

الباب الثالث عشر

أمثلة لتفاعل الإستبدال

تجربة : عيارية الكالسيوم (مغنسيوم – إديتا، إيريوتى)

النظرية : الكالسيوم يعطى متراكب ضعيف مع الإيريو- تى وبهذا المعايرة البسيطة المباشرة ليست ممكنة باستخدام الدليل. لو المغنسيوم موجود بالكالسيوم يتراكب أولاً ثم بعد ذلك المغنسيوم. تفاعل الأخير مع إيريو- تى يحد نقطة النهاية. هذا يعتبر مهم لمعايرة الكالسيوم + المغنسيوم وعندما لا يوجد المغنسيوم فإنه من الممكن إضافة إديتا - مغنسيوم ولهذا يمكن معايرة الكالسيوم بوسيلة عيارية الإستبدال الجزئى. على الأقل 5% مغنسيوم (ت حسب على أساس وجود الكالسيوم) يجب إضافتها لتجنب نقطة النهاية بشكل مرضى.

الكواشف : 0.1 مولار محلول كالسيوم، 0.01 مولار إديتا (محلول قياسى)، محلول منظم 10، إيريو- تى بودرة ، 0.05 مولار محلول مغنسيوم - إديتا. يمكن تحضير ذلك قبل ما سبق.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) محلول كالسيوم فى دورق مخروطى 250 مل، أضف 5 مل محلول مغنسيوم - إديتا، 5 مل محلول منظم 10، ثم خفف 50 مل، سخن لدرجة 60°C . أضف الدليل إيريو- تى ثم عاير حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق.

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

تجربة : عيارية الزئبقيك (مغنسيوم – إديتا، إيريوتى) :

النظرية : الزئبقيك يكون متراكب أمينو، الذى يعتبر ثابت بقدر كاف لحفظ الزئبقيك من الترسيب المكون عند رقم أيروجينى عال. الثباتية لهذه المتراكبات المساعدة تكون أقل من تلك لمتراكب الإديتا، لهذا عيارته الإستبدال الجزئية تكون ممكنة باستخدام المغنسيوم - أديتا لتفاعل الإستبدال.

الكواشف : 0.1 مولار محلول الزئبقيك ، 0.01 مولار إديتا (محلول قياسى) ، 0.05 محلول مغنسيوم - إديتا ، محلول منظم 10 ، محلول مخفف هيدروكسيد الصوديوم - دليل صبغة إيرو- تى ميثيل برتقال دليل %0.1 فى إيثانول.

الطريقة : ضع 10 مل من محلول الزئبقيك (بالضبط) بإستخدام ماصة فى 250 مل دورق مخروطى ، ولو أن المحلول حامضى أضف 2 نقطة من دليل ميثيل الأحمر ثم عاير بواسطة هيدروكسيد الصوديوم حتى يتحول اللون إلى اللون الأصفر. لا تختبر لو حدث ترسيب أو عكارة. الآن أضف المحلول المنظم حتى حدوث الراسب الأبيض مبدئياً يذوب كاملاً. أضف 3 مل من محلول المنظم وبزيادة ثم أضف 5 مل محلول 0.05 مولار مغنسيوم - إديتا. ثم أضف الدليل وعاير حتى يتغير اللون من اللون الأحمر إلى الأزرق.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 2.0059 ملليجرام زئبقيك

ملاحظة: لاحظ كل الترسيبات المطلوبة فى عيارية المغنسيوم فيما بعد العيارية ربما تجرى عند حرارة عالية. ولو أن تركيز الزئبقيك عال ربما يحدث وجود عكارة خفيفة ، وسوف تختفى خلال عملية العيارية. ولذا ضفنا الميثيل البرتقالى ربما يعطى اللون الأخضر.

تجربة : عيارية الرصاص (نحاس - إديتا ، بان) :

النظرية : كما ذكرنا سابقاً أن عملية إجراء عيارية الرصاص فى محلول أمونيومى عبارة عن عملية بسيطة فى المعايرة. وذلك بسبب الوزن المكافئ العالى للرصاص ، أى شوائب كالسيوم ومغنسيوم والتي ربما تكون موجودة تؤدي إلى نواتج عالية للرصاص إذا المعادن الأرضية لا تحدث متراكب مع الإديتا فى المحلول الحمضى. والعيارية تحت تلك الظروف تحول هذا المنبع للإخطاء ويمكن تجنبها. وعيارية الإستبدال الجزئية التى تدخل نظام نحاس - إديتا ، بان. والرصاص يمكن معايرته

مباشرة فى محلول خفيف الحمضية باستخدام زايلىنول البرتقالى كدليل.

