البـــاب الثامـن
المركبات التناسقية في الكيمياء التحليلية

obeikandl.com

obeikandl.com

البـــاب الثامـــن

المركبات التناسقية في الكيمياء التحليلية

مقدمـــــة :-

حين يصبح أيـون فلـزي جـزءاً مـن مركـب معقـد يكتسـب خصائص جديدة قد تكون مختلفة كلياً عـن خصـائص الأيـون الأصـل. وهذه التبدلات في الخصائص تشمل التغيرات اللونية، ودرجة الأستقرارية نحو التأكسد أو الأختزال، ومقدار الشـحنة الأيونيـة ، وقابليـة الـذوبان، والشكل البلوري .

وهذه الخصائص الجديدة التي أستعملت في تشخيص أو تقدير كل من الأيون الفلزي والليجاند المتصلة به توضح تطبيقات المركبات المعقـدة فـي الكيمياء التحليلية .ومن بين هذه التطبيقات في التحليل الوصفي نـذكر إذابـة كلوريد الفضة في هيدروكسيد الأمونيوم، وتوليد لون احمر عند معاملة أيون **Fe(III)** مع أيون الثابوسيانات .

ونجد ان تطبيقاتها في التحليل الكمي كثيرة وخاصـة فـي عمليـات التحليل الوزني والتحليل الحجمي والتحليل الكولـوريمتري وغيرهـا مـن عمليات التحليل الإخري .

التطبيق في عمليات الترسيب :

أولاً : المعقدات الداخلية غير القابلة للذوبان :-

تمتلك المعقدات الداخلية أحياناً خصائص مفيدة فـي التحليـل وهـذه الخصائص تختف لدرجة كبيرة عن الايونات الفلزية الاصل .المعقد الداخلي

بهذا المفهوم هو مركب كيليتي غير ايوني يتكون عادة من اتحاد ايون فلز معين مع ليجاند ثنائية السن احادية الشحنة السالبة .

ولكي يتمكن مثل هذه الليجاند من تكوين معقد داخلي وجب ان يكون عدد تناسق ايون الفلز ضعف الشحنة الايونية التي يحملها،والملاحظة الأخيرة عامة غير ان الامر ليس كذلك على الدوام.فالمعقدات المحتوية على **Cr(III),Fe(III),Co(III),Al(III),Be(II)** هي معقدات داخلية تنسجم مع الملاحظة الأخيرة .

اما المعقدات المحتوية علي **Fe(II)** أو **Co(II)** فهي قليلة وعدد التناسق للفلز فيها يساوي **6** ، ويستطيع الفلز في هذه الأحوال من تكوين معقدات داخلية باتحاده مع ليجاندات ثلاثية السن أحادية الشحنة السالبة .

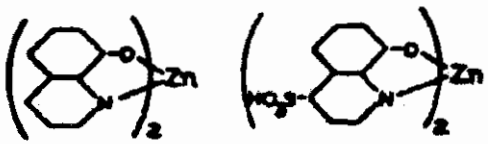
<u>أهمية المركبات التناسقية في الكيمياء التحليلية :</u>

ترتكز أهمية المعقدات الداخلية في الكيمياء التحليلية على خصائص ثلاث :

<u>أولاً :-</u> أغلبها غير قابل للذوبان في الأوساط المائية،ومع ذلك يمكن استخلاصها في مذيبات عضوية غير قابلة للامتزاج مع الماء.وبهذه الخاصية فهي تسمح بفصل ايونات فلزية معينة من المحلول المائي الي المذيب العضوي.تعتمد قابلية الاستخلاص أحيانا على حامضية المحلول المائي(اي على **PH**) وبذا تسمح باستخلاص انتقائي لايونات الفلزات .

تعتمد قابلية ذوبان المعقد الداخلي أيضاً على الليجاند العضوية المتصلة بايون الفلز من حيث احتواؤها على مجموعة وظيفية أخري ذات طبيعة معينة او في موقع لا يؤهلها للتناسق مع ايون الفلز.

