

الباب الخامس عشر

أمثلة لمخاليط عديدة المكونات

الطريقة الأكثر إهتماماً لتحليل مخلوط عديد المكون سوف يكون واحد من حيث المعايير التي يمكن أن تجرى تتابعاً. ويمكن أن نقول، أحد المكونات تعابير أولاً، وبعد تغير مناسب للظروف، المكون الثانى سوف يحدد وهكذا. بعض الأمثلة لتلك الطرق المعلومة حيث نفس الدليل يمكن تطويقه لمكونين. والتطبيق الواسع الإنتشار لهذا الأساس، ليس من الممكن، بسبب الدليل الثانى يجب إدخاله حالياً. ولونه يتغير وبعد ذلك يتلف بوجود الدليل الأول.

تجربة : معايير تتابعية للبزموت والرصاص :

النظرية : معايرة البزموت باستخدام الزيلينول البرتقالى كدليل ممكنة عند رقم أيديروجينى حوالى 1. تحت هذه الظروف الرصاص لا يرتبط مع الدليل ولا مع الإديتا. بعد معايرة البزموت. الرقم الأيديروجينى يتغير إلى 5 - 6، حيث الرصاص يعطى لون أحمر بريقى - الزيلينول البرتقالى والذى يرتبط مع الإديتا.

الكواشف : 0.01 مولار محلول بزموت ، 0.01 مولار محلول رصاص ، 0.01 محلول إديتا - قياسى، زيلينول برتقالى 0.1%، محلول منظم 5، يوروتروبين، دليل عام ورقى، محلول أمونيا 2:1 حمض نتريك. طريقة العملى : ضع 10 مل (بالضبط) لكل من البزموت والرصاص فى دورق مخروطى 500 مل، أضف واحد مل 2:1 حمض النتريك خفف بالماء المقطر حتى 300 مل. الرقم الأيديروجينى يجب أن يكون ما بين 2:1. إكشف جيداً مع دليل الورقى العام. لو طلب الأمر. إضبط المحلول باستخدام محلول الأمونيا أو حمض النتريك، أضف 5:3 الدليل ثم عاير بواسطة الإديتا حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأصفر. دع السحاحة وإقرأ الحجم A.

الآن ضع محلول منظم 5 حتى يظهر لون متراكب الزيلينول البرتقالى- رصاص. إكشف عن الرقم الأيديروجينى ما بين 5، 6 ثم

إضببط إذا لزم الأمر، ثم عاير الإديتا حتى يتغير اللون مرة أخرى إلى اللون الليمونى ثم إقرا الحجم B.

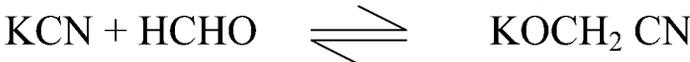
الحسابات : $2.090 \times A =$ ملليجرام بزموت.

$2.0719 \times (A-B) =$ ملليجرام رصاص.

ملاحظة: مع كمية المعادن المحددة للتجربة. الرقم الأيدروجينى لا يبعد بكفاية خلال العيارية لتجنب صعوبة العيارية. ومع تركيز أيون معدنى عال، التحكم وإعادة الضبط للرقم الأيدروجينى خلال العيارية ربما يكون ضرورياً ومن الأفضل ضبط الرقم الأيدروجينى فى عيارية الرصاص باليوروتروبين. التركيز العالى للخلات - محلول منظم يؤدي لنقطة نهاية تكون أقل وضوح. ومع رصاص عال الرقم الأيدروجينى - التحكم يكون ضرورياً، بسبب سعة المنظم لليوروتروبين التى ليست عالية عملياً. يوروتروبين ربما يضاف كما الصلب أو 20% محلول مائى. العيارية التتابعية يمكن تطبيقها إلى عناصر أخرى زوجية مثل البزموت - زنك، البزموت كادميوم، لو وجد أكثر من ذلك فتكون المعايير هى المجموع مثلاً الرصاص + الزنك.

