

الباب الرابع

معايير الترسيب

الباب الرابع

معايير الترسيب

مقدمة:

المعايير الترسيبية هي المعايير التي تتضمن تفاعلات تؤدي إلى تكون راسب أو ملح قليل الذوبان. وبالرغم من توافر عدد كبير من التفاعلات التي تترسب خلالها المادة بصورة كمية و لكن عدداً قليلاً من هذه التفاعلات يتوافر لها أدلة و تستخدم في المعايير و هي من المستلزمات الأساسية لمعايير الترسيب.

و يحدث التوازن للتفاعل الترسيبي بسرعة بعد إضافة محلول المعايرة، و لا يحدث تداخلات، و يؤدي الدليل إلى ظهور نقطة نهاية واضحة، كما يكون الراسب غير قابل للذوبان في الوسط و لا تتأثر النتائج بالامتزاز الذي يمكن حدوثه على الراسب. و عادة لا يحدث في تفاعلات الترسيب تغيير في تكافؤ المواد المتفاعلة. و استعمال تفاعلات الترسيب في التحليل الحجمي أسهل من استعمالها في التحليل الوزني و ذلك لأن الراسب في التحليل الوزني يجب أن يكون خالياً من جميع المواد الذائبة و يفصل عنها بالترشيح.

أما في التحليل الحجمي فليس فصل الراسب ضروريا خاصة إذا كان الكاشف يتفاعل كيميا مع المادة المطلوب تحليلها. و تعتمد نظرية الترسيب هنا على قانون التوازن الكيميائي كما تعتمد الحسابات على ثابت التفكك و على ثابت حاصل الذوبان (K_{sp}).

منحنى المعايرة Titration curve:

قبل البدء بشرح طرق المعايرة لا بد من توضيح كيفية الحصول على منحنى المعايرة و لتوضيح ذلك يمكن إعطاء المثال التالي:

تم معايرة 50 مللتر من 0.1M كلوريد الصوديوم مع محلول 0.1M نترات الفضة. احسب pCl بعد إضافة صفر، 10، 49.95، 50، 52.5 مللتر من محلول نترات الفضة علماً بأن K_{sp} of AgCl = 1.82×10^{-10}

الحل

عند نقطة البداية:

أي في حالة صفر $[Ag^+]$

$$pCl = -\log [Cl^-] = -\log 0.1 = 1$$

عند إضافة 10 مللتر من $AgNO_3$:

$$[Cl^-] = ((50 \times 0.1) - (10 \times 0.1)) / 60 + [Ag^+]$$

بما أن قيمة $[Ag^+]$ قليلة جداً يمكن إهمالها بالنسبة إلى تركيز الكلوريد لذا فإن:

$$[Cl^-] = 6.7 \times 10^{-2}$$

$$\therefore pCl = -\log 6.7 \times 10^{-2} = 1.17$$

بعد إضافة 49.95 مللتر من محلول $AgNO_3$:

$$[Cl^-] = (50 \times 0.1 - 49.95 \times 0.1) / 99.95 + [Ag^+]$$

أيضاً يمكن أن تهمل قيمة $[Ag^+]$ و عليه فإن:

$$[Cl^-] = 5 \times 10^{-5}$$

$$pCl = -\log 5 \times 10^{-5} = 4.3$$

عند نقطة التكافؤ:

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{K_{sp}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$pCl = -\log 1.35 \times 10^{-5} = 4.87$$

بعد إضافة 52.5 مللتر من محلول نترات الفضة:

$$[Ag^+] = (52.5 \times 0.1 - 50 \times 0.1) / 102.5 + [Cl^-]$$

بما أن قيمة $[Cl^-]$ قليلة جداً فيمكن إهمالها لذلك فإن:

$$[Ag^+] = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$1.82 \times 10^{-10} = 2.4 \times 10^{-3} [Cl^-]$$

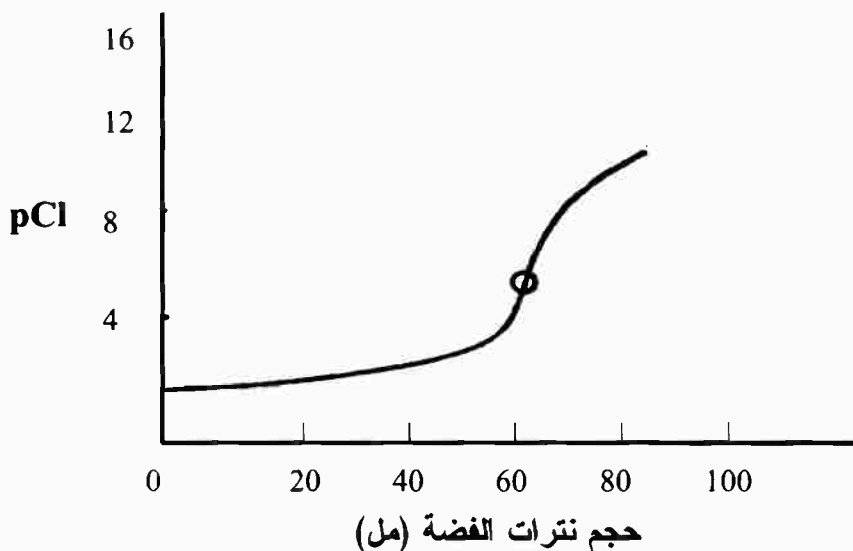
$$[Cl^-] = 7.6 \times 10^{-8}$$

$$\therefore pCl = -\log 7.6 \times 10^{-8} = 7.12$$

يمكن توضيح النتائج في الجدول التالي و من هذا يمكن رسم منحنى المعايرة

التالي:

m AgNO ₃	[Cl ⁻]	pCl	[Ag ⁺]	pAg
0	0.1	1.0	—	—
10	6.7×10^{-2}	1.17	2.5×10^{-9}	8.63
20	4.3×10^{-2}	1.37	3.6×10^{-9}	8.44
30	2.5×10^{-2}	1.60	6.7×10^{-9}	8.21
40	1.1×10^{-2}	1.69	1.4×10^{-9}	7.85
50	1×10^{-2}	5.0	1.2×10^{-2}	4.90
50.1	1×10^{-2}	6.0	9.9×10^{-3}	4.0
60.0	1.1×10^{-2}	7.96	9.1×10^{-3}	2.04



طرق المعايرة Titration methods:

إن أهم و أقدم الطرق استعمالا في التحليل الحجمي هي الطرق الفضية التي تستخدم لتحليل الكلوريد و البروميد و اليوديد. و إن السبب الرئيسي لتحديد اتساع استعمال المعايرات هو قلة توافر الأدلة المناسبة لتمييز نقطة النهاية، إضافة إلى أن

النسبة التركيبية (Composition) للراسب غير معروفة لجميع الحالات.

المعايرات الفضية (أو الأرجنتومترية) Argentometric titrations:

يتوافر ثلاث طرق أساسية تستخدم لمعايرة الهاليدات مع الفضة تعتمد على استعمال ثلاثة أنواع مختلفة من الأدلة، تعتمد الأولى على تكوين راسب ملون كما في طريقة مور (Mohr method) و تعتمد الثانية على تكوين معقد ملون ذائب كما في طريقة فولهارد (Volhard method)، و الثالثة تعتمد على تغيير اللون الذي له علاقة بامتزاز (adsorption) الدليل على سطح جسيمات المادة الصلبة (الراسب) كما في طريقة فاجان (Fajan's method) و طريقة أخرى تعتمد على معايرة السيانيد مع الفضة بوجود الأمونيا و يوديد البوتاسيوم و تسمى طريقة ليبج.

١- طريقة مور:

يمكن استعمال طريقة مور عادة لتحليل الكلوريدات و البروميدات في وسط متعادل. تتضمن الطريقة معايرة الهاليدات مع نترات الفضة باستعمال كرومات البوتاسيوم (K_2CrO_4) دليلاً بحيث يتكون راسب ملون عند نقطة النهاية. فعلى سبيل المثال في حالة معايرة محلول متعادل من الكلوريد مع محلول قياسي من نترات الفضة يضاف كمية قليلة من كرومات البوتاسيوم إلى محلول الكلوريد.

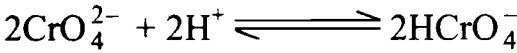
فعند إضافة محلول الفضة إلى الكلوريد يترسب كلوريد الفضة و عند نقطة النهاية يتم تفاعل جميع الكلوريد في المحلول و عندئذ عندما يضاف أول قطرة فائضة من محلول نترات الفضة ستفاعل مع دليل كرومات البوتاسيوم مكوناً راسباً ذا لون أحمر من كرومات الفضة مما يدل على الوصول إلى نقطة نهاية التفاعل وفقاً للتفاعلات الكيميائية التالية:



و تجري عادة هذه المعايرة في محلول متعادل أو قاعدي ضعيف (pH =

6.5-8). و ذلك لأن المحلول الحامضي يؤخر نقطة النهاية بسبب تقليل

تركيز CrO_4^{2-} في المحلول:



و بما أن HCrO_4^- هو حامض ضعيف لذا يقل تركيز أيون الكرومات CrO_4^{2-} في المحلول و هذا لا يؤدي إلى تكوين راسب أحمر.

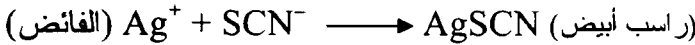
و يترسب عادة هيدروكسيد الفضة أو أوكسيد الفضة في الوسط القاعدي القوي و يؤدي هذا إلى تكوين المحلول باللون الأسود قبل الوصول إلى نقطة النهاية و بذلك لا يمكن رؤية الراسب الأحمر و بالتالي لا يمكن تمييز نقطة النهاية:



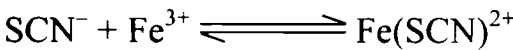
ويمكن استعمال طريقة مور في تعيين الكلوريد في مياه الشرب.

٢- طريقة فولهارد:

هي طريقة غير مباشرة و طريقة معايرة ارجاعية، تعتمد هذه الطريقة على إضافة وفر من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الكلوريد أو البروميد أو اليوديد حيث يتم تعيين الفائض من نترات الفضة بالمعايرة مع محلول ثايوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم (Ammonium or potassium thiocyanate) القياسي باستعمال أيون الحديديك (أو شب الحديديك) دليلا عند إضافة محلول الثايوسيانات إلى نترات الفضة يترسب ثايوسيانات الفضة أبض اللون على سبيل المثال في حالة تحليل الكلوريد يمكن توضيح التفاعلات التالية:



و بعد أن يتفاعل جميع أيون الفضة في المحلول ستتفاعل أول قطرة من الثايوسيانات مع دليل أيون الحديديك مكونة معقد ثايوسيانات الحديديك الذائب ذا اللون الأحمر يدل على الوصول إلى نقطة النهاية.



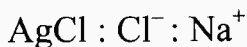
و في حالة تحليل البروميد و اليوديد فلا حاجة لإجراء الترشيح، كما لا

يضاف الدليل في حالة اليوديد إلا بعد الترسيب الكامل ليوديد الفضة كي لا يتأكسد اليوديد بواسطة الحديدك. و لا يمكن استعمال هذه الطريقة إلا في وسط حامضي و غالبا ما يضاف كمية من حامض النتريك ليمنع أيون الحديدك من التميؤ و الترسيب بشكل أكسيد الحديدك المتميئ مما يعيق تمييز نقطة النهاية.

٣- طريقة فاجان:

تعتمد هذه الطريقة على امتزاز بعض المركبات العضوية و هي أدلة الامتزاز (Adsorption indicators) على رواسب معينة يتبعه تغيير اللون عند نقطة التكافؤ بسبب تكوين مادة جديدة مختلفة اللون. يمكن استعمال الطريقة في تعيين الكلوريدات و البروميدات. و لقد وجد فاجان و جماعته بأن دليل فلورسين (Fluorescein) و عدد من مشتقاته مثل ثنائي كلوروفلورسين (Dichlorofluorescein) و أيوسين (eosin). يمتاز الفلورسين بشدة على رواسب كلوريد الفضة و يتغير اللون من الأصفر المخضر إلى الأحمر الأرجواني.

