

الباب الرابع
ثبات المركبات التناسقية

obeikandi.com

الباب الرابع

ثبات المركبات التناسقية

يمكن اعتبار عملية التناسق بين ليجاند معينة وأيون فلز معين لغرض تكوين مركب بسيط أو مركب معقد ، بمثابة تفاعل حامض - قاعدة . وعلى العموم إن إزدياد قاعدية الليجاند أو إزدياد حامضية أيون الفلز أو إزديادهما معاً يؤدي إلى إزدياد استقرارية المركب المعقد المتكون .

ولقد استعمل مصطلح " مستقر stable " ولازال يستعمل في عدد من المعاني والدلالات المختلفة . حيث إن مجرد قولنا " مركب معقد مستقر " لا يعطي تحديداً معيناً لما تعنيه كلمة " مستقر " إذ يمكن أن يعطي لهذا المصطلح تأويلات مختلفة .

وحيثما يستعمل هذا المصطلح لمركب ما دون ذكر مواصفات أو تفصيلات أخرى فإن المعنى الأقرب إلى ذهننا لهذا المصطلح هو إن هذا المركب تحت ظروف ملائمة يمكن الاحتفاظ به وخزنه لمدة قد تكون طويلة .

وتقتضي الضرورة بعدم تعميم هذا المصطلح على المركبات المعقدة ، لأن مركباً معقداً معيناً قد يكون مستقراً نحو كاشف معين وقد يتجزأ باستعمال كاشف آخر . ويمتد استعمال هذا المصطلح ليعني استقرارية المركب نحو التجزؤ الحراري أو نحو التأثير الضوئي أو نحو تأثير المذيبات المختلفة أو نحو التأكسد والإختزال .

كما إن مصطلح " مستقر " حينما يطبق على المركبات المعقدة يعني عادة إن المركب المعقد المعنى يقاوم تفاعلات التعويض عن ليجانده

بليجانادات أخرى . فعلى سبيل المثال يعد المعقد $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ مستقرأ في المحلول المائي ، وذلك لأن جزيئات الماء لا تستطيع أن تزيح ليجانادات CN^- من كرة التماسق . ومع ذلك ، يولد استعمال هذا المصطلح بعض الغموض فيما يخص نوع الاستقرارية التي نعنيها .

وعند دراسة تكوين المركبات المعقدة في المحلول نصادف نوعين من الاستقرارية وهما :

1- الاستقرارية الترموداينميكية :

وهي عبارة عن مقياس مدى تكون مركب معين أو مدى تحوله إلى مركب آخر عند ظروف معينة وفي حالة التوازن . وبعبارة أخرى ، تهتم الاستقرارية الترموداينميكية بالبعد الذي تحدث فيه حالة الاتزان .

2- الاستقرارية الحركية :

يشير هذا النوع من الاستقرارية إلى سرعة بلوغ حالة الاتزان أثناء تكون مركب معين أو تحوله إلى مركب آخر أو غيرهما من عمليات التحول الأخرى .

والمواضيع التي تتصل بهذه الاستقرارية هي معدل سرعة التفاعلات الكيميائية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية المختلفة ، إضافة إلى المتغيرات الترموداينميكية المشمولة في تكوين المركبات الوسطية والمعقدات المنشطة .

وأحياناً نخلط بشكل يؤول إلى الغموض بين استعمال مصطلح " مستقر stable " ومصطلح " خامل inert " من جهة .

وبين استعمال مصطلح " غير مستقر **unstable** " ومصطلح " فعال **labile** " من جهة أخرى .

فطبقاً للمفهوم الثرموداينميكي يفضل استعمال مصطلحي " مستقر وغير مستقر " . ووفقاً للمفهوم الحركي يفضل استعمال مصطلحي " خامل وفعال " . وأن لا نمزج بين استعمال هذه المصطلحات بشكل يؤول إلى الغموض أو الخطأ .

فالمركب ذو الاستقرار الثرموداينميكي قد يكون خاملاً أي يتفاعل ببطئ أو لا يتفاعل ، أو قد يكون فعالاً أي يتفاعل بسرعة. وبتعبير آخر ، لا يشترط في المركب ذي الاستقرار الثرموداينميكي أن يكون مستقراً حركياً فعلى سبيل المثال ، نلاحظ معدل سرعة استبدال أيون CN^- في المعقدات المبينة في الجدول التالي :

معدل سرعة استبدال أيون CN^-

المعقد	ثابت التحلل	معدل سرعة الإستبدال
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{-30}	سريع جداً
$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-27}	قابل للقياس
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	10^{-37}	بطئ جداً
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	10^{-42}	سريع جداً
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10^{-44}	بطئ جداً

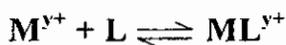
ونجد إن هذه المعقدات جميعاً ذات استقرار ثرموداينميكي أي ثوابت تحللها صغيرة ، غير أن اثنين من هذه المركبات يتفاعلان بسرعة وهما وفقاً للمفهوم الحركي مركبان فعالان **labile** .

