الباب الثانى عشر
أمثلة للعيارية الخلفية

obeikandl.com

obeikandl.com

تجربة : عيارية النيكل (بان – عيارية – خلفية مع النحاس) :

النظرية : النيكل يشبه العديد من المعادن الأخرى، يعطى متراكب لونى غامق مع البان، شدة اللون ليست كافية كما فى حالة النحاس، ولكن يعطى نقطة نهاية جيدة، على أى حال، يتفاعل النيكل ببطء شديد فى هذا التفاعل الخصوصى المتراكب ومعايرة مباشرة غير ممكنة بسبب النيكل غالباً يغطى كاملاً الدليل. إضافة الكحول أو الغليان أو غالباً كلاً منهما لا يحسن المسألة بوضوح بأهمية كما فى حالة مع النحاس.

الكواشف : 0.1 مول محلول نيكل 0.012 مولار إديتا (قياسية) ، 0.1 مولار محلول نحاس يجب قياسه، محلول منظم خلال (5)، بان – 0.05% فى إيثانول.

الطريقة : ضع 10 مل (بالضبط) من محلول نيكل فى كأس مخروطى 250 مل. أضف محلول إديتا بالزيادة فى المحلول على كمية النيكل، أضف 5 مل محلول منظم 5 ثم 3- 5 نقاط دليل ، خفف 10 مل ماء ثم عاير اللون الأصفر بمحلول النحاس حتى يتحول اللون ويقترب للون البنفسجى. أضف كمية من الإديتا لتحدد اللون يحاول أصفر. خذ القراءة على السحاحة. أضف كميات أخرى للإديتا ثم عاير مرة أخرى مع النحاس إلى اللون البنفسجى ثم بعد ذلك مع الإديتا ليتحول إلى اللون الأصفر تقريباً. خذ القراءة من السحاحة مرة أخرى. أعد ضبط نقطة النهاية مرة أو مرتين، خذ متوسط القرءات على الإديتا من السحاحة ولتكن الكمية (A) مل، متوسط القراءة على النحاس – سحاحة ولتكن الكمية B مل. قيس محلول النحاس بواسطة العيارية وذلك بعيارية 20 مل من محلول النحاس كما ذكر سابقاً.

الحسابات : من القيم المسجلة من عملية القياس، المولارية لمحلول النحاس يحسب بواسطة:

$$\text{مولارية النحاس} = \frac{\text{مل إديتا} \times 0.01}{\text{مل محلول النحاس}}$$

$$= [0.01 \times (B - A) \times \text{مولارية النحاس}] \times 58.71 = \text{ملليجرام نيكل}$$

ملاحظة: وكما ذكر سابقاً بأن النحاس كما فى المعايرة الخلفية له عدة نهايات أو حدود، فلو أن المحلول تركيزه أكثر من 0.01 مولار. فاللون الخاص بمتراكب نحاس – إديتا يكون غامق عند ملاحظة نقطة النهاية، خصوصاً عند إضافة زيادة من الإديتا، عليه فيجب ملاحظة عمل تجارب ولو بصورة غير تقليدية لمعرفة حدود تركيز النيكل أو أى معدن آخر ثم فى النهاية فى آخر عياريته الزيادة فى كمية الإديتا المضافة يمكن التحكم فيها.

الطريقة يمكن تطبيقها بالضبط بنفس الطريقة لتحديد كم من الكوبلت والحديد، الرصاص، البزموت عند رقم إيدروجينى 6 للزنك والكادميوم. بعض المعادن الأخرى أيضاً يمكن معايرتها. فعند معايرة الألومونيوم يجب أن نغلى المحلول لمدة 2- 3 دقيقة قبل بداية المعايرة – الخلف.

تجربة : معايرة الألومونيوم (حديدى – حديدو سيانيد – بنزيدين) :

النظرية : جهد الأكسدة – الإختزال (E) لنظام حديدى حديدو سيانيد فى الماء يعين بواسطة معادلة نيرنست.

$$E = E^{o} + 0.0591 \text{ Log } \frac{\text{ferricyanide}}{\text{ferrocyanide}}$$

حيث Eo – ثابت.

