الباب الخامس عشر

أمثلة لمخاليط عديدة المكونات

obeikandl.com

obeikandl.com

الطريقة الأكثر إهتماماً لتحليل مخلوط عديد المكون سوف يكون واحد من حيث المعايرة التى يمكن أن تجرى تتابعاً. ويمكن أن نقول، أحد المكونات تعاير أولاً، وبعد تغير مناسب للظروف، المكون الثانى سوف يحدد وهكذا. بعض الأمثلة لتلك الطرق المعلومة حيث نفس الدليل يمكن تطويقه لمكونين. والتطبيق الواسع الإنتشار لهذا الأساس، ليس من الممكن، بسبب الدليل الثانى يجب إدخاله حالياً. ولونه يتغير وبعد ذلك يتلف بوجود الدليل الأول.

تجربة : معاير تتابعية للبزموت والرصاص :

النظرية : معايرة البزموت بإستخدام الزيلينول البرتقالى كدليل ممكنة عند رقم أيدروجينى حوالى 1. تحت هذه الظروف الرصاص لا يرتبط مع الدليل ولا مع الإديتا. بعد معايرة البزموت. الرقم الأيدروجينى يتغير إلى 5 ـ 6، حيث الرصاص يعطى لون أحمر بريقى – الزيلينول البرتقالى والذى يرتبط مع الإديتا.

الكواشف : 0.01 مولار محلول بزموت ، 0.01 مولار محلول رصاص، 0.01 محلول إديتا – قياسى، زيلينول برتقالى 0.1%، محلول منظم 5، يوروتروبين، دليل عام ورقى، محلول أمونيا 2:1 حمض نتريك.

طريقة العملى : ضع 10 مل (بالضبط) لكل من البزموت والرصاص فى دورق مخروطى 500 مل، أضف واحد مل 2:1 حمض النتريك خفف بالماء المقطر حتى 300 مل. الرقم الإيدروجينى يجب أن يكون ما بين2:1. إكشف جيداً مع دليل الورقى العام. لو طلب الأمر. إضبط المحلول بإستخدام محلول الأمونيا أو حمض النتريك، أضف 5:3 الدليل ثم عاير بواسطة الإديتا حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأصفر. دع السحاحة وإقرأ الحجم A.

الآن ضع محلول منظم 5 حتى يظهر لون متراكب الزيلينول البرتقالى– رصاص. إكشف عن الرقم الإيدروجينى ما بين 5، 6 ثم

إضبط إذا لزم الأمر، ثم عاير الإديتا حتى يتغير اللون مرة أخرى إلى اللون الليمونى ثم إقرا الحجم B.

الحسابات : A × 2.090 = ملليجرام بزموت.

(A-B) × 2.0719 = ملليجرام رصاص.

ملاحظة: مع كمية المعادن المحددة للتجربة. الرقم الإيدروجينى لا يبعد بكفاية خلال العيارية لتجنب صعوبة العيارية. ومع تركيز أيون معدنى عال، التحكم وإعادة الضبط للرقم الأيدروجينى خلال العيارية ربما يكون ضرورياً ومن الأفضل ضبط الرقم الأيدروجينى فى عيارية الرصاص باليوروتروبين. التركيز العالى للخلات – محلول منظم يؤدى لنقطة نهاية تكون أقل وضوح. ومع رصاص عال الرقم الأيدروجينى – التحكم يكون ضرورياً، بسبب سعة المنظم لليوروتروبين التى ليست عالية عملياً. يوروتروبين ربما يضاف كما الصلب أو 20% محلول مائى. العيارية التتابعية يمكن تطبيقها إلى عناصر أخرى زوجية مثل البزموت – زنك، البزموت كادميوم، لو وجد أكثر من ذلك فتكون المعايرة هى المجموع مثلاً الرصاص + الزنك.

