

# الباب العاشر المركبات التناسقية



## الباب العاشر

### " المركبات التناسقية ( المعقدات ) "

إن المركبات التي تتكون بواسطة الاتحاد النسبي المقنن لمادتين مشبعين ظاهريًا أو أكثر، والتي هي نفسها قادرة على الوجود بصورة منفصلة عن بعضها تعرف بمركبات الإضافة أو بالمركبات الجزيئية. وهذه تقع في فئتين رئيسيتين :

#### أ- الأملاح المزدوجة :

وهذه توجد فقط في هيئة بلورية وتعاني تجزؤًا إلى مكوناتها عند إذابتها في الماء، مثل  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  ، المونيوم بوتاسيوم كبريتات ( شب البوتاسيوم ) و  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ، أمونيوم حديد (II) كبريتات. لكن الأملاح المزدوجة في أحيان كثيرة جدًا تحتوي على أيونات معقدة قد توجد في أي جزء من الملح المزدوج. فمثلاً نجد أن المركب  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  يكتب بدقة أكبر بالشكل  $(SO_4)^{2-} \cdot 6H_2O$   $K^+[Al(H_2O)_6]^{+3}$ ، حيث أن الأيون  $[Al(H_2O)_6]^{+3}$  يوجد في كل من الحالة الصلبة وحالة المحلول المائي .

#### ب- المعقدات :

وهذه تحتفظ بهويتها في المحلول ويمكن استردادها منه .وعند الإذابة في الماء ، تتحلل المعقدات إلى الأيون المعقد والأيون البسيط ( عادة ) ، مثل ما يلي :



ويمكن بلوغ الاستدلال على وجود هذه الأيونات المنفصلة بواسطة تقنيات الصفة التجمعية **Colligative property** أي مثل، انخفاض درجة الانجماد ، والتي تعتمد على عدد الجسيمات المنفصلة الموجودة في المحلول .

وبالإضافة إلى ذلك ، هنالك أيضًا بعض تحلل للمعد الأيوني نفسه ، - رغم إمكانية كونه قليلاً فقط - الذي يؤدي إلى ثابت استقرار لكل معد ومن دراسة قيم ثوابت الاستقرار هذه . يتضح في حالات معينة عدم وجود خط واضح بين المعقدات والأملاح المزدوجة .

والمعد الأيوني في مثل هذه الحالات هو على درجة عالية من عدم الاستقرار وينقسم إلى أيونات بسيطة .

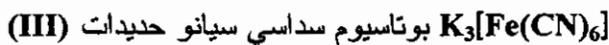
ومن ناحية أخرى ، إذا أنيب شب البوتاسيوم في الماء، فإن قياسات صفاته التجمعية تشير إلى احتواء المحلول على أيوني البوتاسيوم والألمنيوم بصورة منفصلة وعلى أيونات الكبريتات :



### التركيب الأساسي للمعقدات :

تبين أن المعد يتألف من ذرة فلز مركزي أو أيون محاط بعدد من أيونات ذات شحنات معاكسة أو جزيئات متعادلة تمتلك أزواج منفردة من الإلكترونات القادرة على منحها إلى المدارات الفارغة لذرة الفلز أو الأيون. وتسمى مثل هذه المواد المعقدة بالليجاندا (Ligands) .

ونجد أن العدد الكلي للليجانداات الموجودة في معقد يتفق مع العدد التناسقي لذرة الفلز المركزي أو الأيون المركزي ، مثال ذلك :



ففي هذا المعقد يحاط أيون الحديد (III) المركزي بست ليجانداات من  $\text{CN}^-$  . ويكتب المعقد الأيوني محصوراً بين قوسين مستقيمين ، أي  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  . وفي المركب بوتاسيوم سداسي سيانو حديدات (III)، تكون النسبة الجزئية لأيونات البوتاسيوم إلى أيونات  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  هي 3:1 وذلك لغرض بلوغ التعادل الكهربائي .

### تسمية المعقدات :

إن التسمية العلمية الابعة لنظام اليوباك IUPAC ( الاتحاد العالمي للكيمياء البحتة والتطبيقية **International Union of Pure and Applied Chemistry** ) للمركبات المعقدة تتخضع فيما يلي :

- 1- يسمى الأيون الموجب دائماً قبل الأيون السالب .
- 2- أسماء الليجانداات تسبق أسم الأيون المركزي .
- 3- يشار إلى حالة التأكسد الأيون المركزي بأعداد رومانية توضع داخل أقواس وهي تلي مباشرة بعد الأيون المركزي .
- 4- الفلزات التي تكون معقدات أيونية سالبة تنتهي بالمقطع "آت" "ate" بينما في المعقدات الأيونية الموجبة والجزئيات المتعادلة تستعمل أسماؤها العادية .

5- نظام تحديد الليجانداات هو: أيونات سالبة، جزيئات متعادلة، وأخيراً أيونات موجبة. وضمن كل فئة من هذه الفئات يستعمل نظام الألقباء عندما يوجد أكثر من نوع واحد من الليجانداات .

والليجانداات الأيونية السالبة تنتهي بالحرف "و" ( O ) مثل  $CN^-$  سيانو، و  $Cl^-$  كلورو، و  $OH^-$  هيدروكسو، ... الخ. أما الليجانداات المتعادلة فنادرًا ما يتبدل أسمها، ولكن لاحظ  $H_2O$  "أكوا" ( aqua ) ،  $NH_3$  "امين" ( ammine ) ،  $CO$  "كربونيل"، والماء "أكوا" يسمى أولاً . والليجانداات الموجبة تنتهي بالمقطع "يوم" ( ium )، مثل  $NH_2-NH_3^+$  "هايدرازينيوم" (hydrazinium) .

6- وعندما يوجد رقم ضمن أسم الليجاندا ( مثل إيثار -2.1- ثنائي امين ) ( ethane-1,2-diamine ) ، فعندها ولغرض تجنب الأرباك، توضع مثل هذه الليجاندا بين قوسين، وتستعمل السابقة prefix ثنائي bis و ثلاثي tris ورباعي tetrakis ، إلى آخره بدلاً من di و tri و tetra .

### العدد التناسقي وشكل المعقدات الأيونية :-

يمكن توسيع فكرة "التهجين" لتفسر الترابط الذي نواجهه في غالبية المعقدات البسيطة وتفسير أشكالها أيضاً، والأشكال الشائعة هي كما يلي :

1- ثماني الوجوه

2- رباعي الوجوه المستوى

3- رباعي الوجوه الخطي

وحيث إن أيون الفلز المركزي هو فلز انتقالي، فإن فرق الطاقة بين الالكترونات في المدارات d العائدة للمدار قبل الأخير، والالكترونات في المدارات S و p العائدة للمدار الأخير هو صغير جدًا ، مما يفسر السهولة المقارنة التي تثار بها الالكترونات d لغرض استعمالها كالكترونات تكافؤ .

عدد التناسق	الشكل	أمثلة
2	Linear خطي	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^-$ $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$
4	Square planer رباعي مستوي	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$
4	Terahedral رباعي الوجوه	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{NiCl}_4]^-$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
6	Octahedral ثماني الوجوه	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3-}$ $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$

## مقدمة لنظريتي المجال البلوري والمجال الليجاندي :-

لقد طورت نظريتا المجال البلوري والمجال الليجاندي على أساس أن لأيون الفلز المركزي والليجانندات المنفردة في معقد، لها مجالاتها الكهربائية الخاصة بها. فالمجال الذي يسلطه الأيون المركزي يؤثر في الليجانندات ، والمجال الذي تسلطه الليجانندات يؤثر في الترتيب الالكتروني للأيون المركزي .

ونظرية المجال البلوري تهتم فقط بالتأثيرات المتبادلة الكهروستاتيكية بين المدارات  $d$  لأيون المركزي والمجال الكهربائي لليجانندات ، بينما في نظرية المجال الليجاندي أعيد تكرير هذه العوامل بتصويرها للمدارات الجزيئية التي يمكن تكوينها بواسطة مدارات الليجانندات ومدارات أيون الفلز .