في حالة معايرة أيون الكلوريد مع أيون الفضة يتكون راسب كلوريد الفضة في المحلول الذي يحتوي على وفر من الكلوريد يمتز على كلوريد الفضة في الطبقة الممتزة الأولية (primary adsorbed layer) مكوناً شحنة سالبة، عندئذ تقوم هذه الجسيمات المشحونة بجذب كاتيونات (Cations) في الطبقة الممتزة الثانوية (Secondary adsorbed layer) و يمكن التعبير عن هذه الحالة بالشكل التالي:

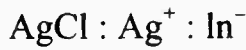


و في حالة وجود وفر من الفضة ستقوم جسيمات كلوريد الفضة بامتزاز أيون الفضة بشدة و تصبح ذات شحنة موجبة، و تقوم هذه الجسيمات ذات الشحنة الموجبة بجذب أنيونات (anions) في الطبقة الثانوية و على النحو التالي:



و في هذه المرحلة سيمتاز أيون الفلورسين السالب (In^-) بشدة أكبر من

NO_3^- مكونا معقدا لونه أحمر أرجواني مع الفضة الزائدة على سطح الراسب و يدل ذلك على الوصول إلى نقطة النهاية و يمكن التعبير عن هذه الحالة بالشكل التالي:



و تجري المعايرات التي تستعمل فيها أدلة امتزاز بسرعة و يمكن الاعتماد عليها من حيث الدقة و لكنها تستوجب عناية في السيطرة و التحكم بحامضية المحلول (pH) إضافة إلى أن تطبيقها محدود في عدد قليل من التفاعلات الترسيبية التي يتكون فيها راسب غروية بسرعة. و في حالة وجود تراكيز عالية من مادة إليكترولينية لا يؤدي إلى تمييز نقطة النهاية بشكل واضح بسبب تكتل الراسب الغروي الذي يؤدي إلى تقليص المساحة السطحية للراسب الذي يحصل عليه امتزاز الدليل.

معايرات أخرى : Other titrations

المعايرة الزئبقوزية:

يمكن استخدام نترات الزئبقوز (mercurous nitrate) و بيركلورات الزئبقوز (mercurous perchlorate) في تعيين الكلوريدات و البروميدات بوجود بروموفينول الأزرق (Bromophenol blue) كدليل امتزاز بحيث يتغير اللون من الأصفر الفاتح إلى بنفسجي فاتح أو باستعمال دليل ثنائي فنيل كاربازيد (diphenyl carbazide).

و لا يمكن تحضير محاليل قياسية بشكل مباشر من المادة الصلبة لنترات الزئبقوز. و لكن يحتوي محلول نترات الزئبقوز كمية من أيونات الزئبقيك التي تتفاعل مع أيونات الثايوسيانات و مع أيونات الكلوريد مكونة أيونات ضعيفة من $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ و HgCl_2 على التوالي.

و لكي يتم اختزال أيون الزئبقيك (Hg_2^{2+}) يضاف كمية قليلة من الزئبق

الفلزي (metallic mercury) و يرج المحلول و يترك في الأقل 24 ساعة. علما أن هذا الكاشف يبقى مستقرا حوالي سبعة أشهر.

المعايير المتضمنة تكوين معقدات (أيونات مترابطة):

Complexation Titrations:

تتضمن معايير الأيونات المترابطة المعقدة تفاعلات بين أيونات لها القابلية على اكتساب زوج من الإلكترونات أو أكثر مع أيون أو جزيئة لها القابلية على هبة زوج أو أكثر من الإلكترونات مكونة أيونات مترابطة ذائبة أو مركبات تناسقية لها استقرارية عالية.

يسلك أيون العنصر في هذه التفاعلات كقاعدة لويس (Lewis) بينما يسلك اللجند (Ligand) كحامض لويس (Lewis' acid). يمكن استعمال هذه التفاعلات لأغراض التحليل الكمي و الحجمي إذا توفرت الشروط التالية:

- ١- أن يكون التفاعل سريعاً.
- ٢- عدم تداخل المواد الناتجة من التفاعل في عملية المعايرة.
- ٣- أن يكون المركب المتكون مستقرا.
- ٤- قلة عدد خطوات التفاعل المؤدية إلى تكوين المركب.
- ٥- توفر دليل يساعد على تعيين نقطة نهاية التفاعل.

و تختلف أيونات العناصر في عدد الإلكترونات التي يمكنها المساهمة بها مع اللجندة فلايون الفضة مثلا القابلية على المشاركة بزوجين من الإلكترونات التي يهبها اللجندة و يقال بأن له عددين تناسقيين بينما لأيون النحاس القابلية على المشاركة بأربعة أزواج من الإلكترونات و يقال بأن له أربعة أعداد تناسقية و لأيون الكوبلت القابلية على المشاركة بستة أزواج من الإلكترونات و يقال أن له ستة أزواج تناسقية.

و تختلف اللجندات في عدد الإلكترونات التي يمكن أن تهبها فإن كل أيون أو

جزيئة من NH_3 و H_2O و CN^- مثلاً قابلية على هبة زوج واحد من الإلكترونات و تسمى أحادية EDA (Monodentate) بينما إيثيلين داي أيمن Ethylenediamine فله القابلية على هبة زوجين من الإلكترونات و تسمى مزدوجة (Bidentate) و اثلين ثنائي أمين رباعي حامض الخليك Ethylene EDTA Diammine Tetra Acetic acid فله القابلية على هبة ستة أزواج إلكترونية و تسمى هذه اللجندة بمتعددة (Multi dentate).

المعايير المتضمنة للجندة أحادية:

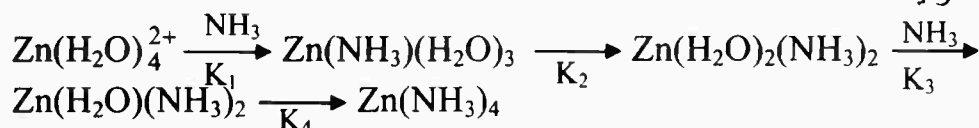
يتكون عدد من مترابطات متدرجة عند تفاعل أيونات العناصر مع لجندة أحادية، فعند تفاعل Cu^{2+} مع NH_3 حسب المعادلة:



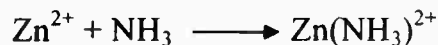
و يتكون في نقطة التكافؤ بالإضافة إلى $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ تراكيز مختلفة من $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ و $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ مما يجعل تمييز نقطة نهاية التفاعل صعبة و لكن عند توفير تراكيز عالية من NH_3 فإن تركيز $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ يكون كبيراً و يمكن إهمال تأثير بقية الأيونات.

ثابت التكوين التدريجي الإجمالي:

تتواجد معظم أيونات العناصر في المحاليل المائية متميئة و على هيئة $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{n+}$ و إن تكوين مترابطات أخرى يتم بإحلال اللجندة محل جزيئات الماء و تحدث هذه التفاعلات بصورة كما هي موضحة في تفاعل $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ و الأمونيا:



و يمكن كتابة هذه التفاعلات كما يلي:





و إذا فرضنا أن Bn هو ثابت التكوين الإجمالي

constant و حيث n تمثل عدد اللجند المتفاعلة و B₃ يمثل ثابت التكوين الإجمالي بعد إضافة ثلاث جزيئات لجندية كما في المثال السابق Zn(NH₃)₃(H₂O) فإن قيمة B₃:

$$B_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / ([\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3)$$

بضرب البسط و المقام بالمعامل [Zn(NH₃)₂²⁺] ينتج:

$$B_3 = [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] / ([\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3) \times \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}$$

و بالترتيب:

$$B_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$= K_1 K_2 K_3$$

$$B_1 = K_1 = 186$$

$$B_2 = K_1 K_2 = 4.08 \times 10^4$$

$$B_3 = K_1 K_2 K_3 = 1.02 \times 10^7$$

$$B_4 = K_1 K_2 K_3 K_4 = 1.15 \times 10^9$$

توزيع أيون العنصر في التفاعلات المتضمنة مترابطات متعددة مع اللجندة أحادية:

و في المحاليل المحتوية على أيونات العناصر و عوامل مترابطة تتكون عدد من الأيونات المترابطة بتراكيز مختلفة اعتمادا على ثابت تكوين كل منها. و إن التركيز الكلي للعنصر يكون مساويا لحاصل جمع تراكيزه في المترابطات المختلفة. فمثلا في تفاعل أيون Zn²⁺ مع الأمونيا يكون C_{Zn} و هو التركيز التحليلي Analytical conc. لأيون Zn²⁺ محسوبا كالتالي:

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)^{2+}] + [Zn(NH_3)_2^{2+}] + [Zn(NH_3)_3^{2+}] + [Zn(NH_3)_4^{2+}]$$

$$= Zn^{2+} + B_1[Zn^{2+}][NH_3] + B_2[Zn^{2+}][NH_3]^2 + B_3[Zn^{2+}][NH_3]^3$$

$$+ [Zn^{2+}][NH_3]^4$$

و لو فرضنا أن α هو الجزء المولي لكل صنف من التركيز الكلي

$$\text{و أن } \alpha_0 = \text{جزء } Zn^{2+} \text{ غير المتفاعل} = [Zn^{2+}]/C_{Zn}$$

و أن α_1 هو جزء Zn^{2+} على هيئة (NH_3)

$$\alpha_1 = [Zn(NH_3)^{2+}]/C_{Zn} = B_1[Zn][NH_3]/C_{Zn}$$

و α_2 تمثل جزء Zn^{2+} على هيئة $Zn(NH_3)_2^{2+}$

$$\alpha_2 = [Zn(NH_3)_2^{2+}]/C_{Zn} = B_2[Zn][NH_3]^2/C_{Zn}$$

و كذلك

$$\alpha_3 = [Zn(NH_3)_3^{2+}]/C_{Zn} = B_3[Zn][NH_3]^3/C_{Zn}$$

$$\alpha_4 = [Zn(NH_3)_4^{2+}]/C_{Zn} = B_4[Zn][NH_3]^4/C_{Zn}$$

و لما كان

$$C_{Zn^{2+}} = [Zn^{2+}] \{1 + B_1[NH_3] + B_2[NH_3]^2 + B_3[NH_3]^3 + B_4[NH_3]^4\}$$

و لو فرضنا أن:

$$P = 1 + B_1[NH_3] + B_2[NH_3]^2 + B_3[NH_3]^3 + B_4[NH_3]^4$$

$$C_{Zn^{2+}} = [Zn^{2+}] P$$

فإن

$$\alpha_0 = 1/P$$

$$\alpha_1 = B_1[NH_3]/P$$

$$\alpha_2 = B_2[NH_3]^2/P$$

$$\alpha_3 = B_3[NH_3]^3/P$$

مثال (٢):

احسب تراكيز كافة الأيونات في محلول حجمه 1.0 لتر يحتوي على Cu^{II}

و 0.010 مول من الأمونيا الطليقة. إذا كانت ثوابت التكوين التدريجية لمتراكبات

النحاس الأمونياكية هي $K_1 = 9.8 \times 10^3$ و $K_2 = 2.2 \times 10^3$ و $K_3 = 5.4 \times 10^3$ و $K_4 = 93$.

