

الباب التاسع

الكواشف العضوية

في الكيمياء التحليلية

الباب التاسع

الكواشف العضوية في الكيمياء التحليلية

هناك العديد من المركبات العضوية التي تحتوي جزيئاتها على مجموعات فعالة (Reactive Groups) تتيح لهذه الجزيئات تكوين تراكيب حلقية (Ring Structures) مع ذرات أو أيونات بعض العناصر الفلزية. وتمثل هذه المركبات الحلقية نوعا من المعقدات الداخلية (Inner Complexes)، و غالبا ما تكون هذه المركبات شحيحة الذوبان في الماء و ذات ألوان عميقة مميزة، و لذلك يمكن استخدامها بنجاح في الكيمياء التحليلية.

و إذا أضفنا إلى ذلك أن بعض المركبات القادرة على تكوين هذه المعقدات تكون عادة نوعية Specific في تفاعلها مع العناصر و كذلك انتقائية selective لوجدنا أن مثل هذه المركبات تمثل ركنا هاما من المواد المستخدمة في الكيمياء التحليلية و بالتحديد في مجال التحليل اللوني Colorimetric Analysis و التحليل الوزني Gravimetric Analysis.

الكواشف النوعية التخصصية Specific و الانتقائية Selective:

يمكن لجزيئة مركب عضوي أن تكون ذات نفع كبير في مجال الكيمياء التحليلية إذا أمكن لمجموعاتها الفعالة أن ترتبط بأيون فلزي معين، مكونة المعقد الداخلي بصورة تجعل هذا المعقد متميزا عن المعقدات المكونة بين هذه الجزيئة و الفلزات الأخرى بلون خاص أو بانخفاض ذوبانيته مثلا في الماء. و هذا هو المقصود بالانتقائية.

أما النوعية فتطلق عندما تتفاعل جزيئة مكونة معقدا داخليا مع أيون فلزي معين دون سائر أيونات الفلزات الأخرى و هو شيء نادر الحدوث. فثنائي مثيل

جلايوكسيم هو كاشف نوعي للنيكل و في نفس الوقت ذو انتقائية عالية لنفس العنصر. ففي مجال التحليل اللوني يتميز معقد ثنائي مثل جلايوكسيم مع النيكل بلون أحمر عميق عن ألون المعقدات التي قد يكونها نفس الكاشف مع أي من الفلزات الأخرى (كاشف نوعي).

أما في مجال التحليل الوزني فيمكننا بالتحكم في ظروف التجربة من جعل هذا الكاشف يرسب عنصر النيكل دون العناصر الأخرى الموجودة في المحلول (كاشف انتقائي)، و ذلك بإضافة ما يسمى بعوامل الحجب (Masking Agents) و التي سنذكر أمثلة لها فيما بعد. و ترجع أهمية المعقدات الداخلية، و من ثم أهمية المركبات العضوية التي تدخل في تكوين هذه المعقدات، في مجال الكيمياء التحليلية إلى خواص هذه المعقدات و التي يمكن تلخيصها فيما يلي:

أولاً: معظم المعقدات شحيحة الذوبان جدا في الماء مما يسهل فصل مركباتها الأخرى الأكثر ذوبانا.

ثانياً: تذوب المعقدات الداخلية عادة في المذيبات غير القطبية (Non-polar Solvents) و من ثم يمكن استخلاص كميات ضئيلة من الفلزات في محاليلها المائية لتحويل الفلز إلى معقد داخلي و استخلاصه بمذيب عضوي.

ثالثاً: معظم المعقدات الداخلية مركبات ملونة و بعضها ذو لون عميق مميز.

رابعاً: تتميز معظم الجزيئات المكونة من المعقدات الداخلية بكونها كواشف نوعية أو ذات انتقائية عالية للأيونات غير العضوية.

خامساً: تكون الرواسب المتكونة في العديد من الحالات في صورة صالحة للوزن. كذلك فإن الوزن الجزيئي الكبير للمعقد يجعل معامل التحويل (Conversion Factor) له مناسباً جداً لأغراض التحويل الوزني.

و من الجدير بالملاحظة أن جزيئات معظم الكواشف المستخدمة في هذا المجال تتميز بقدرتها على تكوين مركبات مخلبية (Chelates) و ذلك نظراً لوجود

مجموعات ذرية في تراكيبها تساعد على ذلك.

المجموعات الذرية الضرورية لتكوين الحلقات المخيلية Chelate Rings:

من بين العدد الهائل من المركبات العضوية المستخدمة في مجال الكيمياء التحليلية، تحتل تلك المحتوية جزيئاتها على مجموعة مكونة للأملاح Salt Forming Groups المقام الأول، وذلك لقدرتها على تكوين المعقدات الداخلية و من أهم المجموعات الذرية (الجنور الحامضية) المكونة للأملاح و التي تتصل عادة بالجزيئات العضوية أو جذر الهيدروكسيل (Hydroxyl) فبالإضافة إلى الكحولات و الفينولات و المركبات الأينولية (Enolic Compounds) هناك الكثير من المركبات العضوية المحتوية على جذر الهيدروكسيل متصلا بالنواة الهيدروكربونية Hydrocarbon Nucleus عن طريق مجموعات أخرى. و يمكن تلخيص أهم المجموعات العضوية الهيدروكسيلية المكونة للأملاح فيما يلي:

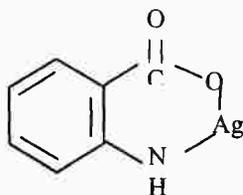
المجموعة	الاسم
- OH	هيدروكسيل Hydroxyl
- CO ₂ H	كاربوكسيل Carboxyl
- SO ₃ H	سلفونيك Sulphonic
- SO ₂ H	سلفينيك Sulphinic
- NOH	أوكسيم Oxime
- NO-OH	نيتروكسيل Nitroxyl
- AS(OH) ₂	آرسينيك Arsinic
- ASO(OH) ₂	آرسونيك Arsonic

بالإضافة لهذا المجموعات الهيدروكسيلية هناك أيضا مجموعة الأمين =NH (amine) و مجموعة المركبات (SH-)، (mercapto) و تزداد الفاتحة التحليلية

