

الباب الحادى عشر
بعض الأمثلة
للعيارات المباشرة

تجربة : عيارية المغنسيوم (الدليل إيرو-تى)

فى عيارية المغنسيوم لا يوجد صعوبات ماعدا تلك أن معدل التفاعل بين المغنسيوم والدليل - المتراكب والإديتا بعض الشئ بطئ عند حرارة الغرفة. إما العيارية وإجرائها يجب أن يجرى ببطء أو عند حرارة بعض الشئ عالية وذلك للتغلب على أى خطأ ناتج للتفاعل البطئ. تداخل ممكن يأتى بواسطة المعادن الثقيلة الذى يمكن تخطيه بواسطة إضافة محلول من سيانيد البوتاسيوم.

الكواشف : 0.1 مولار محلول مغنسيوم ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى ، محلول منظم 10 ، محلول هيدروكسيد الصوديوم ، إيرو-تى بودرة ، ميثيل أحمر %5.1 - إيثانول.

الطريقة : ضع 10 مل (محددة) من محلول المغنسيوم فى دورق مخروطى 250 مل. خفف وحتى 50 مل. أضف 5 مل محلول منظم ثم أضف الدليل. عاير حتى يتحول اللون من الأحمر إلى الأزرق وتكون عملية المعايرة ببطء شديد حتى يظهر اللون الخفيف الأزرق أو اللون الأحمر الخفيف ما يختفى.

أعد هذه التجربة مرة أخرى ولكن فى حالة التسخين وحتى 60°C . وقارن العدد الملى لترى فى كلا الحالتين.

الحسابات : 1 مل من 0.01 مولار إديتا \equiv 0.2431 مللى جرام من مغنسيوم.

ملاحظة : لو أن محلول المغنسيوم فى وسط حامضى ، يجب معايرة الحمض أولاً بواسطة محلول قلوئى قبل إضافة المحلول المنظم ، الميثيل الأحمر يؤخذ كدليل ، لإختيار صبغة لتعطى بعض الشئ ونقطة تعادل حاده.

فاللون سوف يتغير من البرتقالى أو الأحمر الترابى إلى اللون الأخضر أو اللون الأزرق المخضر ، معتمداً على كمية الكاشف المضاف.

تجربة : معايرة الزنك - (إيرو - تي)

النظرية : الزنك يمكن أن يعاير باستخدام الإيرو - تي كدليل مع محلول منظم. المحلول يجب أن يكون أمونيومي ولهذا فإن متراكب الزنك - رباعي أمين سوف تتكون. هذا المتراكب يعمل كمتراكب يساعد لحفظ الزنك فى المحلول عند تغلب الرقم الأيدروجينى. الكواشف : 0.01 مولار من محلول الزنك، 0.01 مولار إديتا، محلول منظم 10، إيرو - تي كدليل.

طريقة العملى : خذ 10 مل (محددة) محلول زنك فى 250 مل دورق مخروطى ثم خفف إلى 100 مل. أضف 5 مل محلول منظم والدليل إيرو - تي. ثم عاير حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.6537 ملليجرام زنك.

ملاحظة : يلاحظ أن تغير اللون فى هذه المعايرة حاد جداً وغالباً كمية صغيرة من نقطة للإديتا يمكن أن يغير اللون ويختفى اللون للكمية الصغيرة للأحمر. لاحظ أكثر من تغير اللون يؤدي إلى الأزرق المخضر البسيط بدلاً من اللون الأزرق فى عملية المغنسيوم.

تجربة : عيائية الرصاص (إيرو - تي) :

النظرية : الرصاص يتفاعل مع الإيرو - تي فى محلول أمونيومي - على أى حال عند هذا الرقم الأيدروجينى، يترسب الرصاص على هيئة هيدروكسيدات. ولتفادى عملية الترسيب يجب إضافة أيون الطرطرات. فمتراكب طرطرات الرصاص، يعتبر ثابت لحفظ الرصاص فى المحلول، ولكن ليس كافياً لمنع تفاعل الرصاص مع الدليل أو مع الإديتا، متراكب الطرطرات يعتبر فقط مساعد ثبات، شدة اللون لتراكب الرصاص طرطرات قد يعتمد بعض الشئ على التركيز للطرطرات، والزيادة من المتراكب المساعد يجب تجنبه، اللون للدليل قبل نقطة النهاية عبارة عن البنفسجى الضارب للزرقة، على أى حال هذا اللون

فجائى جداً وله مكان خلال مدى نقطة أو جزء من نقطة محلول العيارية.

