

الكيمياء اللاعضوية IV كيمياء العناصر الانتقالية

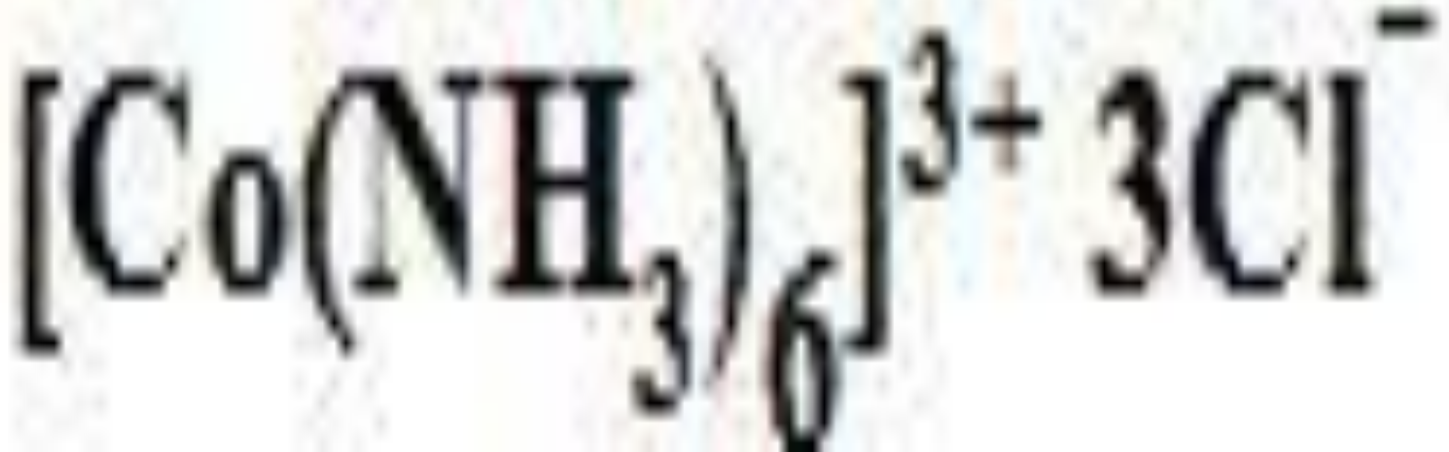


م. شيماء عادل محمد
مدرس المادة

نظرية السلسلة Chain Theory

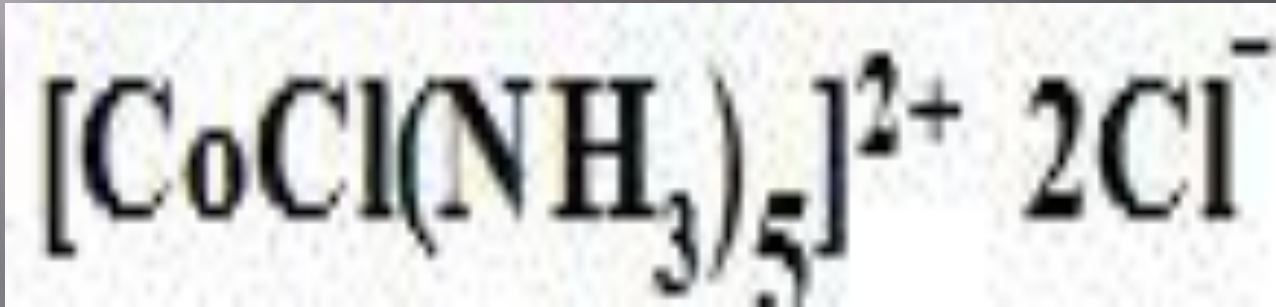
- أثر الكيميائيون بشكل واضح بمفهوم وجود أربعة أواصر الكربون وتكوين السلاسل كربون
 - كربون في المركبات العضوية لذلك قُدمت هذه النظرية في تفسير وجود المعقدات الفلزية ،
 - ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فقد اقترح بلومسرت و
 - يورجنسن وجود ثلاث أواصر الكوبلت الثلاثي (Co(III) في معقدات باستخدام البنية التسلسلية
 - (Chain St.) في تفسير وجود جزيئات الأمونيا الست
 - CoCl₃.6NH₃ كما مبين أدناه :
- Number of Cl- precipices ions Chain structure compound

يعتبر المعقد ادناه الصيغة الاولى
لمعقد بلومسترااند ويورنكسن



الحالة الثانية

□ يدل الاختبار على أن ذرتين فقط من ذرات الكلور الثلاثة , هي الموجودة في حالة مرتبطة بروابط الكترولستاتيكية , بينما ذرة الكلور (السالبة) وجزيئات الامونيا (المتعادلة) والكوبلت قد اتجهت جميعا إلى الكاثود (السالب) . تمكّن بلومسترد من تفسير ذلك باعتبار أن الصيغة الجزيئية للمركب الثاني هي:



□ في هذه الحالة تكون الذرات الثلاثة كما يدل الاختبار الثالث اثنان منها هما ذرات الكلور والثالث هو