لكاشف عضوي يحتوي على مجموعة من المجموعات السابقة إذا احتوى هذا الكاشف كذلك أيضا على مجموعة تسمح بتكوين رابطة تناسقية (coordinate bond) مع ذرة الفلز، بحيث يصب المعقد الداخلي في النهاية ذا تركيب حلقي. و كقاعدة عامة فإن المجموعات التي تسمح بتكوين روابط تناسقية مع الفلزات هي:

المجموعات	الاسم	
= CO	كاربونيل	Carbonyl
= CS	ثيو كاربونيل	Thiocarbonyl
- NH ₂	أمين أولي	Primary Amine
- NHR	أمين ثاني	Secondary Amine
- NR ₂	أمين ثلثي	Tertiary Amine
- NO	نيتروزو	Nitroso
- NO ₂	نيترو	Nitro

و تجدر الإشارة هنا إلى أنه من المفضل أن يسمح موقع الجذر الحامضي في الجزيئة المكونة للرابطة التناسقية بتكوين حلقة ذات 5 أو 6 ذرات، و عموماً يجب أن لا يقل عدد ذرات الحلقة عن 3 أو 4 و لا يزيد عن 7 أو 8 ذرات. و من الأمثلة على المركبات الحلقية ذات الست ذرات ملح الفضة لحامض الانثرانيليك و تركيبه:



أنواع الحلقات المخيلية:

تقسم الحلقات المخيلية إلى ثلاثة أنواع تبعاً لطبيعة الروابط الداخلة في تركيب

الحلقة:

النوع الأول: يحتوي على رابطتين تساهميتين.

النوع الثاني: يحتوي على رابطة تساهمية و أخرى تناسقية أو تعاضدية.

النوع الثالث: يحتوي على رابطتين تناسقيتين أو تعاضديتين.

و يشمل كل هذه الأنواع الثلاثة العديد من الأمثلة التي و إن اختلفت في هوية المجموعات المتصلة بالذرة المعنية، إلا أنها تتفق في طبيعة الأواصر الداخلة في تركيب الحلقة.

المركبات التي تحتوي على رابطتين تساهميتين:

تتكون حلقات هذا النوع عندما تحل ذرة الفلز أو شبة الفلز (Sb, As, B) محل ذرتي هيدروجين في مركب عضوي ثنائي القاعدية، و تتميز هذه التراكيب بالاستقرار خاصة إذا كانت الحلقة الناتجة ذات خمس أو ست ذرات. و يشتمل الجدول الآتي على مركبات يسمح تركيبها بتكوين حلقات من هذا النوع.

حامض الكبريتيك $Na_3[Fe(SO_4)_3]$	١- أحماض غير عضوية ثنائية القاعدة
حامض الأوكزاليك $H_3[CO(\begin{array}{l} /O-C=O \\ \backslash O-C=O \end{array})]$	٢- أحماض عضوية ثنائية الكربوكسيل
حامض ميثونيك X $H_2C \begin{array}{l} /O \\ \\ S-O \\ \backslash O \\ S-O \\ \\ O \end{array} \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array} Co(en)_2$	٣- أحماض ثنائية السالفونيك

المركبات التي تحتوي على رابطة تساهمية و أخرى تناسقية:

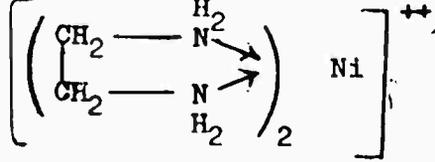
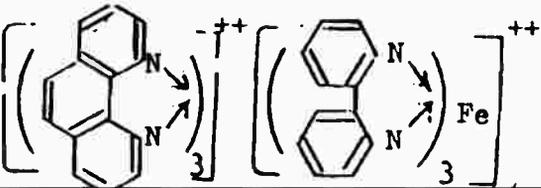
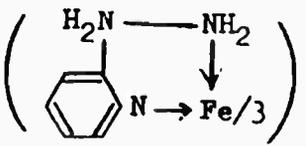
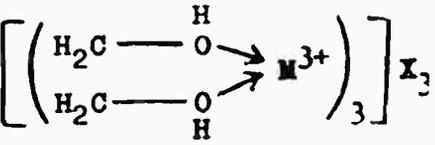
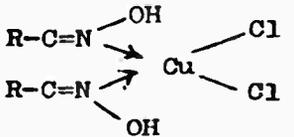
تتكون حلقات هذا النوع عندما تتصل ذرة الفلز بالحلقة من ناحية بواسطة رابطة تساهمية و من الناحية الأخرى بواسطة رابطة تناسقية. و مركبات هذا النوع عموما أقل استقرارا من مركبات النوع الأول. و يشتمل الجدول الآتي على مركبات يسمح تركيبها بتكوين حلقات من هذا النوع:

	جلايسين	١- أحماض ألفا أمينو
	حامض جلايكوليك	٢- أحماض هيدروكسيكاربوكسيليك
	حامض فينيل جلايكوسيليك أوكسيم	٣- مركبات تحتوي على مجموعة كاربوكسيل و مجموعة أوكسيم
	ساليسيد هايد و أستيل أسيتون	٤- مركبات هيدروكسيكاربونيلية
	أرثو أمينو فينول	٥- مركبات أميون هيدروكسيلية

	<p>ألفا هيدروكسي بنزين</p>	<p>٦- مركبات ألفاهيدروكسي آزو</p>
	<p>ألفا بنزين أوكسيم سالسيل الدوكسيم</p>	<p>٧- مركبات هيدروكسي أوكسيم</p>
	<p>استرات حامض ثيو جلايكوليك</p>	<p>٨- مركبات مركابتو كاربونيل</p>
	<p>حامض ريبانيك</p>	<p>٩- مركبات ثيوأميد</p>
	<p>ثيو كاربانيليد</p>	<p>١٠- مشتقات ثيوكاربونيل أميد</p>
	<p>الفانزيل أحادي أوكسيم</p>	<p>١١- مركبات أوكسيم كاربونيل</p>
	<p>الفابيرول الدهايد</p>	<p>١٢- مركبات ايمينو كاربونيل</p>

المركبات التي تحتوي على رابطتين تناسقيتين:

تتكون حلقات هذا النوع عندما تتصل ذرة الفلز بالحلقة بواسطة رابطتين تناسقيتين، و مركبات هذا النوع أقل استقرار من مركبات النوعين السابقين، و يشتمل الجدول التالي على مركبات يسمح تركيبها بتكوين هذا النوع:

