki azot atomları kompleksdəki xlor ilə yer dəyişdirir. Bu bağlanmanın sonunda DNA sarılması 32°-34° dönür. DNA-nın öz-özünə təkrarını və xərçəngli hüceyrənin inkişafını yavaşlatmağa yönəldir. Bu metod ilə xərçəngli hüceyrə sayısı azalır, lakin mexanizm hələ bilinməməkdədir.



Bis(asetato-o)-amindikloro(sikloheksamin)platin(IV)

Xərçəng müalicəsində çox təsirli olan bu maddənin quruluş xassələrinin müəyyən edilməsi məqsədi ilə bir çox birləşmə test edilmiş və aşağıdakı nəticələr alınmışdır:

1) Cis- vəziyyətdə, DNA azotları ilə yer dəyişdirəbiləcək bir cüt sərt, mənfi yüklü liqand tapılmalıdır (xlor və ya oksigen kimi).

2) Hüceyrədən keçəbilməli (yüksüz komplekslər) və suda həll olmalıdır.

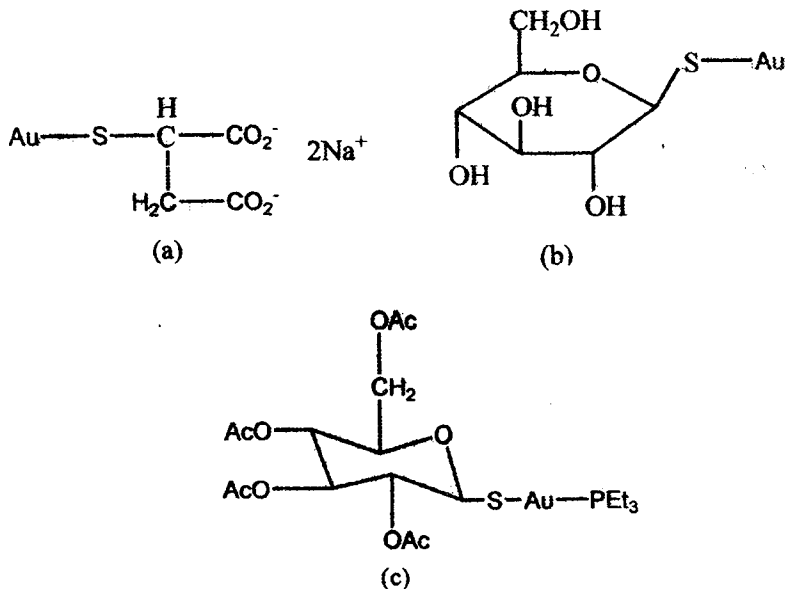
3) Digər iki liqand reaksiyada təsiri olmayan birli ya da ikili aminlər olmalıdır.

Bu quruluşlar xərçəng müalicəsində faydalanılan maddələrin seçimlərini məhdudlaşdırır, lakin cis-platinə bənzəyən bir neçə daha əhəmiyyəti birləşmələrdən faydalanılır. Bu cür araşdırmada məqsəd alınacaq dərman istehsalıdır (cis platin damardan verilir). Burada heç olmasa bir Pt(IV) birləşməsi (şəkildə) göstərilən bis(asetato-o-amindikloro(sikloheksamin)platin(IV), ağız yoluyla alınabilən aktiv bir antitümör maddə olaraq klinik təcrübə mərhələsinə gəlmişdir. Təsiri cis-platinə bənzəyən digər liqandlar

kompleksin mühitdə reaksiyaya girməsinə mane olmağa və keçməsinə imkan yaradır.