وعلى العكس من ذلك يلاحظ أن المركب $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ في المحيط الحامضي عديم الاستقرار الترموداينميكي وذلك لأنه يتجزأ إلى $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, NH_4^+ أو إلى N_2 , $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, NH_4^+ .

ويعبر عن استقرارية المركبات المعقدة عادة بدلالة ثابت التكوين الكلي **Bn** ويسمى أيضاً ثابت الاستقرارية الكلي ، أو بدلالة ثوابت التكوين المتعاقبة **Stepwise formation constants** وتسمى أيضاً ثوابت الاستقرار المتعاقبة .

ثوابت الاستقرارية (Stability Constants) :

عند وضع أيون فلز M^{y+} مع ليجاند متعادلة **L** في محلول واحد ، يحصل **n** من عمليات الاتزان التي تؤدي إلى تكوين المعقد ML_n^{y+} .



$$K_1 = \frac{[ML^{y+}]}{[M^{y+}][L]}$$



$$K_2 = \frac{[ML_2^{y+}]}{[ML^{y+}][L]}$$



$$K_{n-1} = \frac{[ML_{n-1}^{y+}]}{[ML_{n-2}^{y+}][L]}$$



$$K_n = \frac{[ML_n^{y+}]}{[ML_{n-1}^{y+}][L]}$$

K_1 و K_2 و K_{n-1} و K_n هي ثوابت التكوين المتعاقبة . و **n** تمثل عدد التناسق لأيون الفلز . والأقواس المربعة تشير إلى فعاليات الفصائل

المحصورة في داخلها . ويمكن أيضاً تمثيل تكون المعقد ML_n^{y+} بالمعادلة الآتية :



وثابت الإتزان لهذا التفاعل ، k يسمى ثابت التكوين الكلي أو ثابت الاستقرار الكلي ، ويشار إليه أيضاً بالحرف β_n وذلك للدلالة على ثابت التكوين الترموداينميكي. ويعبر عن ثوابت التكوين المتعاقبة وثابت التكوين الكلي بدلالة لوغاريتماتها كما يلي :

$$K = \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

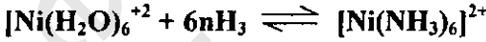
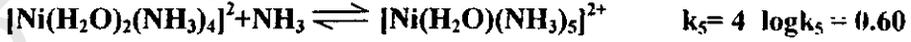
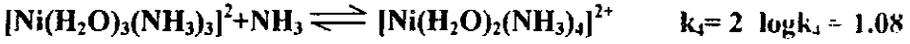
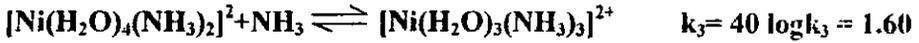
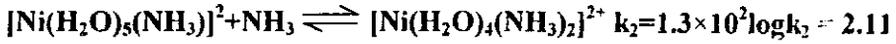
$$\beta_n = \frac{[ML^{y+}]}{[M^{y+}][L]} \times \frac{[ML_2^{y+}]}{[ML^{y+}][L]} \times \dots \times \frac{[ML_n^{y+}]}{[ML_{n-1}^{y+}][L]}$$

$$= \frac{[ML_n^{y+}]}{[M^{y+}][L]^n} \quad \log \beta = \log K_1 + \log K_2 + \dots + \log K_n$$

$$\beta_n = \sum_{n=1}^{n=1} k_n$$

ويلاحظ أن قيمة ثابت التكوين الكلي تساوي حاصل ضرب ثوابت التكوين المتعاقبة . وهذا يعني أن قيمة ثابت التكوين الكلي ، لمعقد معين تتألف من عدد ثوابت التكوين المتعاقبة أي عدد الخطوات يساوي عدد التناسق .

فعلى سبيل المثال تتألف عملية تكوين المعقد $Ni(NH_3)_6^{2+}$ من ست خطوات . وهذه الخطوات مع ثابت التكوين لكل خطوة وثابت التكوين الكلي هي كما يلي :



$$\beta_n = k_1 k_2 \dots k_n$$

$$= 9.98 \times 10^7$$

$$\log \beta_n = \log k_1 + \log k_2 \dots + \log k_n$$

يلاحظ من قيمة $\log k_6$ تساوي كمية سالبة (-0.10) . وهذه القيمة السالبة تبين أن المعقد $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ يحدث من الناحية الثرموداينميكية على المعقد $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

وكقاعدة عامة تقع قيم ثوابت التكوين المتعاقبة وفق التسلسل الآتي :

$$K_1 > K_2 > K_3 \dots > K_n$$

والقيمة الأعلى لثابت التكوين تدل على الاستقرارية الأعلى للمعقد المعني . يستعمل في بعض الأحيان معكوس ثابت التكوين $1/k$. ويسمى ثابت عدم الاستقرارية أو ثابت التحلل وهو يمثل التفاعل الراجع ← لعملية الإتران . فكلما كانت قيمة $1/k$ كبيرة يكون المعقد أقل استقراراً .