 <p>أثيلين داي أمين</p>	<p>١- ثنائي الأمينات</p>
<p>ألفا-ألفا داي بيريديل ارثو فينا نثرولين</p> 	<p>٢- مركبات غير متجانسة الحلقة تحتوي على ذرتي هيدرجين</p>
<p>الفابيريديل هيدرازين</p> 	<p>٣- مشتقات الأمينو لمركبات غيرمتجانسة الحلقة تحتوي على ذرتي هيدروجين</p>
<p>جلايكول</p> 	<p>٤- مركبات داي هيدروكسي</p>
<p>داي ميثيل جلايوكسيم</p> 	<p>٥- ثاني الأوكسيم</p>

هذا و تجدر الإشارة هنا إلى أن بعض الكواشف تتفاعل تحت بعض الظروف كمركبات من النوع الأول و تحت ظروف أخرى كمركبات من النوع الثاني أو الثالث و من الأمثلة على ذلك ألفابنزين أوكسيم.

تأثير تركيب الجزيئة على الذوبانية:

تعتمد حساسية و دقة طريقة تحليلية مبنية على الترسيب إلى درجة كبيرة على مدى ذوبانية المركب المتكون. كذلك يتوقف نجاح طريقة من هذه الطرق على درجة ذوبان الكواشف المستخدمة و خاصة في الماء و كما سبق فإن جزيئة الكاشف العضوي المستخدم في الكيمياء التحليلية لا بد و أن تحتوي على مجموعة أو مجموعات ذرية، تميز و تحدد خواص هذه الجزيئة متصلة بباقي هيكل الجزيئة و الذي يلعب دوراً ثانوياً من خواصها.

و لذلك فإنه يمكن في كثير من الأحيان تحضير سلسلة من الكواشف تحتوي على نفس المجموعات الذرية المميزة و لكنها تختلف عن بعضها البعض في تركيب باقي الجزيئة و الذي يؤثر إلى درجة ماعلى الذوبانية، و بذلك يمكن تحسين خواص الكواشف المستخدمة سواء برفع ذوبانيتها في الماء أو بخفض ذوبانية المركب الناتج من تفاعلها مع العنصر المراد تقديره و عملية الذوبان من العمليات المعقدة و غير واضحة حتى الآن، و لكن أمكن وضع بعض القواعد العامة التي تمكننا من دراسة صلاحية كاشف ما من حيث الذوبان - للعمليات التحليلية. و يمكن تلخيص أهم هذه القواعد فيما يلي:

أولاً: علاقة الذوبانية بتركيب المذيب و المذاب:

تبين الدراسات أن المادة تكون أكثر ذوبانا في ذلك المذيب الذي يشبهها من الناحية التركيبية. فالهكسان مثلا C_6H_{12} شحيح الذوبان جدا في الماء الذي لا يشبهه من الناحية التركيبية، و لكن الهكسان يذوب تماما في الكحول البيوتيلي ($CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$) الذي يحتوي على جذر هيدروكربوني مماثل لذلك

الموجود في الهكسان، و بالمثل يذوب كل من الكحول الايثيلي و الكحول الميثيلي تماما في الماء لاشتراكهما في وجود مجموعة الهيدروكسيل التي تمثل جزءاً كبيراً من الجزيئة في كل من المذيب و المذاب.

و تقل ذوبانية الكحولات الأعلى في الماء لبتضائل أثر مجموعة الهيدروكسيل بزيادة حجم جزيئة الكحول. و يمكن القول عموماً بأن أي تغير في تركيب أو بنية جزيئة باتجاه زيادة أوجه الشبه بينها و بين الماء يزيد من ذوبانية هذه الجزيئة.

ثانياً: الذوبان و التمزوب (Solubility and Solvation):

تميز الحالة البلورية بأن الوحدات البنائية في المادة (نرات، أيونات، جزيئات) تحتل أماكن محددة في الشبكة البلورية نتيجة لما يسمى بقوى الشبكية lattice force و التي يجب التغلب عليها كي تذوب بلورة في سائل ما. و يأتي أحد مصادر الطاقة اللازمة لهذه العملية من اتحاد الوحدات البنائية للبلورة بجزيئات المذيب و هو ما يطلق عليه التمزوب (Solvation). و إذا كان المذيب هو الماء تسمى العملية بالإماهة (Hydration)، و يمكن القول بأن التمزوب عامل مهم في عملية ذوبان البلورات ذات الطاقة الشبكية المرتفعة.

أما البلورات ذات الطاقة المنخفضة فيكفي أن تتشابه بنية المذيب و المذاب لتتم عملية الذوبان. و يبدو أن أهمية التمزوب في عملية الذوبان لا يقتصر على توفير الطاقة اللازمة للتغلب على طاقة الشبكية و لكن الفضائل التي تتكون باتحاد المذيب و المذاب نتيجة عملية التمزوب تزيد من وجه الشبه بين المذاب و المذيب و بذلك تزداد قابلية الذوبان. و مما يؤيد هذا الرأي الأخير أن ملحاً مثل $\text{NH}_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ لا يذوب في الماء في حين أن $\text{NH}_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ يذوب بسهولة في الماء.

ثالثاً: تأثير المجموعات الذرية على الذوبانية:

تعتبر قابلية جزيئة على جذب و جمع جزيئات الماء حولها أحد العوامل

المهمة في تحديد قابلية ذوبانية هذه الجزيئة في الماء. و هناك ذرات أو مجموعات ذرية معينة في جزيئة المركب العضوي تكون المسؤولة عن عملية الإماهة هذه. لذلك فوجود هذه الذرات أو المجموعات الذرية و كذلك موقعها في جزيئة المركب العضوي يلعب دورا مهما في مجال ذوبانية مركب عضوي في الماء.

و لما كان الماء مذيبا قطبيا Polar Solvent فإن عمله كمذيب يتصل إتصالا وثيقا بقطبية المذاب، و هذه بدورها تعتمد على عدد و أنواع المجموعات الذرية في جزيئة المذاب. فذرات الهالوجينات و كذا وجود الروابط الايثيلينية و الأسيثيلينية لا يؤثر على القطبية بدرجة ملحوظة في حين أن القطبية تتأثر بوجود مجموعات الهيدروكسيل و الكاربوكسيل و الأمين.