الكواشف : 0.01 مولار محلول رصاص ، 0.01 مولار إديتا. محلول منظم 10 قياسى، إيريوتى - بودرة. حمض الطرطريك.

طريقة العملى : ضع 10 مل من محلول الرصاص (بالضبط) فى دورق مخروطى 250 مل ثم أضف حمض طرطريك باستخدام ملعقة صغيرة جداً. أضف 5 مل من محلول المنظم. أضف الدليل عاير بمحلول الإديتا حتى يتغير اللون البنفسجى إلى اللون الأزرق.

الحسابات : 1 مل من 0.01 مولار من الإديتا \equiv 2.0719 مللى جرام رصاص .

تجربة : عيارية المنجنيز (II) - إيريوتى - الدليل :

النظرية : المعايرة المباشرة للمنجنيز فى محلول الأمونيومى، يبين لا مشاكل ولا صعوبة نبرهن أن أكسوجين الجوى يستبعد أو كاشف إختزال مثل حمض الإسكوريك، المنجنيز يتأكسد بواسطة أكسوجين الجوى إلى حالة أكسدة أعلى. ربما يتكون راسب بنى، الذى يتفاعل فقط ببطء مع الإديتا أو يتفاعل ليس على طول. المشكلة الرئيسية، هى أن المنجنيز فى حالته العالية للأكسدة يشكل متراكب ثابت جداً مع الدليل. إذا الدليل يحدث له غطاء، وعلاوة على ذلك، يظهر أنه يتحطم بسرعة بواسطة عامل المساعد المؤكسد. لوصف أكثر تفصيلاً على هذه الظاهرة قد سبق فى مقدمة الكتاب.

الكواشف : 0.01 محلول منجنيز (II)، 0.01 مولار محلول قياسى إديتا، محلول منظم 10، إيريوتى - دليل صلب بودرة، حمض الإسكوريك أو هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) لمحلول المنجنيز فى دورق مخروطى 250 مل. ثم أضف حمض الأسكوريك بنهاية طرق المعلقة

المعملية 5 مل من المنظم 10 ثم أخيراً خفف 100 مل ثم أضف الدليل ثم عاير حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.5494 ملليجرام منجنيز

معايرة الكالسيوم (ميرواكسيد الدليل) :

النظرية : عيارية الكالسيوم فى محلول قلووى بإستخدام ميرواكسيد الدليل فى عملية بسيطة. على أى حال نقطة النهاية ليست حادة التغير. اللون يتغير يكون غير كاف تماماً. (لون السلمون إلى البنفسجى) (لون المرجان)، وثابت الإستقرار الظاهرى لمتراكب الكالسيوم – الدليل عند رقم أيدروجينى 12 تعتبر فقط 10^6 . هذا أيضاً أقل، وكلية قريب جداً للحد المسموح. لهذا عدة محاولات أجريت لبرهنة الحديه فى نهاية النقطة. إختيارات مع كمية مناسبة للأخضر، الصبغة عديمة التراكيب مثل الأخضر نافثول (C35)B قد تساعد. اللون بعد ذلك بتغير من الأحمر الطينى خلال الزيتون إلى اللون الأزرق الواضح. عدة عمليات سجلت لنقطة النهاية للقياسات الضوئية كوسيلة أخرى للتغلب لهذه الصعوبة.

هذه العملية تكون مناسبة خصوصاً فى عمليات المعايرة الدقيقة. أدلة أخرى قد تستبدل الميرواكسيد فى عيارية الكالسيوم بواسطة الإديتا. قد تعطى نقطة النهاية بشكل حاد مع الكالكون CI202، تركيبه البنائى للمركب الصبغة يشبه تركيبه إيريو – تى الدليل .

الكواشف : 0.1 مولار محلول كالسيوم ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى ، 2 ع هيدروكسيد الصوديوم، دليل الميرواكسيد بودة.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) من محلول الكالسيوم فى دورق مخروطى 250 مل، خفف لحوالى 50 مل بالماء المقطر، أضف 5 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم.