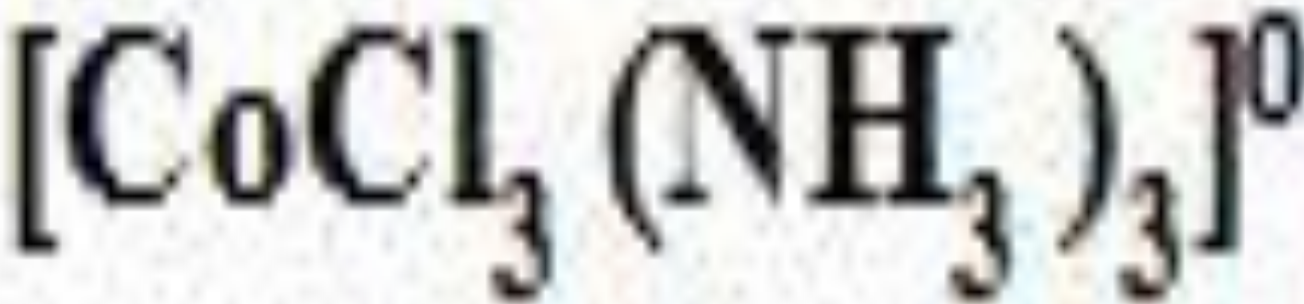


□ هذا المعقد الأخير يحتوي على ذرة الكلور السالب , ومعقد الكوبلت الثلاثي الموجب وجزيئات الامونيا الخمس

المركبان الثالث والرابع



المركب الخامس



يلاحظ أن المركبان الثالث والرابع يحمل كل منهما شحنة موجبة \square واحدة , بينما المركب الخامس لا يحمل شحنة، والسبب في ذلك أن شحنات الكلور الثلاثة التي ارتبطت بالكوبلت عادت شحنة الأخير (+3) ومن ثم أصبحت محصلة الشحنات تساوي صفرا بالنسبة لهذا المعقد . وهذا سبب فشل نظرية السلسلة لعدم قدرتها على تفسير سلوك المعقد الأخير وكذلك لم يستطع العالمين تحضيره بل حضروا معقد الايريديوم $[\text{IrCl}_3(\text{NH}_3)]^0$

□
عدد الايونات المترسبة $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (3)

(2) $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

(1) $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$

□
 $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ (0)

فقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- الغير متصلة اتصالا مباشرة بالذرة المركزية تترسب بشكل AgCl عند إضافة زيادة من محلول نترات الفضة AgNO_3 بحيث تتخذ الصيغ المبينة أعلاه ، ويمكن أن نتوقع بأن سلوك أيونات الكلوريد في $\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ تكون مشابهة لتلك التي في

المركب $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ لكن وجد عمليا بأنة لا يعطي راسبا عند إضافة محلول نترات الفضة
ولذا يبين ضعف نظرية السلسلة حيث أنيا لم تستطع ان تفسر كافة النتائج العممية .

□

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 بفرضيات :
- 1- كل فلز يمتلك نوعين من التكافؤ، تكافؤ أولي متأين والذي يعرف بحالة التأكسد (Oxidation state) وتكافؤ ثانوي غير متأين 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.



أجرى فيرنر عدة تفاعلات بين محلول كلور الكوبلت الثلاثي ومحلول الامونيا المائي، حيث تمكن الحصول على المركبات

| اللون | صيغة المركب | التسلسل |
|-----------|-----------------------------------|---------|
| برتقالي | $3\text{HN}_3 \cdot 6\text{CoCl}$ | 1 |
| ارجواني | $3\text{NH}_3 \cdot 5\text{CoCl}$ | 2 |
| اخضر | $3\text{NH}_3 \cdot 4\text{CoCl}$ | 3 |
| بنفسجي | $3\text{NH}_3 \cdot 4\text{CoCl}$ | 4 |
| أزرق مخضر | $3\text{NH}_3 \cdot 3\text{CoCl}$ | 5 |

إن الفرق بين هذه المركبات من النظرة الأولى هو النسبة التي بين جزئ كلور الكوبلت الثلاثي إلى عدد جزيئات الامونيا وهي $1/6, 1/5, 1/4, 1/4, 1/3$ على التوالي

-
- معقدات فيرنر المركبات (+Ag) الاختبار الأول : إضافة نترات الفضة
- $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow 3 \text{AgCl}$
-
- $\text{CoCl}_3.5\text{NH}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow 2 \text{AgCl}$
-
- $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}$
-
- $\text{CoCl}_3.4\text{NH}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}$
-
- لا يتكون راسب $\rightarrow \text{CoCl}_3.3\text{NH}_3 + \text{AgNO}_3$
-

الاختبار الثاني : التحليل الكهربائي

| المركب | عند المهبط | عند المصعد | التسلسل |
|-------------------------------|-----------------------|----------------------------------|---------|
| ${}_{3}\text{Co.NH}$ | $\text{Cl}3^{-}$ | ${}_{3}\text{NH}_3.6\text{CoCl}$ | 1 |
| $\text{Cl}_3\text{Co.NH}^{-}$ | $\text{Cl}2^{-}$ | ${}_{3}\text{NH}_3.5\text{CoCl}$ | 2 |
| $\text{Cl}_3\text{Co.NH}^{-}$ | Cl^{-} | ${}_{3}\text{NH}_3.4\text{CoCl}$ | 3 |
| $\text{Cl}_3\text{Co.NH}^{-}$ | Cl^{-} | ${}_{3}\text{NH}_3.4\text{CoCl}$ | 4 |
| - | لا يحدث تحليل كهربائي | ${}_{3}\text{NH}_3.3\text{CoCl}$ | 5 |