العوامل المؤثرة في استقرارية المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية :

يؤثر في استقرارية المركبات المعقدة للعناصر الانتقالية عدة عوامل يتعلق بعضها بطبيعة أيون الفلز ويتعلق البعض الآخر بطبيعة الليجاند .

تأثير أيون الفلز :

إن استقرارية المعقدات التي تكونها الفلزات المختلفة تخضع لأتجاهات منتظمة إلى حد ما كالاتجاهات التي تشمل تأثيرات حجم الأيون الفلزي وشحنته . وعلى الرغم من اختلاف ميول الفلزات في تكوين المعقدات مع الليجانداة المختلفة ، فهناك بعض الاتجاهات المفيدة في تقرير استقرارية المركبات المعقدة .

ففي حالة الأيونات الفلزية ذات الشحنة المتساوية والحجم المختلف يلاحظ أن الأيونات ذات الحجم الأصغر تولد مجالاً كهربائياً أكبر ، وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً . لاحظ على سبيل المثال تسلسل استقرارية المعقدات الآتية :



→ إزدياد حجم أيون الفلز

→ نقصان استقرارية المعقدات

→ نقصان قيمة K

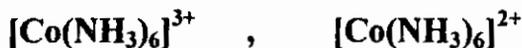
وفي حالة الأيونات الفلزية ذات الحجم المتساوي تقريباً والشحنات المختلفة ، يلاحظ إن الأيونات ذات الشحنة الموجبة الأكثر تسلطاً في المجال الكهربائي أكبر ، وبالتالي فهي تكون مركبات أكثر استقراراً . لاحظ على سبيل المثال استقرارية أزواج المركبات الآتية :



حجم أيون الفلز متساو تقريباً

→ نقصان الاستقرارية

→ نقصان قيمة K

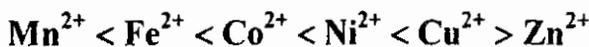


→ نقصان الاستقرارية

→ نقصان قيمة K

يحصل على نسبة " الشحنة / نصف القطر " من دمج عاملي الحجم والشحنة معاً . وهذه العلاقة مهمة جداً في تقرير استقرارية المركبات المعقدة . إن القيمة الأكبر لهذه النسبة تعني استقرارية أكبر للمركب المعقد المعني .

ولنأخذ على سبيل المثال أيونات M^{2+} للسلسلة الإنتقالية الأولى . حيث نعلم أن نصف القطر الأيوني يتناقص عبر السلسلة . وبهذا فإن النسبة [شحنة/ نصف القطر] تزداد عبر السلسلة ، وبالتالي تزداد استقرارية المركبات المعقدة الناتجة . يسمى تسلسل الاستقرارية الآتي بالتسلسل الطبيعي للاستقرارية .

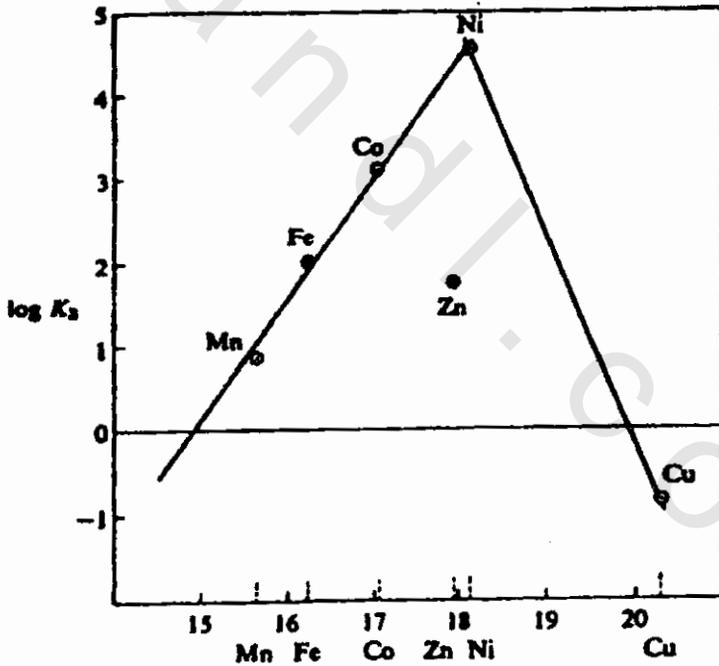


ونجد إن هذا التسلسل في الاستقرارية لا يعتمد على نوع الليجاند المستعملة . فعلى سبيل المثال إن استقرارية المركبات المعقدة لسلسلة الأيونات المذكورة أعلاه مع ليجاند أثيلين ثنائي أمين $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$ أو $[\text{M}(\text{EDTA})]^{2-}$ تتبع نفس التسلسل

المذكور سابقاً . والشذوذ الذي يلاحظ عند أيون Zn^{2+} سببه هو إن نصف قطره أكبر من أنصاف أقطار بقية أيونات السلسلة .