فمثلاً يعتبر المركب I أدناه عديم الذوبان في الماء بينما يعد المركب (II) جيد الذوبان .



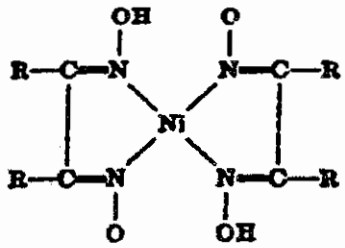
ثانياً :- يصاحب تكوين المعقدات الداخليه احيانا تغيرات لونيه وهذه تسمح بإجراء قياسات كولوريمترية.

ثالثاً :- أن الأيون الفلزي المراد تقديره يوجد أحياناً في معقد ذي وزن جزيئي عال .وهذه الخاصية تشكل معامل تحويل جيد .

وبدأ أستعمال المعقدات الداخلية في الكيمياء التحليلية منذ اكتشاف تفاعل ثنائي مثيل جلايوكسيم (DMG) مع أيون Ni(II) المؤدي الي تكوين مركب أحمر غير قابل للذوبان .ولقد درس هذا التفاعل بصورة شاملة لانه يمثل طريقة حساسة جداً وانتقائية لتقدير النيكل بواسطة الوزن المباشر .وعموماً تقوم المركبات ذات الصيغة العامة .

$$\begin{array}{l} R-C=NOH \\ \quad\quad | \\ R-C=NOH \end{array}$$

(حيث R تمثل مجموعة اليفاتية او اروماتية) بترسيب مركبات حمراء صيغتها .



وبذا تعد المجموعة الوظيفية التالية :

$$-C=NOH$$
$$|$$
$$-C=NOH$$

هي مسئولة عن هذا التفاعل .وفي تقدير النيكل مع ثنائي مثيل جلا يوكسيم يجفف الراسب ثم يوزن او يعاد ازابة الراسب ويجري معايرته .

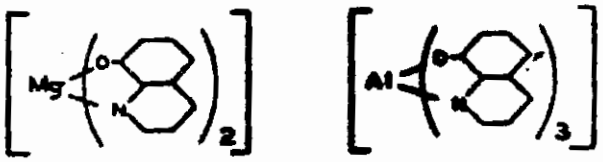
وفي المحلول الحامضي يتحلل الراسب مائياً الي الهيدروكسيل امين الذي يمكن تصحيحه مع مزيج برومات – بروميد ، أو اكسدته بواسطة **Fe(III)** ومن ثم تصحيح ايون **Fe(II)** الناتج .

ويكون ثنائي مثيل جلايوكسيم مع املاح **Pd(II)** رواسب صفراء اللون.وهذه الرواسب غير قابلة للذوبان في محاليل الحوامض المعدنية المخففة.في حين نجد ان مركب **Ni(II)** يجب ان يتم ترسيبه في محلول الخلات المنظم او محلول الامونيا .

ويمكن إعتبار مجموعة ثنائي أوكسيم بمثابة مجموعة انتقالية لكلا إيوني **Ni(II)** و **Pd(II)** . يختلف مركب **Pd(II)** عن مركب **Ni(II)** بكون الأول قابلاً للذوبان في محاليل الهيدروكسيدات القلوية مكوناً الأيون .

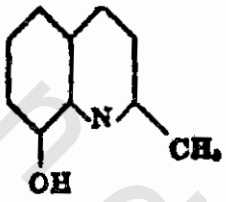
ثانياً : 8 - هيدروكسي كوبنولين ومشتقاته :-

يتحد **8-** هيدروكسي كوبنولين ومشتقاته بأيون الفلز عن طريق مجموعة **OH** وذرة نيتروجين الحلقة غير المتجانسة مكوناً مركباً كيليتياً .