تجربة : تعيين الزنك والرصاص (مغنسيوم، كالسيوم ومنجنيز) :

النظرية : توجد طريقتين لتعيين الزنك والرصاص فى عينة واحدة. فى الأول المحلول الفريد (الوحيد) يستخدم والمعدنين يعايرا تتابعيا الرصاص يعاير أولاً، الزنك يحجب بواسطة إضافة سيانيد البوتاسيوم،ثم الزنك يحجب بواسطة الفورمالدهيد، طبقاً للمعادلة الآتية:

$$KCN + HCHO \rightleftharpoons KOCH_2\,CN$$

بتفاعل السيانيد مع الفورمالهيد ينتج جليكونيك نيتريل. هذا التفاعل يأخذ مكان مع السيانيد الحر كما لو كان مع متراكب الزنك. فى الطريقة الثانية المجموع الرصاص والزنك يعين أولاً، ثم سيانيد البوتاسيوم يضاف وكمية الإديتا المحررة تكافئ للزنك المعاير

مع محلول المغنسيوم. هذه التجربة تعتبر مثال للحالة العامة، نفس القاعدة يمكن تطبيقها عندما يكون الزنك مع المنجنيز، الكالسيوم، المغنسيوم أو بعض المعادن الأخرى الأقل شيوعاً.

الكواشف : 0.01 محلول رصاص ، 0.01 محلول زنك ، 0.01 مولار إديتا قياسى، 0.01 مولار محلول مغنسيوم – قياسى: سيانيد بوتاسيوم 5%، محلول محضر حديثاً فورمالدهيد 5% ، بودرة دليل إيريو تى حمض الطرطريك، محلول منظم 10، ورق رقم أيدروجينى، محلول مخفف هيدروكسيد صوديوم، ميثيل أحمر 0.1% فى إيثانول.

التحضير للعينة : إخلط 30 مل من كل من الرصاص، الزنك فى دورق قياس حجمى 100 مل. خفف بالماء حتى العلامة ثم رج جيداً المجموع الكلى للمحلول المخلوط لا يكون أكثر من 90 مل.

الطريقة (a) ضع 25 مل من العينة بالضبط فى دورق مخروطى 250 مل أضف بالمعلقة المعملية (نهاية الطرف) حمض الطرطريك ثم عاير مع هيدروكسيد الصوديوم، يستخدم 2 نقطة من الميثيل البرتقالى دليل. أضف 5 مل من المحلول المنظم 10 ، 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم. أضف دليل إيريو– تى ثم عاير حتى يتحول اللون من البنفسجى إلى الأزرق. ثم خذ القراءة (A).

أضف محلول الفورمالدهيد نقطة نقطة مع التقليب حتى اللون الأحمر يثبت. ثم عاير مرة أخرى للون الأزرق. لو أن نقطة النهاية ليست واضحة أضف فورمالدهيد أكثر. ثم عاير حتى الإضافة الزائدة للفورمالدهيد لا تعيد اللون الأحمر. إكشف عن (pH). الرقم اللأديوجينى ولو نزلت ضع محلول منظم 10 أو أمونيوم لنعيد قيمة الرقم الأيدروجينى 10. إقرأ ثانياً السحاحة B.

الحساب : $A \times 2.0719$ = ملليجرام رصاص

$(A-B) \times 0.6537$ = ملليجرام زنك

الطريقة (b) : ضع 25 مل من العينة فى دورق مخروطى 250 مل، أضف حمض طرطريك ثم عاير بمحلول هيدروكسيد الصوديوم بإستخدام نقطتين من دليل الميثيل البرتقالى، كدليل حمض – قاعدة. أضف 5 مل محلول منظم 10 ثم أضف دليل إيريوتى ثم عاير بالإديتا حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق. إقرأ الحجم من السحاحة وليكن (C) مل. أضف 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم ثم عاير بمحلول المغنسيوم حتى يتغير اللون من الأزرق إلى الأحمر. إقرأ القراءة ولتكن (D) مل. إجعل اللون الأزرق واضحاً بوجود بضع قطرات لمحلول الإديتا. ثم إقرأ من السحاحة القراءة ولتكن (E) مل. عاير محلول المغنسيوم بإستخدام 20 مل كما فى حالة المغنسيوم – إديتا إيريوتى. أعد هذه التجربة عدة مرات ثم خذ المتوسط.

الحسابات : عيارية محلول ا لمغنسيوم هى :

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

(× 0.01) + (D × مولارية المغنسيوم) × 207.190 = ملليجرام رصاص D× مولارية المغنسيوم) + (0.01 × (+EC) × 65.37 = ملليجرام زنك).

