الباب الأول

بعض النظريات والمعالجات الرياضية لتكوين وثبات متراكبات الإديتا مع المعادن

بعض النظريات الإعتبارية والمعالجات الرياضية لمتراكبات الإديتا مع المعدن وثباتها عند هذه النقطة بعض التجارب يمكن وصفها وتفسر لبرهنة التجارب العملية مع تلك التفاعلات، المحاليل المطلوبة للتحضير يمكن وصفها فيما بعد، ومن المناسب وضع الكواشف فى قطاره.

الإستدلال عن تكوين المتراكب عندما يصاحبه تغير فى اللون

تجربة رقم 1 :

توضع 3 نقاط لمحلول من أيون النحاس 0.1 مولار فى أنبوبة إختبار، أضف 3 نقاط من محلول منظم رقم إيدروجينى 10، سوف يظهر اللون الغامق لمتراكب رباعى أمين النحاس، لاحظ التغير التدريجى للون الأزرق الفاتح حيث سيكون هو لون متراكب الإديتا – نحاس، بعد إضافة نقاط من محلول تركيزه 0.1 مولار وبعد كل نقطة إضافة تحدث عملية رج للمحلول، يمكن ملاحظه تغير اللون عند إضافة محلول لأيون النيكل أو الكوبلت واللون قد يكون إلى حد ما غير واضح ولذلك قد يستخدم تركيزات أكثر من المحلول.

تجربة رقم 2 :

ضع 5 نقاط من محلول 0.1 من محلول النيكل، ثم ضع إثنين من النقاط لمحلول رقم هيدروجينى 5 فى أنبوبة إختبار، ثم تضع بضع نقاط نقطة نقطة من محلول الإديتا، لاحظ مرة أخرى إعادة اللون إلى اللون الأزرق – المخضر.

تجربة رقم 3 :

ضع 5 نقاط من محلول الكوبلت 0.1، ثم ضع إثنين نقاط من محلول رقم هيدروجينى 10 فى أنبوبة إختبار، ثم أضف بضع نقاط من محلول الإديتا. لاحظ تغير اللون من الأصفر إلى اللون الأحمر الوردى.

ملحوظة : تركيب المتراكب فى التجارب السابقة تأخذ أمكنة بسرعة ما عدا فى حالة النيكل. لكن بعض المتراكبات بطيئة جداً كما فى الكروميوم.

تجربة رقم 4 :

ضع 5 نقاط من محلول الكروميوم تركيزه 0.1 ثم ضع نقطتان من محلول رقم أيدروجينى 5 فى أنبوبة إختبار، اغسل لأسفل بحجم مل من الماء ثم أضف خمس نقاط تدريجياً من محلول الإديتا تركيزها 0.1، يلاحظ أنه لا تغير فى اللون إلا بعد مرور 30 دقيقة تقريبا أو أكثر، سخن المحلول لدرجة الغليان، يلاحظ فى الحال ظهور لون بنفسجى غامق لامع.

ملحوظة : الكروميوم فى المحلول الأساسى لا يوجد كأيون كروميوم حر، لكن على هيئة كبريتانو ـ، مائى، كلورو – أسيتانو. هذه المتراكبات تتفاعل ببطء شديد جداً.

تجربة رقم 5 :

ضع 5 نقاط من محلول ثنائى كرومات البوتاسيوم ثم أضف 3 نقاط من محلول منظم رقم إيدروجينى 5 فى أنبوبة إختبار. ثم أضف 6 نقاط من محلول الإديتا 0.1 ثم إغسل 3 مل من الماء المقطر. أضف بضع بللورات من حمض الأسكوربيك (فتامين جـ). لاحظ ظهور اللون السريع البنفسجى لمتراكب الإديتا – كروميوم.

ملحوظة : خلال عملية الإختزال للكرومات بواسطة حمض الأسكوربيك ستحدث بعض التفاعلات الوسطيه مع متراكب الإديتا السريع وتنفذ بسرعة قبل الأسيتانو، الكبريتانو، الكلورو أو متراكب آخر سيتكون. ونلاحظ أن تحرر الكروميوم من هذا النوع للمتراكب هو معدل خطوة التعيين فى التفاعل السابق.

ويكون المتراكب فى التجارب السابقة عبارة عن متراكب عادى يمكن إيجاده طبقاً للمخطط العام $Me^{+n} + Y^{-4} = MeY^{+n-4}$ بالإضافة لوجود الأيدروجين ومتراكب الهيدروكسو: والتكوين فى بعض الأحيان يصاحبه أيضا تغير فى اللون.

