

الباب الثامن
العيارية وأنواعها

[1] العيارية المباشرة :

لأبسط العيارية المباشرة، العينة تضبط للظروف المتطلبة وذلك بواسطة إضافة محلول منظم، أو من الضروري تكوين متراسب مساعد، والدليل. تضاف الإديتا حتى يتغير اللون لتدل على نقطة النهاية. نقطة النهاية أو التعادل فى العيارية المباشرة ربما أيضاً تبين بواسطة أى وسيلة ممكنة. ومن الوجب ملاحظة أن العيارية المباشرة ربما ليست دائماً تطبق للأسباب الآتية :

- (1) لأنه ليس من الممكن لحفظ أيون المعدن فى المحلول بسبب إرتفاع الرقم الأيدروجينى أو وجود كاشف ترسيب.
- (2) لا يوجد دليل متاح حيث يعطى لون تفاعل مناسب مع المعدن ووسيلة كشف نقطة التعادل ربما لا تطبق.
- (3) معدل التكوين لمتراسب الإديتا للمعدن عياريته ربما تكون ببطء.
- (4) أيون المعدن ربما لا يكون متراسب ثابت كاف لإجراء العيارية. فى هذه الدائرة أحد الطرق الآتية ربما تكون مناسبة.

[2] العيارية الخلفية :

العيارية الخلفية ربما تساعد للتغلب لأول ثلاث صعاب ذكرت عالياً.. الكمية المقيسه للإديتا سوف تضاف بكمية وفيرة واللازمة لتتفاعل مع المعدن المعيار. ظروف العيارية بعد ذلك تعدل، من هنا الدليل سيضاف ثم الكمية الزائدة من الإديتا سيعاد عيارتها بواسطة ملح معدنى مناسب قياسى (محلول) حتى يتغير لون الدليل من اللون الحرله إلى اللون المعدنى.

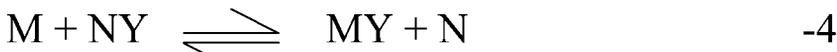
ولنا أن نلاحظ أن تغير اللون فى المعايير الخلفية لتدل على نقطة التبادل الحقيقية. لهذا يجب إضافة كمية ضئيلة من محلول أيون الملح لبرهنة أيون المعدن كافى ليتفاعل مع الدليل. وعندما كمية الملح المعينة

كبيرة، فإن نقطة أو نقطتين للمعايرة الخلفية يمكن إهمالها. وعندما كمية صغيرة فقط للمعدن قد عويرت فإن الخطأ الملاحظ قد يؤخذ فى الحسابان. ونقطة النهاية الحقيقية قد تصل للإتران لو أن المعايرة قد إنتهت وذلك بواسطة كمية من الإديتا تعادل ناتج اللون للدليل الحر. هذه الكمية للإديتا بالطبع تؤخذ فى حسابات التعادل.

وعموماً فإن مثل هذه التجارب تعاد عدة مرات للوصول إلى أفضل كمية حقيقية وذلك بأخذ متوسط كل تلك القرارات. وفى النهاية تصل إلى قراءة دقيقة فى بعض الأحيان. وهذه الطريقة فى إعادة التجربة تقلل على الأقل الخطأ الموجه فى مثل تلك التجارب.

[3] معايرة تدخل تفاعل الإحلال :

بالنسبة للأربع صعاب المذكورة سابقاً، والثلاث الأول من تلك الصعاب لوحظ إزالتها بواسطة المعايرة الخلفية. عيارية الإستبدال يمكن أن تساعد للتغلب فى الثلاث الصعوبات وبعض الأحيان أيضاً الرابع تفاعلات الإستبدال قد يسمح لها بالإجراء ثم بعد ذلك الأيون المستبدل يعاير مباشرة. والتفاعل يمكن كتابته كما يلي:

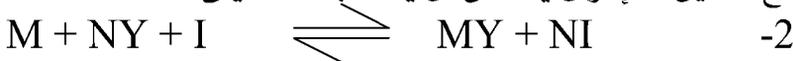


حيث (M) - تشير إلى المعدن الذى يجب تحديده من النقاط واحد أو أكثر المذكورة السابقة من التى لا تستطيع العيارية مباشر لها. -N المعدن الذى يمكن معايرته تحت الظروف المعينة. لحل تلك المشاكل من 1 وحتى 4، المعدن (N) - قد يضاف على الأقل بكمية مكافئة (ويكون من الأفضل بكمية زائدة)، ثم بعد ترك التفاعل ليحدث التفاعل وأن كمية المادة (N) هى المكافئة للكمية من المادة M المستبدلة والتى تمت معايرتها. والمتراكب -NY - عادة ما يكون متراكب الإديتا (NY)، لكن إحتياجها ليس ضرورياً كذلك، الإعتبار الكبير هو للكمية المكافئة للمعدن المستخلص (أو المحرر) الذى يمكن معايرته مع الإديتا.