و وجود مجموعة الهيدروكسيل في مركب عضوي يساعد على رفع درجة ذوبانه في الماء. ففي حين أن الهيدروكاربونات لاتذوب في الماء نجد أن الكحولات و الفينولات المقابلة تذوب بدرجة ملحوظة. و تجدر الإشارة هنا إلى أن هناك عوامل أخرى تؤثر في ذوبانية المركب مثل الموقع النسبي للمجموعات الذرية و نوعها و كذا الوزن الجزيئي للجزيئة. و يبين الجدول الآتي تأثير ادخال مجموعات الهيدروكسيل على ذوبانية البنزين و كذا تأثير المواقع النسبية لهذه المجموعات على ذوبانية المركب الناتج.

الذوبانية بالجرام/100 جم من الماء في درجة	المركب
0.072	البنزين
9.06	الفينول
45.1	2,1 ثنائي هيدروكسي بنزين
103.0	3,1 ثنائي هيدروكسي بنزين

و من المهم جدا كذلك موقع مجموعة الهيدروكسيل بالنسبة لمجموعات أخرى مثل $\text{CO}=\text{O}$ ، NO_2 ، $\text{N}=\text{N}$ ، و التي باستطاعتها تكوين رابطة هيدروجينية

مع مجموعة الهيدروكسيل. فوجود مثل هذه المجموعات في مواقع أورثو بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل يقلل من ذوبانية المركب العضوي بدرجة كبيرة بالمقارنة بذوبانية المركب فيما لو وقعت هذه المجموعة في مواقع مينا أو بارا بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل.

و عموما فإن ادخال المجموعات الحامضية و القاعدية على الجزيئة العضوية يزيد من درجة ذوبانها في الماء مع الأخذ بالاعتبار تأثير المواقع النسبية لهذه المجموعات على تكوين روابط هيدروجينية داخل الجزيئة (Intramolecular Hydrogen Bond) مما يقلل من فرصة اتحاد الجزيئة مع الماء و من ثم قابليتها للذوبان. و من أبسط الأمثلة على ذلك تكون الرابطة الهيدروجينية داخل جزيئة أورثو نيتروفينول و التي تقلل ذوبانيته في الماء.

كذلك تقل ذوبانيته مركب عضوي باستبدال ذرة أوكسجين من جزيئته بذرة كبريت، و ربما كان السبب في ذلك هو أن استبدال الأوكسجين يقلل من أوجه الشبه بين المركب و المذيب (الماء)، كذلك فإن قدرة ذرة الكبريت على جذب جزيئات الماء أقل من قدرة ذرة الأوكسجين.

و يتضح ذلك من مقارنة ذوبانية C_2H_5OH ، C_2H_5SH في الماء، ففي حين أن الأول يذوب في الماء تماما نجد ان الثاني محدود الذوبانية. كذلك بينما يذوب الفينول في الماء بدرجة ملحوظة نجد ان الثيوفينول عديم الذوبان في الماء.

رابعا: تأثير الوزن الجزيئي على الذوبانية:

أوضحنا فيما سبق أن ارتباط جزيئات الماء بجزيئات عضوية يساعد على ذوبان هذه الجزيئة في الماء و ذلك لأن عملية الإماهة تزيد من وجه الشبه بين المذاب و المذيب. و من الطبيعي إذن أنه كلما ازدادت الإماهة النسبية كلما ازدادت ذوبانية جزيئة عضوية ذات وزن جزيئي صغير، و إرتباط نفس القدر من جزيئات الماء بجزيئة عضوية من نفس عائلة الجزيئة الأولى و لكنها أكبر من الوزن

الجزئي فإن الإماهة النسبية في الحالة الأولى تكون أكبر منها في الحالة الثانية و من ثم تزيد ذوبانية الجزئية الأولى في الماء عنها للجزئية الثانية. و الجدول الآتي يوضح ذلك بالنسبة للكحولات:

الكحول	الذوبانية جم/100 جم ماء في درجة 20 م
المثلي	تام الامتزاز
الايثلي	تام الامتزاز
البروبيلي	تام الامتزاز
البيوتيلي	8.3
الايميلي	2.0
الهيكسيلي	0.5
الهبتيلي	0.12
الأوكتيلي	0.03

و نرى أنه بزيادة الوزن الجزيئي لمركب عضوي مع الاحتفاظ لمجموعاته الذرية الفعالة يمكن الحصول على أملاح شحيحة الذوبان لهذا المركب، و الأمثلة على هذا كثيرة في مجال الكيمياء التحليلية.

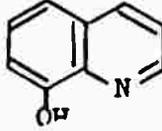
بعض الكواشف العضوية الهامة في مجال التحليل الوزني:

فيما يلي نبذة عن بعض الكواشف العضوية الهامة مع التركيز على الظروف الواجب توفرها حتى يكون المركب المستخدم كاشفاً نوعياً أو انتقائياً.

8- هيدروكسي كينولين 8-hydroxyquinoline:

أثبتت التجارب أنه واحد من أهم الكواشف العضوية و أوسعها استعمالاً في مجال الكيمياء التحليلية. و يطلق عليه اسم الأوكسين Oxine. و يذوب الأوكسين تماماً في الكحول الايثلي و كذلك في حامض الخليك و يكون مع عدد غير قليل من

الفلزات معقدات داخلية شحيحة الذوبان في الماء و معظمها ذو ألوان عميقة. و لهذه المعقدات الصيغة العامة $[M^{n+}(C_9H_6ON)_n]$ باستثناء معقداته مع عناصر المولبدنم و الثوريوم و التيتانيوم و التنجستين و اليورانيوم و التي لها صيغ مختلفة. و صيغة الأوكسين هي:



لذلك فهو ينتمي إلى مركبات النوع الثاني حيث ترتبط ذرة الفلز بالحلقة المخيلية بواسطة رابطتين احدهما تساهمية و الأخرى تناسقية حيث تمثل M مكافئا واحدا من الفلز.

و يعطي الأوكسين رواسب مع عناصر Pd, Cd, Cu, Bi, Co, Mn, Ga, Mo, W, V, Be, La, U, Th, Zn, Ti, Cr, Al, Mg.

