

## المحاضرة الرابعة

Part  
(2)

## النظريات والفرضيات في تفسير المركب التناسقي :-

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 أوامر للكربون وتكوين السلاسل كربون - كربون في المركبات العضوية لذلك قدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية ، ونظراً للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد اقترح بلومستراند و يورجنسن وجود ثلاث أوامر للكوبلت الثلاثي (Co(III) 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 |
|---|-----------------|------------------------------|
| $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$<br>3 |                 | 3                            |

|                                    |  |   |
|------------------------------------|--|---|
|                                    |  |   |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ |  | 2 |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ |  | 1 |
| $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ |  | 0 |

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد  $\text{Cl}^-$  الغير متصلة اتصالا مباشرا بالذرة المركزية تترسب بشكل  $\text{AgCl}$  عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه ، ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في محلول  $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  تكون مشابهة لتلك التي في المركب  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  لكنه وجد عملياً بأنه لا يعطي رسباً عند إضافة نترات الفضة وهذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنها لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العملية .

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

هذه النظرية أعطت تفسيراً مناسباً لوجود وسلوك المعقدات الفلزية حيث تعتبر إحدى القواعد الأساسية المؤدية إلى معرفة الكيمياء اللاعضوية ومفهوم التكافؤ بافتراض :

1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ ، تكافؤ أولي متاين والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state) و تكافؤ

ثانوي غير متاين ويعرف بالعدد التناسقي (Coordination number).

2- يحاول إشباع التكافؤ الأولي و التكافؤ الثانوي كل عنصر.

3- تتجه التكافؤات الثانوية نحو مواقع ثابتة في الفراغ حول أيون الفلز المركزي .

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

| Colour | Formula                            | Product                    | Electrolyte           |
|--------|------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Yellow | $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ | + excess $\text{Ag}^+$ ——— | 3 $\text{AgCl}$ 3 : 1 |
| Purple | $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ | + excess $\text{Ag}^+$ ——— | 2 $\text{AgCl}$ 2 : 1 |
| Green  | $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | + excess $\text{Ag}^+$ ——— | $\text{AgCl}$ 1 : 1   |
| Violet | $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ | + excess $\text{Ag}^+$ ——— | $\text{AgCl}$ 1 : 1   |

فالمركب الأول هو  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  قد اشيع تكافؤه الأولي (OX.St) للكوبلت (Co(III)) بثلاثة من أيونات الكلوريد السالبة التي تعادل شحنة أيون الفلز المركزي ، أما التكافؤ الثانوي (Coordination N.) للكوبلت هو (6) الذي اشيع بجزيئات

الامونيا المتعادلة ( الليكاندات ) المتصلة مباشرة بذرة الفلز و يقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Sphere) للفلز. والصيغ البنائية التي اقترحها فرنر للمعادن يمكن توضيحها كما يأتي :

| Complex            | Ox.S<br>t | Co.<br>N | Structure Formula | N.Ions in<br>Solution          | Conductivity |
|--------------------|-----------|----------|-------------------|--------------------------------|--------------|
| $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ | 3         | 6        |                   | $[Co(NH_3)_6]^{+3} + 3Cl^-$    | 432          |
| $CoCl_3.5NH_3$     | 3         | 6        |                   | $[Co(NH_3)_5Cl]^{+2} + 2Cl^-$  | 261          |
| $CoCl_3.4NH_3$     | 3         | 6        |                   | $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+1} + Cl^-$ | 97           |
| $CoCl_3.3NH_3$     | 3         | 6        |                   | $[Co(NH_3)_3Cl_3]$             | 0            |

وحسب نظرية فرنر المعقد الأخير لا يعطي أيون الكلوريد في المحلول و النتائج العملية تثبت ان المركبات من النوع  $[M+3(NH_3)3Cl_3]$  لا تتاين في المحلول وهذه الحقيقة تثبت خطأ نظرية السلسلة و تؤكد النظرية التناسقية.