AURANOFİN VƏ ƏZƏLƏ REVMATİZMASI (ARTRİT) MÜALİCƏSİ

Qızılın toksik xassəsi və çox az isbatlanmış faydasına baxmayaraq, yüzlərcə ildir bir neçə şəkildə müalicə məqsədi ilə istifadə edilməkdədir. Son zamanlarda tiyolların qızıl kompleksləri şəkil(a) və (b) əzələ revmatizması müənasində faydalanılır, iltihabın olduğu bölgəyə iynə ilə verilməsi məcburiyyəti bunların ən böyük əksikliyidir. Şəkil(c) də görünən yeni geliştirilmiş auranofin birləşməsinin (2,3,4,6-tetra-o-asetil -1-tiyo-v qlukopiranosato-s-)(trietilfosfin) qızıl (II)-nin üstünlüyü ağız yoluyla alınmasıdır.



Qızılın əzələ iltihabı müənasində faydalanılan birləşməsi (a) natriyum aurotiyomalat (b) aurotiyoglikoz (c) auranofindir.

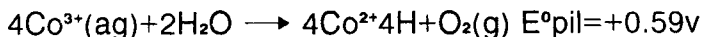
Bu birləşmələrin təsir mexanizimləri hələ bəlli deyildir, qızıl-kükürt komplekslərinin əmələ gəldiyi, bunun disülfid bağlarının yaranmasının təsirinə mane olduğu kimi bir düşüncə mövcuddur. Əzələ revmatizması biyokimyasının çoxunun bilinməməsi səbəbilə təsirli bir dərman əldə etmək çətinidir.

Hidratlar şəklində tətbiqi

Bir birləşmə öz ionlarını sulu məhluldan kristallaşdırıldığında uyğun olaraq hidrat şəklində əldə edilir. Hidrat, hər formulunda bəlli sayda su molekulu saxlayan bir birləşmədir. Bəzən su molekulları liqand olaraq bir başa metal ionuna bağlanır. Koordinativ birləşmə $[Co(H_2O)_6] (ClO_4)_2$ heksahidratı $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ misal göstərilə bilər.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ da $4H_2O$ molekulu misə, beşinci isə hidrogen bağı ilə SO_4 anyonuna bağlıdır. Hidrat əmələ gəldikdə başqa bir hadisə su molekullarının bir anyon və ya kation yerinə kristaldakı bəlli vəziyyətdə olmasıdır. $BaCl_2 \cdot H_2O$ misalı kimi. Buna kristallaşma suyu deyilir. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ kimi ikiqat duzlarda suyun bir hissəsi iyonu koordine edir. Qalan su molekulları isə kristallaşma suyudur. Oksidləşmə etaplarının davamlılığı $Co(III)$ un $Co(II)$ yə standart reduksiya potensialı $Co^{3+}(aq) + e \rightarrow Co^{2+}(aq) \quad E^0 = +1.82v$

Bu yüksək müsbət rəqəm qüvvətli bir oksidləşdirici olduğunu göstərir. Burada $Co^{3+}(aq)$ suyu O_2 -yə qədər oksidləşdirəcək gücdədir.



Buna görə də $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ birləşməsi ən xarakter kompleks ionudur. Kobalt +3 yüklü olmaqla birlikdə bu ion sulu məhlulda davamlıdır. Co^{3+} qatılığı yetərincə kiçikdirsə (+0.59v) reaksiya getməz və kompleksin davamlılığı çox yüksək olduğundan (Co^{3+}) çox zəif olacaq.



Həqiqətən sərbəst Co^{3+} qatılığı o qədər azdır ki
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + e \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ yə çevrilir.

Yarı reaksiyanın qiyməti E° sadəcə $+0.10\text{v}$ olar. Demək ki, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ davamlıdır və $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ çox sadə şəkildə $\text{Co}(\text{III})$ -ə oksidləşməkdədir. Belə vəziyyətlərdə kompleks yoluna gedilməlidir.