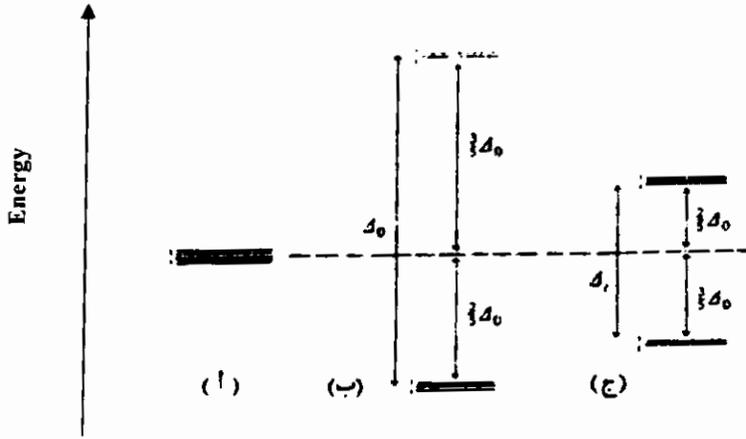
في الحالة المعزولة أو الحرة لأيون فلز انتقالي من فلزات السلسلة الانتقالية الأولى، تكون جميع مداراته  $3d$  الخمسة متشابهة من حيث الطاقة ويقال عنها أنها متساوية الانحطاط  $degenerate$ . ولكن ، عندما تكون هذه المدارات في مجال ليجاندي ، ولأنها ليست ذات شكل واحد، تنقسم إلى مجموعتين لكل منهما طاقة مختلفة قليلاً.

ووجد أن إحدى هاتين المجموعتين تتألف من ثلاثة مدارات وتسمى بالمجموعة  $t_{2g}$  ، وتتألف المجموعة الأخرى من مدارتين وتسمى بالمجموعة  $e_g$ . ومدارات المجموعة  $t_{2g}$  تتعلق بالمدارات  $d$  التي تتركز بين الاحداثيات  $x$  و  $y$  و  $z$  ، أما المدارين  $e_g$  فيتعلقان بالمدارين  $d$  اللذين يتركزان على امتداد الاحداثيات  $x$  و  $y$  و  $z$  .

وإذا تصورنا الآن معقدًا ثماني الوجوه ، تحتل الليجانندات أركانها الستة ، فعندها تسلط كل ليجاند مجالاً كهروستاتيكياً باتجاهات تعلق

بالاحداثيات  $x$  و  $y$  و  $z$ . وعليه، ستعاني الالكترونات في المدارين  $e_g$  للأيون المركزي ستعاني قوة تنافر أكبر مما تعانيه الالكترونات في مدارات  $t_{2g}$ . وبالنسبة لا تعد المدارات الخمسة  $3d$  متساوية الانحطاط. و فرق الطاقة بين هذين المستويين يمثل بالرمز  $\Delta$ .

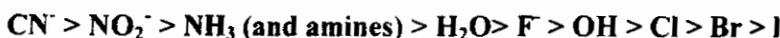
وإذا اعتبر معدل طاقة المدارات  $t_d$  الخمسة مساويًا إلى الصفر، فعندها ترتفع طاقة المدارتين  $e_g$  بمقدار يساوي  $3/5\Delta_0$  وتنخفض طاقة المدارين الثلاثة في  $t_{2g}$  بمقدار يساوي  $2/5\Delta_0$ . وفي الترتيب رباعي الوجوه لليجاندات الأربعة حول أيون الفلز المركزي، يكون للمجموعة  $t_{2g}$  طاقة أعلى مما للمجموعة  $e_g$ .



- ( أ ) المدارات الخمسية  $3d$  متساوية الانحطاط والتي تنقسم  
 (ب) بواسطة ليجاندات ستة تحيط أيون الفلز المركزي بشكل ثماني الوجوه  
 (ج) بواسطة أربع ليجاندات تحيط أيون الفلز المركزي بشكل رباعي الوجوه

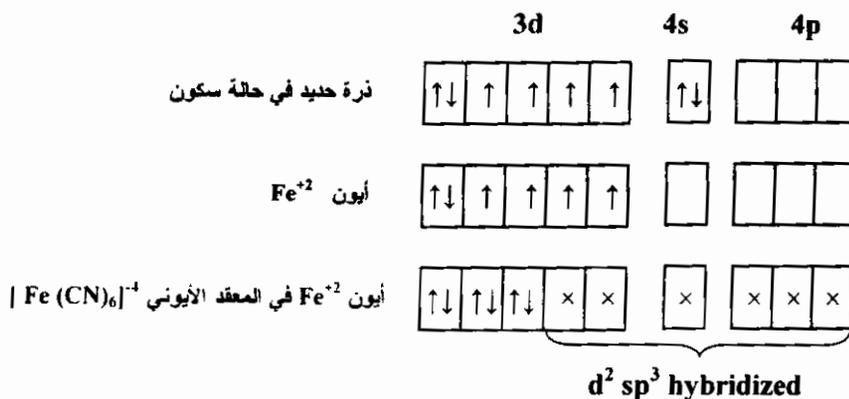
### قوة المجال البلوري للليجانندات :

تعتمد قيمة  $\Delta$  كثيرًا على قوة المجال البلوري . فلأيون فلز مركزي معين، إن نظام تناقص تأثير المجال البلوري لبعض الليجانندات الشائعة هو :



تسمى هذه السلسلة في بعض الأوقات بالسلسلة الطيفوكيميائية Spectrochemical .

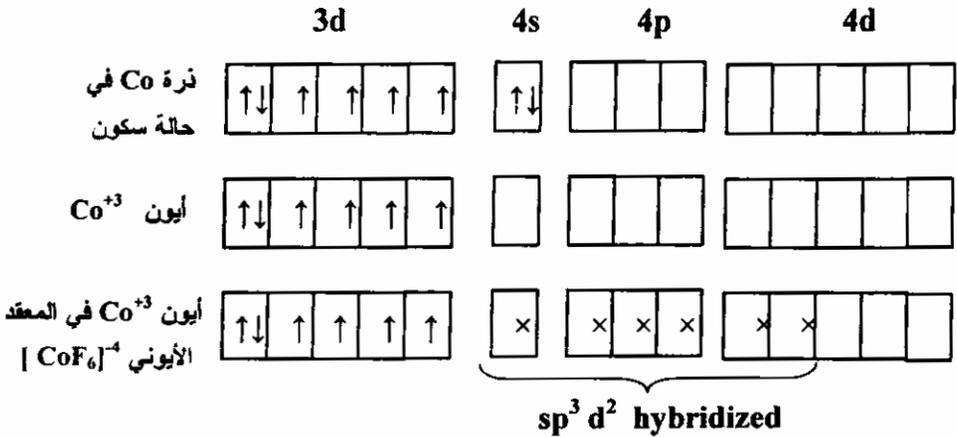
### المعدّات ثمانية الوجوه :



والعلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الإلكترونات بوهب من قبل الأيون  $\text{CN}^-$  في أيون سداسي سيانو حديدات (II)،  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، يحدث ازدواج لإلكترونات  $\text{Fe}^{+2}$  بواسطة الليجانندات  $\text{CN}^-$  ذات الصفات المعقدة العالية جدًا والتي لها مجال ليجاندي قوي. والأوربتالات الستة الفارغة الجاهزة لاكتساب أزواج الإلكترونات المنفردة من الأيونات  $\text{CN}^-$  هي مدارات هجينية.

وبما أن المدارات المستعملة في تكوين هذا المعقد الأيوني هي المدارات الداخلية **d** فقط، لذا فهو يوصف بمعقد ذي مدار داخلي ، ويكتب التهجين بالشكل  $d^2sp^3$  للدلالة عليه .