ويمكن أيضاً ربط الاستقرارية بالكهروسالبية وطاقات التأين للأيونات الفلزية المركزية ، كان يؤخذ بنظر الاعتبار طاقة التأين الثاني أو مجموع طاقتي التأين الأول والثاني . وبما أن كلا من هاتين الخاصيتين يعد مقياساً لجذب الألكترونات ، فيمكن إتخاذهما كوسيلة لتقرير ميل الفلزات لتكوين المركبات المعقدة التساهمية .

ويبين الشكل التالي علاقة طاقة التأين الثاني بثابت تكوين المعقدات $[M(en)_3]^{2+}$ لسلسلة أيونات $Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$. ويلاحظ أن هذه العلاقة جيدة وتتسجم مع التسلسل الطبيعي للاستقرارية المذكورة أعلاه .



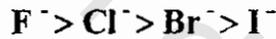
علاقة طاقة التأين بثابت تكوين المعقدات $[M(en)_3]^{2+}$

ويلاحظ في الشكل السابق أن أيوني Cu^{2+} و Zn^{2+} يظهران شذوذاً كبيراً . فالقيمة السالبة التي يتخذها $\log k_3$ للمعد $[\text{Cu(en)}_3]^{2+}$ هو أن أيون Cu^{2+} تفضل تكوين معقدات المربع المستوي مثل $[\text{Cu(en)}_2]^{2+}$ على المعقدات الثنائية السطوح .

والقيمة المنخفضة التي يتخذها $\log k_3$ لمعد $[\text{Zn(en)}_3]^{2+}$ تبين أن التفاعلات المؤدية إلى تكوين هذا المعد تختلف عن التفاعلات التي تتم بين بقية الأيونات الموجبة مع إثيلين ثنائي أمين .

تأثير الليجاند :-

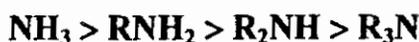
وبناءً على أساس التجاذب الكهروستاتيكي تكون أيونات الفلزات ذات الكهروموجبية العالية معقدات هاليدية تقع استقراريتها حسب التسلسل الآتي :



غير أن عكس هذا التسلسل يلاحظ في استقرارية المركبات التي تكونها أيونات الفلزات القاطبة **polarizing** وكذلك القابلة للاستقطاب (**polarizable**) مثل أيون Hg^{2+} . كما إن الفلزات ذات الكهروموجبية العالية تفضل إلى حد كبير تكوين معقدات مع أيون F^- ومع ليجاندات واهبة عن طريق الأوكسجين .

وينقصان كهروموجبية الفلز بتزايد الميل لتكوين معقدات مستقرة مع ليجاندات واهبة عن طريق النايتروجين . والفلزات ذات الكهروسالبية أو ذات السلوك النبيل تفضل التناسق مع S على التناسق مع O وتفضل التناسق مع P على التناسق مع N .

وللفلزات النبيلة أيضاً ميل كبير جداً لتكوين معقدات مستقرة بتناسقها مع الأوليفينات . وقد إتضح إن الفلزات ذات الكهروموجبية العالية وهي فلزات الصنف P لها ألفة عالية للأنحاد مع بعض الليجانادات ، وإن هذه الألفة تتناسب مع الصفات القاعدية لليجاناد . حيث تزداد استقرارية المعقدات بإزدياد قاعدية الليجاناد ، فعلى سبيل المثال تتناقص قاعدية المركبات الآتية وكذلك استقرارية المعقدات التي تكونها وفق التسلسل الآتي



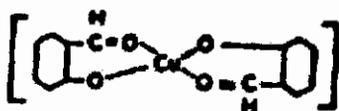
وعموماً إن الليجانادات الكيليتية مثل أثيلين ثنائي أمين $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ أكثر قاعدية من الليجانادات الأحادية السن مثل NH_3 . وهكذا فإن استقرارية المركبات المعقدة الكيليتية تكون أكثر استقراراً من المعقدات الناتجة مع ليجانادات أحادية السن .

وكلما إزداد عدد الحلقات الكيليتية يصبح المركب المعقد أكثر استقراراً . لاحظ على سبيل المثال ، ثوابت استقرارية المعقدات الآتية

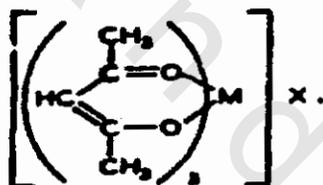


ونجد إن الحلقات الكيليتية ذات الاستقرارية الأكبر هي عادة حلقات خماسية لأن إحدى زوايا الرابطة تساوي 90° في المعقدات المستوية أو في المعقدات الثمانية السطوح . الحلقات السداسية غالباً ما توجد في المركبات العضوية ، وهي تعطي مركبات معقدة أكثر استقراراً من الحلقات الخماسية الأليفاتية .