الحل

$$P = 1 + B_1[NH_3] + B_2[NH_3]^2 + B_3[NH_3]^3 + B_4[NH_3]^4$$

$$= 1 + 98 + 2.16 \times 10^3 + 1.17 \times 10^4 + 1.09 \times 10^4$$

$$= 2.49 \times 10^4$$

$$\alpha_0 = 1 / (2.49 \times 10^4) = 4 \times 10^{-5}$$

$$\alpha_1 = 98 / (2.49 \times 10^4) = 0.004$$

$$\alpha_2 = 2.16 \times 10^3 / (2.49 \times 10^4) = 0.089$$

$$\alpha_3 = 1.17 \times 10^4 / (2.49 \times 10^4) = 0.470$$

$$\alpha_4 = 1.09 \times 10^4 / (2.49 \times 10^4) = 0.438$$

و يمكن حساب تركيز كل من الأيونات بضرب قيمة α في التركيز الكلي للنحاس

فإذا فرضنا أن $C_{Cu} = 0.1$

$$[Cu^{++}] = \alpha_0 C_{Cu^{++}} = 4.0 \times 10^{-5} \times 0.1 = 4 \times 10^{-6}$$

$$Cu(NH_3)^{2+} = \alpha_1 C_{Cu^{++}} = 0.004 \times 0.1 = 4 \times 10^{-4}$$

$$Cu(NH_3)_2^{2+} = \alpha_2 C_{Cu^{++}} = 0.089 \times 0.1 = 8.9 \times 10^{-3}$$

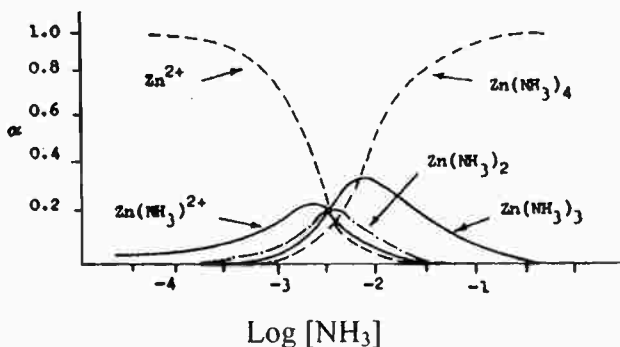
$$Cu(NH_3)_3^{2+} = \alpha_3 C_{Cu^{++}} = 0.470 \times 0.1 = 4.7 \times 10^{-2}$$

$$Cu(NH_3)_4^{2+} = \alpha_4 C_{Cu^{++}} = 0.438 \times 0.1 = 4.38 \times 10^{-2}$$

و يوضح الشكل التالي توزيع $Zn(H_2O)_4^{2+}$ و مترابكات الأمونيا مع أيون

Zn^{2+} المختلفة و تغيرها مع تراكيز الأمونيا غير المتفاعلة و يمكن الاستنتاج أن

تراكيز الأيونات المترابكة المتكونة يعتمد اعتمادا كبيرا على تركيز الأمونيا.



استعمال نترات الفضة لتعيين السيانيد (طريقة Liebig):

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول يحتوي على أيون السيانيد يتكون راسب أبيض من AgCN ينوب بعد الرج الجيد مكونا متراكبا من Ag(CN)_2^- حسب التفاعل :



و عند انتهاء التفاعل، تسبب إضافة زيادة من نترات الفضة رسبا أبيض من $\text{Ag[Ag(CN)}_2]$ و تدل نقطة تكوين تعكير دائم في المحلول على نقطة انتهاء التفاعل و لمعرفة ملائمة هذا التفاعل في التحاليل الكيميائية يتطلب معرفة مدى تطابق نقطة التكافؤ و نقطة انتهاء التفاعل.

لننتصور عند معايرة 50 سم³ من محلول NaCN تركيزه الفورمالي 0.2 مع نترات الفضة تركيزها الفورمالي 0.1 في نقطة التكافؤ يكون تركيز الأيون المتراكب:

$$\text{Ag(CN)}_2^- = 5.0 / (50+50) = 5 \times 10^{-2}$$

و في نقطة انتهاء التفاعل يبدأ ترسيب $\text{Ag[Ag(CN)}_2]$:

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Ag(CN)}_2^-] \quad K_{sp} = 2.0 \times 10^{-12}$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = K_{sp} / [\text{Ag(CN)}_2^-]$$

و كذلك

$$K_f = [\text{Ag(CN)}_2^-] / [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 \quad K_f = 7.1 \times 10^{19}$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag(CN)}_2^-] / K_f [\text{CN}^-]^2$$

$$[\text{CN}^-] = \sqrt{[\text{Ag(CN)}_2^-]^2 / K_{sp} K_f} = \sqrt{(5.0 \times 10^{-2})^2 / (2.0 \times 10^{-12} \times 7.1 \times 10^{19})}$$
$$= 4.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

في نقطة التكافؤ $[\text{CN}^-] = 2[\text{Ag}^+]$

لأن :



$$K_f = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] / [\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 = 7.1 \times 10^{19}$$

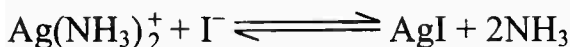
وحيث أن

و من هذا يلاحظ أن تعكير المحلول يبدأ قبل نقطة النهاية و لكن الاختلاف في التراكيز بين نقطة نهاية التفاعل و نقطة تعكير المحلول صغير بحيث يمكن إهماله بالإضافة إلى أن من الناحية العملية أننا نعتبر نقطة نهاية التفاعل هي النقطة التي تتكون فيها كمية من راسب كافية لتمييزها بالعين المجردة.

و أن من معلومات هذه التجربة هو صعوبة تمييز نقطة نهاية التفاعل لأن راسب $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ المتكون ببطء شديد قبل نقطة التكافؤ نتيجة زيادة موضعية في تركيز أيون الفضة لا يذوب بسهولة مما يتطلب وقت طويل لعملية المعايرة و لا يمكن استعمال هذه الطريقة بوجود الأمونيا و ذلك لتفاعلها مكونا أيونا مترابكا من $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ قابل للذوبان بالماء. و تم تعديل على هذه الطريقة باستعمال دليل من KI و إضافة الأمونيا لإذابة الأيون المترابك $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ حسب المعادلة:

$$\text{Ag}(\text{Ag}(\text{CN})_2) + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2) + 2\text{CN}^-$$

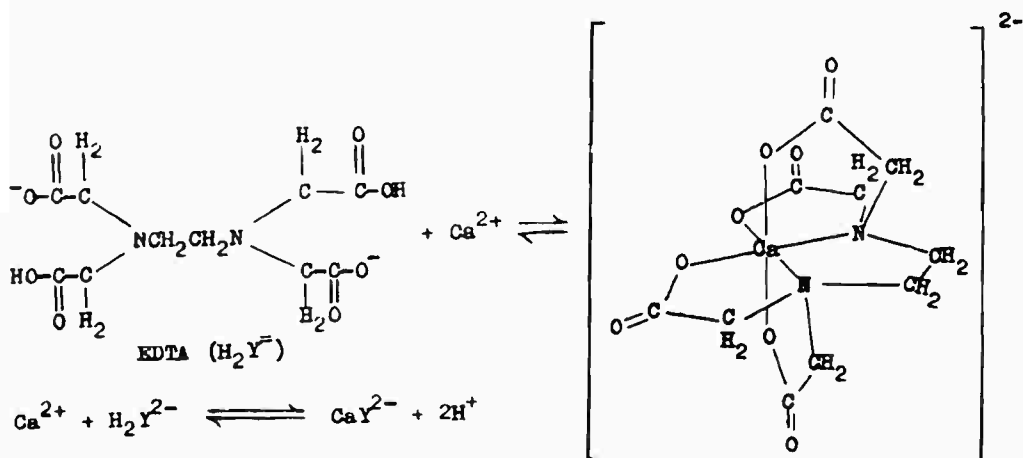
و يضاف KI قبل البدء بعملية المعايرة حيث يدل تعكير المحلول بتكون AgI على نقطة نهاية التفاعل:



المعايير المتضمنة اللجنات المتعددة:

هناك عدد كبير من اللجنات المتعددة Multidentat ligands مثل Ethylene diammine tetra acetic acid (EDTA) حامض رباعي خليك ايثيلين ثنائي أمين و Netribtri acetic acid (NTA) و triethylene tetramine (trien) و 1, 2- Diaminocyclohexane $\text{N}_1 \text{N}_1 \text{N}_1 \text{N}-\text{N}$ tetra

acetic acid (DCYTA) . و التي تكون أيونات مترابطة مع أيونات العناصر أكثر استقرارا من اللجدة الأحادية. و تعتبر EDTA من أكثر اللجنات المتعددة استعمالا في التحاليل الكيميائية و التي تسلك فيها كل من ذرات الأوكسجين و النتروجين كقواعد لويس عند تفاعلها مع أيونات العناصر. فمثلا عند تفاعل EDTA مع أيون الكالسيوم تتكون ست روابط تناسقية اثنان منها بين أيون الكالسيوم و ذرات النتروجين و أربع بين أيون Ca^{2+} و ذرات الأوكسجين كما هو موضح في الشكل التالي:



مميزات EDTA:

أ- يكون EDTA مركبات مستقرة و بتركيب ١:١ مع أيونات العناصر.

ب- يمكن أن نحصل على انتقائية (Selectivity) عالية بواسطة اختلاف استقرارية المركبات المعقدة المتكونة وسهولة ضبطها باستعمال دوال حامضية مختلفة فمثلا عناصر المجموعة الأولى يمكن معايرتها في محلول دالته الحامضية (11) أما عناصر المجموعة الثانية فعند دالة حامضية (7) بينما عناصر المجموعة الثالثة فيمكن معايرتها في محيط دالته الحامضية (4).

ج- أن ملح ثنائي الصوديوم للحامض EDYS يمكن اعتباره مادة قياسية أولية و لا يعتبر الحامض EDYS و ملحه الأحادي الصوديوم موادا قياسية لأنه قليل الذوبان بالماء.

د- تعتبر جميع المركبات المعقدة المتكونة من تفاعل أيونات العناصر و الحامض EDYS مستقرة و سريعة التكون.

ه- يمكن استعمال هذه المعايرة في التراكيز المايكرونية.

و- يمكن تعيين نقطة انتهاء التفاعل بطرق جهازية أو مرئية.

ز- يعتبر EDTA حامضا رباعيا ضعيفا و تكون قيم اللوغاريتم السالب لثوابت اتزانته كما يلي:

$$pK_1 = 2.0$$

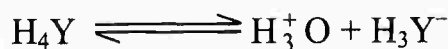
$$pK_2 = 2.67$$

$$pK_3 = 6.16$$

$$pK_4 = 10.26$$

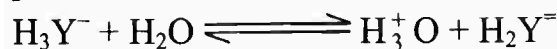
و من هذه القيم يلاحظ أن EDTA يفقد البروتون الأول و الثاني بسهولة.

و إن ثوابت التآين الأربعة للحامض H_4Y هي كما يلي:



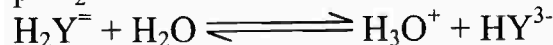
$$K_{a1} = [H_3^+O][H_3Y^-] / [H_4Y] = 1.02 \times 10^{-2} \dots (1)$$

$$pK_{a1} = 1.99$$



$$K_{a2} = [H_3^+O][H_2Y^{2-}] / [H_3Y^-] = 2.14 \times 10^{-2} \dots (2)$$

$$pK_{a2} = 2.67$$



$$K_{a3} = [H_3^+O][HY^{3-}] / [H_2Y^{2-}] = 6.92 \times 10^{-7} \dots (3)$$

$$pK_{a3} = 6.16$$



$$K_{a4} = [H_3^+O][Y^{4-}] / [HY^{3-}] = 5.5 \times 10^{-11} \dots (4)$$

و لغرض معرفة قيم Y^{4-} بالأخص و قيم تراكيز ضروب EDTA الأخرى

الموجودة في دالة حامضية معينة pH نعود إلى المعادلات السابقة، فمن المعادلة (1) إلى (4) نجد :

$$[HY^{3-}] = [H_3O^+][Y^{4-}]/K_{a4}$$

$$[H_2Y^{2-}] = [H_3O^+][HY^{3-}] / K_{a3} = [H_3O^+]^2[Y^{4-}] / (K_{a3} \times K_{a4})$$

$$[H_3Y^-] = [H_3O^+][H_2Y^{2-}]/K_{a2} = [H_3O^+]^3[Y^{4-}] / (K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})$$

$$[H_4Y] = [H_3O^+]^4[Y^{4-}] / (K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} \times K_{a4})$$

فإذا كان الاصطلاح $[Y^-]$ يشير إلى التركيز الكلي للـ EDTA الحر (أي غير المشترك في التراكيب مع الفلز) بغض النظر عن حالة تأينه. أي أن:

$$[Y^-] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y]$$

و بالتعويض في هذه المعادلة عن التعبيرات الأربعة السابقة و بإخراج $[Y^{4-}]$ خارج القوس في الجهة اليمنى من المعادلة نحصل على ما يلي:

$$[Y] = [Y^{4-}] \{ 1 + [H_3O^+]/K_{a4} + [H_3O^+]^2/(K_{a4} \times K_{a3}) + [H_3O^+]^3/(K_{a4} \times K_{a3} \times K_{a2}) + [H_3O^+]^4/(K_{a4} \times K_{a3} \times K_{a2} \times K_{a1}) \}$$

و لما كان المقدار داخل القوس في الجهة اليمنى من المعادلة يعبر عن دالة للـ H_3O^+ فقط و pH نظرا لأن قيم K_a ثابتة لذلك يمكننا أن نكتب المعادلة في أعلاه بالصورة التالية:

$$[Y^-] = [Y^{4-}] \alpha_4$$

$$[Y^{4-}] = [Y^-] / \alpha_4$$

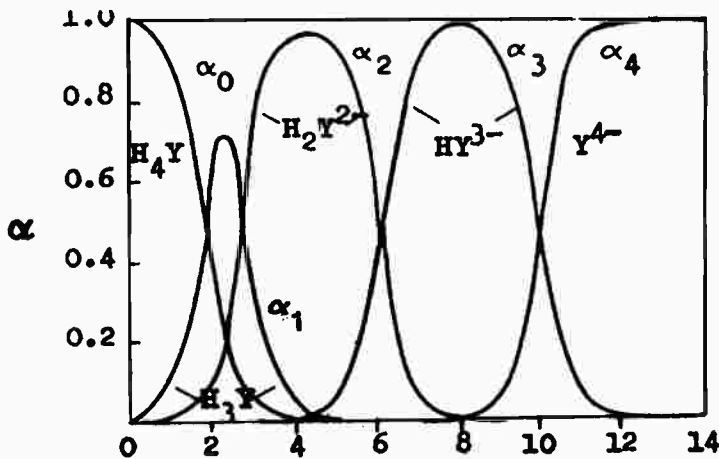
و إن α_4 يمكن حسابها عند أي قيمة لـ pH لأي مترابك كلابي ثابت، تأينه معروف.