وهذا يفسر بصورة مرضية تساوي قوة الروابط في المعقد الأيوني وتركيبه ثماني الوجوه وصفاته الدايمغناطيسية. ( الأيون البسيط  $Fe^{+2}$  الذي يحتوي على أربع إلكترونات منفردة هو بارامغناطيسي قوي ) . والليجاندات الأقل قوة لها ميل أكبر لتترك الإلكترونات أيون الفلز منفردة، كما هو الحال في الأيون  $[CoF_6]^{-3}$  كما يلي :



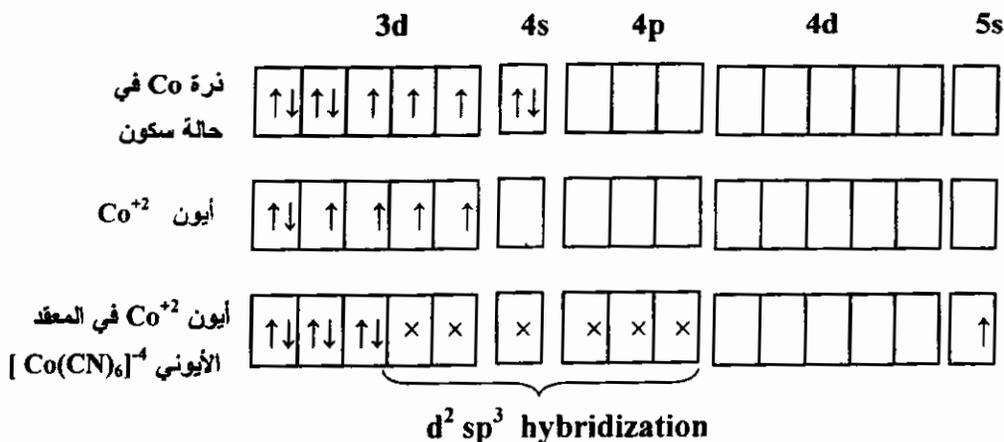
العلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الإلكترونات يوهب من قبل الأيون  $F^-$  .

وبما أن المدارات المستعملة في تكوين هذا المعقد الأيوني هي المدارات الخارجية **d** فقط، لذا فهو يوصف بمعقد ذي مدار خارجي، ويكتب التهجين بالشكل  $sp^3d^2$  بعكس التهجين  $d^2sp^3$  لمعقد المدار الداخلي. وبسبب وجود إلكترونات منفردة

في معقدات ذات المدار الخارجي من هذا النوع، فهي تظهر صفات بارامغناطيسية. وأمثلة أخرى مبيّنة في الجدول التالي :

المعقد الأيوني	عدد الالكترونات المنفردة
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	2
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	4

وتوسيع هذا التسبب قد يستعمل لتفسير سهولة تحويل المعقدات المحتوية على الأيون  $\text{Co}^{+2}$  إلى معقدات تحتوي على الأيون  $\text{Co}^{+3}$ ، رغم الاستقرارية المعروفة جيداً للأيون  $\text{Co}^{+2}$  كما يلي :

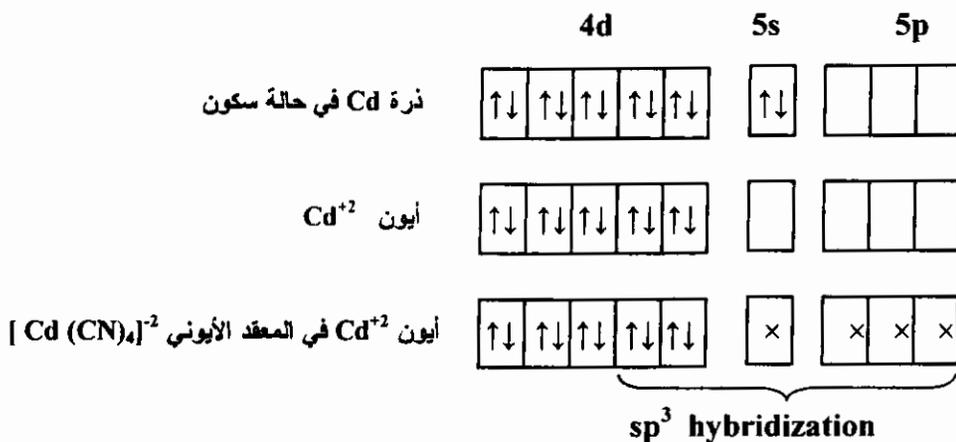


العلامة X تمثل زوجاً من الالكترونات المنفردة يوهب من قبل الأيون  $\text{CN}^-$ .

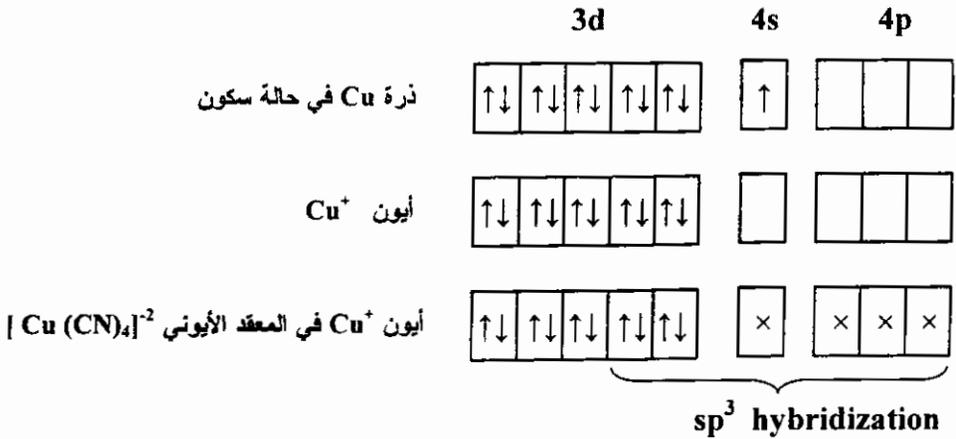
وعند وجود مجال ليجاندي قوي يحصل ازدواج الكترونات 3d ،  
 أما الإلكترون المتبقي فربما ينحى إلى المستوى 5s. وتتم خسارة  
 هذا الإلكترون بسهولة ، وهذا يدل على سهولة تأكسد أيون  $\text{Co}^{+2}$  إلى  $\text{Co}^{+3}$   
 في المعقد .

### المعقدات رباعية الوجوه :

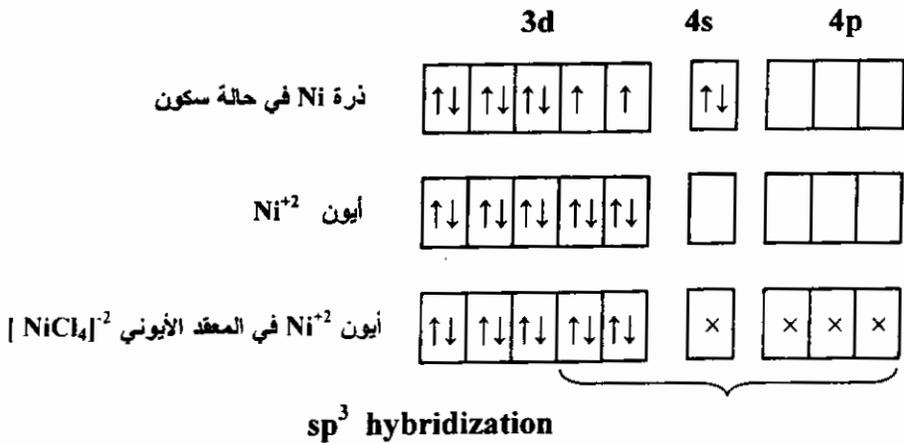
إن المعقدات رباعية الوجوه ، كما هي ممثلة بالمعقد  
 الأيوني  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{-2}$ ، يمكن تفسيرها بدلالة التهجين  $\text{sp}^3$  لاوربتالات  
 أيون الفلز المركزي كما يلي :



العلامة X زوجًا منفردًا من الإلكترونات التي توهب من  
 قبل الأيون  $\text{CN}^-$  . وقد يفسر تكوين معقدات رباعية الوجوه لأيون  
 النحاس (I) ذات الصفات الديامغناطيسية، قد يفسر بطريقة مشابهة ،  
 مثل  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$  كما يلي :