تجربة : تعيين الزنك والنحاس (نيكل ، كوبلت) :

الكواشف : 0.01 مولار محلول زنك ، النحاس ، 0.01 مولار إديتا محلول قياسى، محلول منظم 10، إيريو تى ، 5% سيانيد بوتاسيوم محضر حديثاً، 3% فورمالدهيد، محلول منظم 5 ، 0.01% بان- إيثانول.

التحضير : ضع 10 مل (بالضبط) للنحاس والزنك فى 100 مل دورق حجمى ثم خفف حتى العلامة محلول الإثنين لا يكون أكثر من 80 - 90 مل.

الطريقة (a) ضع 25 مل من المحلول فى دورق مخروطى 100 مل، أضف 5 مل محلول منظم 5 ، 4 نقاط من دليل – بان، 250 مل من الكحول. عاير حتى يتغير اللون من البنفسجى إلى الأصفر. العيارية تعطى مجموع النحاس والزنك. A – مللى لتر للإديتا المطلوب.

الطريقة (b) ضع 25 مل أخرى بالضبط فى دورق مخروطى 250 مل، أضف 10 مل لمحلول منظم 10 ، 5 مل من محلول سيانيد البوتاسيوم. عينة المحلول يجب أن يكون عديم اللون لو ليس كذلك أضف سيانيد أكثر. أضف إيريو– تى ثم أضف الفورمالدهيد نقطة نقطة مع عملية التقليب. لو اللون عاد للأحمر إبدأ فى عملية المعايرة حتى يتغير اللون إلى البنفسجى. أضف أكثر فورمالدهيد تدريجياً حتى يعيد اللون الأحمر. ثم عاير مرة أخرى بالإديتا. إجرى هذه العملية بهذا السلوك حتى لأن تكون عملية الإضافة لأى نقطة من الفورمالدهيد لا تغير اللون الأزرق وتكوين نقطة النهاية ثابتة. إحسب الحجم (B) المللى لتر إديتا المطلوبة .

الحسابات : $0.6537 \times B$ = ملليجرام زنك

$0.6354 \times (A-B)$ = ملليجرام نحاس

تنبيـــه : إدرس هذه العملية بعناية، إضافة الفورمالدهيد يجب إجراؤها بالضبط. لو لم توجد نقطة نهاية خلال بعد الحوادث التى لا تؤدى بالضبط، النحاس قد يحرر. أعد العيارية مرة أخرى مع عينة جديدة، إختبر الرقم الأيدروجينى قرب نقطة النهاية فى العيارية الثانية. لو من الضرورى أضف بعض نقاط من محلول الأمونيا المركز لتغيير رقم الإيدروجينى. العيارية يمكن تطبيقها بالمثل لتحديد الزنك فى وجود النيكل أو الكوبلت. العيارية لمجموع المعادن يجب أن يجرى مع النحاس – بان كدليل.

تجربة : تعيين المغنسيوم ، الرصاص، الزنك والنحاس فى عينة واحدة :

الكواشف :0.01 مولار رصاص، زنك ، نحاس، مغنسيوم ، 0.01 مولار إديتا- محلول قياسى، محلول منظم 5، 10، إيريو تى دليل، بان– دليل، حمض الطرطريك، 5% سيانيد البوتاسيوم محلول محضر حديث 3% محلول فورمالدهيد ، إيثانول 10% محلول ثيوكبريتات.

تحضير العينة : ضع 30 مل (بالضبط) لمحلول أيون المعدن فى دورق حجمى 250 مل وخفف للعلامة. مجموع الحجوم للمحاليل المعدن.لا يجب أن تكون أكبر من230 مل.