و يحتوي الجدول التالي قيم α_4 للـ EDTA في المحاليل ذات الدالات الحامضية المختلفة.

α_4	pH
3.7×10^{-14}	2.0
2.5×10^{-11}	3.0
3.6×10^{-9}	4.0
3.5×10^{-7}	5.0
2.2×10^{-5}	6.0
4.8×10^{-4}	7.0
5.4×10^{-3}	8.0
5.2×10^{-2}	9.0
3.5×10^{-1}	10.0
8.5×10^{-1}	11.0
9.8×10^{-1}	12.0

مكونات محلول EDTA و دالة حامضية:

لقد مر علينا أن EDTA يتحلل في المحاليل المائية مكوناً أربعة أصناف أيونية معتمداً على دالة حامضية المحلول و الشكل التالي يوضح تغير تركيز كل صنف منها مع دالة الحامضية.



و أن التركيز الجزيئي المولي لمكوناته $Y^{4-}, HY^{3-}, H_2Y^{2-}, H_3Y^{-}, H_4Y$ في المحلول حيث:

$$\alpha_0 = H_4Y / C_T$$

و فيه C_T يساوي التركيز الكلي لجميع الأصناف في حالة الاتزان أو أن:

$$C_T = H_4Y + H_3Y + H_2Y + HY + Y$$

و عليه فإن:

$$\alpha_0 = H_3Y^{-} / C_T$$

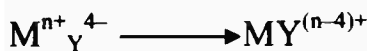
$$\alpha_1 = H_2Y^{2-} / C_T$$

$$\alpha_3 = HY^{3-} / C_T$$

$$\alpha_4 = Y^{4-} / C_T$$

و من خواص EDTA المهمة هي تفاعلها مع أيونات العناصر بنسبة ١:١

دون النظر إلى شحنة العنصر و أن الأيونات المترابطة المتكونة تتصف باستقرارية عالية و الجدول التالي يبين أيونات العناصر و ثوابت تكوينها حسب التفاعل:

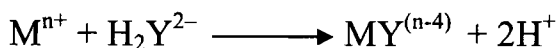


$$K_{My} = [MY^{(n-4)+}] / [M_{n+}][Y^{4-}]$$

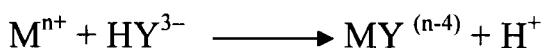
الأيون الموجب	(-) لو غاريم ثابت التكوين	الأيون الموجب	(-) لو غاريم ثابت التكوين
Ag*	7.3	Cu ²⁺	18.8
Mg ²⁺	8.69	Zn ²⁺	16.5
Ca ²⁺	10.7	Cd ²⁺	16.46
Sr ²⁺	8.63	Hg ²⁺	21.80
Ba ²⁺	7.76	Pb ²⁺	18.0
Mn ²⁺	13.79	Al ³⁺	16.13
Fe ²⁺	14.33	V ²⁺	12.7
Fe ³⁺	25.1	V ³⁺	25.9
Co ²⁺	16.31	VO ²⁺	18.8
Ni ²⁺	18.62	VO ³⁺	15.6
Th ⁴⁺	23.2	Y ³⁺	18.1
Sc ³⁺	23.1	Ti ³⁺	21.3

ثوابت التكوين التجريبي:

تجري معظم المعايير المتضمنة تكوين أيونات مترابطة في محاليل منظمة متعادلة أو حامضية أو قاعدية مثل محاليل الخلايا المنظمة (دالة حامضية 4-5) أو محاليل أمونياكية (دالة حامضية 9-10) و حيث أن هيئة EDTA في هذه الظروف متكونة من H_2Y^{2-} أو HY^{3-} كما يلاحظ فإن عملية المعايرة تسير حسب التفاعلات:



أو:



اعتمادا على دالة حامضية المحلول.

و يلاحظ من هذه التفاعلات أن أيون الهيدروجين يتحرر أثناء عملية المعايرة مما يسبب زيادته في المحلول عدم اكتمال التفاعل غير أن المحاليل المنظمة تقوم بعملين أساسيين:

أ- تتفاعل مع الهيدروجين المتكون أثناء عملية المعايرة.

ب - في بعض الحالات تكون الأيونات Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} هيدروكسيدية بحدود دالة حامضية (7-8) و لكن الأمونيا المتكونة للمحاليل المنظمة مثلا تمنع تكوين الهيدروكسيدات بتفاعلها مع أيونات هذه العناصر مكونة أيونات مترابطة مستقرة و يسمى المحلول المنظم الذي يقوم بهذه التفاعلات عامل مترابك مساعد .Oaxilary complexing agent

و هذا التفاعل يساعد على نجاح عملية المعايرة و لكن بنفس الوقت يخفض استقرارية الأيونات المترابطة و يمكن تفسير هذه الحقيقة بملاحظة التجريبتين التاليتين:

في التجربة الأولى:

تمزج تراكيز متساوية من Y^{4-} و M^{n+} و باستعمال ثابت التكوين K_{My} يمكن

حساب تركيز الأيون المترابك $MY^{(n-4)}$ في حالة الاتزان.

في التجربة الثانية:

تمزج تراكيز متساوية من Y^{4-} و M^{n+} كما في التجربة الأولى و لكن بوجود عامل مترابك مساعد. فإذا تفاعل العامل المترابك المساعد مع أيون العنصر فإن التركيز الفعال M^{n+} سينخفض و بنفس الوقت سينخفض التركيز الفعال Y^{4-} بسبب تكوين HY^{3-} , H_2Y^{2-} بسبب دالة حامضية محلول التفاعل. و من هذا يتضح أن انخفاض تركيز كل من Y^{4-} و M^{n+} يسبب انخفاض تركيز الأيون المترابك في حالة الاتزان و بدوره يقلل قيمة ثابت التكوين الفعال للأيون المترابك علاوة على عدم تغيير التراكيز الكلية لكل من العنصر اللجند.

و لننتصور التفاعل بين أيون الخارصين و EDTA بوجود محلول أمونياكي

منظم. إن تركيز Zn^{2+} غير المتفاعل مع EDTA يعبر عنه بما يلي:

$$C_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(NH_3)]^{2+} + [Zn(NH_3)_2]^{2+} + [Zn(NH_3)_3]^{2+} + [Zn(NH_4)]^{2+}$$

و أن تركيز Zn^{2+} المتفاعل هو:

$$[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn^{2+}} C_{Zn}^{2+}$$

و أن تركيز EDTA غير المترابك مع Zn^{2+} :

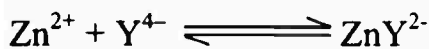
$$C_{EDTA} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$$

و يحسب تركيز جزء EDTA في المحلول الأمونياكي المنظم غير المتفاعل

الموجود على هيئة Y^{4-} كالآتي:

$$[Y^{4-}] = \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{EDTA}$$

و بالتعويض في ثابت التكوين للتفاعل



$$K_{ZnY^{2-}} = [ZnY^{2-}] / [Zn^{2+}][Y^{4-}] = [ZnY^{2-}] / (\alpha_{Zn^{2+}} C_{Zn}^{2+} \cdot \alpha_{Y^{4-}} \cdot C_{EDTA})$$

و أن

$$K_{ZnY^{2-}} \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}} = [ZnY^{2-}] / (C_{Zn} \cdot C_{EDTA}) = K_{ZnY^{2-}}$$

و يسمى K_{ZnY}^{-2} و الذي يساوي حاصل ضرب ثابت التكوين في $\alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$ بثابت التكوين التجريبي Conditional Formation Constant و الذي يعتبر مقياسا للاستقرارية الفعالة للمركب المتكون، و هو يعتمد على طبيعة العامل المتراكب المساعد و دالة حامضية المحلول. و حيث أن كلا من $\alpha_{Y^{4-}}$ و $\alpha_{M^{n+}}$ أقل من واحد فإن استقرارية الأيون المتراكب المتكون تنخفض بإضافة عامل متراكب مساعد.

و وجد أن استقرارية الأيونات المتراكبة و المتكونة من تفاعل EDTA و أيونات العناصر يعتمد على دالة حامضية المحلول، فإن Y^{4-} يجب أن يتضمن في معادلة ثابت التكوين التجريبي و لكن بعض أيونات العناصر لا تتفاعل إلى درجة كبيرة مع العامل المتراكب المساعد مثل Mg^{2+} و Ca^{2+} و التي لا تكون مركبات أمينية مع المحلول الأمونياكي المنظم و عليه فإن ثابت التكوين للأيونات المتراكبة المتكونة مع هذه العناصر يأخذ الشكل المبسط التالي:

$$K_{MgY}^{2-} = K_{MgY}^{2-} \alpha_{Y^{4-}}$$

$$K_{CaY}^{2-} = K_{CaY}^{2-} \alpha_{Y^{4-}}$$

حيث $\alpha_{Ca^{++}}$ و $\alpha_{Mg^{++}}$ يساوي واحد تقريبا.

منحنيات معايرة التفاعلات المتضمنة تكوين أيونات متراكبة:

لا يختلف شكل منحنيات معايرة التفاعلات المتضمنة تكوين أيونات متراكبة عن بقية أنواع تفاعلات المعايرة الأخرى:

مثل الأكسدة و الاختزال أو تفاعلات الترسيب. و حيث أن قيمة ثابت التكوين التجريبي يعتمد على مدى تفاعل أيون العنصر مع المحلول المنظم فإننا سنشرح مثالين:

- ١- منحني معايرة التفاعل بين أيون Zn^{2+} و EDTA في محلول أمونياكي منظم و الذي يمثل الحالة التي يتفاعل فيها Zn^{2+} مع الأمونيا مكونا $Zn(NH_3)_n^{2+}$.
- ٢- منحني معايرة التفاعل بين أيون Mg^{2+} أو Ca^{2+} مع EDTA في محلول

أمونياكي منظم و الذي يمثل الحالة التي لا يتفاعل فيها أيون العنصر مع الأمونيا.

منحنى معايرة تفاعل Zn^{2+} مع EDTA:

مثال (٣):

عوير 50 سم^٣ من محلول نترات الخارصين مع محلول EDTA تركيزه الفورمالي 0.10 في محيط أمونياكي منظم التركيز الفورمالي لكل من الأمونيا و كلوريد الأمونيوم يساوي 0.1. ارسم منحنى المعايرة علما بأن K_4, K_3, K_2, K_1 يساوي 112,251,219,186 على التوالي.

الحل

يتطلب الحل حساب قيمة ثابت التكوين التجريبي و الذي يساوي:

$$K_{ZnY^{2-}} = K_{ZnY^{2-}} \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$$

و لما كان تركيز أيون الأمونيا كبيرا بالمقارنة مع تركيز أيون Zn^{2+} فإن تركيز الأمونيا غير المتفاعل يمكن اعتباره مساويا إلى 0.1.