وعلى ذكر الاستقرار الناتجة عن التأثير الكيلتي . يلاحظ مثلاً أن الفينول بمفرده وكذلك البنزالديهيد بمفرده لا يكونان مركبات معقدة مستقرة ، غير إن اتحادهما معاً الممثل . بجزئية ساليسيل الديهيد يعطي مركبات مستقرة كثيرة بسبب الحلقات الكيلتية الناتجة .



كما إن المعقدات التي يكونها الأستيون قليلة الأهمية ، لكن المعقدات المشتقة من أستيل أستيون شديدة الاستقرار بحيث يمكن تبخير بعضها دون أن يتجزأ . تكتسب استقرارية هذه المعقدات بدرجة رئيسية من التأثير الكيلتي .



وإضافة إلى ما ذكرناه عن الحلقات الكيلتية والتأثير الكيلتي نضيف فنقول إن التأثير الكيلتي هو يتصل بتأثير الأنتروبي وتأثير الإنثالبي حين يصبح تأثير استقرارية المجال البلوري ذا أهمية .

وأضح أنه بعد أن يتم اتصال إحدى نهايتي جزئية أثيلين ثنائي أمين بأيون الفلز المركزي ، يزداد التركيز الفعال لمجموعة NH_2 — وهي النهاية الثمانية لجزئية أثيلين ثنائي أمين ، لأن حركة هذه المجموعة تصبح مقيدة وتقتصر على حجم صغير جداً في المنطقة المجاورة لأيون الفلز .

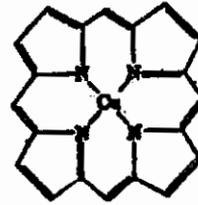
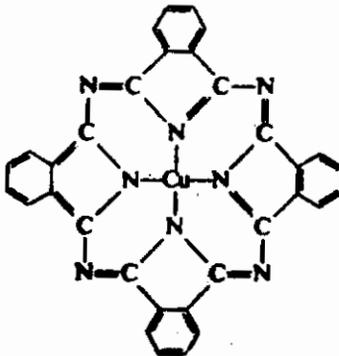
وكل جزيئة أثيلين أمين تزيح جزيئتي ماء وبذا يزداد عدد الجسيمات الكلي في النظام ويزداد الإنتروبي . إن جزيئة EDTA تكون معقدات مستقرة جداً مع بعض الأيونات الفلزية .

حيث تقوم جزيئة EDTA بإحاطة وتغليف أيون الفلز مزيجة عدداً من جزيئات الماء أقصاه ست جزيئات متناسقة ، وبذا يزداد عدد الجسيمات الكلي في النظام ويزداد الأنتروبي .

ويزداد الأنتروبي أيضاً نتيجة معادلة الشحنات في الليجاند $EDTA^{4-}$ وأيون الفلز M^{n+} . كما إن معادلة الشحنات في مذيب قطبي مثل الماء تزيل جزءاً كبيراً من انتظام جزيئات المذيب حول الأيونات في مذيب حول الأيونات وهذا التأثير يؤدي إلى زيادة الأنتروبي .

وهناك ليجاندات مثل بورفيرين أو ثالوسيانين **Phth-alocynine** تتألف من حلقات منصهرة ببعضها . وهذه الليجاندات تكون معقدات ذات استقرارية استثنائية مع أيونات فلزية (مثل Cu^{2+}) تميل لتكوين معقدات مستوية .

ونجد إن هذه الليجاندات تفرض التركيب المستوي على بعض الأيونات (مثل Be^{2+} , Zn^{2+}) التي لا تميل إلى تكوين مركبات مستوية مع ليجاندات أحادية السن .



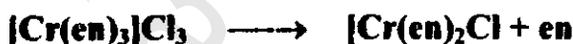
عوامل أخرى تؤثر في استقرارية المركبات المعقدة :

هنالك عوامل أخرى تؤثر في استقرارية المركبات المعقدة . ومن

هذه العوامل :

أولاً : العوامل المحيطة كالضغط ودرجة الحرارة :

فعلى سبيل المثال إن المعقدات المحتوية على ليجاندات متطايرة مثل الأمونيا ، أميلين ثنائي أمين ، الماء تكون أقل استقرارية عند الدرجات الحرارية العالية مقارنة باستقرارية هذه المعقدات عند درجات الحرارة الإعتيادية . فعلى سبيل المثال ، يعاني المركب $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ تجزواً عند تسخينه إلى درجة 210 مئوية .



