٩ ـ ٣ أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقة True oxidation-reduction indicators :

هذه مواد يتغير لونها من خلال أكسدتها أو اختزالها ، أي أن لون هذه الأدلة يعتمد على جهد محلول المعايرة، علما بأن لون شكلها المؤكسد يختلف عن لون شكلها المختزل.

Remove Watermark Now

$$In_{ox} + ne^- \rightarrow In_{red}$$

لون (أ) لون (ب)

من أهم أنواع هذه الأدلة ، دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) و يسمى اختصارا بـ فروين و يعطى الرمز $(Phen)_3Fe^{2+}$.

هذا الدليل يتحول من شكله المؤكسد إلى شكله المختزل في جهد قدره 1.06 V و يتغير لونه من أزرق إلى أحمر.

$$(Phen)_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons (Phen)_3Fe^{2+} \quad (E^0 = 1.06\ V)$$

أزرق باهت أحمر

pdfelement

و لغرض اختيار أدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية لابد من توفّر شرطين و هما (١) معرفة جهد قطب الدليل القياسي و (٢) معرفة جهد تفاعل المعايرة E. فمثلا في معايرة الحديد الثنائي Fe^{2+} مع السيريوم الرباعي Ce^{4+} نجد أن جهد الخلية (المعايرة) عند نقطة التكافؤ يساوي 1.10 V ، و من الجدول التالي نجد أن الدليل المناسب لهذه المعايرة هو دليل معقد 10,1 فنانثرولين الحديد (II) (فروين).

الجدول (١) : أمثلة لأدلة الأكسدة و الاختزال الحقيقية

اسم الدليل	لون الشكل المؤكسد	لون الشكل المختزل	E^0In
معقد ١٠,١ فنانثرولين الحديد II	أزرق	أحمر	+1.1V
حامض ثنائي فينيل أمين	أحمر بنفسجي	عديم اللون	+0.85V
المثيلين الأزرق	أزرق	عديم اللون	+0.28V

الفصل الخامس: المعايرات التي تتضمّن تكوين مركب معقّد

Complexometric Titrations

Remove Watermark Now

١. مقدمة:

معظم أيونات الفلزات قادرة على التفاعل مع مواد معينة تسمى بالعوامل المعقدة Complexing agents لتُكوّن مركبات مُعَقَّدة تناسقية و تتضمّن هذه التفاعلات إحلال واحد أو أكثر لجزيئات مذيب منسق مع الفلز بمجموعات أخرى تسمى المُعقِّدات Ligands (L).

$$M(H_2O)_n + L \rightarrow M(H_2O)_{n-1}L + H_2O$$

المُعقِّد L يكوّنُ إما جزيئا متعادلا أو أيوناً ويكون هنالك إحلالات متبادلة حتى يتكون المركب المُعقَّد ML_n.

يستفاد من المعايرات التي تتضمن تكوّن مركب معقد في تقدير عدد كبير من الفلزات و يتم ذلك بعد عملية انتقائية إما بواسطة التحكم في الرقم الهيدروجيني أو استخدام عامل حجب الذي يتفاعل مع الفلز المتداخل. و من أهم العوامل المعقِّدة المستخدمة في هذا النوع من المعايرات العامل المعقِّد إدتا و يصف هذا الفصل أنواع المعقدات ، تأثير الرقم الهيدروجيني على معايرات إدتا EDTA ، أنواع الأدلة و كذلك أنواع معايرات إدتا.

٢. أنواع المُعقِّدات:

عدد كبير من الفلزات تُكوّن مركبات معقدة في المحاليل مع مواد قابلة لمنح زوج واحد أو أكثر من الإلكترونات. يسمى الفلز المستقبل لأزواج الإلكترونات بحمض لويس Lewis acid ، و المادة المانحة لأزواج الإلكترونات بقاعدة لويس Lewis base و التي تسمى أيضا بالمعقِّدات Ligands.

٢ ـ ١ المُعقِّدات أحادية السن Unidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج من الإلكترونات تسمى بالمعقدات أحادية السن مثال ذلك H_2O: و NH_3: و ترتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطة تناسقية واحدة فقط.