وقد استعمل 8- هيدروكسي كوينولين لتقدير وتحديد عناصر فلزية كثيرة . وقد بذلت محاولات لزيادة انتقالية حساسية هذه الليجاندات العضوية عن طريق استعمال مشتقاتها وعن طريق تغير حامضية (PH) المحاليل .

ويعد 2- ميثيل – 8 – هيدروكسي كوينولين مشتق جيد لهذه الليجاندات .



غير إن وجود مجموعة CH_3 في الموقع 2- يحد من عدد الأيونات الفلزية التي تتفاعل مع هذه الليجاند.وهذه الليجاند مثلاً، لا تستطيع ترسيب A1 من محاليل حامض الخليك المنظمة بواسطة الخلات، في حين 8- هيدروكسي كوبنولين يكون مع A1 ترسيباً كمياً .

وتتضمن طريقة التحليل الاعتيادية وزن الراسب المتكون مباشرة او حرقة الي الاوكسيد، غير انه من المناسب أحياناً ان يعاد اذابة الراسب وتسحيح المحلول الناتج إما بواسطة أكسدته أو بواسطة تفاعله مع البروم Bromination .

ثالثاً : الاحماض الامينية :-

تعد الحوامض الامينية ليجاندات جيدة وخاصة لبعض فلزات العناصر الانتقالية لحالة التأكسد +2 . كما ان قابليات ذوبان المعقدات الناتجة تعتمد علي حامضية pH المحلول.ويمكن تحقيق عمليات فصل جيدة وذلك بتنظيم pH الوسط المرسب . وأستعملت مثل هذه الليجاندات في تقدير أيونات بعض الفلزات مثل الكادميوم والنحاس والكوبلت والخارصين .

رابعاً : ايونات معقدة بمثابة مواد مرسبة

تمتلك بعض الايونات المعقدة استقرارية تؤهلها للاستعمال كمواد مرسبة لايونات يراد التحقق من وجودها او تقديرها كمياً. والرواسب الناتجة تجفف أحياناً ثم توزن، وفي أحوال أخري تحرق إلي الأوكسيد ، أو تعاد اذابتها ومن ثم يجري تقديرها كولوريمترياً أو بواسطة المعايرة . من الايونات المعقدة التي أستعملت كثيراً لهذا الغرض هي معقدات الأمونيا للكوبلت والكروم .

وعند إضافة ايون $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ إلي محاليل أيون ميتافنادات المتعادلة أو القاعدية أو الحامضية تتكون رواسب للمركبات $[Co(NH_3)_6](VO_3)_3$ وذلك من المحلول المتعادل و $[Co(NH_3)_6]_4(V_2O_7)_3$ من المحلول القاعدي ، و $[Co(NH_3)_6]_4(V_6O_{17})_3$ من المحلول الحامضي .

ونجد إن المركب الاخير وهو راسب أصفر يفصل الفناديوم بصورة كمية عن الفوسفات والزرنيخات و Ca(II) , Cu(II), Fe(III) .ولقد أستعمل الايون $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ لتقدير الكميات الاثارية للفوسفات.

يتكـــون فـــي هـــذه الحالـــة مركـــب معقـــد ذو وزن جزيئـــي عـــال صيغته $[Co(NH_3)_3NO_3][H_3Pmo_{12}O_{41}]$.

ويمكن إيضاً استعمال أيونات معقدة سالبة الشحنة بمثابة مواد مرسبة. يوضح ذلك في عمليات تقدير إيوني الامونيوم والبوتاسوم عن طريق ترسيب كلوروبلاتيناتها .والايون المرسب هنا هو $[PtCI_6]^{2-}$. ويقدر البوتاســيوم ايضاً بواسطة ترسيب المركـــب $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ أو المركـــب $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. يبدو ان الايون المرسب هنا هو $[Co(NO_2)_6]^{3-}$.

