جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: النظريات التي فسرت التآصر في المركبات التناسقية

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena@tu.edu.iq

النظريات التي فسرت التآصر في المركبات التناسقية

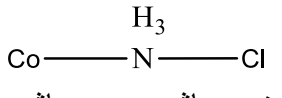
اولاً: نظرية السلسلة (Chain theory)

تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أواصر للكربون وتكوين السلاسل كربون-كربون في المركبات العضوية لذلك قُدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية، ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد اقترح بلومستراند وجورجنسن وجود ثلاث أواصر للكوبلت الثلاثي في معقداتهُ باستخدام البنية التسلسلية في تفسير وجود جزيئات الامونيا للمعقد $CoCl_3.6NH_3$، حيث افترض بلومستراند وجورجنسن ما يأتي:

1-يرتبط الايون الفلزي المركزي (Co) بعدد من الاواصر بنفس عددهُ التأكسدي.

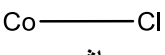
2-الجزيئات المتعادلة (NH_3) ترتبط ارتباط مباشر بالكوبلت.

3-الايونات (Cl^-) ترتبط ارتباط مباشر او غير مباشر بالكوبلت.



مباشر غير مباشر

(Cl) غير مباشر يتآين (يترسب)



مباشر

(Cl) مباشر لا يتأين (لا يترسب)

أما جزيئات (NH_3) لا تتأين أي (لا تترسب) لأنها جزيئات متعادلة وترتبط ارتباط مباشر مع (Co).

* أعتمد جورجنسن على ما يلي: -

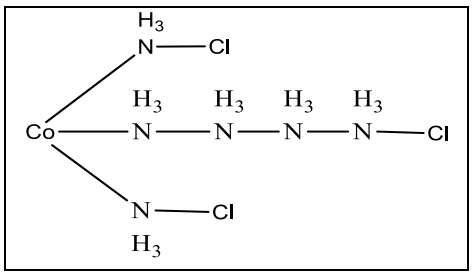
1-التوصيل الكهربائي (المولاري)

2-ترسيب الكلوريد على هيئة (AgCl) كلوريد الفضة وذلك من خلال إضافة نترات الفضة ($AgNO_3$) الى محلول المركب.

* ولتطبيق نظرية السلسلة على المركبات نلاحظ ما يلي: -

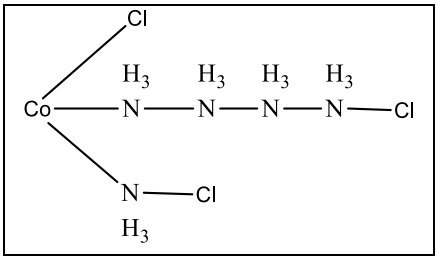
المركب / $CoCl_3.6NH_3$

عند قياس التوصيل الكهربائي للمركب $CoCl_3.6NH_3$ لاحظ ان المركب يعادل (4) ايونات أي (ثلاثة ايونات من الكلوريد $3Cl^-$ وايون واحد من الكوبلت Co^+) وعند إضافة نترات الفضة للمركب سوف يترسب 3 مولات من AgCl بما ان 3 مولات من AgCl تترسب اذن $3Cl^-$ ترتبط ارتباط غير مباشر بأيون الكوبلت، لذلك تكون صيغة المركب حسب نظرية جورجنسن (السلسلة) كما موضح: -



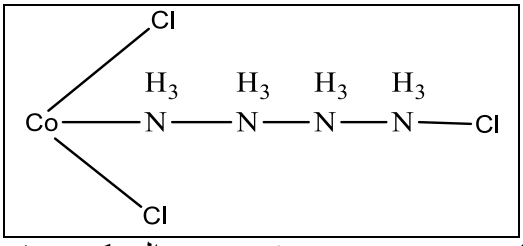
المركب / $CoCl_3.5NH_3$

عند قياس التوصيل الكهربائي للمركب $5NH_3$.$CoCl_3$ لاحظ ان المركب يعادل (3) ايونات أي (اثنان من ايونات الكلوريد $3Cl^-$ وايون واحد من الكوبلت Co^+) وعند إضافة نترات الفضة للمركب سوف يترسب 2 مول من AgCl ، بما ان 2 مول من AgCl تترسب اذن $2Cl^-$ ترتبط ارتباط غير مباشر بأيون الكوبلت وايون واحد من الكلوريد $1Cl^-$ يرتبط مباشر مع ايون الكوبلت، لذلك تكون صيغة المركب حسب نظرية جورجنسن (السلسلة) كما موضح:-