كما أن إختزال الضغط الذي يخضع له معقد معين قد يؤدي إلى فقدان أحد مكوناته المتطايرة .

ثانياً : عوامل التركيز :

إن استقرارية أو حتى وجود بعض المركبات المعقدة تتأثر كثيراً بتغيرات التركيز . حيث إن بعض المعقدات التي توجد في الحالة الصلبة تتحطم عند إذابتها في أحد المذيبات .

وفي هذه الحالات تمتلك جزيئات المذيب قابلية أفضل للتناسق مع أيون الفلز من الليجاندات الأخرى المتناسقة معه في الحالة الصلبة . فعلى سبيل المثال ، يوجد الأيون $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ في الحالة الصلبة بلون أصفر ، وعند إذابته في الماء يتحول اللون إلى الأزرق نتيجة تكون الأيون $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

طرق تقدير ثابت الاستقرارية :

يمكن تقدير ثوابت تكوين المعقدات بواسطة الطرق المعتادة لتقدير ثوابت إتران التفاعلات المختلفة . وهذه الطرق تشمل الطرق الطيفية وطرق المعايرة الجهدية وطرق البولاروجرافي وطرق قياس جهود الأقطاب وطرق قياس قابلية الذوبان وطرق التبادل الأيوني .

الطرق الطيفية :

أولاً : من المعروف إن أغلب المعقدات تمتص الضوء بطريقة تختلف عن طريقة إمتصاصه من قبل أيون الفلز بمفرده . ويعبر عن الإمتصاصية (A) عند تركيز معين وطول موجة معين بدلالة قانون بيير .

$$A_0 = \alpha \cdot l \cdot C$$

وهنا α تمثل معامل الإطفاء الجزيئي (extinction coefficient) و l يمثل طول خلية الإمتصاص ، C تمثل التركيز المولاري . ومن هذا القانون يمكن حساب تركيز المحلول بدلالة الإمتصاصية التي تقاس تجريبياً والمعرفة المسبقة لكل من طول الخلية ومعامل الإطفاء الجزيئي .

وهنا لابد من إيجاد طول الموجة الذي يحصل عنده الإمتصاص الأقصى للمعقد . إن ثابت التكوين للتفاعل الآتي بين أيون الفلز M^{2+} والليجاند المتعادلة



$$K = \frac{[ML^{2+}]}{[M^{2+}][L]} \quad \dots (1)$$

ولغرض الحصول على قيمة K ، تحضر محاليل تحتوي على تركيز كلي معلوم من أيون الفلز . وتركيز كلي معلوم من الليجاند . تمزج هذه المحاليل معاً لكي يبلغ كل محلول منهما حالة التوازن .

وتقاس إمتصاصية المحاليل عند طول الموجة الذي يمثل أقصى إمتصاصية للمعقد . التركيز الكلي للفلز C_M هو عبارة عن تركيز $[M^{2+}]$ المتبقي في المحلول $[M^{2+}]$ والتركيز المستهلك منه (M^{2+}) في تكوين المعقد .

$$C_M = [M^{2+}] + [ML^{2+}] \quad \dots (2)$$

وكذلك إن التركيز الكلي لليجاند C_L يساوي تركيزها المتبقي في المحلول $[L]$ والتركيز المستهلك منها $[ML^{2+}]$.

$$C_L = [L] + [ML^{2+}] \quad \dots (3)$$

لدينا :

$$A = \alpha \cdot 1 [ML^{2+}]$$

$$[ML^{2+}] = \frac{A}{\alpha \cdot 1} \quad \dots (4)$$

وبالتعويض عن قيمة $[ML^{2+}]$ في المعادلتين (2) و (3) نحصل على :

$$[M^{2+}] = C_M - \frac{A}{\alpha \cdot 1} \quad \dots (5)$$

$$[L] = C_L - \frac{A}{\alpha \cdot 1} \quad \dots (6)$$

وهكذا لو نضع قيم $[ML^{2+}]$ و $[M^{2+}]$ و $[L]$ الحاصلة من المعادلات (4) ، (6) في المعادلة (1) ستحصل على قيمة لثابت

التكوين K . ولغرض التأكد من ثبوت قيمة K الناتجة تعاد القياسات بإستعمال تراكيز C_M و C_L جديدة .

ثانياً : وكتحوير للطريقة المذكورة سابقاً أبتكرت طريقة أخرى تسمى طريقة التغير المستمر **Method of Contineous Variatian** ويطلق عليها أيضاً اسم طريقة **Job** . وهي طريقة أعتمادها الأساسي في إيجاد نسب مكونات المعقدات إضافة إلى إستعمالها في إيجاد ثوابت التكوين .

وتتضمن هذه الطريقة قياس الإمتصاصية عند طول موجة الإمتصاص الأقصى للمعقد . ويجري قياس الإمتصاصية لسلسلة من المحاليل . يستعمل تركيز كلي ثابت من أيون الفلز والليجاند في كل محلول ، غير إن الكسر المولي لأيون الفلز أو لليجاند في كل محلول متغير .