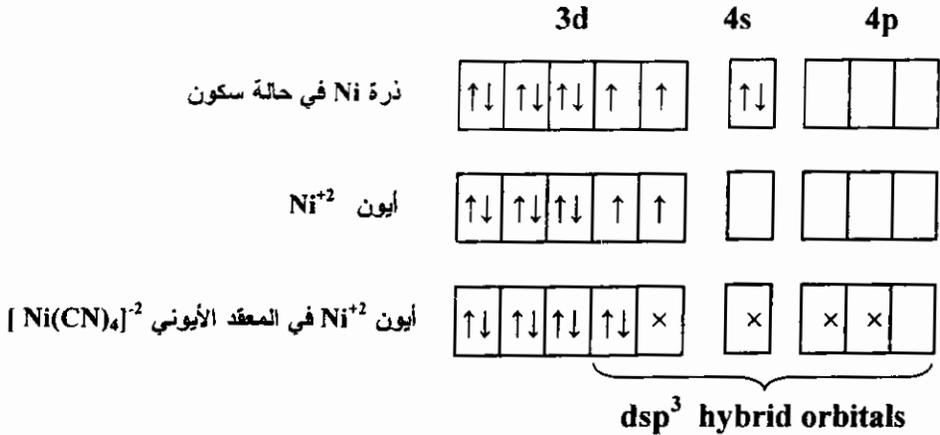
العلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الإلكترونات التي توهب من قبل الأيون  $\text{CN}^-$ . لقد بين تحليل الأشعة السينية لبعض معقدات النيكل، بين أن ليجاندات ضعيفة مثل  $\text{Cl}^-$  تؤدي إلى تكوين معقدات رباعية الوجوه ذات صفات بارامغناطيسية كما يلي :



العلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الإلكترونات يوهب من قبل الأيون  $\text{Cl}^-$ .

## المعقدات الرباعية المستوية :

إن التهجين  $dsp^2$  للمدارات يفسر بصورة مرضية التراكيب الرباعية المستوية الملاحظة تجريبياً وذلك لعدد من المعقدات مثل  $[Ni(CN)_4]^{-2}$  و  $[Pt(NH_3)_4]^{+2}$  و  $[Pd(NH_3)_4]^{+2}$  كما يلي :

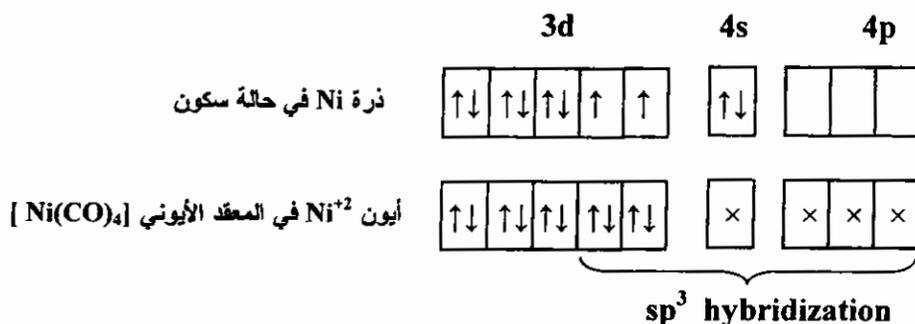


العلامة X تمثل زوجاً منفرداً من الالكترونات يوهب من قبل الأيون  $CN^-$ .

## كربونيلات الفلزات :

كربونيلات الفلزات هي المركبات التي تتكون بواسطة ترابط جزيئات أول أكسيد الكربون المتعادلة مع ذرة فلز مركزي. وسنتصور فقط مركبات الكربونيل أحادية النواة أي تلك التي تحتوي على ذرة فلز واحدة في الجزيئة ، والتي يظهر فيها الفلز حالة تأكسد الصفر. ويمكن تفسير تركيب كربونيلات بسيطة من هذا النوع، وذلك بدلالة نظرية التهجين البسيطة كما هي موضحة للمركبين  $[Ni(CO)_4]$  و  $[Fe(CO)_5]$ .

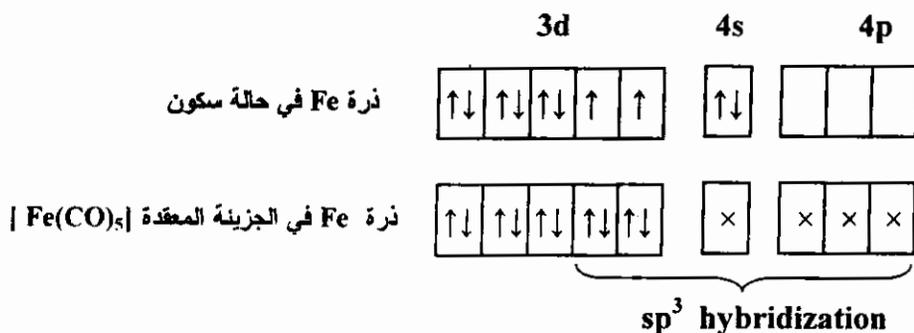
أ- رباعي كربونيل نيكل (O)،  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  :



العلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الالكترونات يوهب من قبل جزيئة CO .

ورغم أن هذا الوصف يفسر بصورة مرضية التناظر رباعي الوجوه والصفات الدينامغناطيسية للمركب رباعي كربونيل نيكل (O)، إلا أنه تمثل مفرد في البساطة لطبيعة الترابط المتضمن. وكما في جميع مربات الكربونيل الأخرى، تحصل أنواع أخرى من المساهمة الترابطية أو الازدواج الترابطي، ربما يؤدي إلى نوع من عدم التمرکز **delocalization** للالكترونات .

ب- خماسي كربونيل حديد (O)،  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  :



العلامة X تمثل زوجًا منفردًا من الالكترونات يوهب من قبل الجزيئة CO .

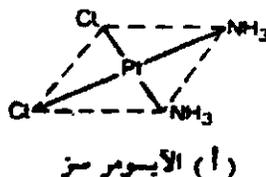
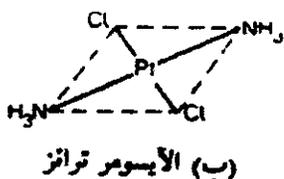
وشكل جزيئة خماسي كربونيل حديد (O) هو ثنائي الهرم المثلي .

### الأسومرية :

بسبب الترتيبات المختلفة الممكنة للصيغ التركيبية للمركبات المعقدة ، يصبح في الإمكان وجود بضعة أنواع من الأسيومرية وهي كما يلي :

### أولاً : الأسومرية الهندسية :

في المعقدات ثنائية التعويض، قد تكون الليجاندين متجاورتين مؤدية إلى تكوين الأيسومر سز - cis ، أو قد تكونا متعاكستين مؤدية إلى تكوين الأيسومر ترانز - trans . فمثلاً ، المعقد  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  والذي هو ذو شكل رباعي مستوي كما بالشكل :



يمكن تمييز الأيسومرات الهندسية بواسطة عزمي ثنائي قطبيهما .

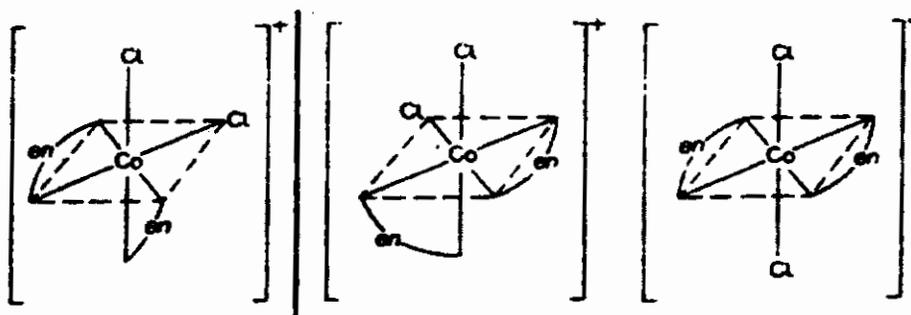
### ثانياً : الأيسومرات الضوئية :-

يوصف آيسومران لا ينطبقان على صورتيهما المرآتيتين ، بوصفات بأنهما آيسومران ضوئيات وذلك بسبب قابليتهما على إدارة مستوى الضوء المستقطب في

اتجاهين متعاكسين. ويشار لمثل هذه الأيسومرات بأنهما **enantiomers** أو **enantiomorphs** لكل منهما الآخر، ويوصف تركيبهما غير المتطابقين بأنهما غير متناظرين. ويميزان بالسابقين **dextro** ((+ أو d) و **levo** ((- أو l) بما يتفق مع الاتجاه الذي يدار به مستوى الضوء المستقطب .