تجربة : تعيين الزنك والرصاص (مغنسيوم، كالسيوم ومنجنيز) :

النظرية : توجد طريقتين لتعيين الزنك والرصاص فى عينة واحدة. فى الأول المحلول الفريد (الوحيد) يستخدم والمعدنين يعايرتا بتابعيا الرصاص يعاير أولاً، الزنك يحجب بواسطة إضافة سيانيد البوتاسيوم، ثم الزنك يحجب بواسطة الفورمالدهيد، طبقاً للمعادلة الآتية:



بتفاعل السيانيد مع الفورمالهيد ينتج جليكونيك نيتريل. هذا التفاعل يأخذ مكان مع السيانيد الحر كما لو كان مع متراكب الزنك. فى الطريقة الثانية المجموع الرصاص والزنك يعين أولاً، ثم سيانيد البوتاسيوم يضاف وكمية الإديتا المحررة تكافئ للزنك المعاير

مع محلول المغنسيوم. هذه التجربة تعتبر مثال للحالة العامة، نفس القاعدة يمكن تطبيقها عندما يكون الزنك مع المنجنيز، الكالسيوم، المغنسيوم أو بعض المعادن الأخرى الأقل شيوعاً.

الكواشف : 0.01 محلول رصاص ، 0.01 محلول زنك ، 0.01 مولار إديتا قياسي ، 0.01 مولار محلول مغنسيوم - قياسي: سيانيد بوتاسيوم 5% ، محلول محضر حديثاً فورمالدهيد 5% ، بودرة دليل إيريوتى حمض الطرطريك ، محلول منظم 10 ، ورق رقم أيدروجيني ، محلول مخفف هيدروكسيد صوديوم ، ميثيل أحمر 0.1% فى إيثانول.

التحضير للعينة : إخلط 30 مل من كل من الرصاص ، الزنك فى دورق قياس حجمى 100 مل. خفف بالماء حتى العلامة ثم رج جيداً المجموع الكلى للمحلول المخلوط لا يكون أكثر من 90 مل.

الطريقة (a) ضع 25 مل من العينة بالضبط فى دورق مخروطى 250 مل أضف بالمعلقة العملية (نهاية الطرف) حمض الطرطريك ثم عاير مع هيدروكسيد الصوديوم ، يستخدم 2 نقطة من الميثيل البرتقالى دليل. أضف 5 مل من المحلول المنظم 10 ، 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم. أضف دليل إيريوتى - ثم عاير حتى يتحول اللون من البنفسجى إلى الأزرق. ثم خذ القراءة (A).

أضف محلول الفورمالدهيد نقطة نقطة مع التقليب حتى اللون الأحمر يثبت. ثم عاير مرة أخرى للون الأزرق. لو أن نقطة النهاية ليست واضحة أضف فورمالدهيد أكثر. ثم عاير حتى الإضافة الزائدة للفورمالدهيد لا تعيد اللون الأحمر. إكشف عن (pH). الرقم اللأيدروجينى ولو نزلت ضع محلول منظم 10 أو أمونيوم لنعيد قيمة الرقم الأيدروجينى 10. إقرأ ثانياً السحاحة B.

$$\begin{aligned} \text{الحساب :} & \quad 2.0719 \times A = \text{مليجرام رصاص} \\ & \quad 0.6537 \times (A-B) = \text{مليجرام زنك} \end{aligned}$$

الطريقة (b) : ضع 25 مل من العينة فى دورق مخروطى 250 مل، أضف حمض طرطريك ثم عاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم باستخدام نقطتين من دليل الميثيل البرتقالى، كدليل حمض - قاعدة. أضف 5 مل محلول منظم 10 ثم أضف دليل إيريوتى ثم عاير بالإديتا حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق. إقرأ الحجم من السحاحة وليكن (C) مل. أضف 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم ثم عاير بمحلول المغنسيوم حتى يتغير اللون من الأزرق إلى الأحمر. إقرأ القراءة ولتكن (D) مل. إجعل اللون الأزرق واضحاً بوجود بضع قطرات لمحلول الإديتا. ثم إقرأ من السحاحة القراءة ولتكن (E) مل. عاير محلول المغنسيوم باستخدام 20 مل كما فى حالة المغنسيوم - إديتا إيريوتى. أعد هذه التجربة عدة مرات ثم خذ المتوسط.