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1 / (1 + B_1(NH_3) + B_2(NH_3)^2 + B_3(NH_3)^3 + B_4(NH_4)^4) \\ = 1 / (1 + 186(0.1) + 4.08 \times 10^4 (0.1)^2 + 1.02 \times 10^7 (0.1)^3 + 1.5 \times 10^9 (0.1)^4)$$

$$\alpha_{Zn^{2+}} = 1 / (1.26 \times 10^5) = 7.94 \times 10^{-6}$$

و أن جزء EDTA غير المتفاعل $\alpha_{Y^{4-}}$

$\alpha_{Y^{4-}} = K_4 K_3 K_2 K_1 / ([H^+]^4 + K[H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+] + K_3 K_2 K_1 [H^+] + K_4 K_3 K_2 K_1)$
في المحلول الأمونياكي الذي تركيز الفورمالي لكل من الأمونيا و كلوريد الأمونيوم فيه يساوي 0.1 يكون دالة حامضية تساوي 9.26 و تركيز أيون الهيدروجين مساويا 5.55×10^{-10}

$$\alpha_{Y^{4-}} = (2.57 \times 10^{-24}) / (2.86 \times 10^{-23}) = 8.99 \times 10^{-2}$$

و بعد حساب $\alpha_{Zn^{2+}}$ و $\alpha_{Y^{4-}}$ يمكن حساب ثابت التكوين التجريبي:

$$K_{ZnY^{2-}}^{-} = K_{ZnY^{2-}} \cdot \alpha_{Zn^{2+}} \cdot \alpha_{Y^{4-}}$$

$$= (3.16 \times 10^{16})(7.94 \times 10^{-6})(8.99 \times 10^{-2}) = 2.25 \times 10^{10}$$

رسم منحنى المعايرة:

يتطلب رسم منحنى المعايرة معرفة مدى قابلية إجراء تفاعلات المعايرة و يتم رسم المنحنى برسم السالب اللوغاريتم لتركيز أيون الخارصين مع حجم EDTA المضاف و عليه يتطلب تقسيم المنحنى إلى ثلاث مناطق.

أ- قبل إضافة EDTA

إن التركيز الكلي لأيون الخارصين $C_{Zn^{2+}}$ أما تركيز Zn^{2+} غير المتفاعل فيكون:

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} \alpha_{Zn^{2+}} = (1.0 \times 10^{-3})(7.94 \times 10^{-6})$$

$$= 7.94 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$pZn = -\log [Zn^{2+}] = -\log(7.94 \times 10^{-9}) = 8.10$$

ب- قبل نقطة التكافؤ:

لنفرض المطلوب إيجاد $P^{Zn^{2+}}$ بعد إضافة 0.05 سم³ من محلول تركيزه الفورمالي 0.10

$$0.05 = 0.001 \times 50 = Zn^{2+} \text{ ملليمول}$$

$$0.005 = 0.05 \times 0.1 = EDTA \text{ ملليمول}$$

$$0.045 = 0.005 - 0.05 = Zn^{2+} \text{ غير المتفاعلة}$$

$$9 \times 10^{-4} = 0.045 / (50 + 0.05) = Zn^{2+} \text{ غير المتفاعل}$$

$$\text{تركيز أيون } Zn^{2+} \text{ الطليق}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn^{2+}} \alpha_{Zn^{2+}}$$

$$= (7.94 \times 10^{-6})(9 \times 10^{-4})$$

$$= 7.15 \times 10^{-9}$$

$$pZn = 8.15$$

ج- في نقطة التكافؤ:

يتطلب في نقطة التكافؤ حساب تركيز Zn^{2+} غير المتفاعل و الناتج من تفكك

الأيون المترابك:

$$K_{ZnY}^{2-} = ZnY^{2-} / (C_{Zn}^{2+} \cdot C_{EDTA})$$

$$[ZnY^{2-}] = \text{Total } Zn^{2+} \text{ added} \frac{C_{Zn}^{2+}}{C_{Zn}^{2+}}$$

$$[ZnY^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \frac{C_{Zn}^{2+}}{C_{Zn}^{2+}}$$

$$C_{EDTA} = C_{Zn}^{2+}$$

و لما كان التفاعل ١:١ فإن

و بالتعويض في معادلة ثابت التكوين:

$$2.25 \times 10^{10} = (1.0 \times 10^{-3} - C_{Zn}^{2+}) / (C_{Zn}^{2+})^2$$

$$(C_{Zn}^{2+})^2 = 4.45 \times 10^{-14}$$

$$(C_{Zn}^{2+}) = 2.11 \times 10^{-7}$$

$$[Zn^{2+}] = C_{Zn}^{2+} \alpha_{Zn^{2+}} = 7.49 \times 10^{-6} \times 2.11 \times 10^{-7}$$

$$= 1.68 \times 10^{-12}$$

$$p^{Zn} = 11.78$$

د - بعد نقطة التكافؤ:

لنفرض المطلوب إيجاد p^{Zn} بعد إضافة 0.510 من محلول EDTA

$$0.05 = 0.001 \times 50 = Zn^{2+} \text{ ملليمول}$$

$$0.0510 = 0.510 \times 0.1 = EDTA \text{ ملليمول}$$

$$0.001 = 0.050 - 0.051 = EDTA \text{ الزائدة}$$

$$2.0 \times 10^{-5} \cong 0.001 / (50 + 0.510) = EDTA \text{ الزائدة}$$

و أن تركيز أيون المترابك $[ZnY^{2-}]$ المتكون بهد إهمال عامل التخفيف يساوي

1.0×10^{-3} و بالتعويض في قانون ثابت التكوين:

$$K_{ZnY}^{2-} = ZnY^{2-} / (C_{Zn}^{2+} \cdot C_{EDTA})$$

$$C_{Zn}^{2+} = ZnY^{2-} / (K_{ZnY}^{2-} \cdot C_{EDTA})$$

$$= (1.0 \times 10^{-3}) / \{ (2.25 \times 10^{10}) (2.0 \times 10^{-5}) \} = 2.22 \times 10^{-9} M$$

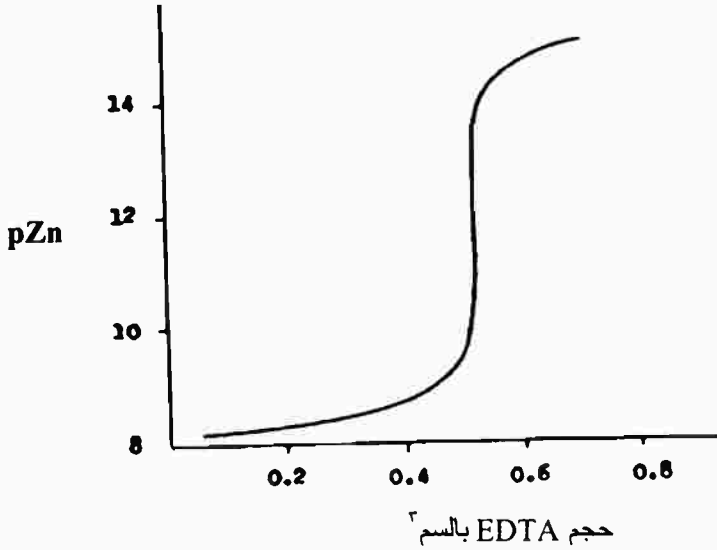
$$[\text{Zn}^{2+}] = C_{\text{Zn}^{2+}} \alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 7.49 \times 10^{-16} \times 2.22 \times 10^{-9} = 1.76 \times 10^{-14} \text{ M}$$

$$p^{\text{Zn}} = 13.75$$

و الجدول التالي يبين تغير قيم p^{Zn} أثناء معايرة 50.0 سم³ من محلول Zn^{2+} تركيزه الفورمالي 0.001 مع محلول EDTA تركيزه الفورمالي 0.1 في محيط أمونياكي منظم التركيز الفورمالي لكل من الأمونيا و كلوريد الأمونيوم يساوي 0.1.

حجم EDTA المضاف	M Zn^{2+} في المحلول	pZn
0.0	7.49×10^{-9}	8.10
0.05	7.15×10^{-9}	8.15
0.1	6.35×10^{-9}	8.20
0.2	4.76×10^{-9}	8.32
0.3	3.18×10^{-9}	8.50
0.4	1.59×10^{-9}	8.8
0.45	7.94×10^{-10}	9.10
0.49	1.59×10^{-10}	9.8
0.5	1.68×10^{-12}	11.78
0.51	1.76×10^{-14}	13.75
0.55	3.52×10^{-15}	14.45
0.6	1.76×10^{-15}	14.75
0.72	8.80×10^{-16}	15

و الشكل يبين منحنى المعايرة لهذا التفاعل:

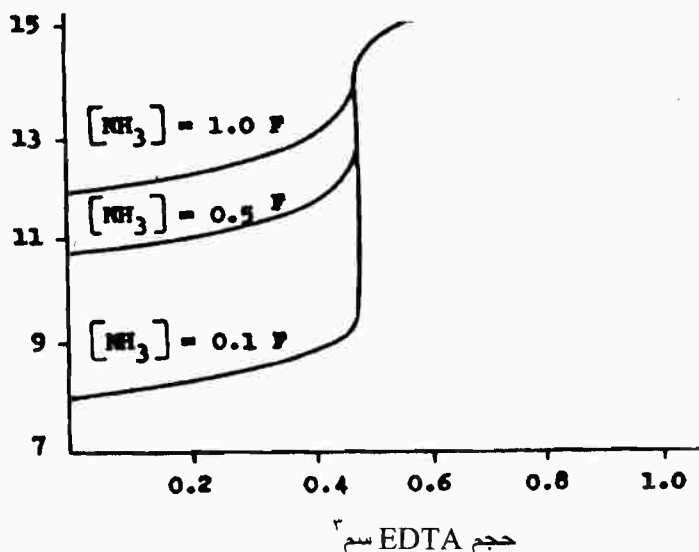


بما أن طبيعة مكونات المحلول تؤثر تأثيرا مباشرا على ثابت التكوين التجري فإنه من الضروري مناقشة تأثير كل مكون من مكونات المحلول المنظم و دالة حامضية المحلول على شكل منحنى المعايرة.

تأثير الأمونيا على شكل منحنى المعايرة:

إن تركيز Zn^{2+} و $p^{Zn^{2+}}$ قبل نقطة التكافؤ يعتمد على قيمة Zn^{2+} و أن أي تغيير في تراكيز الأمونيا المستعملة في المحلول المنظم يؤثر على قيم p^{Zn} و شكل منحنى المعايرة قبل نقطة التكافؤ و لا يؤثر على شكل المنحنى بعد نقطة التكافؤ. و إن زيادة تركيز الأمونيا يسبب نقصان $\alpha_{Zn^{2+}}$ و يجعل التغيير في قيم p^{Zn} قليلا في نقطة التكافؤ مسببا صعوبة في تمييز نقطة نهاية التفاعل. و هذا التغيير يلاحظ في الشكل التالي عند تغير تراكيز كل من الأمونيا و كلوريد الأمونيوم من 0.1 إلى 0.5 و إلى 0.1 فورمالي. و بصورة عامة عند إجراء المعايرات المتضمنة تكوين أيونات مترابكة

يتطلب استخدام تركيز مرتفع من العوامل المترابطة المساعدة لمنع ترسيب أيونات العناصر المطلوب معايرتها على هيئة هيدروكسيدات.

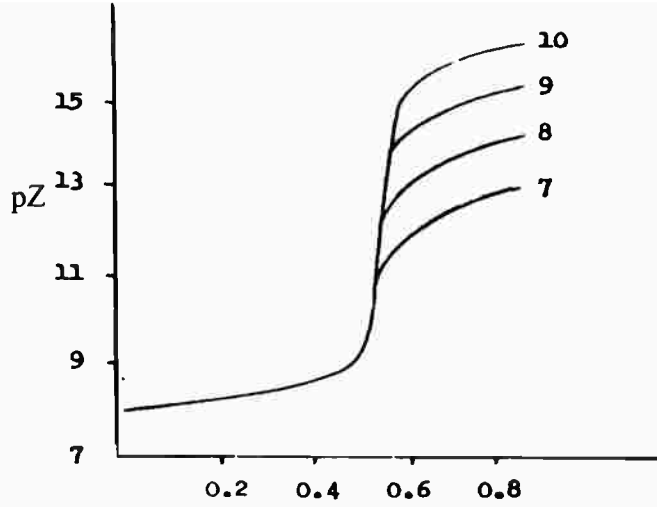


تأثير دالة حامضية المحلول على شكل منحنى المعايرة:

يوضح الشكل التالي تأثير دالة حامضية المحلول على منحنى معايرة Zn^{2+} مع EDTA و لاحظ أن تأثير دالة الحامضية على شكل منحنى المعايرة يتضح بعد نقطة التكافؤ لا قبله و ذلك لأن pZn^{2+} لا تعتمد على دالة الحامضية قبل نقطة التكافؤ.

