

نظرية السلسلة :- (Theory Chain)

تعرف ايضا بنظرية بلومنستراند - جورجنسن، تأثر الكيميائيون في بداية القرن التاسع عشر بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة او اصر للكربون وتكوين السلاسل كربون - كربون في المركبات العضوية لذلك قدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقّدات الفلزية ، ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح بلومنستراند و يورجنسن وجود ثلات او اصر للكوبالت الثلاثي في معقداته باستخدام البنية التسلسلية في تفسير وجود جزيئات الامونيا ست $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ كما مبين أدناه :

<i>Compound</i>	<i>Chain Structure</i>	<i>Number of Cl precipices ions</i>
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$		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

اقترح بلومنستراند نظرية السلسلة لتوضيح وجود المعقّدات حيث كان الاعتقاد السائد في حينها ان لكل عنصر تكافؤ واحد كما اسلفنا في اعلاه، لذلك اقترح هو وتلميذه جورجنسن وجود ثلات او اصر للكوبالت الثلاثي في معقداته.

كان ذلك بداية استخدام البنية المتسلسلة لتفصير وجود جزيئات الامونيا ست الاضافية في المعقد $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ لتكون ايونات Cl^- الثلاثة بعيدة عن الكوبالت الى حد ما (كما مبين في الجدول اعلاه) وهي تترسب بسهولة عند اضافة ايون الفضة على شكل كلوريد الفضة.

كما اقترح العالمان بنية المعقد $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ كما مبين الجدول اعلاه (ت 2) وان احد الايونات يرتبط مباشرة بالكوبالت وكان الافتراض ان هذا الايون لا يتربس ولا يتآين.

اما المعقد الفلزي الثالث (اعلاه) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ فيه ايونان للكلور مرتبطان بقوة مع ايون الكوبالت اكثر من الايون الثالث.

اخيرا، يمثل المعقد $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ كما في الشكل المبين في الجدول اعلاه لم يستطع جورجنسن من تحضير هذا المركب بل حضر بدلا عنه المركب $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ وقد وجد ان محولا من هذا المركب غير قابل للتوصيل الكهربائي كما انه لا يعطي راسبا عند اضافة نترات الفضة اليه.

وبذلك اثبتت جورجنسن عدم صحة نظرية السلسلة

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

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

افتراضات فرner:

١. تظهر معظم العناصر نوعين مختلفين من التكافؤ، هما:

• تكافؤ أولي أو التكافؤ المتأين. وتدل على حالة الأكسدة.

• تكافؤ ثانوي أو التكافؤ غير المتأين. وتدل على عدد التناسق

٢. يحاول كل عنصر اشبع كلا من حالة التكافؤ الأولي والتكافؤ الثنوي

فالتكافؤات الاولية تتسبّب باليونات السالبة في حين تتسبّب التكافؤات

الثانوية باليونات سالبة او ايونات متعدلة، وفي احياناً اخرى تعمل

اليونات السالبة على اشباع كلا التكافؤين.

٣. يتوجه التكافؤ الثنوي باتجاهات ذات موقع ثابتة في الفراغ فمثلاً تأخذ

ستة من هذه التكافؤات شكل ثماني السطوح.

قام فيرنر بإضافة كمية زائدة من نترات الفضة إلى سلسلة من المركبات التناسفية 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 بمقارنته القيمة الناتجة مع قيمة لمادة أيونية بسيطة و معروفة. و لقد دلت قيم التوصيل الكهربائي المستنيرة من قبل فيرنر على التركيب المقترن نفسه.

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

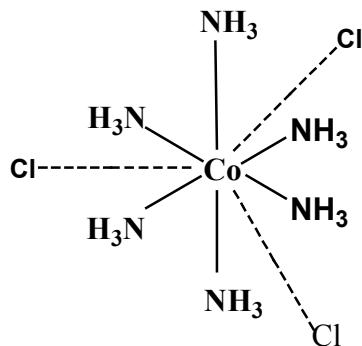
Colour	Formula		Product	Electrolyte
Yellow	$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	+ excess Ag^+	\longrightarrow	3AgCl
Purple	$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	+ excess Ag^+	\longrightarrow	2AgCl
Green	$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	+ excess Ag^+	\longrightarrow	AgCl
Violet	$\text{CoCl}_3 \cdot 4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

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

في حين أن جزيئات الأمونيا الستة غير متأينة فتعمل كتكافؤات ثانوية، وتدل على عدد التناصق. وتناصر مع الفلز داخل كرة التناصق بأواصر تناسفية.

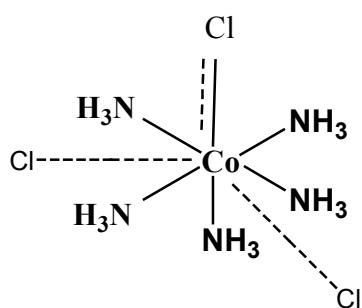
بمعنى أن هذا المعقد يكون فيه التكافؤ الأولي للكوبالت أو حالة الأكسدة $3 +$ حيث تعمل أيونات الكلور الثلاثة على اشباع التكافؤ الثلاثي للكوبالت (هذا يعني أن الأيونات التي تعادل شحنة الفلز تستعمل التكافؤات الأولية).