أضف دليل الميرواكسيد ليعطى لون مرئى واضح ثم عاير فى الحال بالإديتا حتى يتغير اللون إلى البنفسجى الغامق.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.4008 ملليجرام كالسيوم

تجربة : معايرة النحاس – ميرواكسيد – دليل :

النظرية : معايرة النحاس (II) باستخدام دليل الميرواكسيد لا توجد فيه أى صعوبات، لو أخذنا بعض الإحتياطات لتجنب التركيز العالى للأمونيا وأيون الأمونيوم. حيث أن متراكب النحاس – الدليل يمكن أن يتحطم فى وجود تركيز عال من الأمونيا ناتج إلى تحويل النحاس إلى متراكب رباعى الأمين.

الكواشف : 0.01 محلول نحاسى، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى، محلول منظم 10 ، دليل ميرواكسيد.

الطريقة : ضع 10 مل من محلول النحاس (بالضبط) فى دورق مخروطى، 25 مل. أضف محلول منظم 10 حتى يتحول المحلول تحولاً كاملاً إلى اللون الأزرق والترسيب أولاً المتكون تعاد إذابته. ضف إلى 50 مل بالماء لو المحلول أصبح خفيف عكر (لبنى) أضف عدة نقاط من المنظم 10. أضف دليل الميرواكسيد ثم عاير مع الإديتا حتى يتغير اللون من اللون الأصفر المخضر إلى البنفسجى الغامق.

ملاحظة: تراكب النحاس – الدليل – أصفر رائق، لكن اللون عند بداية نقطة العيارية تعتبر محضرة معتمدة على كمية النحاس الموجودة (الأخضر) يكون مخلوط للأصفر (دليل التراكب)، اللون الأزرق (متراكب نحاسى رباعى الأمين).

فمع إجراء العيارية متراكب رباعى الأمين يفتعل أو يتحول إلى أقل شدة لون متراكب الإديتا وأصفر لمتراكب الدليل يصبح السائد. ولو أن محلول النحاس فى وسط حمضى فعملية المعادلة يجب إجراؤها باستخدام هيدروكسيد الصوديوم على الأصح عن الأمونيا أو المنظم 10

تجربة : عيارية النيكل (ميرواكسيد – الدليل) :

الكواشف : 0.01 محلول نيكل ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسي ، محلول منظم 10 ، دليل ميرواكسيد بودرة.

العملى : ضع 10 مل (بالضبط) محلول نيكل فى دورق مخروطى 250 مل ، أضف 5 مل محلول منظم 10 ، خفف إلى 50 مل. أضف الدليل بالمعلقة العملية ثم عاير تغير اللون من الأصفر إلى اللون البنفسجى الغامق.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.5871 ملليجرام نيكل.

ملاحظة: نقطة النهاية تعتبر حادة جداً ، نقاط بسيطة قبل نقطة النهاية اللون يتغير إلى اللون الخفيف البرتقالى ، التغير فى النهاية إلى اللون البنفسجى الغامق السائد ، من السهل رؤيتها خلال نقطة أو جزء من النقطة للإديتا. متراكب النيكل بعض الشئ بطيء. لهذا لو العيارية تجرى عند حرارة الغرفة ولهذا يعاير ببطء قرب نقطة التكافؤ. العيارية يمكن إجراؤها عند سرعة عادة لو المحلول سخن حتى 50°C . فى هذه الحالة على أى حال من المستحسن إضافة الدليل قبل العيارية مباشرة ، فى المحلول الساخن الدليل بعض الشئ ينكسر بسرعة.

تجربة : عيارية البزموت (بيروكتيكول) :

النظرية : البزموت يمكن تعيينه بطريقة مباشرة بسيطة بإستخدام البيروكتيكول البنفسجى كدليل. صفة اللون لمتراكب البزموت – بيروكتيكول تعتبر الأهم. اللون الأزرق العنبرى عند رقم إيدروجينى 2-3 ، حيث يكون المناسب الرقم الأيدروجينى للعيارية. فعند رقم أيدروجينى عالية عن الرقم الأيدروجينى اللون يتغير ويحدث تحلل ملح البرموت. وعند رقم أقل أيدروجينى يصبح اللون زيادة فى اللون البنفسجى. ولهذا متراكب الدليل يمكن إستخدامه لتكيف وتحكم الرقم الأيدروجينى. وهذا يكون مهم بسبب الميل لمح البزموت للتحلل.