من المهم جداً عند تناولنا للبند الثانى وهو كمية المتراكب للإستبدال الزائدة المطلوبة لا تحتاج للإضافة. وهذا يعنى كمية كافية لتحرر (الإستبدال) المعدن N ليعطى نقطة نهاية واضحة. وبالتالي نحن الآن يجوز لنا أن نفرق بين عيارية الإستبدال الكلى والجزئى.

وعندما متراكب الإحلال المناسب قد يختار بالنسبة لثوابت الإستقرار لذلك المتراكب، وبالتالي فإن معايرة المتراكب يجب أن يؤخذ فى الإعتبار. وأيضاً الدليل له دور مهم وفى عيارية كل الإحتياطات المطلوبة لنجاح العيارية للمعدن المستبدل. ويجب أن يلاحظ لو بسبب ذلك عيارية الرصاص قد يتحسن بإضافة متراكب الإديتا - مغنسيوم، فنقطة التعادل البطيئة يجب أن تتوقع وتسخن المحلول ربما يكون فى المتناول. هذا ليس ضرورياً، لو أضيف متراكب الإديتا - زنك كمتراكب إستبدال، فمع وجود الأخير، بالطبع أيون السيانيد لا نستطيع إستخدامه كاشف غطائى بسبب أنه يرتبط مع الزنك.

لاحظ أيضاً العلاقة بين ثنائية الدليل ومتراكبى الإديتا المعدنين تكون بالأحرى معقدة، عموماً لزعزعة تفاعل الإستبدال فى المتوقع أن ثابت الإستقرار MY يجب أن يكون أعلى من NY. لكن ثابت الإستقرار للدليل المتراكب يغير الظروف الإعتبارية. لو M لتكون متراكب مع الدليل، الإلتزان يمكن أن يكتب كما يلى :



حيث (I) - تمثل الدليل، ويمكن إشتقاق أن الإلتزان سوف يتزحزح أكثر إلى اليمين، وثبات أكثر للمتراكب NI. ولو أن NI عالية الثباتية فإن MY - ربما تكون ضعيفة. مثال فى المحلول القلوى الأمونيوى النحاس قد يستبدل بواسطة الكالسيوم من متراكب الإديتا له، لو أن دليل - بان يكون موجود برغم حقيقة وهى أن ثباتية CuY أكبر بكثير من CaY.

[4] الطريقة غير المباشرة :

بعض الأحيان لا توجد طريقة عملية ذكرت سابقاً قد تطبق حتى مازالت عيارية الإديتا ممكنة عند إستخدام ظروف خاصة. أى تفاعل ترسيب كمي ربما يستخدم مبرهننا أن المركب المتكون يحتوى الأيون المحدد فى نسبه علم مقياس الإتحاد العنصرى مع الكاتيون الذى يمكن عياريته مع الإديتا ، كمية الأيون الأول يمكن بعد ذلك حسابه مثال: الصوديوم يمكن أن يترسب على هيئة صوديوم زنك خلات يورانيل ، ويعاير الزنك الموجود فى المركب المفصول. ويحسب الصوديوم فيما بعد لتلك النسبة الزنك:الصوديوم = 1:1 ، بالمثل البوتاسيوم يمكن يحدد بواسطة عيارية الكوبلت بعد الترسيب على هيئة كوبلتى نترىب البوتاسيوم.

والطريقة غير المباشرة قد يمكن تطبيقها لتحديد الأنيون ، أيون الفوسفات يمكن ترسيبه على هيئة مغنسيوم أمونيوم فوسفات ، المغنسيوم يمكن عيارته بعد إذابة الترسيب. الكبريتات يمكن تعيينها بطريقة عيارية الباريوم الموجود بعد الترسيب لكبريتات الباريوم.