المركب / $CoCl_3.4NH_3$

عند قياس التوصيل الكهربائي للمركب $4NH_3$.$CoCl_3$ لاحظ ان المركب يعادل (2) ايونين أي (ايون من الكلوريد $1Cl^-$ وايون واحد من الكوبلت Co^+) وعند إضافة نترات الفضة للمركب سوف يترسب 1 مول من AgCl ، بما ان 1 مول من AgCl تترسب اذن $1Cl^-$ ترتبط ارتباط غير مباشر بأيون الكوبلت وأيونين من الكلوريد $2Cl^-$ ترتبط مباشر مع ايون الكوبلت، لذلك تكون صيغة المركب حسب نظرية جورجنسن (السلسلة) كما موضح:-



* استطاع بلومستراند وتلميذهُ جورجنسن من تحضير المركب ($IrCl_3.3NH_3$) وقد وجد جورجنسن عملياً ان المركب لا يوصل التيار الكهربائي ولا يرسب الكلوريد عند إضافة نترات الفضة وهذا يعني حسب نظريه السلسلة:-

(ان ايونات الكلوريد الثلاثة $3Cl^-$ تتصل اتصال مباشر مع ايون (Ir) وفي هذه الحالة كيف تتصل جزيئات $3NH_3$ بايون (Ir) حيث افترض جورجنسن ان جزيئات الامونيا NH_3 يجب ان تتصل مباشر مع الايون الفلزي ولا يجوز ان تتصل اتصال غير مباشر ولهذا شك جوجنسن في صحة نظريتهُ في تفسير تآصر المعقدات وهذا سبب فشل نظرية السلسلة).

يمكن تعريف نظرية السلسلة: -

(وهي النظرية التي تفسر تكوين المركبات التناسقية (المعقدات) بافتراض ان الليكاندات ترتبط مع بعضها بشكل سلسلة تشبه السلاسل التي ترتبط بها ذرات الكاربون في المركبات العضوية وترتبط هذه الليكاندات مع الايون الفلزي المركزي لإشباع نوع واحد من التكافؤ).

ثانياً: نظرية فيرنر التناسقية (Werner Coordination theory)

قام العالم فيرنر في عام 1893م بوضع نظريتهُ التناسقية والتي أصبحت اساساً للنظريات الحديثة وفيما يلي اهم الفرضيات لهذه النظرية: -

- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ وهي: -

التكافؤ اولي (Primary valance) متأين والذي يسمى بحالة التأكسد للفلز ويرمز لهُ بالخط المتقطع (-------) عند رسم المركب والذي يساوي عدد تأكسد العنصر.

التكافؤ الثانوي (Secondary valance) غير متأين ويسمى بعدد التناسق ويرمز لهُ بالخط المتصل (_____) عند رسم المركب والذي يساوي عدد التناسق.

- تتشبع التكافؤات الأولية بالأيونات السالبة اما التكافؤات الثانوية تتشبع بالأيونات السالبة او الجزيئات المتعادلة (الليكاندات) وبهذا فان كل فلز يحاول ان يشبع كلا التكافؤين.
- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول ايون الفلز المركزي وهذا هو أساس الكيمياء الفراغية للمعقدات الفلزية أي ان التكافؤ الثانوي هو الذي يحدد الشكل الهندسي للمعقد.

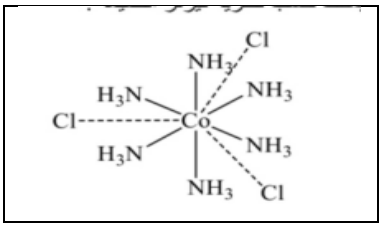
* اعتمد فيرنر ايضاً على: -

1- التوصيل الكهربائي 2- ترسيب كلوريد الفضة (AgCl)