ومحلول الاختيار هذا يكون دائماً حامضى قوى ولهذا يجب معايرته أو معادلته إلى رقم أيديروجينى مناسب قبل عملية المعايرة بالإديتا. خلال عملية التعادل متراكب الدليل ربما تساعد كدليل حمض - قاعدة. تغير اللون عند نقطة النهاية للإديتا تكون حادة بدقة بسبب اللون الأصفر للدليل الحر غالباً متمم لمتراكب البزموت. لوالعيارية أجريت مع محلول مخفف جداً، اللون للمحلول يتحول أحمر قبل مباشرة نقطة النهاية بسبب التغير فى نسبة البزموت: الدليل فى المتراكب. هذا يتبعه إلى تحذير مهم وهو أن نقطة التعادل قد قربت. وأيضاً عندما يكون المحلول مركز عال قد يستخدم فهذا التحذير يحدث بسبب اللون الأحمر فى بجوار عملية نقت الإضافة التى ستختفى فقط ببطء خلال عملية الرج لإناء المعايرة.

الكواشف: 0.01 مولار محلول بزموت، 0.01 مولار محلول إديتا (قياسى) بيروكيتكول بنفسجى 0.1% ماء خفف محلول مائى أمونيا. دليل عام ورقى.

الطريقة: ضع 10 مل من محلول نترات البزموت (بالضبط) فى دورق مخروطى 250 مل، أضف 3-4 نقاط من الدليل، خفف حتى حوالى 100 مل. يلاحظ أن المحلول يصبح أزرق نقى. لو غير ذلك حدث. أضف بعناية محلول أمونيا مخفف نقطة نقطة حتى اللون البنفسجى يتحول إلى أزرق. بعناية شديدة حتى لا تحدث عكارة دائمة بواسطة الإضافة الموضوعية للقاعدة. إختير الرقم الأيديروجينى حوالى 2 باستخدام الدليل الورقى. ثم عاير سيتغير اللون إلى اللون الأصفر الواضح.

الحسابات: 1 مل من 0.01 مولار إديتا \equiv 2.00 ملليجرام بزموت. **ملاحظات:** لو أن كمية البزموت كبيرة، كمية مناسبة لأيون الأيديروجين ستحرر خلال العيارية. ولهذا فإن الرقم الأيديروجينى يجب التأكد منه عدة مرات خلال العيارية إما بواسطة الدليل الورقى أو بواسطة ملاحظة اللون لمتراكب البزموت - الدليل.

هذه خاصية مهمة فى حدود نقطة النهاية. فلو أن التركيز للبزموت عال، فمن الصعب التحكم فى الرقم الأيدروجينى بدون حدوث عكازه بناءً على التحلل، مثل تلك العكازه التى سوف تختفى خلال العيارية لكن فقط ببطء شديد. عند ذلك، المحلول يجب أن يخفف بكتابة العيارية تبدأ فى وسط ناقص التعادل (اللون النفسجى لمتراكب الدليل)، وعند عمل الضبط الأخير عندما تقترب نقطة النهاية حيث أن نقطة النهاية تكون قريبة وتتعرف عليها بسهولة بواسطة أن اللون الأصفر أو الأحمر فى منطقة دخول نقطة المعايرة تختفى ببطء. للأسف لا يوجد المنظم الكافى السعة فى مدى الرقم الأيدروجينى لمعايرة البزموت. بعد ذلك أكسى كلوريد البزموت يتحلل بسهولة، وجود الكلوريد يؤدى إلى خطر مزعج عندما يكتب أو يضبط الرقم الإيدروجينى.

فلو أن كمية كبيرة من الكلوريد موجودة فيكون من الأفضل المعايرة تتم بالطريقة الخلفية. محلول الحمض الإختبار قد يعالج بكمية كبيرة من الإديتا بالزيادة، الرقم الأيدروجينى يضبط على نحو مناسب ثم الزيادة من الإديتا تعالير بالعكس - (خلفياً) بواسطة محلول قياسى من البزموت. تعيين البزموت يعتبر عال الإختيارية وفقط معادن قليلة تكون متراكبات ثانية مع الإديتا، وهذا بسبب أنهم يعايروا فى وقت واحد. على الأخص الإنتباه أن تعيين البزموت يمكن إجراؤه فى وجود كميات كبيرة للرصاص، والحديد الثلاثى يحجب بواسطة إضافة حمض الاسكوريك حيث يختزل إلى الحديد (II)، الثوريوم يمكن معايرته بالضبط بنفس الطريقة مثل البزموت، اللون يتغير إلى اللون نقطة النهاية، ولكن ليست حاده.