تلاحظ الأيسومرات الضوئية في الكيمياء اللاعضوية، عمومًا في التراكيب ثمانية الوجوه المحتوية على مجموعات ثنائية السن **bidentates** مثل الايثان - 2,1 - ثنائي امين ( الأثيلين ثنائي امين ) ( والذي يختصر بالحرفين **en** ) .

وعند تصور الأيون الموجب المعقد ثنائي كلورو ثنائي ( ايثان - 2,1 - ثنائي امين ) كوبلت (III) ،  $[Co(en)_2Cl_2]^+$ ، فبينما للايسومر ترانز مستوى تناظر، فإن الايسومر سز هو غير متناظر ويظهر نشاطاً ضوئياً .

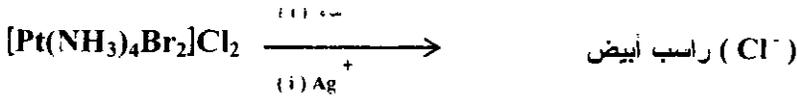
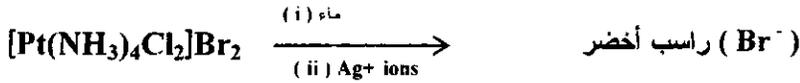


(ب) الأيسومرين سز التشطين ضوئياً

(أ) الايسومر ترانز

### ثالثاً : أيسومرية التآين :-

ترتبط المجموعات ( ليجاندات ) مباشرة مع أيون الفلز المركزي أو قد توجد كأيونات خارج المعقد. وكنتيجة لذلك، تتكون أيونات مختلفة عند إذابة المعقدات في الماء .



### رابعاً : أيسومرية التميؤ :-

تمتلك جزيئات الماء أزواج منفردة من الالكترونات تمكنها من السلوك كليجانداات تترايط مع أيون الفلز المركزي كما تستطيع أن تبقى خارج المعقد. إن الترسيب الكمي في المحلول المائي للكلور الموجود في  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  يبين أن هنالك ثلاثة مركبات متميئة .

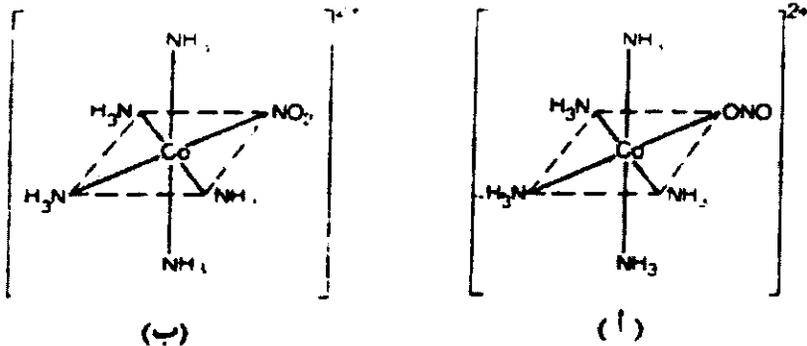


وهذا، من حيث التأثير، حالة خاصة من أيسومرية التآين .

### خامساً : أيسومرية الرابطة :-

تنشأ أيسومرية الرابطة عندما تحتوي الليجاندا على ذرتين مختلفتين وكل منهما قادرة على الترابط مع أيون الفلز المركزي. والحالة الأكثر شيوعاً هي مع الأيون

$\text{NO}_2^-$  حيث تستطيع كلتا ذرتي النيتروجين أو الأوكسجين من منح زوج الكتروني منفرد. كما بالشكل :



- (أ) نايتريتو خماسي امين كوبلت (III) (أحمر) .  
 (ب) نايترو خماسي امين كوبلت (III) (أصفر) .

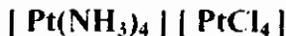
### سادساً : أيسومرية التناسق :-

إن الاستبدال الداخلي لليجاندات بين أيونين معقدين: أحدهما سالب والآخر موجب يؤدي إلى تكوين أيسومرية التناسق :



### سابعاً : أيسومرية التبلر :-

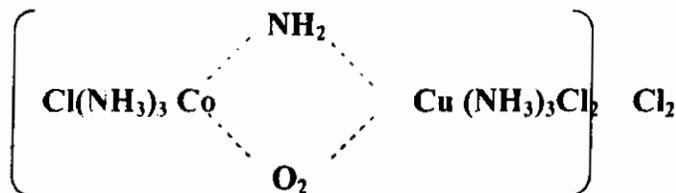
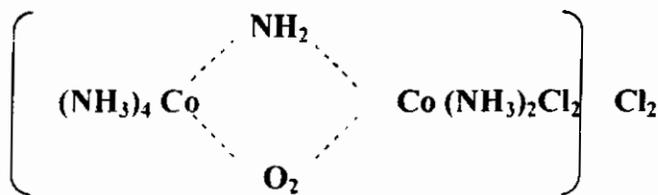
تحصل أيسومرية التبلر بين معقدات ذات صيغة وضعية متشابهة، ولكن بكتل جزيئية نسبية مختلفة . كما أن الصيغة الوضعية  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  تؤدي إلى أيسومرات التبلر الآتية :



ونستطيع التأكيد ، رغم أنه مقبول بهذه الصورة عموماً، إلا أنه ليس أيسومرية حقيقية لأنه ليس تآيسومرات جميعاً نفس التركيب الجزيئي . كما أن الأيسومرات أيضاً ليست بولميرات بالمعنى المقبول لهذه الكلمة لأنه لم يحصل فعلاً تبنمر لوحدات بسيطة .

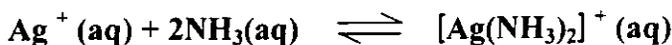
### ثامنا أيسومرية موقع التناسق :

وهذا النوع من الأيسومرية ينشأ من الاستبدال الداخلي لليجانداات بين أيوني فلز مركزتين في معقد متعدد النواة ( أي ، المعقد الذي يحتوي على أيوني فلز مركزيين أو أكثر ) . فمثلاً :



## استقرارية الأيونات المعقدة :

تقيم الأيونات المعقدة، في المحلول ، حالة إتزان بين أنفسها ومكوناتها. وثابت الاستقرارية ،  $K_{stab}$ ، الذي يتفق مع مقلوب ثابت التحلل يسمى في بعض الأوقات بثابت عدم الاستقرارية. ويمكن كتابة الإتزان بحيث تستبعد أية إشارة معينة إلى مدى تميز الأيونات. وبهذا فلأيون  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ، إن الإتزان يتفق مع :



أما ثابت الاستقرارية فيعطي بواسطة :

$$K_{stab} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$1.7 \times 10^7 \text{ mol dm}^{-3}$$

وكلما تكون قيمة ثابت الاستقرارية أعلى ، كلما يكون المعقد الأيوني أكثر استقراراً. وللسهولة الأكبر في المقارنة، نستخدم هذه القيم أحياناً بالهيئة اللوغاريتمية ،  $\lg K_{stab}$ . كما بالجدول التالي :

### تطبيق تكوين المعقدات في التحليل الوصفي :-

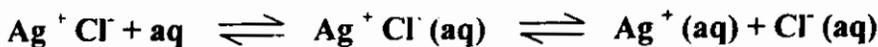
قابلية ذوبان الأيون ثنائي امين فضة (I) ،  $[Ag(NH_3)_2]^+$  :-

إن الشكل الأكثر شيوعاً للتحليل الوصفي يتضمن إذابة مادة غير معروفة في مذيب مائي مناسب ومن ثم الاستدلال على الأيونات الموجبة والأيونات السالبة بصورة منفصلة. وبهذا فإن أي أيون فلز مذاب يوجد في المحلول بهيئة أيوناته المتيمنة .