فعلى مدى واسع للرقم الأيدروجينى الجهد يكون مستقل عن الحمضية للمحلول لأعلى من 5 للرقم الأيدروجينى، البنزيدين (بارا ثنائى أمينو ثنائى فينايل) لا يتأكسد بواسطة حديدى سيانيد، لو كمية صغيرة من تركيز حديدو سيانيد موجودة. فلو أضفنا الزنك لمثل هذا المحلول. فقد يحدث إذابة خفيفة لمركب زنك حديدو سيانيد وعليه فإن

قيمة الجهد ستزداد، وهذا بسبب تركيز حديدى حديدو سيانيد الذى ينقص، وعند جهد عال فإن البنزيدين يتأكسد إلى شكل اللون الأزرق. فلو أضفنا الإديتا لهذا المحلول فقد يتكون متراكب زنك – إديتا، الذى يعتبر ثابت بكفاية لتحرر الزنك من زنك حديدو سيانيد. وعليه يزداد تركيز حدودوسيانيد، الجهد يقل إلى أول قيمة ويختزل البنزيدين لشكل عديم اللون.

فبواسطة ميكانيكية الأكسدة والإختزال فنقطة النهاية فى معايرة الزنك يمكن تحديدها. وعلى أى حال يجب لنا أن نحقق نقطة النهاية تكون بطيئة جداً بسبب التفاعل بين غروى زنك حديدو سيانيد والإديتا، ومن ناحية أخرى المعايرة العكسية أعنى أن الإديتا والزنك، يصاحبها بالأحرى التغير السريع فى اللون عند تكافؤ نقطة النهاية، بسبب تكوين زنك حديدو سيانيد ومكون سريع التفاعل. لهذا، طريقة المعايرة الخلفية (العكسية) لهذا النوع من نقطة النهاية هى المناسبة.

هذه الطريقة فى المعايرة – الخلف فى هذا الإقتراح لها بعض الإضافات التقدمية. مثال. فلو أن الزنك عوير مباشرة بكميات ضئيلة من النحاس والحديد III موجودة فى المحلول فسوف يكون حديدو سيانيد غير ذائب، لكن هؤلاء تفاعلهم بطئ شديد مع الإديتا حيث أن نظام الدليل يعتبر عملياً حجب، على أى حال فى هذه العملية العيارية – الخلف تداخل المعادن تعتبر معقدة بواسطة الإديتا ولهذا التداخل سيحذف. فى هذه العملية فى تحديد الألومويوم فقط يمكن وضعها بسبب أن الألومومنيوم له صفة أو سلوك فى عيارية الإديتا، متراكب الألومونيوم – إديتا يشكل فقط بطء شديد حتى الإديتا تضاف بكمية كبيرة، العيارية سوف تعطى دائماً نواتج قليلة لو أجريت بالطرق العادية، السبب فى ذلك كما يلى: لفرض تجنب التحلل، محلول الألومونيوم دائماً يفضل الحمضية ويجب وقبل كل شىء معادلة الحمضية بعد إضافة الإديتا، بسبب المعدل البطىء للتراكب خلال عملية

التعادل حيث يوجد دائماً بعض الألومونيوم لا يتراكب. يصاحب الإضافة لكل نقطة أمونيويا أو هيدروكسيد صوديوم، زيادة محلية تحدث للقاعدية، هذا التحلل يأتى للألومونيا الحرة أو الغير متراكبة. ولو أن رقم إيدروجينى مرتفع بكفاية، الألومونيوم ربما أيضاً يحرر من متراكب الإديتا والمتكون أساساً، لا يحدث ترسيبات مرئية، لكن الألومونيوم يتحول إلى مركبات – هيدروكسى حيث الزمن السريع وبعد ذلك لا تتفاعل بسرعة مع الإديتا. تحصينات خاصة تعتبر ضرورية لتجنب كل هذا وهو أن الألومونيوم قد تنتقل إلى متراكب الإديتا قبل بدء عملية العيارية الخلف. كما يلى :

1-الإضافة للإديتا تكون بزيادة ولهذا التركيز سوف يسرع لتكوين المتراكب ويتزحزح الاتزان إلى مساعد إيجابى.

2- التعادل فى الأول فقط لرقم أيدروجينى حوالى 1- 2 عند تكوين متراكب – الهيدروكسو بالمعدل البطئ أو مركبات لا تتكون، إذاً الرقم الأيدروجينى الأخير قد يكيف بواسطة إضافة منظم كاف، إذاً التجنب فوق عملية التقلويات.

3- فترة طويلة قبل بداية عيارية الخلف لتؤيد الزمن اللازم لتكوين المتراكب.

4- تسخين المحلول لزيادة معدل تكوين المتراكب. فعملية التسخين تؤدى إلى زيادة تكوين الألومونيوم والإديتا.

الكواشف : 0.01 محلول ألومونيوم ، 0.01 مولار إديتا ، 0.01 مولار زنك مقيس (معلوم القياسية). محلول محضر وقتى من حديدى حديدو سيانيد، محلول بنزيدين 1% فى حمض خليك ثلجى، محلول منظم 5، فيثول فيثالين 0.1% إيثانول لزوم عيارية التعادل، محلول مخفف من هيدروكسيد الصوديوم.