تجربة : عيارية النحاس - دليل بان :

النظرية : الشائبة العالية للنحاس - إديتا تشير لعيارية النحاس غالباً فى وسط حمض الخليك. هذه الأهمية بسبب تحت ظروف المعادن القلوية

الأرضية، ولو فى وجود كمية صغيرة، المنجنيز لا يتداخل العيارية تبين لا صعوبة ماعدا أن التفاعل بين النحاس - بان وتقدم الإديتا يكون بطيء جداً عند حرارة الغرفة. هذا يعتبر ممكن بناءً إلى عدم ذوبانية متراكب النحاس - بان فى المحلول المائى بناءً على الشكل الغروى لمتراكب الدليل. لو أن التحديد قد أجرى ببطء شديد قرب نقطة النهاية، نواتج مفيدة يمكن الحصول عليها لكن إحتياطات ودقة ليست عالية، هذه الصعوبة قد تطوق بواسطة العيارية فى غليان المحلول أو الأفضل إضافة مذيب عضوى. فى محلول يحتوى على 50% إيثانول أو أسيتون، اللون سيتغير عند نقطة النهاية سريعاً.

الكواشف: 0.01 مولار نحاس، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى خلات محلول منظم 5، بان 0.05% فى إيثانول، أسيتون.

الطريقة: ضع 10 مل (بالضبط) محلول نحاسى فى دورق مخروطى 250 مل ثم خفف إلى 50 مل. أضف 50 مل - إيثانول أو أسيتون، 5 مل محلول منظم، 3- 5 نقاط بان - الدليل. عاير حتى اللون الأحمر - البنفسجى الغامق يتحول إلى اللون الأصفر الكنارى.

الحسابات: 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.6354 ملليجرام نحاس.

تجربة: عيارية الحديد III - دليل ثيوسيانات البوتاسيوم:

النظرية: الحديد (III) يعطى تفاعل لوني مع عديد من كواشف مكونة متراكبات. بعض من تلك المستحدثة مثل الثيوسيانات، حمض الساليساليك، سلفوساليسيك، ثنائى سلفونات ثنائى هيدروكسى بنزين الصوديوم - تيرون وغيره. العيارية من الأفضل إجراؤها عند رقم إيدروجينى 2- 3. فعند رقم أيدروجينى أقل لبعض من هذه الدلائل المتراكبة وكذلك متراكب الحديد - إديتا أنها تعتبر تفككها عال. عند رقم إيدروجينى عال يؤدي إلى التحلل بتفاعل الحديد (III) فقط ببطء مع الإديتا وكذلك العيارية يجب أن تجرى ببطء أو عند حرارة

عالية لتجنب الخطأ. الحرارة من 50°C - 40 . لتجنب التحلل، تغير اللون عند نقطة النهاية ربما يتأثر بعض الشيء بواسطة تركيز الحديد بسبب اللون الأصفر للحديد III - إديتا- متراكب. المحلول عند نقطة النهاية تعتبر عديمة اللون فقط عند تركيز منخفض جداً لتركيز الحديد (III).

الكواشف: 0.01 حديد محلول ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسي ، محلول مخفف أمونيومي ، محلول مخفف حمض الهيدروكلوريك ، خلات الصوديوم - ثيوسياتات البوتاسيوم ، ورق دليل.

الطريقة: ضع 10 مل (بالضبط) من محلول الحديد في دورق مخروطي 250 مل أضف بنهاية الملعقة العملية خلات الصوديوم ثم أضف ثيوسياتات البوتاسيوم. فلو أن المحلول قوى الحامضية فيكون تقريباً عديم اللون. أضف نقطة نقطة محلول أمونيا حتى يصبح المحلول أحمر غامق ، الآن أضبط الرقم الإيدروجيني حتى 2- 3 باستخدام الأمونيا أو محلول حمض الأيدروكلوريك ضرورياً. باستخدام ورقة الدليل العامة ، سخن حتى 40°C - 50°C ثم عاير خلال عملية الرج جيداً حتى يتغير بتلاشى اللون الأحمر كاملاً للون الأحمر أو عديم اللون.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 0.5585 ملليجرام حديد

*** **