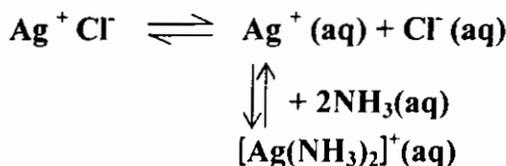
المعقد الأيوني	ثابت الاستقرارية $K_{stab}/\text{mol dm}^{-3}$	$\lg K_{stab}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1.0 \times 10^{21}$	21.0
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.7 \times 10^7$	7.2
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$7.1 \times 10^{16}$	16.9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7.7 \times 10^4$	4.9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$4.5 \times 10^{33}$	33.7
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$2.0 \times 10^{27}$	27.3
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1.4 \times 10^{13}$	13.1
$[\text{FeCl}_4]^-$	$8.0 \times 10^{-2}$	- 1.1
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$4.8 \times 10^7$	7.7

ورغم وجود عدد من مناهج مختلفة في التحليل الوصفي للأيونات الموجبة، فإن المجموعة الأولى لكثير من هذه المناهج تتضمن ترسيب أيونات الفلزات بهيئة كلوريدات غير قابلة للذوبان. وأحد هذه الأيونات الفضة، التي يمكن تأكيد وجودها بقابلية الذوبان السريعة لكلوريدها في الأمونيا المخففة .

وفي الواقع ، إن كلوريد الفضة الصلب هو غير قابل للذوبان في الماء، وإن محلولاً مشبعاً منه يحتوي فقط على  $10^{-5}$  مولات من أيونات  $\text{Ag}^+$  في كل ديسمتر مكعب، وإن الإتزان بين مادته الصلبة والأيونات الموجودة في محلوله يعطي بواسطة المعادلة التالية :



وإضافة الأمونيا المخففة تسبب إزالة الأيونات  $Ag^+$  من المحلول بهيئة الأيونات  $[Ag(NH_3)_2]^+$  الأكثر استقرارًا بالمقارنة، وهذا يجعل الإتزان ينحرف نحو جهة اليمين، وإن وجدت كمية كافية من الأمونيا فإن كلوريد الفضة الصلب سيذوب كليًا مكونًا محلولاً من المعقد القابل للذوبان .



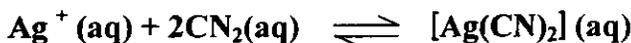
ويمكن بلوغ إعادة ترسيب كلوريد الفضة بواسطة الإضافة اللاحقة لحامض مخفف ، الذي الذي يكسر المعقد الأيوني بتكوينه الأيونات  $NH_4^+$  من جزيئات  $NH_3$  . ونجد إن بعضًا من أمثلة كثيرة مركبات تذوب بتكوينها معقدات أيونية معطي في الجدول التالي :

المركب أو الأيون	المحلول	المعقد المتكون
AgCl	KCN(aq)	$[Ag(CN)_2]^- (aq)$
AgCl	$Na_2S_2O_3(aq)$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} (aq)$
$Au^{3+}$	NaCN(aq)	$[Au(CN)_4]^- (aq)$
$CuSO_4$	$NH_3(aq)$	$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} (aq)$
$I_2$	KI(aq)	$[I_3]^- (aq)$
KCN (excess)	$FeSO_4(aq)$	$[Fe(CN)_6]^{3-} (aq)$
KI (excess)	$Hg^{2+}(aq)$	$[HgI_4]^{2-} (aq)$
$PbCl_2$	HCl (conc.)	$[PbCl_4]^{2-}$

إن كثيراً من المعقدات المتكونة تجد تطبيقاً في المعمل وفي الصناعة، فمثلاً، إن الأيونين المعقدين  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  و  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  في التصوير، والمعقد الأيوني  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$  في إذابة السلسلوز ( محلول شوتزر **Schweitzer's solution** )، والأيون  $\text{I}_3^-$  في معايرات اليود، والأيون  $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  في استخلاص الذهب ، والأيون  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  في محلول نسلر **Nessler's solution** للاستدلال على الأمونيا وتقديرها .

### الترسيب المفضل باستعمال المعقدات :

إن أيوناً معقداً قد يتحلل كفاية في المحلول ليتمكن أيوناته البسيطة المكونة له من أن تعاني تفاعلات ترسيب مع أيوناته معينة وليس مع أيونات أخرى، وهذه العملية تعتمد على درجة قابلية ذوبان المركب المراد ترسيبه. فمثلاً، يذوب سيانيد الفضة (I) في محاليل السيانيد القلوية مكوناً المعقد الأيوني  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  ذي الاستقرارية العالية، والذي يتحلل قليلاً جداً فقط كما يلي :



ولهذا فإن تركيز الأيونات  $\text{Ag}^+$  الحرة هو منخفض بحيث أن الإضافة اللاحقة لأيونات الكلوريد لا تستطيع أن ترسب كلوريد الفضة (I). ولكن، لو تستعمل أيونات الكبريتيد بهيئة كبريتيد عنصر قلوي، لو تستعمل بدلاً من أيونات الكلوريد، يلاحظ ترسب يعزي إلى قابلية الذوبان المنخفضة للغاية لكبريتيد الفضة (I) .

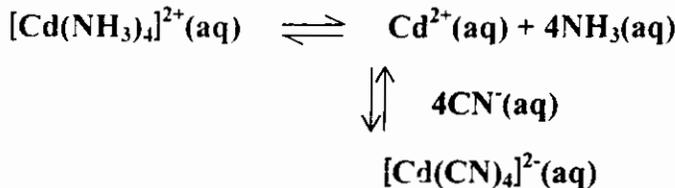
## الاستدلال على الأيون $Cd^{+2}$ بوجود الأيون $Cu^{+2}$ :-

يستدل على أيونات  $Cd^{+2}$  في نفس مجموعة الأيون  $Cu^{+2}$  وذلك بهيئة كبريتيد الكادميوم غير القابل للذوبان، وقد يكون أيون النحاس  $Cu^{+2}$  موجودًا مع الأيون  $Cd^{+2}$  في نفس المحلول .

وفي تحليل هذه المجموعة يجب أن يكون المحلول في البداية حامضياً قليلاً مع حامض الهيدروكلوريك وذلك لغرض كتم **suppress** تركيز أيون الكبريتيد الحر وذلك لضمان ترسب كبريتيدات العناصر ذات قابليات الذوبان المنخفضة فقط ويلتفت إلى وجود أيونات الكادميوم ، وذلك لأن ترسبها بشكل كبريتيد الكادميوم الأصفر قد يغطي عليه أو يكتّم بواسطة راسب كبريتيد النحاس (II) الأسود .

وقبل التمييز بين الأيونين  $Cd^{+2}$  و  $Cu^{+2}$ ، من الضروري جدًا أن يفصلا عن أي أيونات بزموت يمكن أن توجد أيضًا في هذه المجموعة. ويتم بلوغ ذلك بجعل المحلول قاعديًا بواسطة الأمونيا المخففة، وهذه ترسب أيونات البزموت بشكل هيدروكسيد البزموت غير القابل للذوبان مع ضمان بقاء أيوني الكادميوم والنحاس في المحلول بهيئة معقديهما الأمونيين  $[Cd(NH_3)_4]^{+2}$  و  $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ .

ويضاف بعد ذلك زيادة عن سيانيد البوتاسيوم إلى محلول هذين المعقدين الأيونيين، حيث تقوم ليجاند السيانيد بإزاحة ليجاند الأمونيا وتختزل أيونات النحاس (II) إلى أيونات النحاس (I) وتكون المعقدين الأيونيين  $[Cd(CN)_4]^{+2}$  و  $[Cu(CN)_4]^{+3}$ . كما يلي :



وعند إضافة أيونات الكبريتيد إلى المحلول ، يترسب كبريتيد الكادميوم فقط وذلك لأن ثابت الاستقرار الأيون  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  هو صغيز بالمقارنة مع ثابت الاستقرار الأيون  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  وإن هنالك أيونات نحاس غير كافية لترسيب كبريتيد النحاس (II) .