اما التكافؤات الثانوية او العدد التناسقي للكوبالت الثلاثي فهو (6) اذ يمثل عدد ذرات او جزيئات التي ترتبط مباشرة مع ذرة الفلز فالامونيا اتصلت بذرة مباشرة (كما في الشكل ادناه) وتدعى ليكائد وعندما يحصل ذلك تدعى الليكائدات بأنها داخل الكرة التناسقية.

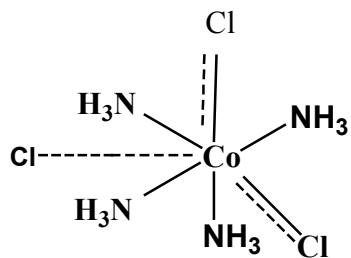


نلاحظ ان المعقد التناسقي محاطا بستة جزيئات امونيا بمعنى ان العدد التناسقي يكون مشبعا وبذلك يكون ارتباط ذرا الكلور بالفلز يكون ضعيفا وبذلك تكون التوصيلية الكهربائية بمقدار يكافئ 4 ايونات (ثلاث ايونات من الكلور والرابع ايون الكرة التناسقية)، كما تترسب ايونات الكلور بسهولة بواسطة نترات الفضة على شكل كلوريد الفضة.

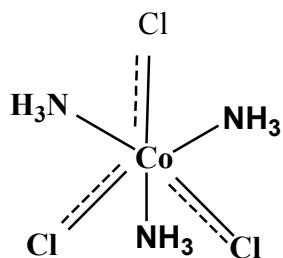
كما أستدل فيرنر بأنه يمكن الحصول على المعقد $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_5$ و ذلك عن طريق فقد جزء امونيا، و في الوقت نفسه يستبدل ايون كلوريد من كونه تكافؤا أوليا ايونيا إلى تكافؤ ثانيا غير متأين. ويكون التكافؤ الثنائي من خمسة جزيئات امونيا و ايون كلوريد (غير مترب) والتي ترتبط إلى ايون الكوبالت الثلاثي Co^{+3} مكونة معددا.



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 متربسان) مع أربعة جزيئات من الأمونيا تكون بأواصر تناسقية مع الفلز центральный.



و في المركب الأخير $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3$ لا يتربسان الكلوريد لأن جميع الأيونات ارتبطت بأواصر تناسقية تكافؤ ثنائية داخل الحيز التناسقي الذي يسلكه في المحاليل كمجموعة واحدة.



(و بذلك فإن الفرضيتين الأوليتين تعطيان علاقة واضحة للصيغة 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 المنشور الثلاثي أو ثماني الأوجه. و قد أوجد فيرنر عدد الأيسومرات المتكونة في المعقدات المختلفة والتي يمكن تحضيرها في المعمل

وقارنها بعدد الأيسومرات التي يمكن استنتاجها نظرياً لكل شكل محتمل فوجد أن النتائج تؤيد بقية بأن الشكل هو ثمانى السطوح، ولم يكن هذا الإثبات مطلقاً نظراً لأن الشروط التجريبية لتحضير جميع الأيسومرات لم تكن معروفة في ذلك الوقت ولكن أصبح معروفاً الآن بأنه ثمانى الأوجه فعلياً بواسطة التحليل بالأشعة السينية، كما ثبت علمياً بأن ثمانى السطوح تكون أكثر ثباتاً:

- ١) نظراً لأن أطوال الاواصر متباينة بين الليكандات أكثر من المنشور.
- ٢) الاواصر أقوى في الشكل الثمانى.

وأخيراً تمكّن فيرنر من:

- تطوير مبدأ يستند إلى إحاطة أيون الفلز بعدد من الليكандات.
- 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 الموجدة.
 - تعين نسبة الكلور الموجود كأيون كلوريد (أي تعين نسبة ما يترسب منه بواسطة نترات الفضة).

وتأتي أهمية الكيمياء الفراغية من خلال:

- فسرت عدداً كبيراً من الحقائق التي تهم المعقّدات المعروفة.
- ووضحت ثبات المعقّدات الجديدة.

فسرت المركبات الأيسوميرية المختلفة المعروفة سابقاً وكذلك تلك تم تحضيرها لاحقاً وهي مركبات هائلة العدد

الجدول في أدناه يبين جميع ما ذكر أعلاه:

Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
CoCl ₃ .6NH ₃	3	6		[Co(NH ₃) ₆] ⁺³ + 3Cl ⁻	432
CoCl ₃ .5NH ₃	3	6		[Co(NH ₃) ₅ Cl] ⁺² + 2Cl ⁻	261
CoCl ₃ .4NH ₃	3	6		[Co(NH ₃) ₄ Cl ₂] ⁺¹ + Cl ⁻	97
CoCl ₃ .3NH ₃	3	6		[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]	0