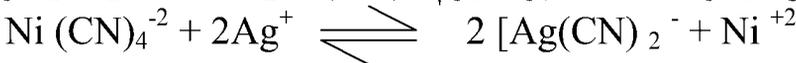
الكواشف : 0.1 مولار محلول الرصاص، 0.01 مولار محلول إديتا قياسى، محلول منظم أسيتات رقم أيدروجينى 5، 0.05% فى الإيثانول. محلول نحاس - إديتا - 0.05 إيثانول أو أسيتون.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) محلول رصاص فى دورق مخروطى 250 مل، أضف 5 مل محلول منظم 5، بعد عملية إجراء تعادل لوضورىاً، 5 نقاط محلول نحاس - إديتا، ومن 3- 5 نقاط محلول دليل ثم خفف إلى 50 مل. أضف 50 مل إيثانول أو أسيتون ثم عاير حتى يتحول اللون من الأحمر إلى الأصفر.

الحسابات : 1 مل 0.01 مولار إديتا \equiv 2.0719 ملليجرام رصاص ملاحظة: التجربة المبينة للرصاص تخدم كمثال للطريقة العامة. عديد من أيونات المعادن يمكن معايرتها فى نفس الطريق لتشتمل النيكل، الكوبلت وعند رقم أيدروجينى 6، الزنك والكادميوم، الألومونيوم يمكن معايرته فى الوسط الحمضى من حمض الخليك فى محلول مغلى.

تجربة : عيارية الفضة (نيكل رباعى سيانيد) $^{-2}$ ، ميرواكسيد) :

النظرية : ليس من الممكن عيارية الفضة مباشرة مع الإديتا بسبب متراكب فضة - إديتا ليس إلى حد ما ثابت، ولكن يمكن تعيينه بعد تفاعل الإستبدال. فلو أضيف محلول الفضة فى محلول أمونيومى لمحلول رباعى سيانو نيكلات البوتاسيوم $K_2Ni(CN)_4$. فالفاعل الآن هو:



كما هو ملاحظ بأن الفضة لها ميل قوى تجاه السيانيد أكثر من النيكل وبهذه الوسيلة تحرر كمية مكافئة من النيكل، التى يمكن

معايرتها بإستخدام الإديتا ودليل الميرواكسيد. التفاعل السابق يمكن أن يتم لو أن ملح الفضة غير ذائب سيدخل فى محلول المتراكب المتكون. هذه الحقيقة تسمح فى تعيين الفضة ببساطة بعد عملية الفصل من أيونات المعادن الأخرى بواسطة الترسيب. وأيضاً يمكن إستخدام الكلوريدات.

الكواشف : 0.1 مولار محلول فضة ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى، محلول منظم 10 ، دليل الميرواكسيد بودرة، رباعى سيانيد نيكلات البوتاسيوم.

الطريقة : أذب 0.2 – 0.3 جرام من رباعى سيانيد نيكلات البوتاسيوم فى حوالى 50 مل ماء فى دورق حجمى، أضف 50 مل محلول 10 منظم ثم الدليل ميرواكسيد ، ضع 10 مل بالضبط محلول المراد قياسه من الفضة فى الدورق ثم عاير بواسطة الإديتا حتى يتغير اللون من الأصفر إلى البنفسجى.

الحسابات : طبقاً للمعادلة السابقة 2 أيون فضة تكافؤ واحد من أيون النيكل.

$$1 \text{ مل } 0.01 \text{ مولار إديتا} \equiv 2.6574 \text{ ملليجرام فضة}$$

تنبية : لاحظ كل الإحتياطات فى معايرة النيكل طبقاً لما سبق. الوزن المكافئ للفضة يعتبر مرتين أكبر فى هذه المعايرة كما فى المعايرة التقليدية للهاليد. هذه بعض الشئ ليست مؤيدة حقيقة متزنة، للمدى الكبير بواسطة الظهور الواضح فى نقطة التعادل..

*** **