FOTOQRAF ÇALIŞMALARI

Fotoqraf filmi, əsas olaraq, gümüş bromidin jelatindəki suspenziyasıdır. Film işıq aldığı anda onun üzərinə düşən işığın şiddətinə bağlı olaraq gümüş bromid dənəcikləri təsirə məruz qalır. Çəkdikdən sonra film hamam məhluluna hidroxinon, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ kimi zəif bir reduksiyaedici əlavə edildikdə gümüş bromid qara metalik gümüşə reduksiya olunur. Filmin işıq almayan bölgələrindəki təsirlənməmiş hissəciklər hamamdan təsirlənməz. Bu hamam çalışması mənfi görüntüyü ortaya qoyur. Fotoqraf çalışması bu nöqtədə bitirilmir. Film təkrar işığa qarşı yönəldilərək təsirlənməmiş AgBr dənəcikləri qara metalik gümüşə reduksiya edir. Filmdəki görüntü "tespit" edilməlidir. Hamamda meydana gələn qara metalik gümüşlə qalan gümüş bromidin uzaqlaşdırılması lazım gəlir. Tespid edici olaraq ümumiyyətlə natriyum tiosulfat (natriyum hiposulfat və "hipo" olaraq da adlandırılır) faydalanılır. Tespit sırasında $\text{AgBr}(k)$ həll olur və kompleksləşmiş gümüş ionu yuyularaq kənar edilir:



ƏDƏBİYYAT

1. Abdullayev A.M., Sintetiçeskiye naftenatı, ximiya, Moskva, 1991.
2. a) Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: J.Wiley. 1988.
b) Shriver D.F., Atkins P.W., Langford C.H. Inorganic Chemistry. New York, 1990.
c) Miessler G.L., Tarr D.A. Inorganic Chemistry. New York: Prentice Hall. Englewood Cliffs, 1991.
d) Huheey J.F., Keiter E.A. Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactive. New York: Harper Collins. 1993, 4th ed.
3. Pomogaylo A.D., Uflayand İ.E. Makromolekulyarniye xelatı. M.: Ximiya, 1991. 303 s..
4. Koordinatsionnaya Ximiya (V.pusk posvyaşen stoletiy n sozdaniya koordinatsionnoy teori: Alfreda Wernera). 1993. 19. 331-408.
5. Chem. Rev. (the issue, dedicated to 100 years of Werner's coordination theory). 1993. 93. 847-1280.
6. Coordination Chemistry. A Centure of Progress. Edit. Kaufman, G.B. Washington: ACS. 1994.
7. Rossiyskiy Ximiçeskiy Jurnal - Jurnal. Res. xim. ob-va im. D.İ.Mendeleyeva. 1996. 40. 1-189, Mendeleev Chem. J. 1996. 40. Part I, II.
8. Kostromiya N.A., Kumok V.N., Skorik N.A. Ximiya koordinatsionnıx soedineniy. M.: Vıış şk, 1990. 432 s.
9. Skopenko V.V., Savranskiy L.İ. Koordinatsionnaya Ximiya. Kiyev: Libid, 1997. 334 s.
10. Kukuşkin V.Y., Kukuşkin Y.N. teoriya I praktika sinteza koordinatsionnıx soedineniy. L.: Nanka, 1990. 260 s.
11. Davies J.A., Hockensmith C.M., Kukushkin V.Yu., Kukushkin Yu.N. Synthetic coordination Chemistry: Principles and Practice. Singapore, London: World Scientific, 1996. 452 pp.
12. Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry. Ed. Herrmann W.A. Stuttgart, New York: Thieme, 1996. v.1,2,3,6, (1997) v.4,5,7,8.
13. Goryaçev İ.G., Zaytsev B.E., Kluçnikova N.G., Gromov D.N. Rukovodstvo po neorganıçeskomu sintezu. M.: Ximiya, 1997. 3-e izd. 320 s.
14. a) Gerbaley N.V., Arion V.B. templatnıy sintez makroskliçeski x soedineniy. Kişinev: Ştiintsa, 1990. 373 s.
b) Gerbeleu N.V., Arion V.B., Burgess J. Template Synthesis of Macrocyclic Compounds. Weinheim, New York, Chichester, Brisbane,

Singapore, Toronto: Wiley - VCH, 1999. 565 p.