حيث درس فيرنر المعقدات نفسها التي درسها جورجنسن

المركب / $CoCl_3 . 6NH_3$

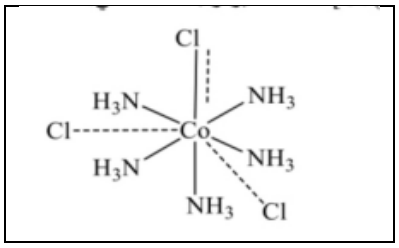
ان ايونات الكلوريد $3Cl^-$ اشبعت التكافؤ الاولي وبهذا فحالة التأكسد للكوبلت هي 3 اما جزيئات الامونيا الستة فقد اشبعت التكافؤ الثانوي وبهذا فأن العدد التناسقي للكوبلت هي ستة، وتسمى الجزيئات المتناسقة مع الفلز والمتصلة اتصال مباشر به بالليكاندات والتي تقع ضمن الكرة التناسقية للفلز، حيث ترتبط الليكاندات مع الفلز داخل الكرة التناسقية بأواصر تناسقية بينما ترتبط الايونات الواقعة خارج الكرة التناسقية بأواصر الايونية، وهكذا فان محلول هذا المعقد يوصل تياراً كهربائياً مكافئ لوجود أربعة ايونات و عند إضافة نترات الفضة تترسب ثلاث مولات من كلوريد الفضة، وبذلك تكون الصيغة الجزيئية للمركب Cl_3 $[Co(NH_3)_6]$ اما الصيغة التركيبية كما موضح:-



المركب / $CoCl_3 . 5NH_3$

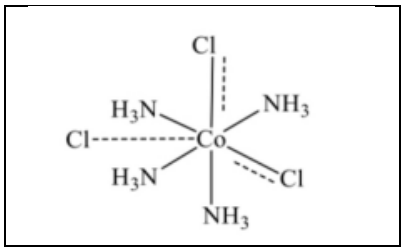
هنا نجد ان أحد ايونات الكلوريد اشبعت كلا التكافؤين الاولي والثانوي لذا فان ايون الكلوريد هذا لا يترسب بسهولة عند إضافة نترات الفضة كونهُ مرتبط ارتباط قوي ومباشر بأيون الكوبلت

داخل الكرة التناسقية حيث ان التوصيل الكهربائي للمركب 3 ايونات ويرسب 2 مول من كلوريد الفضة لذلك فان الصيغة الجزيئة للمعقد $[Co\ (NH_3)_5Cl]\ Cl_2$ اما الصيغة التركيبة هي



المركب / $CoCl_3.\ 4NH_3$

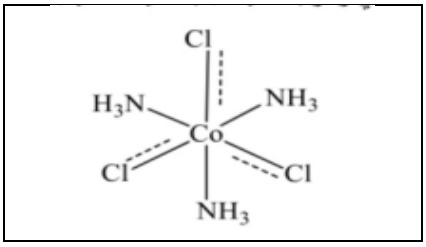
عند قياس التوصيل الكهربائي للمركب اظهر ايونين ويرسب 1 مول من كلوريد الفضة عند إضافة نترات الفضة وبهذا فان اثنين من ايونات الكلوريد يشبعان كلا التكافؤين الاولي والثانوي ولا يترسبان عند إضافة نترات الفضة أي يرتبطان مباشر مع ايون الكوبلت حيث تكون الصيغة الجزيئية لهُ $[Co(NH_3)_4Cl_2]\ Cl$ اما الصيغة التركيبة تكون:-



المركب / $CoCl_3.\ 3NH_3$

اما هذا المركب فهو غير محضر بل افترضهُ العالم جورجنسن فوضع لهُ تركيب مشابه للمركب $CoCl_3.\ \ 4NH_3$ وان التوصيل الكهربائي له ايونين وانهُ يرسب 1 مول من كلوريد الفضة عند إضافة نترات الفضة لان الكلوريد غير متصل مباشرة مع ايون الكوبلت حسب نظرية السلسلة.

اما حسب نظرية فيرنر فقد وضع الصيغة التركيبة لهُ كما موضح: -



حيث يتضح من الصيغة ان المركب لا يتأين أي لا يترسب لان جميع ارتباطاتهُ قوية ومباشرة مع ايون الكوبلت أي ان فيرنر تنبأ حسب الصيغة بعدم تأين المركب $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ بعكس ما جاء به جورجنسن وقد بينت النتائج العملية ان المركبات من نوع $[M(NH_3)_3Cl_3]$ لا تترسب في المحلول مما يبرهن عدم صحة نظرية السلسلة وعززت نظرية فيرنر التناسقية.