طرق الترسيب باستخدام الأوكسين:

رغم انه لا توجد طريقة موحدة لترسيب الفلزات باستخدام هذا الكاشف إلا أنه هناك بعض التوصيات العامة التي يمكن اتباعها:

- ١- يستخدم محلول تركيزه 2-4% من الأوكسين أو من المحلول الايثيلي لعمليات الترسيب في الوسط القلوي، و في محلول تركيزه 3-4% في خلاص الأوكسين لعمليات الترسيب في الوسط الحامضي. أما عمليات الترسيب في وسط متعادل فتتم باستخدام محلول الأوكسين في الأسيتون.
- ٢- تسخن المحاليل عادة إلى درجة 60-70 درجة مئوية و لمدة حوالي خمسة دقائق حتى يسهل تخثر الراسب (Cogulation).

٣- إذا كان الراشح عكرا و لا يصفو بالتدفئة فإن ذلك يعني ان كمية الأوكسين المضاف غير كافية. و في الوسط الحامضي يستدل على أن كمية الكاشف

المضاف كافية بظهور لون أصفر و في الوسط القلوي بظهور لون برتقالي مصفر.

٤- يغسل الراسب المتكون عادة بالماء الساخن حتى يصبح الراشح عديم اللون إلا أنه في بعض الحالات تستخدم محاليل خاصة للغسيل.

التقدير الوزني لبعض العناصر باستخدام الأكسجين:

١- تقدير المغنسيوم: يكون المغنسيوم مع الأوكسين المعقد $[Mg(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O]$ بصورة كمية بين درجتى حموضة 9.4-12.7 و هذه الطريقة أكثر حساسية من طريقة تقدير المغنسيوم على صورة فوسفات المغنسيوم و الأمونيوم $Mg.(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O$. و لما كان هناك عدد كبير من العناصر التي تعطي رواسب مع نفس الكاشف، لذلك تختلف خطوات العمل من تجربة لأخرى تبعاً لهوية العناصر الأخرى الموجودة مع المغنسيوم و المراد إزالة أثرها.

- تقدير المغنسيوم في وجود كاتيونات لا تعطي رواسب مع الأكسين مثل NH_4^+ ، Na^+ ، K^+ ،

يضاف إلى 100 مل من المحلول و المحتوية على 10 إلى 50 ملجم من المغنسيوم 2 جم من كلوريد الأمونيوم ثم 2 مل من هيدروكسيد الأمونيوم 6N يسخن المخلوط إلى 60-70 درجة مئوية ثم يضاف محلول الأوكسين في الكحول ببطء إلى أن يتلون المحلول باللون الأصفر البرتقالي. يسخن المحلول في حمام مائي لمدة عشر دقائق ثم يرشح من خلال قمع الترشيح، ثم يغسل الراسب بحوالي 50 مل من الماء الساخن و يجفف عند 105 درجة مئوية لمدة ساعة حتى يثبت الوزن علماً بأن معامل التحويل = 0.0778

- فصل المغنسيوم عن بعض العناصر الأخرى:

تعتمد طريقة فصل المغنسيوم عن غيره من العناصر على قاعدتين:
الأولى: تذوب أوكسينات المغنسيوم في الوسط الحامضي بينما تترسب

أوكسينات العديد من العناصر في وسط ضعيف الحامضية و التي يمكن التحكم فيها باستخدام محاليل منظمة من حامض الخليك و خلات الصوديوم.

الثانية: لا تذوب أوكسينات المغنسيوم في الكلوروفورم بينما تذوب أوكسينات Zn, Pb, Mn, Fe, Al تماماً في الكلوروفورم. هذا بالإضافة إلى استخدام عوامل الحجب Masking agents لمنع ترسيب أيون معين في وجود أيون آخر و هي طريقة عامة. و سنكتفي هنا بالتمثيل لكل قاعدة بمثال واحد.

• فصل المغنسيوم عن الخارصين:

يضاف خمسة جرام من خلات الأمونيوم و 2.5 مل حامض الخليك المركز إلى 80 مل من المحلول المحتوي على المغنسيوم و الخارصين. يغلى المحلول ثم يضاف 10 مل من محلول الأوكسين (5%) في حامض الخليك 2N. ترشح أوكسينات الخارصين المترسبة ثم يضاف 30 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم (17.8%) إلى الراشح فتترسب أوكسينات المغنسيوم. و تجدر الإشارة هنا إلى أن عملية الفصل تكون أكفاً ما يمكن إذا أمكن التحكم في درجة حموضة المحلول بين 4.6 و 5.5 أثناء الخطوة الأولى.

• فصل المغنسيوم عن الرصاص:

ترسب أوكسينات المغنسيوم و الرصاص بإضافة محلول الأوسكين في الكحول إلى المخلوط و ذلك بعد إضافة محلول منظم من كلوريد الأمونيوم و هيدروكسيد الأمونيوم. بعد تمام الترسيب تستخلص أوكسينات الرصاص بـرج المخلوط مع الكلوروفورم حيث تبقى أوكسينات المغنسيوم في الطبقة المائية.

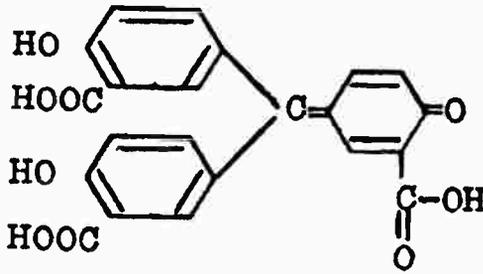
• فصل المغنسيوم عن حديد III:

يضاف إلى المحلول الحاوي على المغنسيوم و الحديد قدرأ كافيًا من سيانيد البوتاسيوم الذي يعمل كعامل حجب للحديد فيمنع ترسيبه على هيئة أوكسينات ثم يرسب المغنسيوم في وسط قاعدي كما هو موضح في التجربة السابقة.