15. Garnovskii A.D., Nivorozhkin A.L., Minkin V.I. *Coord. Chem. Rev.* 1993. 126. 1.

16. Skopenko V.V., Garnovskiy A.D., Kokozye Y.N. Kujarov A.S., Gohon-Zorrilha G., Burlov A.S., Vesilyeva O.Y., Povlenko V.A., Harisov B.I., Herets B.M., Blanko L.M., Garnovskiy O.A. *Pryamoy sintez koordinatsionnykh soedneniy. Pod red. Skopenko V.V. Kiev: Venturi, 1997. 172 s.*

17. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Skopenko V.V., Blanco Jerez L.M., Kokozye V.N., Kuzharov A.S., Garnovskii D.A., Vassilyeva O.Yu., Burlov A.S., Pavlenko V.A. *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds. Ed. Garnovskii A.D., Kharisov B.I. Lausanne, Amsterdam, London, New York: Elsevier Science, 1999. 244 p.*

18. Garnovskiy A.D., Xharisov B.I., Gojon- Zorrilla G., Garnovskii D.A. *Uspexi ximii.* 1995. 64. 215, Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Gojon-Zorrilla G., Garnovskii D.A. *Russ. Chem. Rev.* 1995. 64. 201.

19. Garnovskiy A.D., Garnovskiy D.A., Vasilchenko I.S., Burlov A.S., Sadimenko A.P., Sadekov I.D. *Uspexi chimii.* 1997. 66. 434, Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Vasilchenko I.S., Burlov A.S., Sadimenko A.P., Sadekov I.D. *Russ. Chem. Rev.* 1997. 66. 389.

20. Garnovskiy A.D. *Jurn. neorgan. ximii.* 1998. 43. 1491, Garnovskii A. D. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1998. 43. 1377.

21. Garnovskii A.D., Kharisov B.I., Blanco L.M., Garnovskii D.A., Burlov A.S., Vasilchenko I.S., Bondarenko G.I. *J. Coord. Chem.* 1999. 46. 365.

22. ğSadekov I.D., Urayev A.I., Garnovskiy A.D. *Uspexi ximii.* 1999. 68. 434; Sadekov I.D., Uraev A.I., Garnovskii A.D. *Russ. Chem. Rev.* 1999. 68. 415.

23. a) Garnovskii A.D., Blanco L.M., Kharisov B.I., Garnovskii D.A., Burlov A.S. *J.Coord.Chem.* 1999. 48. 219.

b) Garnovskiy A.D., Sadimenko A.P., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A., *Koord. ximiya.* 2000. 26. 334; Garnovskii A.D., Sadimenko A.P., Uraev A.I., Vasilchenko I.S., Garnovskii D.A. *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. 26. 301.

c). Garnovskii A.D., Sadimenko A.P. *Ciencia UANL.* 2001. 4. 426.

Ximiçeskiya ensklopediya. M.: Sovetsya ensklopediya, 1990. T. 2. 671 s.

24. Minkin V.I., Sinkin B.Y., Minyayev R.M. *Teoriya stroeniye molekül. M.: Rostov , 1997 (2-e izd.). 558 s.*

25. *Comprehensive Organometallic Chemistry. Ed. Wilkinson G., Stone F.G.A., Abel E.W.). Oxford-New York-London: Pergamon Press, 1982. 1st*

edition, v.1-9; 1995. 2nd edition, v.1-13.

26. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Eds. Katriitzky A.R., Rees C.W., Skrives E.F.V. Oxford: Pergamon Press, 1984, 1st Edition, v.2-6; 1996, 2nd Edition, v.2-9.

27. Garnovskii A.D., Sadimenko A.P. Adv. Heterocycl. Chem. 1999. 72. 1.

28. Von Zelewsky A. Stereochemistry of Coordination Compounds. Chichester-New York: J.Wiley, 1996.

29. Garnovskiy A.D., Garnovskiy D.A., Burlov A.S., Vasilchenko I.S. Rossiyskiy xim. journal-Jurn. Kos. Xim (OBVA im. D.Ī.Mendeleyeva). 1996.