ويتم بلوغ أقصى إمتصاصية عندما تكون نسبة تركيز الليجاند إلى تركيز أيون الفلز مساوية إلى نسبتها في المعقد نفسه . فإذا أشرنا على سبيل المثال ، للمعقد الناتج بالصيغة $Mx Ln$ ، لدينا عند نقطة أقصى إمتصاصية .

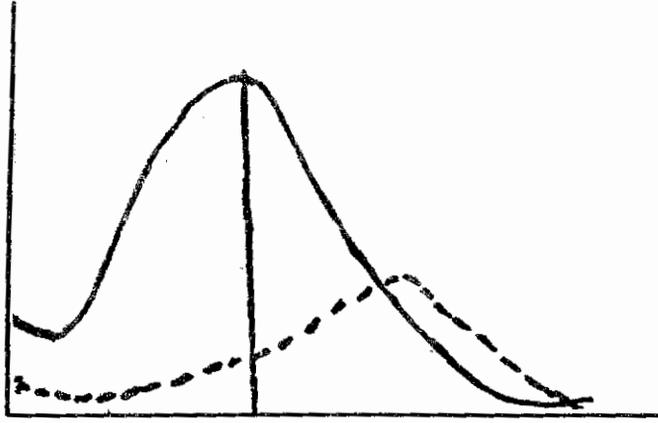
$$\frac{[L]}{[M]} = \frac{n}{x}$$

وعلى العكس ، إذا حصلنا من التجربة على العلاقة :

$$\frac{[L]}{[M]} = \frac{n}{x}$$

نستج إن صيغة المركب الناتج هي $Mx Ln$

ويبين الشكل التالي مثلاً لأحدى التجارب التي تجري بإتباع طريقة **Job** وفي هذا الشكل ترسم العلاقة بين الإمتصاصية والكسر المولي لأيون الفلز أو الليجاند .



علاقة الامتصاصية بالكسر المولي

ويلاحظ إن مجموع الكسرين الموليين لأيون الفلز والليجانند عند أية نقطة يساوي وحدة واحدة . كما يلاحظ إن قيمة المنحنى الناتج محدبية - ولغرض تحديد النقطة التي تحصل عندها أقصى امتصاصية يرسم مماس كل جانب من جانبي المنحنى لكي يلتقيا عند هذه النقطة .

وتمثل هذه النقطة نسبة الكسرين الموليين من الفلز والليجانند ، اللذين يمثلان التركيب الحقيقي للمركب . ففي هذا الشكل يلاحظ إن نقطة أقصى امتصاصية تقع عند الكسر المولي 0.333 من الفلز أو عند الكسر المولي 0.666 من الليجانند ومجموع الكسرين الموليين يساوي وحدة واحدة .

وبذلك فإن نسبة $[M]/[L]$ تساوي $0.333/0.666$ وتساوي النسبة $2/1$. وتمثل هذه النسبة اتحاد مول واحد من الفلز مع مولين من الليجانند وبذلك فإن الصيغة تعطي للمعقد في هذه التجربة هو ML_2 .

وفي تجارب مماثلة . قد تحصل نقطة أقصى امتصاصية عند الكسر المولي 0.5 . وفي هذه الحالة تكون نسبة $[M]/[L]$ مساوية إلى $1:1$ ، وصيغة المعقد الناتج هي ML .

الطرق الكهربية :

أولاً : تعد طريقة جيروم Bjerrum من الطرق المهمة جداً في تقدير ثوابت تكوين المعقدات . وهي طريقة تعتمد على عبارة فرق الجهد وقياس pH . ولقد وضعنا من قبل عمليات الاتزان في المحلول التي تحصل من أيون فلز معين مثل M^{y+} والليجاندا L .

كما بينا أيضاً ثوابت التكوين للمعقدات المختلفة التي تنتج على مراحل . وإضافة إلى ما ذكر في ذلك الجزء عرف جيروم كمية أشار إليها بالحرف n وهي معدل عدد الليجاندا المرتبطة بكل أيون فلز ، وفي هذه الحالة تعتمد جميع أيونات الفلز المتناسقة وغير المتناسقة . يعبر عن \bar{n} بالمعادلة .

$$\bar{n} = \frac{[ML^{y+}] + 2[ML_2^{y+}] + \dots + n[ML_n^{y+}]}{[M^{y+}] + [ML^{y+}] + [ML_2^{y+}] + \dots + [ML_n^{y+}]}$$

وتقدر قيمة \bar{n} تجريبياً بقياس pH على اعتبار إن إزاحة الليجاندا الواهبة الحرة في المحلول من خلال تناسقها يغير من قيمة pH بكميات يمكن استعمالها لحساب عدد الليجاندا المتناسقة . إن كمية الليجاندا المضافة يجب أن تكون معلومة .