### المركبات الكيليتية :

يزداد استقرار مركب معقد بواسطة ليجاندات قادرة على تكوين أكثر من رابطة واحدة مع أيون الفلز المركزي . وليجاندات من هذا النوع تكون تراكيب حلقيّة تعرف بالتراكيب الكيليتية ، والليجاندات المكونة لحلقات توصف بأنها ليجاندات متعددة السن ، والليجاندات التي تعطي زوجين منفردين من الالكترونات لغرض الترابط تسمى بالليجاندات ثنائية السن .

وبالنسبة لمركب الإيثان - 2,1 - ثنائي امين ( الأثيلين ثنائي أمين ) ،  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  ، هو مادة كيليتية ثنائية السن ويوجد على صورتين هما كما يلي :



تستعمل EDTA أيضاً بصورة واسعة في التحليل الحجمي في التقدير الوزني لأيوني  $Ca^{+2}$  و  $Mg^{+2}$  إن إزالة الأيونات من المحلول بهذه الطريقة وتكوين معقدات مستقرة يسمى أحياناً بالانعزال sequestration ويسمى المركب الذي يسبب هذا التبدل بالمادة العازلة sequestration agent .

### تحضير المركبات التناسقية :

#### -: Simple addition reactions : الإضافة البسيطة :-

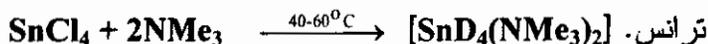
الطريقة المباشرة لتحضير  $[BF_3.NH_3]$  هي الإضافة بالحالة الغازية، حيث تمرر كميات منظمة من غازات المواد المتفاعلة من خلال دورق مفرغ مكوناً راسب أبيض من هذه المادة كما يلي :



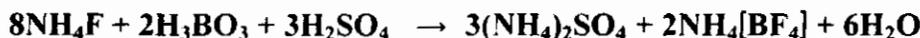
وعندما يكون أحد المواد المتفاعلة سائلاً والمادة الثانية غازاً في درجة حرارة الغرفة . تتبع عادة تقنية مختلفة. ففي تحضير  $[BF_3.OEt_2]$  يعتمد إلى تكثيف كل من الأيثر وثلاثي فلوريد البورون بصورة مستقلة في دروق مفرغ بواسطة النيتروجين المسال . وعند رفع درجة الحرارة بصورة تدريجية يحدث التفاعل مكوناً تلك المادة. كما يلي :



ويتم التفاعل ما بين مادتين سائلتين بمزج محلول من المادتين في مذيب خامل متطاير .



ويستحسن تجنب وجود مادة متفاعلة صلبة كلما كان ذلك ممكناً .  
فمثلاً يحضر المعقد الأيوني  $[\text{BF}_4]^-$  من تفاعل حامض البوريك مع  
حامض الهيدروفلوريك كما يلي :



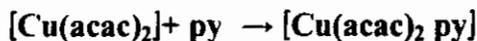
وفي تفاعل الصلب مع الغاز كما يلي :



وعندما لا يمكن تجنب وجود المادة الصلبة في التفاعل فإن  
تنقية المواد الناتجة ممكن أن يكون صعباً . بالرغم من ذلك . فإن  
العديد من المعقدات الأيونية ذات الصيغة  $[\text{MX}_n]^{m-}$  حيث  
أن X تمثل هالوجين ( عادة F أو Cl .) حضرت بهذه الطريقة  
فمثلاً .



وكما هو متوقع فالأمثلة الجيدة البسيطة لتفاعلات الإضافة لمعقدات  
العناصر الانتقالية تحدد بالأيونات التي تغير أعدادها التناسقية . ويعطينا  
النحاس (II) أمثلة عديدة في هذا المجال . على سبيل المثال إضافة البيريدين  
إلى  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  كما يلي :



## ثانياً : تفاعلات الإحلال Substitution reactions :

ومن الأمثلة حول تكوين الأيونات المعقدة من تفاعلات الإحلال للمعقدات

النشطة هي :

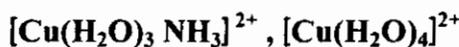
1- تفاعل زيادة من الأمونيا مع محلول مائي من ملح النحاس (II) .



مائي

بالرغم من أن هذه المعادلة توضح الإحلال الكامل لجزيئات الماء المتناسقة

بالأمونيا. إلا أن تفاعلات كهذه تحدث بخوات وعادة ما يحوي المحلول المعقدات



وهناك العديد من المعقدات النشطة التي يمكن دراستها في المحلول الا أنه من

الصعب أن نحصل عليها كمادة صلبة .

2- التفاعل الحاصل ما بين محلول مائي للثايو يوريا ونترات الرصاص

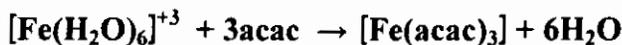


حيث إن طبيعة أيون الرصاص (II) في محاليل نترات الرصاص

المائية غير معروفة .

3- عند تحضير معقد متعادل الشحنة. فيرسب من محلول مائي وينقي باستخدام مذيب

عضوي . مثلاً :



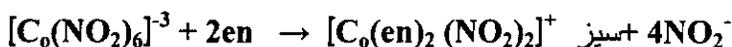
غير ذائب في الماء

وهذه الأمثلة لتحضير معقدات خاملة متضمنة تفاعلات التعويض وهي  
كما يلي :

أ- أكسدة ملح الكوبلت (II) في محاليل مائية حاوية على الأمونيا وكاربونات الأمونيا  
تؤدي إلى تكوين  $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ . ويتحول هذا المعقد إلى  $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$   
عند تسخينه مع محلول مائي مع ثنائي فلوريد الأمونيوم لمدة ساعة واحدة عند  
درجة 90 م .

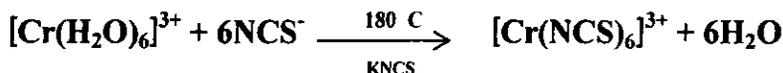


ب- تفاعل  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  مع محلول مائي من ثنائي أثيل الأمين بدرجة 70 يكون  
وبسرعة المعقد سيز -  $[Co(en)_2(NO_2)_2]^+$  .



وهذه أمثلة لتحضير معقدات من تفاعلات الإحلال في وسط غير مائي :

أ- ينصهر KNCS عند 173 م لذا يمكن استخدامه كمذيب عند  
درجات حرارية أكثر بقليل من تلك التي ينصهر فيها. فمثلاً  
في وسط كهذا. فإن جزيئات الماء تستبدل مباشرة من الأيون  
المعقد.  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ . كما يلي :

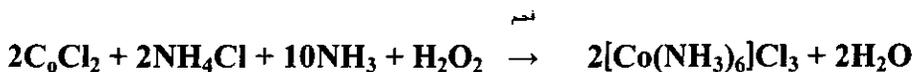


ب- يتفاعل كلوريد الثايونيل مع الماء مكوناً ثنائي أوكسيد الكبريت  
وحامض الهيدروكلوريك. ومن الممكن استخدامه لتحضير كلوريدات  
الفلزات غير المائية .

### ثالثاً تفاعلات الأكسدة والاختزال : Oxidation-Reduction Reactions :-

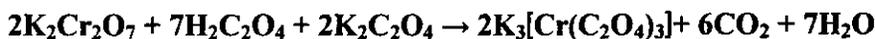
وهذه أمثلة على المعقدات المحضرة بواسطة تفاعلات الأكسدة - الاختزال كما يلي :

أ- تحضير  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  من أكسدة محلول مائي من كلوريد الكوبلت (II) في محيط قاعدي بوجود الأمونيا وكلوريد الأمونيا كما يلي :

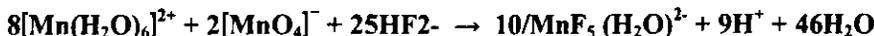


ويحفز هذا التفاعل بوجود الفحم وعند غياب الفحم فإن الناتج يحتوي بصورة كبيرة على معقد خماسي امين الكوبلت (III). لذا فإن الموقع السادس التتاسقي يحتل من قبل الماء أو  $Cl^-$ . ووظيفة الفحم غير معروفة بصورة أكيدة ولكن يعتقد بأنه يعمل على تجهيز المعقد الأيوني خماسي امين الكوبلت (III) بالإلكترونات محلولاً إياه وبسرعة إلى المعقد النشط خماسي امين الكوبلت (II) والذي بدوره يتقبل جزيئة أخرى من الأمونيا .