40. 19; Garnovskii A.D., Garnovskii D.A., Burlov, A.S., Vasilchenko, I.S. Mendeleev Chem. J. 1996. 40. Part I. 19.

30. Minkin V.I., Garnovskii A.D., Elquero J., Katritzky A.R., Denisko O.V. Adv. Heter. Chem. 2000. 76. 157.

31. Kawaguchi S. Variety of Coordination Modes of Ligands in Metal Complexes. Inorganic Chemistry Concepts. Springer Berlin: Verlag Chemie, 1988. v.11.

32. Burmeiser L. Coord. Chem. Rev. 1990. 105. 65.

33. Bokiy G.B., Golubkova N.A. Jurn. neorg. ximii. 1990. 35. 2434.

34. Ebsworth E.A.V., Rankin D.W.H., Cradock S. Structural Methods in Inorganic Chemistry. 2nd edition. Oxford: Blackwell, 1991.

35. Yasimirskiy K.B. sm. [13], s.7.; Mendeleev Chem. J. 1996. 40. 1.

36. Garnovskiy A.D. Koord. ximiya. 1993. 19. 394; Garnovskii A.D. Russ. J. Coord. Chem. 1993. 19. 368.

37. Fallis I.A. Ann. Repts. Progr. Chem. A. 1998. 94. 351.

38. a) Ma L., Williams G.K., Shapley, J.R. Coord. Chem. Rev. 1993. 128. 261.

b) Thimmappa B.H.S. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 1.

c) Grimes R.N. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 71.

d) Pignolet L.H., Aubart M.A., Craighead K.L., Gould R.A.T., Krogstad D.A., Wiley J.S. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 219.

e) Chen L., Poe A.J. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 265.

f) Mc Clunchey M.J., Girard L., Ruffolo R. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 331.

g) Lentz D. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 383.

h) Comstock M.C., Shapley J.R. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 501.

i) Wadepohl H., Gebert S. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 535.

k) Theo B.K., Zhang H. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 611.

l) Halet J.-F. Coord. Chem. Rev. 1995. 143. 637.

39. Dedieu A. Transition Metal Hydrides. New York: Verlag Chemie, 1992.

40. Ephritkhine M. Chem. Rev. 1997. 97. 2193.

41. a) Heinekey D.M., Oldham W.J. Chem. Rev. 1993. 93. 913.