طريقة العملى : ضع 50 مل من محلول العينة فى 250 مل دورق مخروطى، أضف 5 مل ، محلول منظم 5 ، 4 نقاط من دليل بان. ثم سخن لدرجة الغليان، عاير المحلول الساخن حتى يتغير اللون من بنفسجى إلى الأصفر، عاير ببطء قرب نهاية النقطة، العيارية تعطى المجموع الرصاص + الزنك + النحاس. دع A– إديتا المطلوبة. ضع 50 مل أخرى فى 250 مل دورق مخروطى أضف بالمعلقة المعملية بطرف الملعقة حمض الطرطريك ، 5 مل من محلول منظم 10، المحلول يجب أن يكون رائق. فلو كان ليس كذلك أضف طرطرات أكثر. أضف 3 مل سيانيد البوتاسيوم، المحلول يجب أن يكون عديم اللون، لو كان ليس كذلك أضف أكثر سيانيد ، ثم أضف إيريو– تى الدليل وعاير حتى يتغير اللون من الأحمر إلى الأزرق. العيارية تعطى المجموع الرصاص – المغنسيوم. القراءة (B) – إديتا. خذ المحلول فى (C) ضع 3% فورمالدهيد حتى يظهر مرة أخرى اللون الأحمر. عاير مع الإديتا اللون الأزرق أو البنفسجى. إذاً إضف نقاط الفورمالدهيد ثم عاير لو اللون الأحمر يحدد. إجرى العملية حتى نقطة النهاية والإضافة لبضع نقاط للفورمالدهيد لا تعطى للخلف اللون الأحمر. لاحظ بعناية الإحتياطات اللازمة المذكورة سابقاً. خذ القراءة للإديتا (C). خذ 50 مل أخرى ثم ضع العينة فى دورق

مخروطى 250 مل. أضف 5 مل محلول منظم ثم أضف محلول ثيوكبريتات نقاط حتى محلول الإختبار ليصبح عديم اللون كاملاً. أضف 1 مل لثيوكبريتات بالزيادة. إضبط الرقم الأيدروجين 6 , 5 وذلك بإضافة نقاط من محلول مخفف للأمونيا (بإستخدام رقم أيدروجينى ورقى). أضف 50 مل للإيثانول ، 4 نقاط لدليل (بان) ثم عاير بالإديتا واللون يتغير من اللون الأحمر الوردى إلى الأصفر. العيارية تعطى المجموع الرصاص + الزنك. بالقراءة (D).

الحسابات : مخطط النواتج للعياريات يمكن تمثيلها كما يلى :

الرصاص + الزنك + النحاس	= A مل
الرصاص + المغنسيوم	= B مل
الزنك	= (C-B) مل
الرصاص + الزنك	= D مل

من السياق السابق نجد أن:

0.6537 × (C-B)	= ملليجرام زنك
0.6354 × (A-D)	= ملليجرام نحاس
0.2431 × (C-D)	= ملليجرام مغنسيوم
2.0719 × (D-C+B	= ملليجرام رصاص

ملاحظات : عدة نقاط يجب ملاحظتها بعناية خلال هذه العيارية. العيارة فى الخطوة (2) يجب أن تجرى ببطء بقرب نقطة النهاية بسبب نقطة نهاية المغنسيوم ودخولها بالتسخين الجيد تزيد معدل التفاعل. لو سخن المحلول، التفاعل يسير مع تحرر الزنك فى الخطوة (3) فقط بعد تبريد المحلول لدرجة حرارة الغرفة. بمعنى آخر. تحرر النحاس الموجود يمكن حدوثه والدليل سوف تحدث له تغطية (حجب). بعناية شديدة تذكر الإحتياطات لتحرر الزنك فى وجود النحاس. أيضاً الثيوكبريتات يحجب النحاس فى المحلول الحامضى. هذا الحجب يجب أن يتم قبل

إضافة دليل – بان، بسبب أن الثيوكبريتات ليست لها المقدرة لنزع النحاس من متراكب – نحاس – بان.

وكذلك الزنك يكون متراكب – ثيوكبريتات حيث أنه أضعف من متراكب – إديتا. وأى زيادة فى محلول ثيوكبريتات يجب أيضاً تجنبه، بمعنى نقطة نهاية زنك – بان تصبح ضعيفة. حيث 10% - 5 مل من محلول ثيوكبريتات تحجب 0.25 مللى مول من النحاس ≡ 15.9 ملليجرام.