التطبيق في التحليل الحجمي :-

وجدت ظاهرة التناسق تطبيقات واسعة في عمليات التحليل الحجمـــي وذلك بأستعمال الليجاند أو معقدها الفلزي.تمتلك بعض الليجاندات قابلية عزل او حجب بعض الايونات المتداخلة عن طريق إزالة ألوانها أو تغييـــر جهـــد تأكسدها او اختزالها، أو إجراء تبدل في ألوان الأيونات المراد تقديرها .

أن ليجاندات مثل الســـيترات **Citrates** أو الطـــارطرات **tartrates** وغيرها التي تكون حلقات كيليتية خماسية او سداسية ،تستطيع أن تحول دون ترسيب هيدروكسيدات الفلزات في المحلول القاعدي .

1- معايرة أيون الهيدروجين المتحرر :-

أن تكوين معقد داخلي من احد املاح مركب عضـــوي ، يـــؤدي عموماً الي تحرير كمية مكافئة من أيون الهيدروجين.وهنا يمكن تقدير ايون الفلز عن طريق معايرة ايون الهيدروجين المتحرر. توضـــح هـــذه العمليـــة بواسطة التحليل الحجمي للنيكل .

2- معايرة ايون الفلز مع ليجاند :-

حين يكون المعقد الايوني المتكون بين أيون فلز وليجاند واهبة ذا استقرارية كافية، يمكن والحالة هذه معايرة ايون الفلز مع الليجاند الواهبة بأستعمال كاشف مناسب.

ويفضل لهذا الغرض أستعمال ليجاند كيليتية تستطيع أن تشبع العدد التناسقي لأيون الفلز،وذلك لإنها تعطي نقطة تعادل واضحة في منحني المعايرة. ولقد استعملت ايضاً ليجاندات أحادية السن مثل أيوني CN^- في تقدير أيوني النيكل بالكوبلت بواسطة المعايرة .

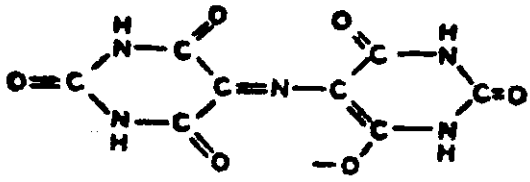
ومن الكواشف المستعملة لهذا الغرض هي كواشف pH بما ان الليجاندات ذات طبيعة قاعدية مثل الأمينات،وأيونات الاحماض الضعيفة فإن الأضافة الأولي من الليجاند تسبب أرتفاعاً كبيراً في قيمة pH

وقد طبق هذا المبدأ في تقدير كثير من ايونات الفلزات عن طريق معايرتها مع حامض أمونيا ثلاثي خليك **Amnonia Triacetic Acid** وحامض يورامبل ثنائي خليك **Diacetic Acid EDTA,Uramil** .

والتقنية الثانية المستعملة تتضمن حجز **(masking)** ايون الفلز في معقد فلزي ملون ذي استقرارية تقل عن أستقرارية المركب المعقد الناتج بين أيون الفلز والليجاند المستخدمة . ونجاح هذه الطريقة يعتمد علي تبدل واضح في اللون يصحب تحطيم الكاشف المعقد .

وبما ان الليجاندات الواهبة سواء جزيئات أو ايونات سالبة والتي تعاني لونياً عن التفاعل مع أيون الفلز هي الأخري حساسة إيضاً نحو ايون

الهيدروجين، لذلك تتجري عمليات التسحيح هذه في محاليل منظمة ولقد أستخدم الأيون



المسمي **Murexide** لتكوين الكاشف المعقد مع الكالسيوم والمغنسيوم والكادميوم والخارصين والنحاس.

ومن أكثر الليجاندات المستخدمة في هذه الطريقة هي حامض **EDTA** ولقد أستعملت في تقدير أيونات العناصر الانتقالية اضافة إلي أستعمالها في تقدير أيونات القلويات الترابية .