تجربة رقم 6 :

ضع 5 نقاط من محلول الحديد الثلاثى 0.1 إلى أنبوبة ثم أضف 5 ملى من ماء، إختبر الرقم الأيدروجينى وعدل المحلول إذا لزم الأمر حتى من 3 - 2، أضف قطرات تدريجياً من محلول الإديتا 0.1، لاحظ ظهور اللون الأصفر وهو اللون العادى للمتراكب (FeY^{-1})، الآن أضف نقاط من هيدروكسيد الصوديوم 0.1 ثم إختبر بعد كل إضافة، لاحظ تغير اللون من الأصفر إلى اللون البنى. أضف 2 نقطة من 2 ع من هيدروكسيد الصوديوم، المحلول سيصبح معكر ناتج عن تكوين أكسيد الحديديك الماءات (هيدرات) مخطط التفاعل كما يلى :

$$FeY^{-1} \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)\,Y^{-2} \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)_2\,Y^{-3} \underset{-OH^-}{\overset{+OH^-}{\rightleftharpoons}} Fe(OH)^{Y}_{3} + Y^{-4}$$

1

أصفر بنى

PH =6 pH = 10.5

زيادة لمحلول القاعدية، الأكثر لأيون OH^- وجودها فى المتراكب، والضغف للرباط بين الحديد والإديتا، وعند رقم إيدروجينى 10.5 المتراكب يكون مشوش وهيدرات أكسيد الحديدك مترسبة. متراكب الهيدروكسو المتكون أيضاً يصاحبه تغير فى اللون فىحالة الكروميوم.

تجربة رقم 7 :

ضع 3 نقاط من محلول الكروميوم الثلاثى 0.1 نقطة واحدة لرقم أيدروجينى 5,3 نقاط لمحلول 0.1 فى أنبوبة إختبار، خفف بخمسة نقاط للماء ثم سخن للغليان، لو أن المتراكب البنفسجى اللون قد تكون، أضف عدة نقاط تدريجياً 0.1 من هيدروكسيد الصوديوم، لاحظ تغير اللون المفاجئ من البنفسيجى إلى اللون الأزرق الواضح، حيث يكون لون المتراكب $Cr(OH)Y^{-2}$.

ألوان تفاعلات مهمة تأخذ دور مع بعض متراكبات الإديتا بعد إضافة هيدروكسيد الصوديوم، بناءاً على تأثير الأكسدة أو تكوين متراكب

فوق الأكسى (بيروكسى)، هذه الألوان تعتبر غامقة بشدة والتفاعل يمكن أن يستخدم على أساس تعيين القياس الضوئى لبعض المعادن.

تجربة رقم 8 :

ضع 2 نقطة لمحلول الحديد الثلاثى 0.1، 5 نقاط من محلول الإديتا و3 نقاط من منظم رقم إيدروجينى 10 فى أنبوبة إختبار ثم أضف بواسطة الماء حوالى 5 مل، ثم أضف 2 نقطة لمحلول فوق أكسيد الأيدروجين 3%، لاحظ اللون الواضح النفسجى الناتج عن تكوين المتراكب $Fe\ (H_2O_2)Y^{-1}$، لاحظ فيما بعد أن اللون سيتغير بعد مدة من الزمان، بناءاً على إختزال فوق أكسيد الأيدروجين.

تكوين المتراكبات الإديتا – المعدن يمكن ملاحظتها بطريقة غير مباشرة لأنظمة حيث لا لون لتفاعل سيظهر. توجد الإديتا فى هذه الحالة تقريباً كمحلول متعادل كثيراً فى الشكل H_2Y^{-1}. رباط الإيدروجين الثنائى الضعيف سيحرر خلال تكوين المتراكب والمحلول سيصبح حمضى طبقاً للتفاعل :

$$M^{+2} + H_2Y^{-2} \rightleftharpoons M\,Y^{-2} + 2H^{+} \qquad 2$$

هذه الزيادة فى الحموضة يمكن من السهولة مشاهدتها بواسطة إضافة دليل حمض- قاعدة مناسبة.

تجربة رقم 9 :

ضع 5 نقاط من محلول الكوبلت الثنائى 0.1 ع، ثمان نقاط من 0.1 مولار إديتا، 3 نقاط 2 ع هيدروكسيد صوديوم فى أنبوبة إختبار مع 5 مل ماء للتخفيف، لاحظ وجود لون أحمر وردى، أضف الآن خمس نقاط 2% هيدروكسيد الصوديوم لاحظ تغير فى اللون إلى اللون الأزرق الواضح، أضف نقاط 1:2 حمض نيتريك حتى لغاية ما يتغير اللون إلى اللون الأحمر اللامع، أضف مرة أخرى 2 ع هيدروكسيد الصوديوم ثم لاحظ تغير اللون مرة أخرى إلى اللون الأزرق: أعد اللون مرة أخرى إلى

اللون الأحمر ثم سخنه لدرجة الغليان، ضع المحلول حتى يبرد لدرجة حرارة الغرفة ثم أضف 2 ع من هيدروكسيد الصوديوم، لاحظ أن اللون يتحول إلى اللون الأزرق حتى لا تحدث زيادة إضافة للقاعدة، سيتغير اللون غالباً ببطء.

