الباب الرابع عشر

أمثلة للتقدير غير المباشر

تجربة : تعيين الفوسفات :

النظرية : يمكن لأيون الفسوفات أن يترسب مع المغنسيوم من محلول أمونيومى ليعطى ملح ذى التركيب$MgNH_4PO_46H_2O$.بسبب النسبة المولارية $Mg:PO_4^{-2}$ تكون بالضبط 1:1، لو أن الترسب قد تم تحت ظروف خاصة، عيارية المغنسيوم تسمح لحساب وجود الفوسفات، فلو أن الفوسفات المترسب به تحلل فى الحمض وفى زيادة من الإديتا المضافة، فالمحلول يمكن أن يجعل قاعدى ولا ترسيب سيتكون بسبب المغنسيوم المتراكب القوى الكافى بواسطة الإديتا. والزيادة فى الإديتا يمكن معايرتها – خلف بواسطة محلول المغنسيوم. ولو أن كمية بسيطة قد ترسبت، محلول الملح الحمضى يمكن إجراء وسط أمونيومى ثم يعاير مباشرة بدون حدوث الترسيب.

أمونيوم فوسفات المغنسيوم يشكل محلول مشبع عال. والترسيب ربما يتأخر غالباً لو أن المغنسيوم أو الفوسفات بكمية كبيرة. فى العيارية، يوجد فقط كمية مكافئة موجودة وهذه تؤيد عدم حدوث لإعادة الترسيب بعد الإضافة لمنظم الأمونيا.

الكواشف : 0.1 مولار حمض الفوسفوريك أو فوسسفات الصوديوم 0.01 مولارمحلول إديتا قياسى، 0.01 محلول المغنسيوم مقيس سابقاً، محلول مائى أمونيومى، مخلوط المغنسيا، حمض الهيدروكلوريك المخفف محلول هيدروكسيد الصوديوم مخفف.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) محلول فوسفات فى كأس 400 مل أضف مخلوط مغنسيا 5 مل ثم سخن للغليان. أضف محلول أمونيا عدة نقاط معا لتقليب،حتى يتكون ترسيب بللورى. رشح بإستخدام مرشح ثم إغسل بـ 1% محلول أمونيا (منظم 10 مخفف بنسبة 1 : 20 مع الماء يكون المناسب محلول الغسيل). لا تحتاج هنا لنزع الجسيمات الملتصقة بجدار الكأس. إسحب المرشح من دورق الساحب ثم أغسل

الدورق، علق المرشح مرة ثانية على الدورق ولكن ليست متصلة مع خط التفريغ. ضع بضع مللى لترات من حمض الهيدروكلوريك فى المرشح ثم قلب بقضيب زجاجى لإذابة الترسيب عندها كل الملح سيذوب زود خط التفريغ ثم إملأ المرشح كمياً بالماء، إنقل المحلول من الدورق إلى الكأس الذى تم الترسيب فيه. بلل حائط الكأس بالمحول لنؤكد أن كل الجسيمات اللاصقة قد حدث لها إذابة. أضف إضافة من الميثيل البرتقالى ثم عاير بواسطة هيدروكسيد الصوديوم حتى يتحول اللون إلى الأصفر خفف حتى 150 مل بالماء، أضف 5 مل من المحلول المنظم 10 ثم أضف دليل الإيريو– تى. عاير بواسطة محلول المغنسيوم حتى يتحول اللون إلى الأحمر. عاير بواسطة الإديتا حتى ظهور اللون الأزرق الواضح. عاير محلول المغنسيوم بواسطة جزئين منفصلين حوالى 20 مل بواسطة الإديتا.

الحسابات : لحساب مولارية محلول المغنسيوم. ثم خذ متوسط العيارتين :

$$\text{مولارية المغنسيوم} = \frac{\text{مل إديتا} \times 0.01}{\text{مل محلول المغنسيوم}}$$

كل مل الإديتا × 0.01 – مل × مولارية المغنسيوم × 30.97= ملليجرام الفوسفات

تنبيه : لاحظ الترسيبات لكل عيارية المغنسيوم كما ذكر سابقاً فى عيارية المغنسيوم مع الإيريو– تى. ولو أن محلول الفوسفات يحتوى أيونات معادن أخرى مثل الكالسيوم، الحديد، المنجنيز، النحاس وهكذا، كمية من الإديتا وبعض حمض الطرطريك يجب إضافته إلى المحلول الحمضى قبل بدء عملية الترسيب. ومن الممكن أيضاً إضافة سيانيد البوتاسيوم. وكذلك بعض البللورات من حمض الأسكوربيك إلى محلول العيارية لتجنب أى تداخل يأتى من المعادن الثقيلة، هذه الكمية الضئيلة من تلك ربما تفسر الترسيب.

ولو كمية بسيطة من الفوسفات هى الواقعة تحت التحديد، فإن عملية العيارية – الخلف ليست ضرورية بسبب المذكور فى جزء النظرية، فى تلك الحالة عادل المحلول الحمضى للترسيب، خفف 150 مل بالماء ثم أضف المنظم 10 – الدليل ثم إبدأ فى عملية المعايرة فى الحال.

تجربة : تعيين الكلوريد ، البروميد ، اليوديد :

النظرية : تفاعل الفضة ورباعى سيانو نيكلات. أيضاً تسير مع ملح الفضة غير الذائب مثل الكلوريد، البروميد، الأيوديد. سخن من الضرورى لزيادة معدل التحلل للمركب الأخير الذى يحدث من عملية إجراء تفاعل التبادل. وفقاً على هذا التفاعل التحديد غير المباشر يصبح ممكن بالنسبة للهالوجينات (غير الفلوريد)، بعد ترسيبهم على هيئة ملح فضة.

الكواشف :0.01 مولار من كلوريد البوتاسيوم، البروميد، اليوديد 0.01 مولار محلول إديتا ـ محلول قياسى، محلول منظم 10، حمض النتريك محلول مخفف، 5% محلول نترات، رباعى سيانيد نيكلات البوتاسيوم بيرواكسيد دليل، بودرة.

الطريقة: ضع 10 مل (بالضبط) بإستخدام ماصة من محلول الهاليدات فى 400 مل فى كأس، خفف حتى 100 مل بالماء، أضف 5 نقاط من حمض النتريك ثم سخن للغليان، يترسب الهاليد بواسطة إضافة نترات الفضة مع التقليب. إترك لفترة، حوالى 20 دقيقة. ثم رشح خلال 5 سم فلتر متوسط الفجوات. اغل بالماء محتوياً 3 نقاط من حمض النتريك كل 100 مل. ليس من الضرورى سحب الكميات البسيطة الأخيرة للترسيب من الكأس.

فى نفس الكأس ضع حوالى 100 مل ماء، 5 مل محلول منظم 10. ثم أذب 0.2 جرام من رباعى سيانيد نيكلات البوتاسيوم فى هذا

المحلول. ضع الفلتر (المرشح) مع الترسيب إلى هذا المحلول ثم رج المحلول حتى يذوب. يوديد الفضة يحتاج إلى حرارة حوالى $60^{O}C$. أضف دليل الميرواكسيد – بودرة ثم عاير مع الإديتا حتى يتغير اللون من الأصفر إلى البنفسجى. لاحظ كل الإحتياطات العيارية للنيكل.

الحسابات :1 مل 0.01 مولار إديتا ≡ 0.70906 ملليجرام كلور ، 105982 ملليجرام بروم ، 2.5381 ملليجرام يود.

*** *** ***