و إن شكل المنحنى بعد نقطة التكافؤ يزاح باتجاه قيم pZn^{2+} المرتفعة عند تغير دالة حامضية المحلول من 7.0 إلى 10 بسبب تحول EDTA إلى Y^{4-} في دالة حامضية 10.

إن نقطة التكافؤ تعتمد على تركيز الأمونيا و التي تؤثر على $\alpha_{Y^{4-}}$ و كذلك تعتمد على دالة حامضية المحلول التي تؤثر على pZn^{2+} .



حجم EDTA بالسم²

منحنى معايرة الكالسيوم مع EDTA:

ارسم منحنى معايرة 50 سم³ من محلول Ca^{2+} تركيزه الفورمالي 0.01 مع محلول EDTA تركيزه الفورمالي 0.01 في محيط أمونياكي منظم دالته الحامضية 10.

الحل

يتطلب أولاً حساب قيمة ثابت التكوين التجريبي:

$$K_{\text{CaY}} = K_{\text{CaY}} \alpha \text{Y}^{-4} = 5.0 \times 10^{10} \times 0.35 \\ = 1.75 \times 10^{10}$$

أ- قبل إضافة EDTA:

يحتوي المحلول على أيونات الكالسيوم التي ليس لها القابلية على التفاعل مع الأمونيا و يكون التركيز الفورمالي للكالسيوم 0.01 و أن $p^{\text{Ca}} = 2.0$

ب- قبل نقطة التكافؤ:

لنفرض أن المطلوب حساب p^{Ca} بعد إضافة 25 سم³ من محلول EDTA

مليمول Ca^{2+} قبل إضافة EDTA $0.50 = 0.01 \times 50$

مليمول EDTA $0.25 = 0.01 \times 25$

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_T + (0.25)/75 \cong 0.25/75 = 0.33 \times 10^{-3}$$

$$p^{\text{Ca}} = 2.448$$

عند نقطة التكافؤ:

إن تركيز الكالسيوم غير المتفاعل في نقطة التكافؤ ناتج عن تفكك الأيون المتراكب و الذي يعتمد على ثابت التكوين

$$[\text{CaY}^{2-}] = (0.50/100) - C_0 \cong 0.005$$

$$K_{\text{CaY}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 1.75 \times 10^{10}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$$

$$1.75 \times 10^{10} = (0.005)/[\text{Ca}^{2+}]^2$$

$$[\text{Ca}] = 5.35 \times 10^{-7}$$

$$p\text{Ca} = 6.2$$

بعد نقطة انتهاء التفاعل:

لنفرض أن المطلوب إيجاد pCa بعد إضافة 60 سم³ من محلول EDTA

$$[\text{CaY}^{2-}] = 4.54 \times 10^{-3}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = 9.1 \times 10^{-4}$$

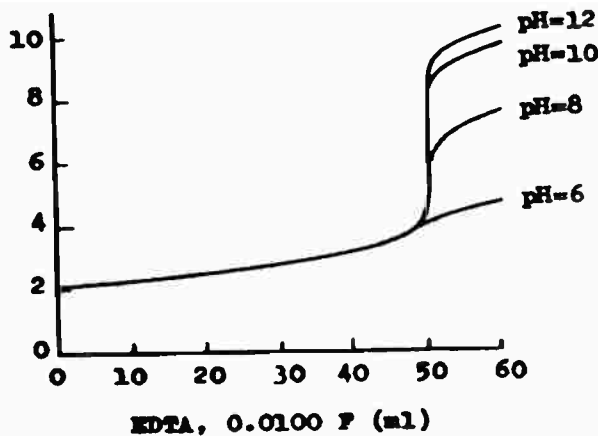
$$K_{\text{CaY}^{2-}} = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}] [\text{Y}^{4-}]) = 1.75 \times 10^{10}$$

$$= 4.54 \times 10^{-3} / ([\text{Ca}^{2+}] [9.1 \times 10^{-4}])$$

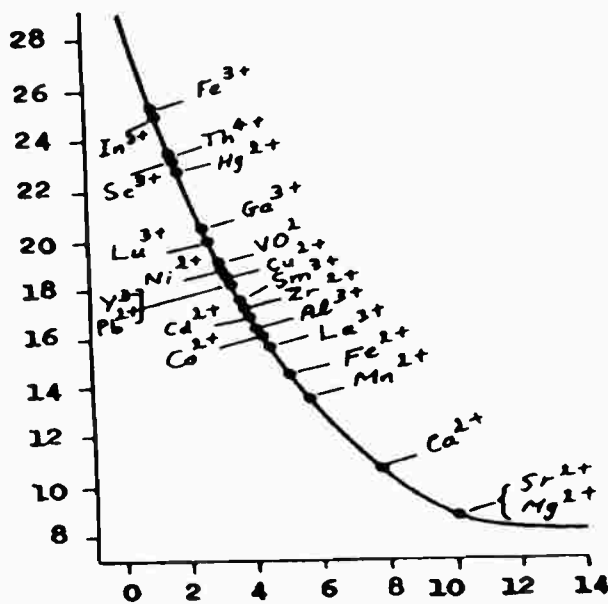
$$[\text{Ca}^{2+}] = 2.85 \times 10^{-10}$$

$$p\text{Ca} = 9.54$$

و الشكل التالي يوضح شكل منحنى معايرة الكالسيوم في محاليل ذات دالة حامضية مختلفة و يلاحظ أنه يمكن الحصول على نقطة نهاية تفاعل واضحة عندما تكون دالة حامضية المحلول أكبر من 10.



أما الشكل التالي فيبين الحد الأدنى لقيم pH التي يمكن عندها إجراء معايرة مختلف الكانيونات بصورة ملائمة بالـ EDTA.



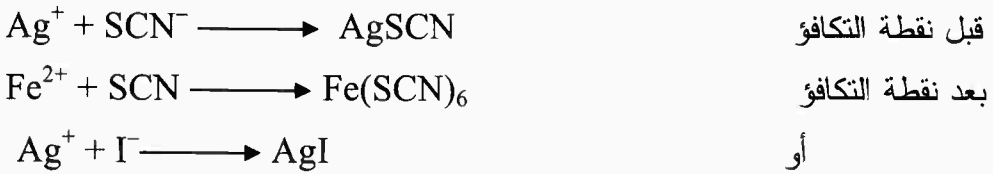
تعيين نقطة انتهاء التفاعل في معايرات الأيونات المترتبة:

يمكن استخدام ثلاث طرق لتعيين نقطة انتهاء التفاعل المتضمن تكوين أيونات

متراكبة:

(١) استعمال مواد عديمة اللون نسبياً و لها القابلية على التفاعل مع أيونات مع

أيون المادة القياسية مكونة لونا مميزا أو مادة قليلة الذوبان فمثلا عند استعمال أيون الحديدك يتكون أيون متراكب أحمر اللون من تفاعل Fe^{3+} مع SCN^- عند نقطة نهاية تفاعل أيون الفضة:



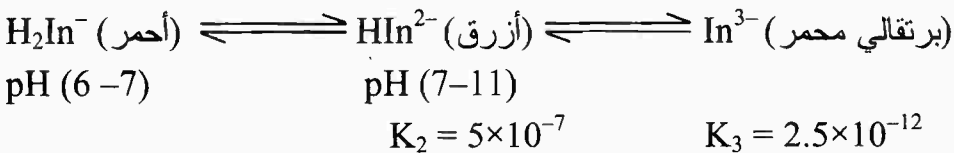
(٢) استعمال مواد عضوية معقدة التركيب و لها القابلية على التفاعل مع أيونات العناصر مكونة أيونات معقدة كلابية مختلفة التركيب و هي على نوعين:

أ - مركبات آزوتية Azo Compounds: مثل Black T Erichrome (EBT) و النفثول Naphthol.

ب- مركبات فثالينية Phthalein Compounds:

تسمى هذه الأدلة بالأدلة الفلزونية Metachromic و تتميز هذه الأدلة باختلاف لونها عند تفاعلها مع العنصر عما هو عليه في الحالة الطليقة. و يعتبر EBT أكثر هذه الكواشف استعمالا و يمكن توضيح عمله كما يلي:

تحتوي هذه الصيغة على ثلاث بروتونات قابلة للإحلال H_3In و أن البروتون الأول يتفكك بمجرد إذابة الصيغة و تكون الصبغة في المحيط الحامضي على هيئة H_2In^- و يمكن تمثيل تفاعلات الصبغة ككاشف حامض و قاعدة كما يلي:



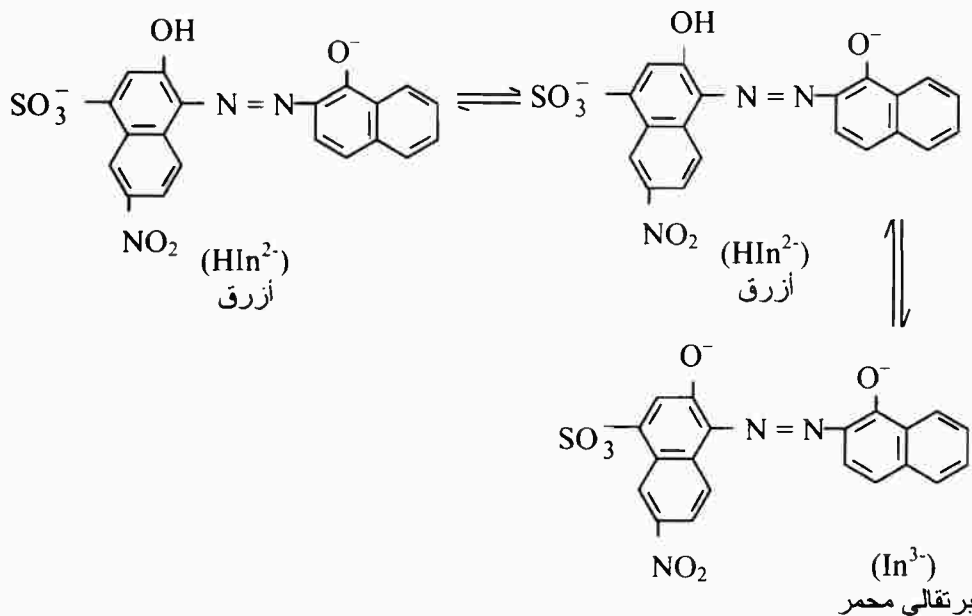
تظهر المركبات الناتجة من تفاعل EBT و أيونات العنصر اللون الأحمر و يتطلب ضبط دالة حامضية المحلول بين 7-11 و الذي يظهر لون HIn^{2-} الأزرق.

و في عملية معايرة أيونات العناصر مع EDTA و باستعمال EBT تكون معظم أيونات العنصر قبل المعايرة بصورة طليقة و جزء قليل منها متحدا مع الكاشف مسببا تلون المحلول باللون الأحمر. و أثناء إضافة EDTA فإنها تتحد بصورة مستمرة مع أيونات العنصر الطليقة.

عند نقطة انتهاء التفاعل تتفاعل جميع أيونات العنصر مع EDTA و عند إضافة قطرة زائدة من EDTA فإنها تسحب أيون العنصر من الكاشف مكونة اللون الأزرق الممثل لأيون الكاشف الطليق كما في التفاعل:



مبيناً نقطة انتهاء التفاعل.



و هناك بعض النقاط التي يجب أن تتوفر في استعمال هذا النوع من الأدلة في التحاليل الحجمية:

1. يجب أن تكون استقرارية المركب الناتج من تفاعل أيون العنصر مع الدليل أقل مما هي عليه في المركب الناتج من تفاعل أيون العنصر مع EDTA.