واذا كانت الليجاند قادرة علي إعطاء مركب مستقر ذي لون شديد بتفاعلها أيون فلزي معين في حالتين من حالات تأكسده يمكن أستعمال معقدات بمثابة كاشف أكسدة – أختزال. فعلي سبيل المثال، تعد معقدات **0,1** فينانترولين– حديد وروثينيوم مفيدة لهذا الغرض .

إن مركب ترانس – (**10,1** فينانترولين) حديد (**II**) ذو لون احمر غامق، لكن المركب ترانس– (**10,1** فينانترولين) حديد (**III**) ذو لون ازرق فاتح. والتفاعل بينهما عكس وكلا المركبين مستقر في الوسط الحامضي ولهذا النظام جهد تأكسد– أختزال عال (يقدر بحوالي **1.10** فولت في محلول حامضي تركيزه **0.1** فورمالي) .

$$[Fe(o\text{-}Phen)_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [Fe\,(o\text{-}Phen)_3]^{2+}$$

يمكن إحداث تغيرات في جهد تاكسد – أختزال تلائم الأغراض التحليلية المطلوبة وذلك بإدخال مجاميع معوضة في الحلقات الاروماتية .

التطبيق في التحليل الكولوريمتري (Colorimetric Application) :-

أستخدمت المزايا اللونية للمركبات المعقدة للعناصر الأنتقالية في إنتاج وصناعة الأصباغ وفي طرق التحليل الكولوريمتري . إن الفحوص الوصفية المعروفة للحديد والكوبلت مع أيون التايوسيانات يعتمد علي هذه الخاصية . فعند تركيز منخفض للثايوسيانات يكون الحديد المعقد $[Fe(NCS)n]^{2+}$ ذا اللون الاحمر الغامق .

وعند تراكيز أعلي تتكون معقدات حمراء اخري صيغتها $[Fe(NCS)n]^{3-n}$ ، حيث **n** تتراوح ما بين **6,1** . وبينت دراسات الأستخلاص مع مذيبات مثل الماء والايثر، والمعايرة الثروموميترية ،والدراسات الطيفية، بينت إن هذه المركبات توجد بحالات إتزان مع بعضها وإنها ذات أستقرارية في المحلول الحامضي مما يسهل دراستها وإيجاد ثوابت إتزان تكوينها .

وايون **Co(II)** يتفاعل مع الثايوسيانات في محاليل إيثر-كحول أشارت الدراسات الطيفية بأن هذ **Co(II)** يتفاعل مع الثايوسيانات في محاليل مائية تحتوي علي الكحول او الاسيتون مكوناً سلسلة من المركبات صيغتها $[Co(NCS)_n]^{2-n}$ حيث **n** تتراوح بين **4,1** .

كما إن اللون الازرق الناتج في محاليل إيثر – كحول يعزي إلي إزالة الماء من هذه المحاليل وإلي تغير عدد تناسق الكوبلت من **4** إلي **6** . ولقد أستعمل **10,1** – فيناننترولين في التقديرات الكولوريمترية للحديد في الفواكه والمشروبات والجلود والمواد البايولوجية . كما أستعمل **8**- هيدروكسي كوينولين في هذه الدراسات لتقدير عدد من أيونات الفلزات .

obeikandl.com

" الأسئلـــــة "

1- ما هي المزايا التي تجعل المعقدات ذات المـــدار الـــداخلي ذات تطبيقات واسعة في عمليات الترسيب ؟

2- ما هي المزايا التي تجعل بعـــض المعقـــدات ذات أهميـــة فـــي تطبيقات التحليل الحجمي ؟

3- في أي الحالات يستعمل المعقد بمثابة كاشف أكسدة – أختزال ؟

4- في أي الحالات يستعمل المعقد كاشف فـــي تفاعـــل حـــامض – قاعدة ؟

obeikandl.com