إذاً عملية الحسابات موضوعة أساساً على الفروق فى عملية العيارية التى يجب أن يتم بعناية شديدة بسبب النقطة التى يمكن أن تضيف أخطاء. ومن الأفضل إجراء تلك العمليات (العيارية) ثم تأخذ المتوسط لحالتين. ثم بالمناسبة الزمن اللازم لإنهاء العيارية وقارن بين الفترتين.

تجربة : تحديد المغنسيوم (الكالسيوم، المنجنيز، الرصاص، الزنك) فى وجود الحديد :

النظرية : المغنسيوم وبعض المعادن الأخرى، التى لا تتفاعل مع السيانيد يمكن عياريتها فى وجود الحديد لو أن الأخير حجب بواسطة تحويله إلى حديد وسيانيد. الطريقة ليست على حال ببساطة كما فى حجب النحاس، الزنك أو معدن آخر.

فعملية إضافة السيانيد يمكن فقط إجراؤها فى محلول قلوى حيث تؤدى إلى ترسيب الحديد على هيئة هيدروكسيد. ولتجنب هذه المشكلة، نضيف طرطرات ضرورى، التفاعل بين الحديد والسيانيد فى وجود الطرطرات لمحلول قلوى يعطى حديدى سيانيد، حيث يؤكسد دليل الإريو– تى، إذاً حديدى سيانيد يجب أن يختزل إلى حديدو سيانيد. هذا الإختزال يعتبر ضعيف التفاعل وعليه يجب التسخين يكون ضرورى. حديدو سيانيد معلوم عنه بأنه مركب يذوب مع عديد من الكاتيونات، إذاً المحلول يجب أن يخفف جيداً. أو عمليه العيارية – الخلف يجب أن

تطبق لتجنب هذا الترسيب. وكل خطوة من خطوات حجب الحديد يصاحبها لون تفاعل حتى تجعل أن العملية تسير فى الوضع الصحيح. وهذه العملية تعتبر ذات قيمة.

الكواشف : 0.01 مولار محلول مغنسيوم ، 0.01 مولار حديد (III) ، 0.01 محلول إديتا - قياسى، محلول منظم 10، محلول مخفف هيدروكسيد صوديوم، سيانيد بوتاسيوم، حمض طرطريك، حمض الأسكوربيك، حمض يد كل مخفف.

التحضير للعينات: إخلط الكمية المناسبة 10 مل محلول مغنسيوم ثم أضف الحديد إلى 50 مل، زيادة فى الحديد محتملة بدون تداخل مع العيارية، لكن بكمية عالية للكواشف يجب إتخاذها بعد ذلك أكثر كما هو مذكور كما يلى :

الطريقة : عاير العينة بإضافة نقطة نقطة لهيدروكسيد الصوديوم حتى ظهور عكارة بسيطة من هيدروكسيد الحديد. أضف بنهاية طرف الملعقة المعملية حمض الطرطريك الصلب. لاحظ أن اللون يتحول إلى لون أصفر غامق (حديدى طرطرات). أضف 20 مل من المحلول المنظم 10، اللون سيصبح فاتح بعض الشىء. أضف 0.2 جرام من سيانيد البوتاسيوم، المحلول سيصبح مرة أخرى أصفر غامق. أضف 0.1 جرام من حمض الأسكوربيك. لاحظ اللون العامق الطينى البنى (خليط من حديدى – حديدو سيانيد) سخن المحلول غالباً للغليان. لاحظ أن اللون يتغير إلى اللون الأصفر خفيف. (حديدو سيانيد نقى)، أضف دليل أريو تى، عاير حتى يتحول اللون من الأحمر إلى الأزرق المخضر.

الحسابات : 1 مل 0.01 إدينا ≡ 0.2431 ملليجرام مغنسيوم

ملاحظات: لو حدثت عكارة بعد إضافة المحلول المنظم. أضف كمية من الطرطرات. إضافة الدليل يجب أن تكون بعد التحول الكامل إلى حديد وسيانيد.

الكالسيوم، المنجنيز، الرصاص يمكن تعيينهم بنفس الطريقة أى زنك (كادميوم) موجود يمكن عدم الحجب بعد ذلك.

لو النحاس موجود يحجب أيضاً وعمليات الحجب تبين النظر إليها كما فى تجارب سابقة.

*** *** ***

obeikandl.com