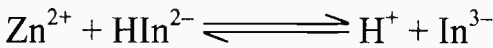
٢. يجب أن يكون التفاعل سريعاً.

٣. يجب أن تكون التفاعلات ذات تخصصية عالية High Specificity.

ويتطلب إجراء عملية المعايرة التأكد من معرفة مدى صلاحية استعمال دليل معين دون الآخر. و الطريقة المتبعة في تحديد مدى الصلاحية مشابهة للطريقة المستعملة في معايرات الأحماض و القواعد.

لنفرض أن المطلوب معرفة مدى صلاحية استعمال EBT في المعايرات المتضمنة تكوين أيونات متراكبة من Zn^{2+} و EDTA. يتطلب قبل إجراء عملية المعايرة التأكد بأن ثابت تكوين Zn-EBT أقل من Zn-EDTA و لكن أكبر من Zn-ammine.

تحدث التفاعلات التالية أثناء عملية المعايرة:



و من المعادلتين و بالتعويض في In^{3-} بما يساويه

$$[ZnIn^{-}][H^+] / ([Zn^{2+}][HIn^{2-}]) = K_{ZnIn}^{-1} K_3 = 20$$

إن تفاعلات المعايرة تتضمن محلول أمونياكي منظم و لنفرض أن التركيز

الفورمالي لـ NH_3 = التركيز الفورمالي $NH_4Cl = 0.1$ و في هذا المحلول يوم

$$5.55 \times 10^{-10} = [H^+]$$

$$[Zn] = [ZnIn^{-}][H^+] / (20 [HIn^{2-}]) = [ZnIn^{-}] 5.55 \times 10^{-10} / (20 [HIn^{2-}]) \\ = 2.77 \times 10^{-11} [ZnIn^{-}] / [HIn^{2-}]$$

و من المعلومات من معايرات الأحماض و القواعد أن اللون الأزرق المميز

إلى HIn^{2-} يكون واضحاً فقط عندما يكون تركيزه عشر مرات أكبر من اللون الأحمر المميز لأيون $ZnIn^{-}$ و عليه فإن نقطة نهاية التفاعل التجريبية (العملية) تظهر عندما تكون:

$$[ZnIn^{-}] / [HIn^{2-}] = 1 / 10$$

و بالتعويض في المعادلة الأخيرة:

$$[Zn^{2+}] = 2.77 \times 10^{-12} (1/10) = 2.77 \times 10^{-12}$$

$$p^{Zn} = 11.56$$

و إن هذا التركيز يتفق جيدا مع تركيز أيون الزنك في نقطة التكافؤ النظرية 1.68×10^{-12} المبينة و يمكن الاستنتاج على أن EBT دليل جيد لهذا التفاعل.

٣) الطرق الجهازية:

يمكن استعمال طرق التوصيل الكهربائي و طرق الطيف لتعيين نقطة انتهاء التفاعل.

طرق المعايرة المستعملة في التفاعلات المتضمنة تكوين أيونات مترابطة:

هناك طرق عمل متعددة يمكن استخدامها في التحليل الحجمي المتضمن استعمال EDTA و أهمها ما يلي:

١ - الطرق المباشرة:

تتضمن هذه الطريقة إضافة محلول قياسي من EDTA إلى محلول الأيونات المطلوب تحليلها بوجود دليل معين و يستمر بإضافة المادة القياسية حتى يتغير لون الدليل معلنا نقطة انتهاء التفاعل و من حجم المحلول القياسي و تركيزه يمكن معرفة تركيز الأيونات المطلوبة. و تستعمل هذه الطريقة لتعيين أيونات العناصر.

٢ - الطريقة غير المباشرة:

تتميز بعض أيونات العناصر ببطء تفاعلها مع EDTA مما يجعل صعوبة معايرتها بالطريقة المباشرة و هذا يتطلب استعمال الطرق غير المباشرة للتحليل. تتلخص هذه الطريقة بإضافة زيادة من محلول EDTA القياسي يتفاعل عندها أيون M_1^{n+} و الزيادة غير المتفاعلة تعبر مع محلول قياسي لأيون عنصر آخر M_2^{n+} مثل $(Zn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+})$ و من حجم و تركيز EDTA و حجم و تركيز العنصر M_2^{n+} يمكن حساب تركيز الأيون M_1^{n+} . إن من متطلبات هذا التفاعل أن

يكون المركب المتكون بين M_2^{n+} و EDTA أقل استقرارية من المركب المتكون بين EDTA و M_1^{n+} .

٣- طريقة الإزاحة Displacement methods:

تستعمل هذه الطريقة عند عدم تواجد دليل جيد للعنصر المطلوب تحليله و تعتمد هذه على الاختلاف بين ثابت تكوين الأيونات المترابكة.

و تتلخص هذه الطريقة بإضافة أيونات مترابكة من MgY^{2-} أو ZnY^{2-} إلى المحلول المطلوب تحليله فإذا كان أيون العنصر له القابلية على تكوين أيونات مترابكة مع EDTA أكثر استقرارا من Mg^{2+} و Zn^{2+} فيحدث التفاعل التالي:



ثم يعاير أيون Mg^{2+} المتحرر مع محلول قياسي من EDTA و يكون مكافئا لتركيز أيون العنصر المطلوب تحليله.

٤- ضبط الحامضية: المعايير القلوية:

يتحرر أيون الهيدروجين في جميع تفاعلات أيون العناصر مع EDTA و الذي يمكن تعيينه بتفاعله مع محلول قياسي من مادة قاعدية و يتطلب أن يتم التفاعل في محاليل متعادلة.

انتقائية (Selectivity) المعايير المتضمنة تكوين أيونات مترابكة:

يتميز EDTA بالقابلية على تكوين أيونات مترابكة مع عدد كبير من أيونات العناصر و لهذه الخاصية معوقاتا عندما يتطلب تعيين أيون عنصر معين بوجود أيونات أخرى.

و يمكن استخدام بعض الطرق لزيادة انتقائية EDTA و أهمها:

أ - طرق الفصل الكيميائي و تشمل:

١. الترسيب الكيميائي.

٢. الاستخلاص بواسطة المذيبات العضوية. Extraction.

٣. التبادل الأيوني.

ب- ضبط الحامضية:

عند معايرة أيون Ni^{2+} مع EDTA في محلول أمونياكي دالته الحامضية 10 و بوجود كل من أيون Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} تتفاعل جميع هذه الأيونات مع EDTA مكونة أيونات مترابطة ثابت تكوينها كما يلي:

$$K_f NiY^{2-} = 1.77 \times 10^8$$

$$MgY^{2-} = 1.77 \times 10^8$$

$$CaY^{2-} = 1.77 \times 10^{10}$$

$$SrY^{2-} = 1.41 \times 10^8$$

$$BaY^{2-} = 2.23 \times 10^7$$

و لكن عند ضبط دالة حامضية المحلول عند (5.0) باستعمال محلول خلات المنظم تصبح قيم K_f كما يلي:

$$K_f NiY^{2-} = 1.1 \times 10^{12}$$

$$MgY^{2-} = 1.77 \times$$

$$CaY^{2-} = 1.77 \times 10^4$$

$$SrY^{2-} = 141$$

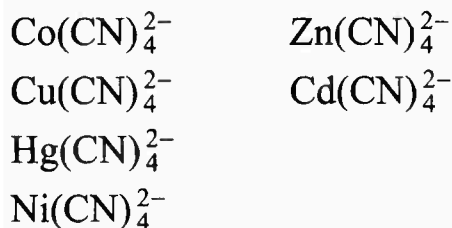
$$BaY^{2-} = 2.23$$

و من هذا يلاحظ عدم استقرارية الأيونات المترابطة المعقدة المتكونة من تفاعلات EDTA مع القلويات مما يجعل سهولة معايرة أيون النيكل.

ج- استعمال عوامل تغطية أو حجب Masking Agents:

عند معايرة أيون Mn^{2+} بوجود أيونات Ni^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

Zn^{2+} لا يمكن استخدام ضبط دالة الحامضية لزيادة انتقائية التفاعل و عليه يتطلب استخدام مادة لها القابلية على التفاعل مع هذه الأيونات لتكوين مركبات مستقرة تمنع تفاعلها مع EDTA و تدعى هذه المواد عوامل تغطية أو حجب Masking Agents. فمثلا عند إضافة KCN تتكون الأيونات المترابطة المستقرة.



و كذلك تضاف كمية من طرطرات الصوديوم البوتاسيوم لمنع ترسيب $Mn(OH)_2$ و لمنع أكسدة Mn^{2+} إلى MnO_2 يفضل إضافة حامض الاسكوربيك Ascorbic Acid. و الجدول التالي يوضح بعض عوامل التغطية المستعملة و استخداماتها:

و غالبا بعد استعمال طرق التغطية لمنع تفاعل أيون معين و عند الانتهاء من إجراء التحليل يفضل إزالة التغطية Demasking لتعيين العناصر التي منعت من التفاعل. و يمكن أن تتم هذه العملية:

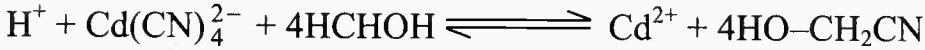
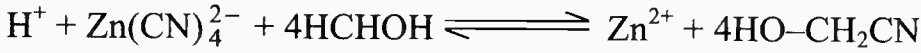
(١) بتغيير دالة حامضية المحلول:

فمثلا عند معايرة محلول يحتوي على أيونات Mg^{2+} و Ca^{2+} تضبط دالة حامضية المحلول عند ١٢ لتكوين $Mg(OH)_2$ و لمنع تفاعل Mg^{2+} مع EDTA و بعد تعيين الكالسيوم تغير دالة الحامضية إلى 9.0 لتتم إذابة هيدروكسيد المغنسيوم و يعاير المغنسيوم مع EDTA.

الأيون	استعمالاته
CN^-	أ - يعاير Pb^{2+} في محلول التارتارات الأمونياكية بوجود Cu^{2+} مغطى على هيئة $\text{Cu}(\text{CN})_4$ أو Co^{2+} مغطى على هيئة $\text{Co}(\text{CN})_4^{2-}$. ب- يعاير Ca^{2+} في محلول دالته الحامضية 10 بوجود الأيونات الثنائية التكافؤ التي ستغطى على هيئة $\text{M}(\text{CN})_4^{2-}$. ج- يعاير In في محلول التارتارات الأمونياكي المنظم بوجود Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} التي تعطي على هيئة سيانيداتها.
F^-	أ- يعاير Zn^{2+} في محلول أمونياكي بوجود Al^{3+} أو Mg^+ و Ca^{2+} التي تغطي على هيئة AlF_6^{3-} و MgF_2 و CaF_2 على التوالي. ب- يسحج Ga في محلول الخلايا اللامائي دالة حامضيته 2.8 بوجود Al^{3+} الذي يغطي هيئة AlF_6^{3-}.
ثالث ايثانول أمين $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (TEA)	أ- يعاير Ni^{2+} في محلول أمونياكي بوجود Al^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} التي تغطي مكونة مركبات متراكبة مع TEA. ب- يعاير Zn^{2+} أو Cd^{2+} في محيط أمونياكي بوجود Al^{3+} في محيط أمونياكي بوجود Al^{3+}.
ثنائي مركبتوبروبانول $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{SH} \quad \text{OH} \end{array}$	أ- يعاير Mg في محلول أمونياكي دالته الحامضية 10 بوجود Pd, Hg, Cu, Cd, Bi و التي تكون أيونات متراكب مع 2.3 ثنائي مركبتوبروبانول. ب- يعاير Th في محلول دالة حامضيته 3 بوجود Bi و Pb.

(٢) استعمال مواد تتفاعل مع المادة المغطاة

فمثلا عند إضافة KCN كعامل تغطية لأيونات Zn^{2+} و Cd^{2+} باستعمال الفورمالدهيد (HCHO) كما في التفاعل:



و هذه الطريقة تستعمل فقط لأيونات Zn^{2+} أو Cd^{2+} بوجود أيونات Co^{2+} و Cu^{2+} و Hg^{2+} .

مجالات المعايير المتضمنة تكوين أيونات مترابكة:

إن المعايير المتضمنة تكوين أيونات مترابكة مع EDTA استعملت منذ زمن بعيد لتعيين أيونات العناصر و إن مادة EDTA لها القابلية على التفاعل مع معظم الأيونات و تظهر لأول وهلة أنها معدومة الخصوصية Specificity و لكن يمكن تحديد تفاعلات هذه المادة بضبط الحامضية.