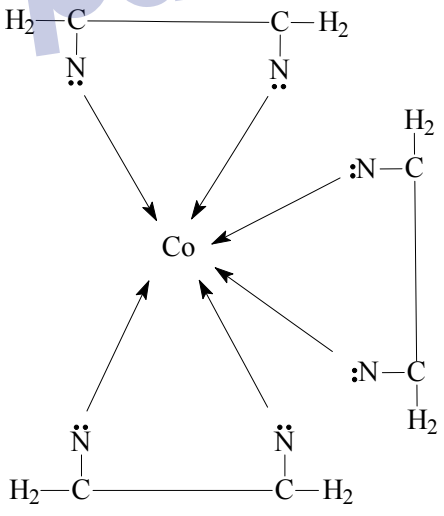
$$H_3N: + M \rightarrow H_3N: \rightarrow M$$

pdfelement

٢ ـ ٢ المعقّدات ثنائية السن Bidentate ligands:

المُعقِّدات التي تحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات تسمى بالمعقدات ثنائية السن. مثال ذلك إثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine (الشكل ١) و الذي يرتبط بالأيون الفلزي بواسطة رابطتين تناسقيتين (الشكل ٢). تسمى عملية تكوين حلقة حول أيون الفلز بالكِلابية Chelation و تسمى العوامل القابلة على منح زوجين أو أكثر من الإلكترونات بالعوامل الكلابية Chelating agents.

الشكل ١: التركيب الكيميائي لأثيلين ثنائي أمين Ethylenediamine.

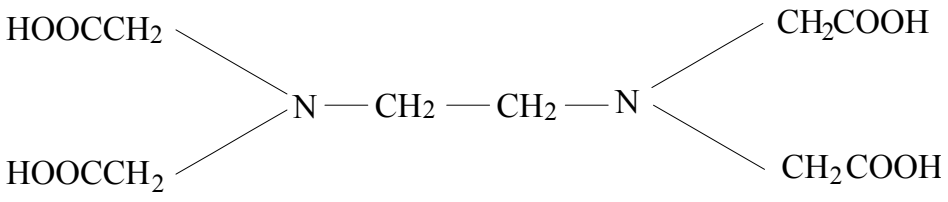


الشكل ٢: طريقة ارتباط إثيلين ثنائي أمين بفلز الكوبالت بواسطة رابطة تناسقية

٢ ـ ٣ المعقدات متعددة السن Polydentate ligands:

Remove Watermark Now

هناك أمثلة لمعقدات ثلاثية ورباعية وخماسية السن ولكن أهم المعقدات هي سداسية السن ومثال ذلك إثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك Ethylenediamine tetraacetic acid و يُختصر إلى إدتا EDTA (الشكل ٣).



الشكل ٣: التركيب الكيميائي للعامل المعقِّد إدتا

يكوِّن إدتا ستة روابط تناسقية Coordination covalent bonds مع الأيون الفلزي عن طريق الأربع مجموعات الكربوكسيلية Carboxyl group, COOH وذرتي النيتروجين.

pdfelement

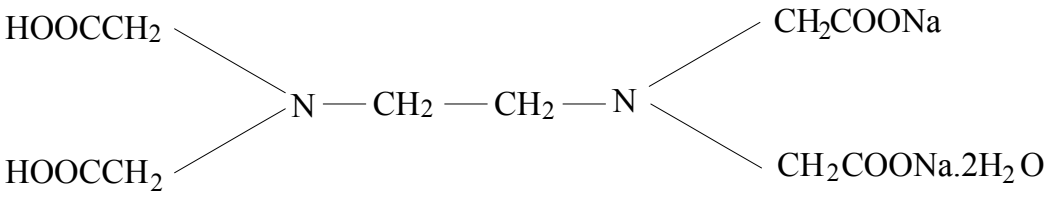
٤. المعايرات التي يستخدم فيها إدتا:

١. يعتبر EDTA حمضاً عضوياً ضعيفاً و هو من أهم عوامل التعقيد المستخدمة في المعايرات التي تتضمن تكوّن معقد وذلك لأنه يكوّن معقدات كِلابية مع عدد كبير من الفلزات باستثناء الفلزات القاعدية.

٢. بما أن EDTA سداسي الأسنان فإنه دائماً يتفاعل مع أيونات الفلزات بنسبة ١:١.

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$

٣. الحمض الحر H_4Y عديم الذوبان في الماء و لكن ملحه الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y (الشكل ٤) يذوب في الماء و لذلك فهو الأكثر استعمالا في تحضير محاليل EDTA القياسية.



الشكل ٤ : التركيب الكيميائي لملح إدتا الصوديومي الثنائي Na_2H_2Y

٤. تأثير الرقم الهيدروجين على معايرات EDTA:

يلاحَظ أنه أثناء معايرة أيونات الفلزات مع محلول قياسي من الملح الصوديومي الثنائي لـ EDTA تتحرر أيونات الهيدروجين:

$$M^{2+} + H_2Y^{-2} \rightarrow MY^{2-} + 2H^+$$
$$M^{3+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{-} + 2H^+$$

لهذا فإنه لابد من إضافة محلول منظم لمنع تغير الرقم الهيدروجيني أثناء المعايرة حيث يُثبّت الرقم الهيدروجيني عند الرقم المناسب و ذلك حسب نوع الأيون الفلزي المعاير لأن ثبات المركبات المعقدة لـ إدتا يعتمد على (١) نوع الأيون الفلزي و (٢) الرقم الهيدروجيني pH . و يوضح الجدول (١) ثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات.