ب- اختزال ثنائي كرومات البوتاسيوم بواسطة محلول مائي من حامض الاوكزاليك و اوكزالات البوتاسيوم ينتج المعق  $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$  كما يلي :

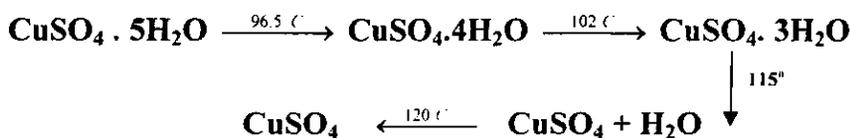


ج- المعقدات المحتوية على المنجنيز في حالات التكافؤ غير الشائعة يمكن أن تتكون إما باختزال أيون البرمنجنات  $[MnO_4]^-$ . أو بأكسدة المعقد الأيوني  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ . أحياناً. وكما في تحضير  $[MnF_5(H_2O)]^{2-}$  الحاوي على المنجنيز (III) فإن كليهما يتحدان كما يلي :



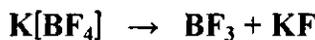
## رابعاً : تفاعلات التفكك الحراري Thermal dissociation Reactions :-

تتحول بعض المعقدات عند تسخينها عند درجات حرارية معينة إلى معقدات أخرى وذلك بفقدان ليجاندات التناسق المتطايرة. مثلاً. عند تسخين كبريتات النحاس (II) المائية الزرقاء تفقد جزيئات الماء المتصلة تدريجياً ويعطي كبريتات النحاس (II) اللامائية العديمة اللون عند درجة 220 م. كما يلي :



ويمكن أن يتفكك المعقد كاملاً عند تسخينه عند درجات حرارية عالية .

كما يلي :

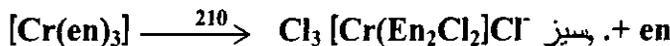


وفيما يلي أمثلة تتضمن تحضير بعض المعقدات من تفاعلات

التفكك الحراري كما يلي :

أ- تفكك سيز  $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$  من تسخين  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  عند

درجة 2102 م كما يلي :



ويشترط في تفاعل كهذا ضبط درجة الحرارة للحصول على أكبر كمية من

الناتج. بطريقة مشابهة فإن ترانس  $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]$  يحضر من تسخين

$[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$  عند درجة 130 م .

- فعقد كلوريد النيكل SCN اللامائي مع البيريدين في مذيب لامائي يعطي ترانس -  $[Ni(py)_4Cl_2]$ . وعند تسخين هذا المعقد عند درجة 180 م في الفراغ يتكون المعقد  $[Ni(py)_2Cl_2]$ . ويعتقد أن هذا المركب يوجد بشكل بوليمر حيث تترتب الليجانندات فيه بشكل ثماني السطوح حول الذرة المركزية، وعند تسخينه عند 350 م يتكون كلوريد النيكل اللامائي . وهناك مادة أخرى. تعرف باسمها التجاري (( كالجون Calgon )) وتحتوي على أيونات متعدد الفوسفات (V)، تعمل بطريقة متشابهة لعمل EDTA وتستخدم أيضًا في تحلية المياه لأغراض الشرب والصناعة .

### معقدات غير قابلة للذوبان :

إن أغلب المعقدات التي نتعامل معها في الكيمياء هي قابلة للذوبان في الأوساط المائية، ولكن في بعض المناسبات يصبح تكون معقدات غير قابلة للذوبان مهمًا، وخاصة في التحليل الوصفي. وعلي سبيل المثال، فإن مركب صوديوم سداسي نايترو كوبلتات (III) ( صوديوم كوبلتي نايتريت ) يكو راسبًا أصفر مع أيونات  $K^+$  .

وإن الكاشف العضوي 2 - هيدروكسي - 1,2 - ثنائي فنيل إيثانون أوكسيم ( معروفة باسم كاشف كبرون Cupron ) يعطي راسبًا أخضر مع أيونات  $Cu^{+2}$ . وثمة كاشف عضوي مهم بصورة خاصة هو بيوتان دايون دايوكسيم ( ثنائي مثيل كلايوكسيم ) وهو يعطي سلسلة من محاليل ذات ألوان مختلفة ورواسب مع عدد من الأيونات، كما يلي :

2-  $Ni^{+2}$  راسب أحمر

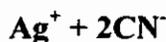
1-  $Fe^{+2}$  لون أحمر

3-  $Bi^{+3}$  راسب أصفر

## الاستدلال على تكوين المعقدات :

### 1- الصفات التجمعية :

يكون تكون المعقد مصحوبًا بتبدل في عدد الجسيمات المذابة في المذيب وهذا بدوره سيؤثر في الضغط البخاري وفي درجة التجمد وفي درجة غليان المذيب، فمثلاً نجد أن :



ثلاث جسيمات



جسيمة واحدة

### 2- معامل التوزيع :-

عندما تتوزع الأمونيا، مثلاً، بين محلول كبريتات النحاس (II) والكلوروفورم ، فإن تكون معقد للنحاس يشار إليه بواسطة القيم الحاصلة لمعامل التوزيع. ويمكن تصميم التجربة أيضاً لتقدير قيمة  $x$  في الصيغة  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)x(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}\text{SO}_4^{-2}$  .

### 3- قياسات Emf :-

إن القوة الدافعة الكهربائية، Emf، لخلية تعتمد على التراكيز الأيونية للمكونات الموجودة. وتكوين معقد أيوني يؤدي إلى تبدل في هذه التراكيز الأيونية، وتبعاً لذلك يكون مصحوباً بتغير القوة الدافعة الكهربائية للخلية .

### 4- قياسات التوصيل الكهربائي:

إن التوصيل الكهربائي والحركة الأيونية تدل على تكوين المعقدات في المحلول .

## " الأسئلة "

- 1- أكتب مذكرات وافية عن ما يأتي :
  - أ- التركيب الأساسي للمعقدات
  - ب- الأملاح المزدوجة .
  - ج- تسمية المعقدات
- 2- تكلم عن الأشكال الشائعة للمعقدات الأيونية. موضحًا إجابتك بالأمثلة مع ذكر الشكل وعود التناسق ؟
- 3- اشرح بالتفصيل نظريتي المجال البللوري والمجال الليجاندي . مستعينًا بالرسم.
- 4- وضح بالشرح والرسم المعقدات ثمانية الوجوه .
- 5- تكلم بالتفصيل عن المعقدات رباعية الوجوه .
- 6- وضح بالتفصيل كربونيلات الفلزات الآتية:
  - أ- رباعي كربونيل نيكل
  - ب- خماسي كربونيل حديد
- 7- وضح مع الرسم الأيسوميرات الضوئية في المعقدات .
- 8- أكتب مذكرات عن كل مما يأتي :
  - أ- أيسومرية الرابطة
  - ب- أيسومرية التميؤ
- 9- بين بالشرح كيف يمكن الاستدلال على أيون  $Cd^{+2}$  بوجود الأيون  $Cu^{+2}$  .

- 10- وضح بالشرح والرسم المركبات الكليتيّة .
- 11- أشرح طرق تحضير المركبات التناسقيّة بواسطة تفاعلات الإضافة البسيطة .
- 12- بين بالمعادلات طرق تحضير المركبات التناسقيّة بواسطة ما يلي :
- أ- تفاعلات الإختزال
- ب- تفاعلات الأكسدة والإختزال
- ج- تفاعلات التفكك الحراري