تفاعلات جديدة مهمة تأخذ مكان خلال هذه التجربة، واللون الأصلى الأحمر الوردى الباهت للمحلول القاعدى يرجع إلى المتراكب $Co(OH)Y^{-2}$. "يحتوى الكوبلت التكافؤ الثنائى". فبإضافة فوق أكسيد الإيدروجين المتراكب المتكون $Co(OH)Y^{-2}$ هو بواسطة الأيون الثنائى التكافؤ إلى الثلاثى التكافؤ للكوبلت، لاحظ التباين عند إضافة الحمض، والتفاعل الآتى يكون :

$$Co(OH)Y^{-2} + H^{+} \rightleftharpoons Co(H_2O)Y^{-}$$

الكوبلت الثنائى التكافؤ الآن يرتبط بواحد إديتا وجزئ واحد ماء. هذا التفاعل يكون إنعكاسى عند إضافة قاعدة. على أى حال، بعد مرور مدة من الزمن الماء سيقذف من المتراكب فى التفاعل البطئ، ويتكون المتراكب (CoY^{-}). سخن المحلول لإستعجال هذا التفاعل، الآن بإضافة قاعدة، سينتقل البروتون ولا يعتبر طويل إمكاناته مع سهول تغير اللون إلى اللون الأزرق ولا يتغير حتى بإضافة القاعدة. ومع التركيز العالى للقاعدة لأيون الهيدروكسيد سيدفع للعكس إلى المتراكب واللون الأزرق يحدد. مع متراكب جديد $Co(OH)Y^{-2}$ الدليل السريع الميثيل وتغير اللون من اللون الأزرق إلى اللون الأحمر ويمكن إعادته للخلف مرة أخرى.

عديد من المواد العضوية الكلابية، تتأكسد بسهولة فى الشكل الحر، وتعتبر ثابتة تجاه الأكسدة عندما يرتبط مع أيون المعدن لتكوين المتراكب. وهذا يمكن برهنته فى هذه التجربة.

تجربة رقم 10 :

ضع فى أنبوبتين إختبار 8 نقاط 0.1 مولار إديتا و10 نقاط من حمض الخليك 0.1 مولار ثم أضف 5 نقاط من الماء فى أنبوبة واحدة ثم تعلم برقم (I). والأنبوبة الأخرى بالرقم (II)، وفى إضافة لتلك لتحتوى 5 مل من الكروميوم 0.1 مولار. أنبوبة (II) تسخن لدرجة الغليان ثم أضف 0.2 مولار من محلول برمنجنات البوتاسيوم نقطة نقطة وهذه العملية تكون ببطء مع إضافة بعملية المعايرة بحمض الأكساليك، إزالة اللون لأول نقطة تكون بطيئة، ومع إضافة أكثر سيتلاشى اللون أكثر وبسرعة، إنتظر لإتمام أو قرب إزالة اللون قبل آخر نقطة لإتمام اللون كاملاً. ستتأكسد الإديتا وعندها لا تترك الإديتا، فسوف تؤكسد البرمنجنات المنجنيز من ثنائى إلى هيدرات أكسيد المنجنيز (MnO_2) (III) ثم يختزل نفسه إلى هذا المركب، وسيتكون لون أسود بنى غامق يتبعه إضافة نقطة واحدة من محلول الماء المؤكسد المركز ولاحظ إختفاء اللون ويصبح نقياً.

والآن راجع هذه العملية عدة مرات مع الأنبوبة (I)، فسوف تلاحظ أن اللون البنى سوف يحدث بعد إضافة عدد صغير من قطرات البرمنجنات، لأنه هنا ثلاث نقاط من الإديتا (أكثر من 5 نقاط من محلول الكروميوم) يحتاج للتأكسد، بينما فى الجزء الأول للتجربة 8 نقاط من الإديتا هم المؤكسدين. أزل مرة أخرى المكون الطينى لأكسيد المنجنيز المائى بواسطة إضافة نقطة واحدة من فوق أكسيد الأيدروجين ولاحظ أن اللون الأصلى البنفسجى سيعود لمتراكب الكروميوم – إديتا الموجود.

تجربة رقم 11 :

ضع فى أنبوبة إختبار 5 نقاط من محلول المغنسيوم 0.1 مولار ثم خفف المحلول بـ 3 نقاط من الماء بواسطة قطاره. فى أنبوبة أخرى ضع 5

نقاط من محلول الإديتا 0.1 مولار ثم خفف بـ 3 نقاط ماء. ضع فى كل واحدة نقطة من محلول الميثيل الأحمر (النقطة الواحدة تركيزها 1% .فى كل أنبوبة) أضف محلول حمض الهيدروكلوريك 0.1 مولار نقطة نقطة حتى يتغير اللون إلى اللون الأحمر. ثم أضف 0.1 مولار من هيدروكسيد الصوديوم حتى يتغير اللون الأسود إلى اللون الأحمر (ليس كاملاً) بمعنى يكون التحول بمنافسة اللونين أو الأصفر. الآن أخلط المحلولين. لاحظ أن اللون يتغير إلى اللون الأحمر. حيث يبين النقص فى الرقم الأيدروجينى.

هذا الرقم الأيدروجينى تأثيره مهم فى أى محلول إديتا. ومن هنا يجب الأخذ فى الإعتبار المحلول المنظم أو منظم الرقم الأيدروجينى لتجنب أى إنخفاض معلوم فى العملية مع عملية المعايرة.

*** *** ***