الحسابات : عيارية محلول المغنسيوم هى :

$$\text{مل إديتا} \times 0.01$$

$$\frac{\text{مولارية المغنسيوم}}{\text{مل محلول المغنسيوم}} =$$

$$\begin{aligned} & (0.01 \times) + (D \times \text{مولارية المغنسيوم}) \times 207.190 = \text{مليجرام} \\ & \text{رصاص } (D \times \text{مولارية المغنسيوم}) + (0.01 \times \text{EC}) \times 65.37 = \\ & \text{مليجرام زنك).} \end{aligned}$$

تجربة : تعيين الزنك والنحاس (نيكل ، كوبلت) :

الكواشف : 0.01 مولار محلول زنك ، النحاس ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى، محلول منظم 10، إيريوتى ، 5% سيانيد بوتاسيوم محضر حديثاً، 3% فورمالدهيد، محلول منظم 5 ، 0.01% بان-إيثانول.

التحضير : ضع 10 مل (بالضبط) للنحاس والزنك فى 100 مل دورق حجمى ثم خفف حتى العلامة محلول الإثتين لا يكون أكثر من 80 - 90 مل.

الطريقة (a) ضع 25 مل من المحلول فى دورق مخروطى 100 مل، أضف 5 مل محلول منظم 5 ، 4 نقاط من دليل - بان ، 250 مل من الكحول. عاير حتى يتغير اللون من البنفسجى إلى الأصفر. العيارية تعطى مجموع النحاس والزنك. A - مللى لتر لإديتا المطلوب.

الطريقة (b) ضع 25 مل أخرى بالضبط فى دورق مخروطى 250 مل، أضف 10 مل لمحلول منظم 10 ، 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم. عينة المحلول يجب أن يكون عديم اللون لو ليس كذلك أضف سيانيد أكثر. أضف إيريو-تى ثم أضف الفورمالدهيد نقطة نقطة مع عملية التقليب. لو اللون عاد للأحمر إبدأ فى عملية المعايرة حتى يتغير اللون إلى البنفسجى. أضف أكثر فورمالدهيد تدريجياً حتى يعيد اللون الأحمر. ثم عاير مرة أخرى بالإديتا. إجري هذه العملية بهذا السلوك حتى لأن تكون عملية الإضافة لأى نقطة من الفورمالدهيد لا تغير اللون الأزرق وتكوين نقطة النهاية ثابتة. إحسب الحجم (B) الملى لتر إديتا المطلوبة .

$$\text{الحسابات : } 0.6537 \times B = \text{مليجرام زنك}$$

$$0.6354 \times (A-B) = \text{مليجرام نحاس}$$

تنبيه : إدرس هذه العملية بعناية، إضافة الفورمالدهيد يجب إجراؤها بالضبط. لو لم توجد نقطة نهاية خلال بعد الحوادث التى لا تؤدى بالضبط، النحاس قد يحرر. أعد العيارية مرة أخرى مع عينة جديدة، إختبر الرقم الأيدروجينى قرب نقطة النهاية فى العيارية الثانية. لو من الضرورى أضف بعض نقاط من محلول الأمونيا المركز لتغيير رقم الإيدروجينى. العيارية يمكن تطبيقها بالمثل لتحديد الزنك فى وجود النيكل أو الكوبلت. العيارية لمجموع المعادن يجب أن إجري مع النحاس - بان كدليل.

تجربة : تعيين المغنسيوم ، الرصاص ، الزنك والنحاس فى عينة واحدة :

الكواشف : 0.01 مولار رصاص ، زنك ، نحاس ، مغنسيوم ، 0.01 مولار إديتا - محلول قياسى ، محلول منظم 5 ، 10 ، إيريوتى دليل ، بان- دليل ، حمض الطرطريك ، 5% سيانيد البوتاسيوم محلول محضر حديث 3% محلول فورمالدهيد ، إيثانول 10% محلول ثيوكبريتات .
تحضير العينة : ضع 30 مل (بالضبط) لمحلول أيون المعدن فى دورق حجمى 250 مل وخفف للعلامة . مجموع الحجم للمحاليل المعدن لا يجب أن تكون أكبر من 230 مل .

