

الفصل الخامس: نظريات التاصر للمعقدات

لقد كان من الضروري وجود نظرية مناسبة لتفسير كل الحقائق العملية ولهذا فقد طرحت عدة فرضيات و نظريات وسوف نناقش تلك التي استخدمت بشكل واسع .

❖ نظرية السلسلة :- (Chain Theory)

تأثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أو اصر 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 ويورجنسن وجود ثلاث أو اصر للكوبلت الثلاثي (III) Co في معقداته باستخدام البنية التسلسلية (Chain St.) في تفسير وجود جزيئات الأمونيا الست $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ كما مبين أدناه :

Compound	Chain Structure	Number of Cl precipices ions
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- غير المتصلة اتصالاً مباشراً بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة AgNO_3 بحيث تتخذ الصيغ المبيبة أعلاه , ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ تكون مشابهة لتلك التي في المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ لكنه وجد عملياً بأنه لايعطي راسباً عند إضافة محلول نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية .

❖ نظرية فرنر التناسقية : (Werner's Coordination Theory)

تعتبر نظرية فيرنر 1893 هي الأولى في شرح الاواصر في المركبات التناسقية ، حيث اثبتت أنها شاملة للموضوع و لقد صيغت هذه النظرية قبل نظرية اصرة التكافؤ، ومنح فيرنر جائزة نوبل في الكيمياء عام 1913. حيث قام بتجارب على معقدات الكوبلت مع جزيئات الأمونيا و أيونات الكلور.

افتراضات فيرنر:

1. تمتلك المعقدات نوعين مختلفين من التكافؤ, هما:
 - تكافؤ أولي أو التكافؤ المتأين. وتدل على حالة الأكسدة.
 - تكافؤ ثنائي أو التكافؤ غير المتأين. وتدل على عدد التناسق.
2. تتشعب التكافؤات الأولية بالأيونات السالبة أو الأيونات الموجبة أما التكافؤات الثنائية فتتشعب بالايونات السالبة أو الموجبة أو الجزيئات المتعادلة و بهذا يكون كلا التكافؤين مشبعين.
3. كما أفترض أن جزيئات الأمونيا تتجه نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول الأيون المركزي، و عددها يتعدى حالة التأكسد الخاصة بالفلز المركزي.

أضاف فيرنر كمية زائدة من نترات الفضة إلى سلسلة من المركبات التناسقية ثم عين وزن كلوريد الفضة المترسب و ذلك بغرض معرفة نسبة أيون الكلوريد المترسب والموجود في المعقد. و باستخدام التوصيل الكهربائي تمكن فيرنر من معرفة عدد الأيونات في المركب، حيث يعتمد التوصيل الكهربائي للمحلول على تركيز المذيب و عدد الشحنات الموجودة، و باستخدام التوصيل المولاري و إبقاء التركيز ثابتا فإن عدد الشحنات في المعقد يمكن استنتاجه بمقارنة القيمة الناتجة مع قيمة لمادة أيونية بسيطة و معروفة. و لقد دلت قيم التوصيل الكهربائي المستنتجة من قبل فيرنر على التركيب المقترح نفسه.

وبالاعتماد على نتائج الدراسات العملية المبينة في أدناه , يمكن توضيح نظرية فرنر التناسقية :

Colour	Formula	Product	Electrolyte
Yellow	$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	$+ \text{excess Ag}^+$	3AgCl
Purple	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	$+ \text{excess Ag}^+$	2AgCl
Green	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	$+ \text{excess Ag}^+$	AgCl
Violet	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	$+ \text{excess Ag}^+$	AgCl

وقد استدل فيرنر بأن ذرات الكلور الثلاثة في المركب $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_6$ تكون أيونية لأنها تترسب جميعها بواسطة نترات الفضة مباشرة، فتعمل كتكافؤات أولية، وتدل على حالة الأكسدة. و ترتبط بأواصر أيونية مع كرة التناسق.

في حين أن جزيئات الأمونيا الستة غير متأينة فتعمل كتكافؤات ثانوية، وتدل على عدد التناسق. و تتأصر مع الفلز داخل كرة التناسق بأواصر تناسقية.

كما أستدل فيرنر بأنه يمكن الحصول على المعقد $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$ وذلك عن طريق فقد جزيئ أمونيا، و في الوقت نفسه يستبدل أيون كلوريد من كونه تكافؤاً أولياً أيونياً إلى تكافؤ ثنائياً غير متأين. ويتكون التكافؤ الثنائي من خمسة جزيئات أمونيا و أيون كلوريد (غير مترسب) والتي ترتبط إلى أيون الكوبلت الثلاثي Co^{+3} مكونة معقداً. وبالمثل في معقد $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_4$ نجد أن أيون كلوريد واحد Cl^- يكون تكافؤاً أولياً في حين أن أيوني الكلوريد الأخرى (غير مترسبان) مع أربعة جزيئات من الأمونيا تكون اواصر تناسقية مع الفلز المركزي. و في المركب الأخير $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$ لا يترسب الكلوريد لأن جميع الأيونات ارتبطت باواصر تناسقية كتكافؤ ثنائي داخل الحيز التناسقي الذي يسلك في المحاليل كمجموعة واحدة.

(و بذلك فإن الفرضيتين الأوليتين تعطيان علاقة واضحة للصيغ البنائية للمركبات التناسقية)

و قد تمكن من وضع الفرضية الثالثة كما يلي:

بإثبات أن التكافؤ الثنائي هو ستة في هذه المعقدات، فقد حاول فيرنر أن يجد شكل المعقد.

و التركيبات المحتملة هي **المسدس المستوي**، و **الموشور الثلاثي** أو **ثمانية الأوجه**. و قد أوجد فيرنر عدد الأيزومرات المتكونة في المعقدات المختلفة والتي يمكن تحضيرها في المعمل و قارنها بعدد الأيزومرات التي يمكن استنتاجها نظريا لكل شكل محتمل فوجد أن النتائج تؤيد بقوة بأن الشكل هو ثماني الأوجه ، ولم يكن هذا الإثبات مطلقاً نظراً لأن الشروط التجريبية لتحضير جميع الأيزومرات لم تكن معروفة في ذلك الوقت و لكن أصبح معروفاً الآن بأنه ثماني الأوجه فعليا بواسطة التحليل بالأشعة السينية، كما ثبت علمياً بأن ثماني السطوح تكون أكثر ثباتاً:

(1) نظراً لأن أطوال الاواصر متباعدة بين الليكاندات أكثر من الموشور.

(2) الاواصر أقوى في الشكل الثماني.

و أخيراً تمكن فيرنر من:

✱ تطوير مبدأ يستند إلى إحاطة أيون الفلز بعدد من الليكاندات.

✱ وتمكن من استنتاج الشكل الهندسي للعديد من المركبات التناسقية.

✱ تمكن من معرفة التشابه الهندسي للمركبات التي قام بدراستها.

✱ تمكن من إثبات الصيغ المتكونة باستخدام أدلة كيميائية منها:

○ قياس التوصيل الكهربائي لمحاليلها المائية و التي تبين منها عدد الأيونات الموجودة.

○ تعيين نسبة الكلور الموجود كأيون كلوريد (أي تعيين نسبة ما يترسب منه بواسطة نترات الفضة).

Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3} + 3\text{Cl}^-$	432
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2} + 2\text{Cl}^-$	261
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{+1} + \text{Cl}^-$	97
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	3	6		$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0