التقدير اللوني لبعض العناصر باستخدام الأوكسين:

تذوب معظم أوكسينات الفلزات في الكلوروفورم مكونة محاليل عميقة اللون يمكن استخدامها مباشرة في عمليات التقدير اللوني لهذه العناصر. و هناك طرق معروفة للتقدير اللوني لعناصر Cu, Ni, Co, Al, Fe, و ذلك بتحويلها إلى معقدة الأوكسين و استخلاص المعقد في الكلوروفورم ثم تقديره لونها إلا أن هناك من الطرق اللونية لهذه العناصر دقة ما يفوق طرق تقديرها على صورة أوكسينات، لذلك نتطرق إليها هنا.

حامض أورين ثلاثي كاربوكسيليك Aurin Tricarboxylic Acid و يطلق علي الملح الأمونيومي لهذا الحامض اسم ألومينون (Aluminon) و لهذا الحامض الصيغة التركيبية:



و استخدم الألومينون ككاشف حساس للألومنيوم حيث يتفاعل معه معطيا لونا أحمر. و يعطي عدد كبير من العناصر لونا أو راسبا مع الألومينون. إلا أن نجاح المركب ككاشف نوعي للألومنيوم يرجع إلى أن الكاشف يتفاعل معطيا اللون المميز مع تراكيز من الألومينيوم أقل بكثير من تلك العناصر الأخرى فيما عدا الحديد. لذلك يستخدم الألومينيون ككاشف ميكروئي (Micro reagent) للتقدير اللوني للألومينيوم. و يحضر محلول الكاشف بإذابة 0.1 جم من الألومينيون في 100 مل من الماء و يحفظ في قنينة معتمة dark bottle.

التقدير اللوني الميكروني للألومنيوم:

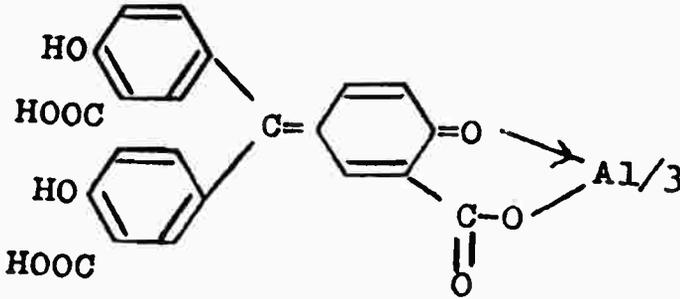
تحدد درجة حموضة المحلول المحتوي على 1-25 ميكروجرام من الألومنيوم إلى 5.5 بواسطة محلول منظم. يضاف ماء إلى أن يصبح حجم المحلول حوالي 12 مل ثم يضاف 5 مل أخرى من المحلول المنظم و يرج المحلول جيدا ثم يضاف 1 مل من الكاشف.

و يكمل الحجم إلى 5 مل. يرج المحلول جيدا و يترك لمدة 15 دقيقة ثم يقاس الامتصاص عند (520 mμ) و يحسب التركيز بمقارنة القراءة مع المنحنى القياسي السابق تحضيره تحت نفس الظروف.

تقدير الألومنيوم في وجود الحديد (III):

يجب فصل الحديد أولاً قبل تقدير الألومنيوم بواسطة الألومنيون، و الطريقة المثلى لذلك هي ان يرج المحلول المحتوي على الألومنيوم و الحديد مع 1 مل من محلول 30% ثايوسيانات البوتاسيوم 1 مل كحول ايميلي. و تكرر العملية المذكورة في التجربة السابقة.

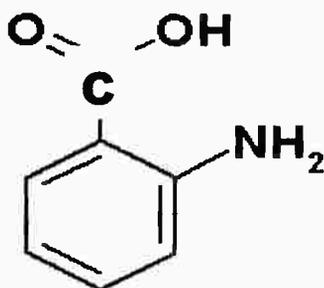
و رغم أن الألومنيون يكون مع الأيونات الفلزية مثل الألومنيوم المعقد :



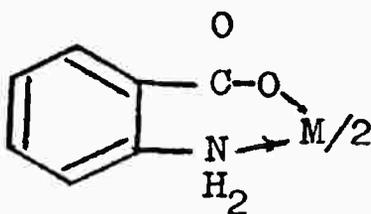
إل h أنه ليس من المؤكد أن اللون الأحمر هو لون هذا المعقد و ربما عاد اللون إلى امتزاز (ادمصاص) الكاشف على سطح هيدروكسيد الألومنيوم المجزأ تجزيئاً دقيقاً. و هناك عدد كبير من الأيونات الأخرى التي تعطي لوناً أحمر مع الألومنيون و لكن في وسط قلوي. و هذه العناصر هي Hf, Ga, Er, Cr, Ce,

استخدام الألومنيوم في عمليات تقدير هذه الأيونات أحيانا. Ca, Be, Ba, Ac, Zr, Yt, Th, Sr, Ra, Nd, Mg, La, Fe, In و يمكن

حامض انثرانيليك Anthranilic Acid:



يكون هذا الكاشف راسب مع عناصر و Cu, Mn, Co, Ni, Cd, Zn و ينفرد عنصر النحاس من بين هذه العناصر بتمام تكوين الراسب عند حموضة 2.79، بينما لا يبدأ أي من العناصر الأخرى في تكوين راسب قبل درجة حموضة 3.36. لذلك يمكن تقدير النحاس في وجود هذه العناصر بواسطة التحكم في درجة حموضة المحلول و الصيغة العامة لمعدنات هذا الكاشف هي:



حامض مانديليك Mandelic acid:

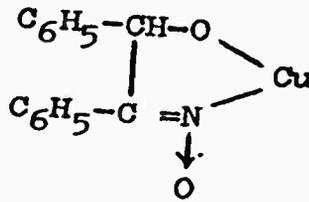


يعتبر حامض المندليك كاشفا انتقائيا شديد الحساسية للزركونيوم (Zr) و يعطي راسبا معه في وسط من حامض الهيدروكلوريك، و لكن نظرا لأن ماندلات

الزركونيوم تذوب في الماء بدرجة ملحوظة فيفضل استخدام بارا برومو حامض مندليك (P-Bromo Mandelic Acid)، حيث يعطي مع الزركونيوم راسبا عديم الذوبان في الماء.