طريقة العملى : ضع 50 مل من محلول العينة فى 250 مل دورق مخروطى ، أضف 5 مل ، محلول منظم 5 ، 4 نقاط من دليل بان . ثم سخن لدرجة الغليان ، عاير المحلول الساخن حتى يتغير اللون من بنفسجى إلى الأصفر ، عاير ببطء قرب نهاية النقطة ، العيارية تعطى المجموع الرصاص + الزنك + النحاس . دع A- إديتا المطلوبة . ضع 50 مل أخرى فى 250 مل دورق مخروطى أضف بالمعلقة العملية بطرف المعلقة حمض الطرطريك ، 5 مل من محلول منظم 10 ، المحلول يجب أن يكون رائق . فلو كان ليس كذلك أضف طرطرات أكثر . أضف 3 مل سيانيد البوتاسيوم ، المحلول يجب أن يكون عديم اللون ، لو كان ليس كذلك أضف أكثر سيانيد ، ثم أضف إيريوتى دليل وعاير حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق . العيارية تعطى المجموع الرصاص - المغنسيوم . القراءة (B) - إديتا . خذ المحلول فى (C) ضع 3% فورمالدهيد حتى يظهر مرة أخرى اللون الأحمر . عاير مع الإديتا اللون الأزرق أو البنفسجى . إذاً أضف نقاط الفورمالدهيد ثم عاير لو اللون الأحمر يحدد . أجرى العملية حتى نقطة النهاية والإضافة لبضع نقاط للفورمالدهيد لا تعطى للخلف اللون الأحمر . لاحظ بعناية الإحتياطات اللازمة المذكورة سابقاً . خذ القراءة للإديتا (C) . خذ 50 مل أخرى ثم ضع العينة فى دورق

مخروطى 250 مل. أضف 5 مل محلول منظم ثم أضف محلول ثيوكبريتات نقاط حتى محلول الإختبار ليصبح عديم اللون كاملاً. أضف 1 مل لثيوكبريتات بالزيادة. إضبط الرقم الأيدروجين 6 , 5 وذلك بإضافة نقاط من محلول مخفف للأمونيا (باستخدام رقم أيدروجينى ورقى). أضف 50 مل لإيثانول ، 4 نقاط لدليل (بان) ثم عاير بالإديتا واللون يتغير من اللون الأحمر الوردى إلى الأصفر. العيارية تعطى المجموع الرصاص + الزنك. بالقراءة (D).

الحسابات : مخطط النواتج للعياريات يمكن تمثيلها كما يلى :

$$A = \text{الرصاص + الزنك + النحاس} \text{ مل}$$

$$B = \text{الرصاص + المغنسيوم} \text{ مل}$$

$$(C-B) = \text{الزنك} \text{ مل}$$

$$D = \text{الرصاص + الزنك} \text{ مل}$$

من السياق السابق نجد أن:

$$\text{مليجرام زنك} = 0.6537 \times (C-B)$$

$$\text{مليجرام نحاس} = 0.6354 \times (A-D)$$

$$\text{مليجرام مغنسيوم} = 0.2431 \times (C-D)$$

$$\text{مليجرام رصاص} = 2.0719 \times (D-C+B)$$

ملاحظات : عدة نقاط يجب ملاحظتها بعناية خلال هذه العيارية. العيارية فى الخطوة (2) يجب أن تجرى ببطء بقرب نقطة النهاية بسبب نقطة نهاية المغنسيوم ودخولها بالتسخين الجيد تزيد معدل التفاعل. لو سخن المحلول، التفاعل يسير مع تحرر الزنك فى الخطوة (3) فقط بعد تبريد المحلول لدرجة حرارة الغرفة. بمعنى آخر. تحرر النحاس الموجود يمكن حدوثه والدليل سوف تحدث له تغطية (حجب). بعناية شديدة تذكر الإحتياطات لتحرر الزنك فى وجود النحاس. أيضاً الثيوكبريتات يحجب النحاس فى المحلول الحامضى. هذا الحجب يجب أن يتم قبل

إضافة دليل - بان، بسبب أن الثيوكبريتات ليست لها المقدرة لنزع النحاس من متراكب - نحاس - بان.

وكذلك الزنك يكون متراكب - ثيوكبريتات حيث أنه أضعف من متراكب - إديتا. وأي زيادة في محلول ثيوكبريتات يجب أيضاً تجنبه، بمعنى نقطة نهاية زنك - بان تصبح ضعيفة. حيث $10\% - 5$ مل من محلول ثيوكبريتات تحجب 0.25 مللى مول من النحاس $\equiv 15.9$ ملليجرام.