و يمكن تعيين تراكيز الأيونات الثلاثية التكافؤ إذا أجريت المعايرة في محلول دالته الحامضية 1.0 فعند هذه الحامضية لا تكون الأيونات الثنائية مركبات مستقرة. و بذلك عند ضبط دالة حامضية المحلول عند 7.0 حيث يمكن تعيين Cd^{2+} و بدون تدخل من أيون Mg^{2+} .

و إن مجالات استعمال EDTA لا يتوقف على تعيين الأيونات و لكن استعماله في مجال الكيمياء العضوية الكثيرة. و أهمها يعتمد على قابلية بعض المركبات تكوين راسب مع Hg^{2+} و بعد عملية الترشيح تعين كمية Hg^{2+} الزائدة و غير المتفاعلة و من تراكيز Hg^{2+} قبل عملية الترسيب و بعده يمكن حساب تراكيز المواد المتفاعلة و هذه الطريقة تستعمل لتعيين ثيوبرومين theobromine و نيكوتيناميد Nicotineamide و فينوباربيتال Phenobarbital.

و يمكن تعيين الكافين Caffine و الثيامين Thiamine و المورفين Morphine بتفاعلها مع BiI^{2+} و ترسيبها من محاليلها الحامضية على هيئة

الأيون BiI_4^- و زيادة أيون غير المتفاعل يعين بمعايرته مع EDTA كذلك تحليل المحاليل البايولوجية لمعرفة كمية السكر المحتوى و ذلك بإضافة Cu^{2+} إلى محلول قاعدي و عندها نختزل Cu^{2+} إلى Cu_2O بواسطة السكر يمكن تعيين كمية السكر بدلالة كمية Cu_2O المتكونة أو تركيز Cu^{2+} غير المتفاعل و غيرها من التطبيقات.

الأسئلة

- ١- اشرح آلية mechanism الدليل الامتزازي.
- ٢- قارن بين طريقتي مور المباشرة و طريقة فولهارد المحورة غير المباشرة في تعيين الكلوريد.
- ٣- احسب ما يأتي:
 - أ- pCl لمحلول ناتج من مزج 75 مل من محلول $NaCl$ 0.1M و 25 مل من محلول $AgNO_3$ 1.2M.
 - ب- pAg لمحلول ناتج من مزج 40 مل من محلول $NaCl$ 0.2M و 60 مل من محلول $AgNO_3$ 0.25M.
- ٤- كم جراما من NaI يجب أن تذاب في 200 مل من المحلول للحصول على $pI = 2.4$.
- ٥- مزج 50 مل من محلول HCl ذي $pCl = 4.0$ فما هي pCl لمحلول المزيج.
- ٦- إذا مزج حجمان متساويان من كل من محلول $AgNO_3$ ذي $pAg = 1.70$ و محلول $NaCl$ ذي $pCl = 2.0$ فما هي قيمة الـ pAg لمحلول المزيج.
- ٧- عوبرت 50 مل من محلول $NaBr$ 0.10M مقابل محلول $AgNO_3$ 0.1 M. احسب قيمة pBr عند إضافة 49.9 مل من المحلول الثاني إلى 50.1 مل من المحلول الأول. أعد الحسابات مطبقا ذلك على معايرة محلول الـ NaI قارن التبدل في pBr و pI مع ذلك الذي يحدث في pCl و فسر النتائج على ضوء الاختلاف في ذوبانيات هذه الأملاح.
- ٨- أذبيت 5 مليمول من $NaCl$ في 50 مل من محلول K_2CrO_4 0.01 M و عویر المحلول مقابل $AgNO_3$ 0.1M إلى أن تكون راسب Ag_2CrO_4 (نقطة النهاية) احسب (أ) قيمة pCl التي يبدأ عندها ترسب Ag_2CrO_4 . (ب) الخطأ في المعايرة.

٩- احسب خطأ نقطة النهاية في طريقة مور لمعايرة NaBr تحت نفس الظروف المذكورة في المسألة السابقة. أعد الحسابات بالنسبة لمعايرة NaI. أعد الحسابات بالنسبة لمعايرة ملح NaX حيث أن Ksp للملح AgX تساوي إلى 1×10^{-4} . كم يجب أن تكون قيمة Ksp لكي لا يكون هناك خطأ في الطريقة.

١٠- (أ) احسب قيمة pAg عند نقطة التكافؤ لمعايرة Ag^+ بواسطة CrO_4^{2-} .

(ب) احسب قيمة $pCrO_4$ عند نفس النقطة

١١- أذيت 2.5 مليمول من $AgNO_3$ في 75 مل من الماء و عيرت بمحلول 0.1M KSCN و كان تركيز دليل أيون الحديدك حوالي 0.015M عند نقطة النهاية. و قد وجد أن عند هذا التركيز من أيون الحديدك ينبغي أن يكون تركيز أيون الثايسيانات حوالي $1 \times 10^{-5}M$ لغرض اكتشاف اللون. احسب حجم الزيادة المطلوبة من محلول KSCN عند نقطة النهاية المطلوبة لاكتشاف اللون بدون حدوث خطأ عياري

$$K_{sp_{AgSCN}} = 1 \times 10^{-12}$$

$$K_{st_{Fe(SCN)_2}} = 91$$

١٢- احسب الخطأ العياري لطريقة فولهارد المحورة غير المباشرة عند معايرة 5 مليمول من الكلوريد عندما يكون الحجم 100 مل عند نقطة النهاية.

١٣- يحتوي خام على 10.11% Ni، فإذا حل نموذج منه وزنه 0.5 جم و عومل المحلول القاعدي بـ 60.0 مل من محلول KCN (0.08333M) و أضيف القليل من KI كدليل، و من ثم عير المحلول بمحلول $AgNO_3$ (0.06667) إلى نقطة العكارة Faint turbidity فما هو حجم $AgNO_3$ المطلوب؟

١٤- حدد النسبة المئوية للنكل في أحد خاماته، إذا كان وزن العينة المأخوذة من الخام يساوي إلى 0.3 جم. و بعد معاملة المحلول الأمونياكي بـ 20 مل من محلول KCN (الذي يحتوي على 31.2 جم/لتر) وجد ان حجم محلول

AgNO_3 (الذي يحتوي على 25.5 جم/لتر) للوصول إلى نقطة العكارة بوجود KI هو 14.00 مل.

١٥- حضر محلول قياسي من EDTA و وجد ان كل مللتر منه يكون معقدا مع MG في 10 مل من محلوله الذي يحتوي على 0.3 جم/لتر من MgCl_2 . أخذت 100 مل من ما بئر فوجد أنها تحتاج لمعايرتها إلى 8.60 مل من محلول EDTA القياسي فما هي عسرة ماء البئر معبر عنها بأجزاء المليون من CaCO_3 (P.P.m).

١٦- يحتوي نموذج على 0.500 جم CaCO_3 و 0.300 جم MgCl_2 . اذيب في HCl و أضيف إليه محلول منظم و خفف المحلول إلى 2.00 لتر، و من ثم عویرت بمحلول EDTA فما هي عسرة الماء؟ (انظر المسألة السابقة)

١٧- إذا عویرت 50 مل من المحلول المذكور أعلاه بمحلول EDTA محضر بإذابة 3.720 جم من $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في لتر من الماء المقطر. فكم مللتر من محلول الـ EDTA المذكور للمعايرة.

١٨- تكون أيونات Pb^{2+} معقدا مع EDTA أقوى من معقد Mg^{2+} مع الـ EDTA و لكن pH المطلوبة لتكون معقد الرصاص مع الـ EDTA تكون عالية لدرجة أن الرصاص يترسب عندها.

١٩- أضيفت 50.0 مل من محلول EDTA (0.0100M) إلى 25.00 مل من محلول النموذج المائي في إناء و ثبت الـ pH ثم عویر الـ EDTA الزائد عن الحاجة معايرة رجوعية Back titrated مقابل محلول (0.0100M) Mg^{2+} فاحتاجت المعايرة إلى 14.7 مل من المحلول الأخير. احسب التركيز المولاري لـ Pb فيالنموذج.

٢٠- أذيب نموذج وزنه 0.500 جم يحتوي على كمية ضئيلة من الزنك (أثرات الزنك traces of zinc) في 100 مل من حامض، ثم نظمت (Buffered) 25.00 مل من محلول الحامض، فاحتاجت معايرتها إلى 10.25 مل من

محلول EDTA (0.0100M) للوصول إلى نقطة النهاية في مقياس فرق الجهد Potentiometer. احسب النسبة المئوية بالوزن لـ Zn في النموذج.

٢١- راسب نموذج زركونيوم وزنه 1.07080 جم على شكل حامض المنديليك ثم أذيب الراسب في 20.00 مل EDTA و ثبتت الـ pH ثم عویر EDTA الزائد معايرة رجوعية بمحلول Zn القياسي فاحتاجت المعايرة إلى 17.85 مل من المحلول الأخير. احسب النسبة المئوية بالوزن لـ ZnO_2 في النموذج. (تركيز محلول الـ EDTA يساوي إلى 0.0521M و تركيز محلول الـ Zn يساوي إلى 0.0222M و الدليل هو محلول البرتقالي الزاينول Xylenol orange).

٢٢- يحتوي محلول على كمية غير معلومة من الكالسيوم. إلى 25.00 مل من هذا المحلول أضيف منظم 20.00 مل من محلول مكون من $(0.100M)H_2Y^{2-}$ و $(0.0100M) Mg^{2+}$ و نظرا لأن الكالسيوم يكون معقدا مع EDTA أقوى من المغنسيوم فإن أيونات المغنسيوم تتحرر وفقا لتفاعل التعويض، و قد وجد أن المعايرة الرجوعية للمغنسيوم المتحرر تحتاج إلى 27.24 مل من محلول H_2Y^{2-} (0.02472M). احسب التركيز المولاري للكالسيوم في المحلول المجهول.

٢٣- ما هو وزن KCN المكافئ لـ 30.00 مل من محلول $AgNO_3$ الذي

يحتوي على 15.00 جم/لتر منه بواسطة طريقة ليبيج Liebig method

٢٤- نموذج وزنه 1.00 جم يحتوي على KCN تتطلب معايرته إلى 24.00 مل من محلول $AgNO_3$ (0.08333N) للوصول إلى نقطة التعكير الثابت.

أ- ما هي النسبة المئوية لـ KCN ؟

ب- إذا احتوى النموذج على 10% KCl فما هو حجم محلول $AgNO_3$ اللازم لترسيب السيانيد و الكلوريد كلياً.

٢٥- يحتوي محلول على KCl و KCNS و KCN مذابة فيه. عویر إلى نقطة

التعكير بطريقة ليبيج للسيانيد فلزم ذلك 25.00 مل من محلول AgNO_3 (0.0880N). ثم أضيفت بواسطة الماصة 100 مل من AgNO_3 ورشح المحلول. و قد تطلب الزائد من Ag^+ في الراشح إلى 50.4 مل من محلول KCNS (0.0833N) لمعايرته. أما راسب أملاح Ag الثلاثة فقد اعلى مع الـ HNO_3 الذي يفكك الـ $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ و الـ AgCNS و يبقى الـ AgCl راسبا حيث يرشح. و قد وجد أن الراشح يتطلب 65.0 مل من محلول الـ KCNS المذكور أعلاه للـ Ag جد عدد ملجرامات كل من KCN و KCl و KCNS في المحلول الأصلي.

٢٦- مزيج وزنه 0.687 جم يحتوي على KCl و KCN و KCNS يتفاعل محلول مع 30.0 مل من محلول AgNO_3 (0.0500N) بطريقة Liebig و مع 150 مل أكثر بطريقة فولهارد. جد النسبة المئوية لكل من مكونات المزيج الأصلي.

٢٧- ما هي النسبة المئوية للنikkel في مادة خام إذا علمت بان المحلول الأمونياكي 1.00 من المادة الخام قد عومل بـ 50.0 مليمول KCN و أن الزيادة من KCN تحتاج إلى 50.0 مل من محلول AgNO_3 (0.100M) للوصول إلى التعكير بوجود الدليل KI ؟