الطريقة: ضع 10 مل (بالضبط) من محلول الألومونيوم فى دورق مخروطى250 مل، أضف الإديتا بكمية زيادة مكافئة للألومونيوم

المأخوذ. أضف بضع نقاط من الفينول فيثالين (محلول). ثم أضف هيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور لون الأحمر الوردى. الآن أضف 10 مل محلول منظم 5 ، سخن وإغلى لمدة 3 دقائق. برد حتى حرارة الغرفة ثم خفف إلى 100 مل. أضف 1 مل حديدى حديدو سيانيد ثم بضع قطرات من محلول البنزيدين. عاير – خلف ببطء بمحلول زنك وبصورة مستمرة مع التقليب حتى ظهور اللون الأزرق. فى الحال عاير مع نقاط من الإديتا (إنتظر 15 ثانية بعد كل نقطة إضافة) حتى يتغير لون المحلول لعديم اللون أو أصفر بسيط (لون حديدو سيانيد). قيس محلول الزنك بواسطة نفس العملية بإستخدام محلول الزنك بدلاً من محلول الألومونيوم. إجرى هذه العملية بإجراء 20 مل.

الحسابات :

1عيارية محلول الزنك قد يحسب بواسطة :

$$\text{مولارية الزنك} = \frac{\text{مل إديتا} \times 0.01}{\text{مل محلول الزنك}}$$

لو أن كمية الإديتا المطلوبة هى (A) وبالنسبة لمحلول الزنك المطلوب هو (B)، والحسابات تصبح:

= (A × 0.01–B ×مولارية الزنك) × 26.98= ملليجرام ألومنيوم

ملاحظة: إحذر أن المحلول يكون حر من الكبريتات، لو البنزيدين قد يستخدم. العيارية – الخلف يجب أن تبدأ بعد أن تصل درجة حرارة المحلول إلى حرارة الغرفة.

تجربة : عيارية النيكل (ايريو تى) عيارية خلف مع المغنسيوم :

النظرية : النيكل يشكل متراكب ثابت مع الإيرو– تى، حيث يعتبر سريع عند تفاعله مع الإديتا ، على أى حال النيكل بطئ جداً فى معظم تفاعلات تكوين متراكبة ، فلو أن صبغة الإيريو – تى أضيفت إلى المحلول محتوى النيكل المرتبط مع الإديتا – متراكب، فترة زمنية قد

تحتاجها للتغير لمتراكب الإيريو– تى. إذاً الزيادة فى الإديتا يمكن المعايرة – خلف مع محلول المغنسيوم بإستخدام الإيريو– تى كدليل.

الكواشف : 0.01 مولار محلول نيكل ، 0.01 مولار محلول قياسى إديتا ، 0.01 محلول مغنسيوم (معاير سابقاً)، محلول منظم 10 بودرة دليل الإيريو - تى.

الطريقة: ضع 10 مل (بالضبط) محلول نيكل فى دورق مخروطى 250 مل.أضف الإديتا فى المحلول بكمية كبيرة أكثر من النيكل. أضف 5 مل محلول منظم 10 ثم خفف50 مل. أضف بواسطة الملعقة المعملية كمية صغيرة صبغة الإيريو– تى ثم عاير بواسطة محلول المغنسيوم حتى يتغير اللون من اللون الأزرق إلى اللون الأحمر. عاير بقطرات قليلة من الإديتا حتى يعود اللون مرة أخرى للأزرق. قيس محلول المغنسيوم بإستخدام 20 مل ثم أجرى التجربة كما هو موضح فى معايرة المغنسيوم بدليل الإيريو– تى. أعد هذه التجربة عدة مرات وخذ المتوسط.

الحسابات :

$$\text{مولارية المغنسيوم} = \frac{\text{مل إديتا} \times 0.01}{\text{مل محلول المغنسيوم}}$$

مولارية المغنسيوم × 58.71 × (A × 0.01 – B) = ملليجرام نيكل

حيث (A)- يشير لكمية الإديتا الكلية، B- كمية المللى لتر لمحلول المغنسيوم، المطلوبة فى عيارية محلول النيكل.

ملاحظة: لا تضيف الدليل قبل الإديتا والمنظم يضاف قبل إبداء عملية المعايرة فى الحالة بعد إضافة الدليل. عاير بسرعة لتجنب عملية حجب الدليل. خللى بالك إذا حدث أن الدليل حجب تعاد التجربة مرة أخرى وترفض الأولى.

*** *** ***