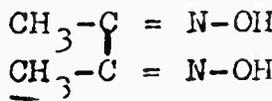
ألفا بنزوين أوكسين (كوبرون) α -Benoin Oxime (Cupron)

يعطي هذا الكاشف راسب مع Fe, Al, Zn, Co, Ni, Pb, Cd, Cu و ذلك في وسط قلوي. و يمكن جعل هذا الكاشف انتقائيا للنحاس بإضافة الترترات قبل إضافة الكاشف و الأمونيا حيث يترسب النحاس فقط كراسب أخضر يمكن تجفيفه عند 110 م ، و للراسب الصيغة:

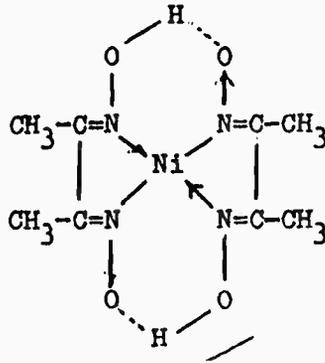


داي ميثيل جلايوكسيم Dimethyl glyoxime

يستخدم في تقدير النيكل في سبائك الصلب. و معقده مع النيكل ذو لون أحمر و تركيبه.



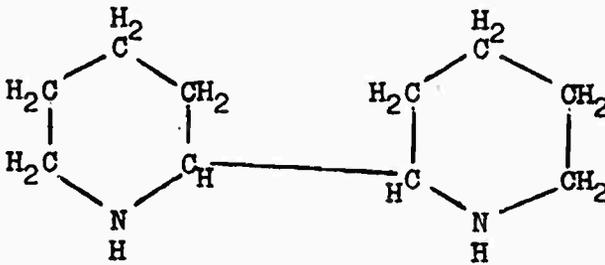
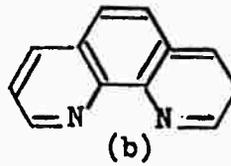
و يكون هذا الكاشف معقدات أيضا مع Bi, Al, Fe و لكن يمكن جعل الكاشف انتقائيا للنيكل بإضافة تترترات أو سترات قبل إضافة الكاشف و الأمونيا حيث يترسب النيكل فقط. و يجفف الراسب عند درجة 120-110 م.



Compound Dipyrindyl and داي بيريداييل و المركبات ذات العلاقة

:Related

لوحظ أن 2,2 داي بيريداييل (a) و 10,1 فينانثرولين (b) داي باي بيريداييل (c) تعطي جميعها مركبات ذات لون أحمر عميق مع أيون الحديدوز (Fe^{3+}) و هي جميعها تذوب في الماء.



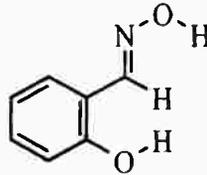
و من ثم استعملت بنجاح في عمليات التقدير اللوني للحديد (II) و الحديد (III) بعد اختزاله إلى الحديد (II) و المعقد الأحمر المتكون من كربات النوع الثالث أي التي تتكون بواسطة رابطتين تناسقيتين. و لما كان العدد التناسقي للحديد يساوي 6 فيتحد أيون الحديدوز مع ثلاث جزيئات من الكاشف و تكون الشحنة على

المعقد تساوي 2^+ .

و لما كان الحديد (III) لا يتفاعل مع هذه الكواشف الثلاثة، لذلك يمكن بواسطة أي من هذه الكواشف تقدير كميات ضئيلة من الحديد (II) و وجود الحديد (III) و من ثم يمكن اعتبار هذه المركبات كواشف نوعية انتقائية للحديد.

ساليسايل الدوكسيم α -Salicylaldoxime

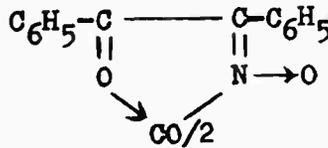
و يعطي هذا الكاشف معقدات شحيحة الذوبان مع Zn, Pd, Ni, Pb, Fe, . Cu, Cd, Bi



و هو مركب من المجموعات الثانية. و يمكن جعل هذا الكاشف انتقائياً لأي من هذه العناصر بالتحكم في درجة الحموضة و استعمال الحجب.

الفابنزويل مونواوكسيم α -Benzil Monoxime

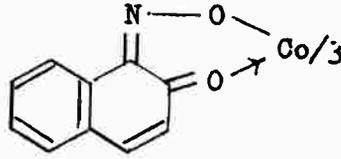
و يتميز هذا الكاشف بوجود مجموعة رابطة $\text{CO} - \text{CO} (= \text{NOH})$ - و هو من كواشف المجموعة الثانية و يعتبر كاشفاً انتقائياً للكوبلت II و يعطي معه المعقد:



و هو ذو لون أحمر و شحيح الذوبان في الماء.

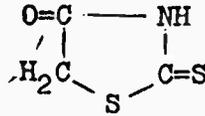
ألفا نيتروز-بيتانافثول α -Nitroso- β -Naphthol

و هذا الكاشف من مركبات المجموعة الثانية و يعتبر كاشفاً انتقائياً للكوبالت III و يعطي معه المعقد:



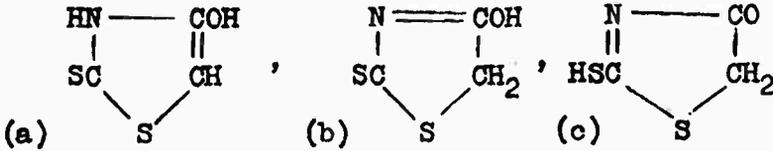
الرودانين Rhodanine:

و هو من الكوتشف التي تحتوي على مجموعة = NH و تركيبه:



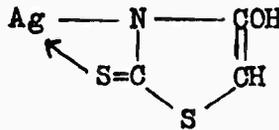
و يعتبر كاشفا انتقائيا للفضة حيث يعطي مع أيون الفضة راسباً ذا لون أبيض

مصفر و ذلك في وسط من حامض النتريك. و لجزيئة الرودانين التركيب:



و قد أثبتت التجارب أن التركيب (a) هو الذي يكون المعقد مع أيون الفضة و

ذلك أساس أن المركبات الممتلة و الحاوية على المجموعة $\begin{array}{c} \text{—C—N—} \\ || \quad | \\ \text{S} \quad \text{H} \end{array}$ هي التي تعطي فقط رواسب مع أملاح الفضة و بذلك يكون تركيب المعقد.



و واضح أن هذا الكاشف هو من المجموعة الثانية.

