

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 ، ونظرا للاعتقاد السائد في ذلك الوقت عن وجود نوع واحد من التكافؤ فلقد أقترح بلومستراند و يورجنسن وجود ثلاث أواصر 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
$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	$\begin{array}{l} \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \text{Co} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \\ \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Co} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \\ - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \text{NH}_3 - \text{Cl} \end{array}$	2
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Co} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} \\ - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	1
$\text{CoCl}_3 \cdot 3\text{NH}_3$	$\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Co} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_3 - \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$	0

فلقد وجد أن أيونات الكلوريد Cl^- الغير متصلة اتصالا مباشرا 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 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ لكنه وجد عمليا بأنه لا يعطي راسبا 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)

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 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.

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

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

فالمركب الأول $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ قد اشبع 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 اشبع بجزيئات الامونيا المتعادلة (الليكاندات (المتصلة مباشرة بذرة الفلز و يقال أنها موجودة في الكرة التناسقية (Coordination Sphere) للفلز. والصيغ البنائية التي اقترحها فرنر للمعقدات يمكن توضيحها كما يأتي:



المحاضرة الثالثة

Complex	Ox.St	Co.N	Structure Formula	N.Ions in Solution	Conductivity
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	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

وحسب نظرية فرنر المعقد الأخير لا يعطي أيون الكلوريد في المحلول و النتائج العملية تثبت ان المركبات من النوع $[\text{M}^{+3}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ لا تتاين في المحلول وهذه الحقيقة تثبت خطأ نظرية السلسلة و تؤكد النظرية التناسقية

من احدى ميزات المركبات التناسقية هو عدد الليكاندات المرتبطة بالذرة المركزية ، وعرف هذا العدد حسب نظرية فرنر بالتكافؤ الثانوي للذرة المركزية وفي الاصطلاحات الحديثة يسمى هذا العدد التناسقي وتتراوح قيم الاعداد التناسقية من 2 الى 12 وقد تمت ملاحظة هذه الاعداد في المركبات التناسقية وتحدد قيمة العدد التناسقي حسب طبيعة الايون المركزي ، وحالة تأكسده