- b) Lin Z., Hall M.B. *Coord. Chem. Rev.* 1994. 135136. 845.
42. a) Sabo-Etienne S., Chaudrecht B. *Chem. Rev.* 1998. 98. 2077,
b) Sabo-Etienne S., Chaudrecht B. *Coord. Chem. Rev.* 1998. 178-180. 381.
43. *Advances in Nitrogen Fixation*. Ed. Veeger C., Newton W.E. Boston: Nijhoff, 1991.
44. Shilov A.E. *New J. Chem.* 1992. 16. 213.
45. Hidai M., Mizobi Y. *Chem. Rev.* 1995. 95. 1115.
46. Bejenova T.A., Şilov A.E. *Ros. ximiç. journal-jur. ros. xim.ob-va im. (D.İ.Mendeleyeva)*. 1995. 39. 50.
47. Bazhenova T.A., Shilov A.E. *Coord. Chem. Rev.* 1995. 144. 69.
48. Hidai M. *Coord. Chem. Rev.* 1999. 185-186. 99.
49. Uhl W., Benter M. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1999. 771.
50. Gröer T., Baum G., Scheer M. *Organometallics*. 1998. 17. 5916.
51. Scherer O.J., Blath C., Wolmerhauser G. *J. Organomet. Chem.* 1990. 387. 21.
52. Detzel M., Friedrich G., Scherer O.J., Wolmerhauser G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995. 35. 1321.
53. Scherer O.J., Werner B., Gert H., Heckman G., Gotthelf G. *Angew. Chem.* 1991. 103. 562.
54. Rink B., Scherer O.J., Heckmann G., Wolmerhauser G. *Chem. Ber.* 1992. 125. 1011.
55. Scherer O.J., Sitzmann H., Wolmerhauser G. *Angew. Chem.* 1995. 107. 258.
56. Dimaio A.J., Rheingold A.L. *Chem. Rev.* 1990. 90. 169.
57. Nakamoto K. *Coord. Chem. Rev.* 1990. 100. 363.
58. Castell O., Cabaloll R. *Inorg. Chem.* 1999. 38. 668.
59. Katser S.B., Poray-Koşits M.A. *Koord. ximiya*. 1995. 21. 243.
60. a) Ansari M.A., Ibers J.A. *Coord. Chem. Rev.* 1990. 100. 223.
b) Ansari M.A., Mc Cannachie J.M., Ibers J.A. *Acc. Chem. Res.* 1993. 26. 574.
- c) Roof L.C., Kolis J.W. *Chem. Rev.* 1993. 93. 1037.
- d) Watcher J. *Angew. Chem.* 1998. 110. 783.
61. Kawachi A., Tanaka V., Kohei T. *Chem. Lett.* 1999. 21.
62. Herberhold M., Schrepfermann M. *J. Organomet. Chem.* 1991. 419. 85.
63. Howard W.A., Parkin G. *J. Amer. Chem. Soc.* 1994. 116. 606.
64. Chivers T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996. 1185.
65. Aubke F., Wang C. *Coord. Chem. Rev.* 1994. 137. 483.
66. Petz W., Rehder D. *Organometallics*. 1990. 9. 856.
67. Kolomnikov İ.S., Lisan T.V. *Uspechi chimii*. 1990. 59. 589.
68. Pandey K.K. *Coord. Chem. Rev.* 1995. 140. 37.

69. a) Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R. Chem. Rev. 1995. 95. 259.
b) Leitner W. Coord. Chem. Rev. 1996. 153. 257.
70. a) Vin X., Moss J.R. Coord. Chem. Rev. 1999. 181. 27.
b) Walther D., Ruben M., Rau S. Coord. Chem. Rev. 1999. 182. 67.
71. Miguel D., Riera V., Miguel J.A. Organometallics. 1991. 10. 1683.
72. Morton M.S., Lachicotte R.J., Vicic D.A., Jones W.D. Organometallics. 1999. 18. 227.
73. Fenhammer W.P., Fritz M. Chem. Rev. 1993. 93. 1243.
74. Zhu N., Vaherkamp H. J. Organomet. Chem. 1994. 472. 5.
75. Bezrukova A.A., Chandrakov V.S., Petrovskiy P.V., Rubejov A.Z., Vıgodskiy Y.S., Butin K.P., Magdesiyeva G.V., Piratova G.A. İzv. AN. Ser. chim. 1995. 968.
76. Corsi D.M., Murthy N.N., Young Y.G., Kaklin K.D. Inorg. Chem. 1998. 38. 848.
77. AS. Patent, No. 1033429, SSSR, "Fosforik asidin eldesi(alosman M.S., Kopilov B.A., Abdullayev A.M.)", (1982)
78. İskenderov S.R., Alekperova O.M., Abdullayev A.M., "Bis-eudometilenoktamin karbon asitleri esasında elde edilen sikkativler", Lak boya materyalleri, No.1, s.93, (1989)
79. Abdullayev A.M., "Geçiş metal naftenatlarının sentezi, fizikokimyasal özellikleri ve uygulama alanları", İlimler doktora tezi, Taşkent, (1990)

Yığılmağa verilmişdir 07.12.2007
Çapa imzananmışdır 08.24.2007
Kağız formatı 60x84 $\frac{1}{16}$
H/h həcmi 9.5
Tiraj 200



«TƏKNUR» MMC-nin mətbəəsində çap edilmişdir
Ünvan: H.Cavid 31