إذاً عملية الحسابات موضوعة أساساً على الفروق في عملية العيارية التي يجب أن يتم بعناية شديدة بسبب النقطة التي يمكن أن تضيف أخطاء. ومن الأفضل إجراء تلك العمليات (العيارية) ثم تأخذ المتوسط لحالتين. ثم بالمناسبة الزمن اللازم لإنهاء العيارية وقارن بين الفترتين.

تجربة : تحديد المغنسيوم (الكالسيوم، المنجنيز، الرصاص، الزنك) في

وجود الحديد :

النظرية : المغنسيوم وبعض المعادن الأخرى، التي لا تتفاعل مع السيانيد يمكن عياريتها في وجود الحديد لو أن الأخير حجب بواسطة تحويله إلى حديد وسيانيد. الطريقة ليست على حال ببساطة كما في حجب النحاس، الزنك أو معدن آخر.

فعملية إضافة السيانيد يمكن فقط إجراؤها في محلول قلوى حيث تؤدي إلى ترسيب الحديد على هيئة هيدروكسيد. ولتجنب هذه المشكلة، نضيف طرطرات ضروري، التفاعل بين الحديد والسيانيد في وجود الطرطرات لمحلول قلوى يعطى حديدى سيانيد، حيث يؤكسد دليل الإريو-تى، إذاً حديدى سيانيد يجب أن يختزل إلى حديدو سيانيد. هذا الإختزال يعتبر ضعيف التفاعل وعليه يجب التسخين يكون ضرورى. حديدو سيانيد معلوم عنه بأنه مركب يذوب مع عديد من الكاتيونات، إذاً المحلول يجب أن يخفف جيداً. أو عملية العيارية - الخلف يجب أن

تطبق لتجنب هذا الترسيب. وكل خطوة من خطوات حجب الحديد يصاحبها لون تفاعل حتى تجعل أن العملية تسير فى الوضع الصحيح. وهذه العملية تعتبر ذات قيمة.

الكواشف : 0.01 مولار محلول مغنسيوم ، 0.01 مولار حديد (III) ، 0.01 محلول إديتا - قياسى، محلول منظم 10، محلول مخفف هيدروكسيد صوديوم، سيانيد بوتاسيوم، حمض طرطريك، حمض الأسكوربيك، حمض يد كل مخفف.

التحضير للعينات: إخلط الكمية المناسبة 10 مل محلول مغنسيوم ثم أضف الحديد إلى 50 مل، زيادة فى الحديد محتملة بدون تداخل مع العيارية، لكن بكمية عالية للكواشف يجب إتخاذها بعد ذلك أكثر كما هو مذكور كما يلى :

الطريقة : عاير العينة بإضافة نقطة نقطة لهيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور عكارة بسيطة من هيدروكسيد الحديد. أضف بنهاية طرف المعلقة العملية حمض الطرطريك الصلب. لاحظ أن اللون يتحول إلى لون أصفر غامق (حديدي طرطرات). أضف 20 مل من المحلول المنظم 10، اللون سيصبح فاتح بعض الشيء. أضف 0.2 جرام من سيانيد البوتاسيوم، المحلول سيصبح مرة أخرى أصفر غامق. أضف 0.1 جرام من حمض الأسكوربيك. لاحظ اللون الغامق الطينى البنى (خليط من حديدي - حديدو سيانيد) سخن المحلول غالباً للغلبان. لاحظ أن اللون يتغير إلى اللون الأصفر خفيف. (حديدو سيانيد نقى)، أضف دليل أريو تى، عاير حتى يتحول اللون من الأحمر إلى الأزرق المخضر.

الحسابات : 1 مل 0.01 إديتا \equiv 0.2431 ملليجرام مغنسيوم ملاحظات: لو حدثت عكارة بعد إضافة المحلول المنظم. أضف كمية من الطرطرات. إضافة الدليل يجب أن تكون بعد التحول الكامل إلى حديد وسيانيد.

الكالسيوم، المنجنيز، الرصاص يمكن تعيينهم بنفس الطريقة أى
زنك (كادميوم) موجود يمكن عدم الحجب بعد ذلك.
لو النحاس موجود يحجب أيضاً وعمليات الحجب تبين النظر إليها
كما فى تجارب سابقة.

*** **