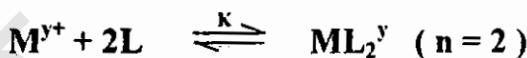
كما أن pH قبل إضافة الليجاندا إلى المحلول يجب أن تكون معلومة . والفرق بين تركيز الليجاندا المضافة وتركيز الليجاندا المتناسقة يساوي تركيز الليجاندا الحر المتبقي في المحلول مع قيم معينة إلى \bar{n} ، يمكن الاعتماد على العلاقات الأتية : للحالة الخاصة $\bar{n} = 2$ ، أي للمعقد ML_2^{y+} .

في حالة $\bar{n} = 1/2k_1 = 1/[L]$ وفي حالة $\bar{n} = 3/2k_2 = 1/[L]$

وفي حالة $\beta_2 = K = \sqrt{k_1 k_2} = 1/[L]$ $\bar{n} = 1$

كما إن الثابت K هو الكمية الثابتة المعدل ويساوي أيضاً الجذر

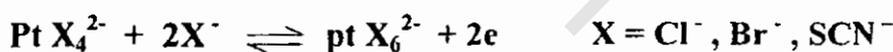
التربيعي للثابت k للتفاعل الإجمالي .



ثانياً : ويمكن الحصول على قيم ثوابت الاستقرار بوسائل أخرى لقياس فرق الجهد لا تتضمن قياس pH . فعلى سبيل المثال يمكن مقارنة جهود التأكسد القياسية لبعض الفلزات عند تحولها إلى أيونات بسيطة مع جهود التأكسد القياسية التجريبية لمعدنات هذه الفلزات . تحسب ثوابت الاستقرار من المعادلة :

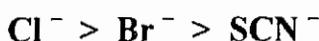
$$E^{\circ} = \frac{Rt}{nF} \ln k$$

وهنا E° تمثل الفرق في جهد التأكسد القياسي بين التحول إلى الأيون الفلزي البسيط والتحول إلى معدن ذلك الأيون . فعلى سبيل المثال ، يمكن قياس جهد التأكسد للتفاعل .



وهذا بدوره يقارن مع جهد التأكسد المؤدي إلى تكوين المركب Pt

X_4^{2-} ومن فرق جهدي التأكسد يمكن حساب ثابت استقرار المركب Pt X_6^{2-} . ولقد وجد إن تسلسل الاستقرار الآتي لهذه المعقدات هو :



" الأسئلة "

1- وضح السبب في أن أثيل ثنائي أمين يكون معقدات مع Co^{3+} و Cr^{3+} ذات استقرارية حرارية أقل من استقرارية المعقدات التي يكونها أثيلين ثنائي أمين مع هذين الأيونين ؟

2- بين لماذا يكون ثنائي فينول معقدات أكثر استقراراً بكثير من المعقدات التي يكونها الفينول ؟

3- لديك ثوابت الاستقرارية k_1 المعطاة أدناه للمعقدات التي يكونها Co^{2+} مع بعض الليجاندات المتعددة السن عند درجة حرارة 30° مئوية في محلول تركيزه مولاري واحد . ما هي الأسماء النظامية لهذه الليجاندات وما عدد المواقع التي يشغلها كل منها في كرة التناسق .

$K_1 = 5.9$ $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (أ)

$K_1 = 8.5$ $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (ب)

$K_1 = 11.2$ $NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ (ج)

4- لديك ثوابت الاستقرارية المعطاة أدناه للمعقدات التي يكونها Co^{2+} مع NH_3 عند درجة حرارة 30° مئوية وفي محلول تركيزه 2 مولاري لتترات الأمونيوم

K_1	K_2	K_3	K_4
2.1	1.6	1.1	0.8

قارن قيم k_1 للليجاندات المتعددة السن المعطاة في السؤال 3 مع β_n المناسبة لمعقدات الأمونيا المعطاة في هذا السؤال .

5- لديك ثوابت الاستقرارية الأتية للمعقدات التي يكونها Hg^{2+} مع Cl^- .

K_1	K_2	K_3	K_4
6.24	6.48	0.95	1.05

وضح لماذا تكون نسبة k_2 / k_3 كبيرة ؟

6- يكون أيون Zn^{2+} بعض المعقدات بتفاعله مع الجذر السالب

$(\text{CH}_2)_n(\text{COOH})_2$ للحوامض الكربوكسيلية ، لديك قيم k_1 الأتية

للمعقدات الناتجة مع حوامض كربوكسيلية مختلفة $(n = 0 \rightarrow 3)$.

3	2	1	0	n
2.0	2.5	3.7	5.0	k_1

(أ) ما هو تركيب كل معقد من المعقدات الكيليتية الناتجة .

(ب) ما هو حجم الحلقة الكيليتية للمركب الأكثر استقراراً .