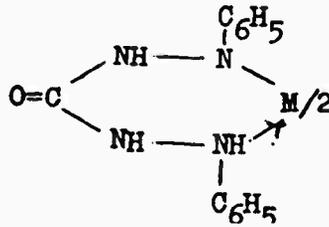
داي فينيل كاربازايد Diphenyl Carbazide:

يستخدم هذا الكاشف للكشف عن و تقدير عدد غير قليل من العناصر مثل

.Fe, Zn, Mg, Co, Ni, Pb, Ag, Cd, Cu, Hg Mn

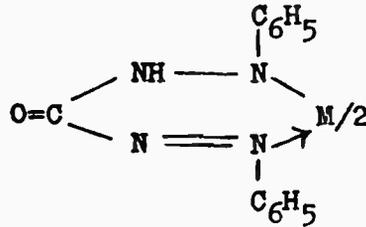
و هو من كواشف المجموعة الثانية و يعطي مع أيونات هذه العناصر معقدات

ملونة و يمكن جعله كاشفاً انتقائياً بالتحكم في ظروف التفاعل و ذلك بضبط درجة حموضة المحلول أو إضافة عوامل حجب. و الصيغة العامة للمعقد المتكون هي:



داي فينيل كاربازون Diphenyl Carbazone

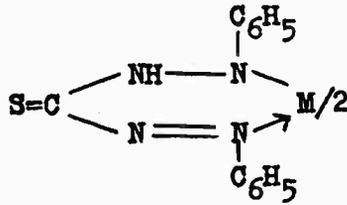
و يستخدم في الكشف و التقدير Zn, Pb, Hg, Fe, Cu, Cd, Cr. و لما كان هذا الكاشف هو ناتج من تأكسد الدايفينيل، يعتقد البعض أن المعقدات الملونة لبعض العناصر مع الدايفينيل كاربازايد هي في الواقع كاربازونات (Carbazones) هذه العناصر و ليس كاربازايداتها (Carbazides) و الصيغة العامة لمعقدات الدايفينيل كاربازون هي:



داي فينيل ثيوكاربازون Diphenyl Thiocarbazon

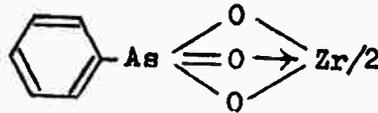
و كما يتضح من الاسم فهذا الكاشف هو كاربازون استبدلت فيه ذرة الأوكسجين بذرة كبريت و يعرف هذا الكاشف باسم ديثيوزون Dithiozone. و يعطي هذا الكاشف رواسب ملونة مع كل أيونات الفلزات ثنائية و ثلاثية التكافؤ، و لكنه يستخدم بنجاح في تقدير كميات ميكروئية من Cd, Co, Hg, Pb, Cu و يمكن تقدير أحد هذه العناصر في وجود الآخر بالتحكم في درجة حموضة المحلول

أو بفضل ذوبانية بعض هذه المعقدات في المذيبات العضوية دون البعض الآخر. و صيغة معقدات الديثيزون مع أيونات الفلزات ثنائية التكافؤ هي:

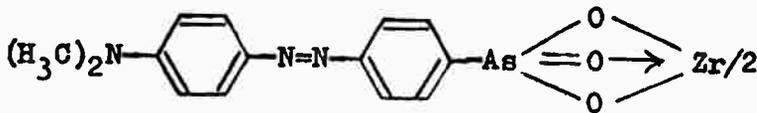


حامض فينيل آرزونيك Phenyl arsenic Acid:

يتفاعل العديد من المركبات العضوية المحتوية على المجموعة $\text{AsO}(\text{OH})_2$ مع الزركونيوم في وجود حامض الهيدروكلوريك أو حامض النتريك لتعطي راسبا أبيض أو أبيض مصفر. و أهم هذه الكواشف حامض فينيل آرزونيك الذي يستخدم في تقدير Zr في وسط حامضي ليكون الراسب الأبيض:



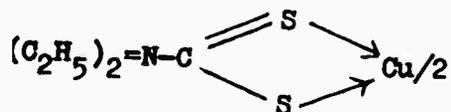
و باستعمال مشتقات الأزو لهذه المركبات الأرزونية تكون الرواسب المتكونة ملونة و من ثم تكون أكثر فائدة في مجال الكيمياء التحليلية. و من أهم هذه المشتقات باراداي ميثل أمينو آزوبنزين حامض آرزنيك و الذي يكون مع الزركونيوم راسبا بنيا (Brown precipitate) تركيبه:



دای ایتیل دای ثیو کاربامات Diethyl Dithio Carbamate:

يستخدم ملح الصوديوم لهذا الكاشف في تقدير عدد من العناصر و على الأخص

النحاس حيث يعطي رسباً لونه بني مصفر و تركيبه:



الأسئلة

- ١- " إن أهمية المركبات العضوية التي تدخل في تكوين المعقدات التي تستخدم في مجال الكيمياء التحليلية ترجع إلى خواص هذه المعقدات". اشرح أهمية هذه العبارة موضعاً هذه الخواص.
- ٢- إذكر بالتفصيل و الشرح المجموعات الذرية الضرورية لتكوين الحلقات المخليبية.
- ٣- تكلم عن المركبات المخليبية التي تحتوي على رابطتين تساهميتين.
- ٤- تكلم عن المركبات المخليبية التي تحتوي على رابطة تساهمية و أخرى تناسقية.
- ٥- تكلم عن المركبات المخليبية التي تحتوي على رابطتين تناسقيتين.
- ٦- اكتب مذكرات علمية واضحة عن كل مما يأتي:
 - أ- علاقة الذوبانية بتركيب المذيب و المذاب.
 - ب- الذوبان و التمدوب.
 - ج- تأثير المجموعات الذرية على الذوبانية.
 - د- تأثير الوزن الجزيئي على الذوبانية.
- ٧- وضح بعض الكواشف العضوية الهامة التي تستخدم في مجال التحليل الوزني؟
- ٨- بين طريقة التقدير الوزني للمغنسيوم باستخدام الأوكسين.
- ٩- بين طريقة التقدير اللوني لبعض العناصر باستخدام الأوكسين.
- ١٠- إشرح بالتفصيل طريقة التقدير اللوني الميكروني للألومنيوم.