pdfelement

الجدول (١): أمثلة لثبات معقدات إدتا K_{MY} مع بعض أيونات الفلزات

أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}	أيون الفلز	K_{MY}
Bi^{3+}	1.0×10^{23}	Ni^{2+}	4.2×10^{18}	Ca^{2+}	5.0×10^{10}
Fe^{3+}	1.3×10^{25}	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	Mg^{2+}	4.9×10^{8}

إن وجود أيونات الهيدروجين بكثرة في المحلول تضعف قوة المركب المعقد MY أي تقلل من ثباته عن طريق تفاعل الهيدروجين مع الآنيون Y الذي يقل تركيزه في المحلول نتيجة ذلك.

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$
$$H^{+}\uparrow\downarrow$$
$$HY, H_2Y, \ldots$$

Remove Watermark Now

أي أن أيونات الهيدروجين تنافس أيونات الفلز على الارتباط بالأيون Y ومن هذا نستنتج الآتي:

أ. الوسط القاعدي يناسب معايرة بعض الأيونات الفلزية مثل الكالسيوم و المغنيسيوم، التي تكوّن مركبات معقدة ضعيفة مع إدتا حيث أنه في هذا الوسط لا توجد منافسة من أيونات الهيدروجين.

ب. وسط متوسط الحمضية يناسب معايرة الخارصين والنيكل حيث أن أيونات الهيدروجين في هذه الحالة لن تؤثر كثيرا بسبب قوة المعقد.

ج. الأوساط الأكثر حموضية يناسب معايرة Bi^{3+}، Fe^{3+} حيث أن الهيدروجين لا تؤثر على هذه الأيونات.

لهذا نجد أن معايرات إدتا كلها تعتمد على استعمال المحاليل المنظمة Buffer solutions لجعلها انتقائية.

٥. أدلة معايرات المركبات المعقدة:

الأدلة الشائعة الاستعمال في معايرات EDTA هي الأدلة الفلزية، و هي عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة تتفاعل مع بعض أيون الفلزات لتعطي مركبات معقدة ذات لون يختلف عن لون الدليل نفسه.

٥ ـ ١ خصائص أدلة معايرات المركبات المعقدة:

١. مركبات صبغية قابلة للذوبان في الماء.
٢. مركبات لها المقدرة لتكوين مركبات معقدة مع أيون الفلز.
٣. المركب المعقد المتكوّن بين الدليل والفلز يختلف لونه عن لون الدليل الحر.
٤. ثابت المركب المعقد (إدتا – الفلز) أعلى بكثير عن ثابت المركب المعقد (الدليل – الفلز).

٥ ـ ٢ أمثلة الأدلة المستخدمة:

أ. إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T:

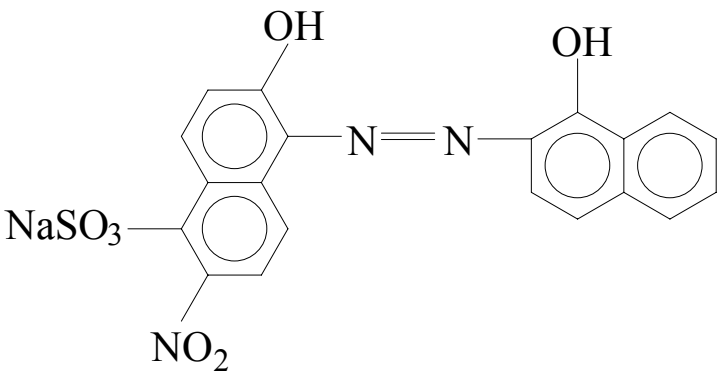
١. يسمى هذا الدليل مختصرا بـ Erio-T (الشكل ٥).
٢. رمزه الكيميائي NaH_2D.
٣. ويمكن تمثيل اتزان هذا الدليل كالآتي:

$$H_2D^{-} \underset{}{\overset{pH=6.3}{\rightleftharpoons}} HD^{2-} \overset{pH=11.6}{\rightleftharpoons} D^{3-}$$

pdfelement

أحمر أزرق برتقالي

Remove Watermark Now



الشكل ٥ : التركيب الكيميائي لدليل إريوكروم بلاكتي Eriochrome black T

ب . طريقة عمل دليل Erio-T:

لنأخذ مثلا معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10 (الشكل ٦):

١. قبل بدء المعايرة وعند إضافة Erio-T إلى الدورق سوف يتلون المحلول باللون الأحمر بسبب التفاعل التالي:

$$HIn^{2-} + Mg^{2+} \rightarrow MgIn^{-} + H^{+}$$

أزرق جزء قليل أحمر

أثناء المعايرة يتفاعل إدتا المضاف من السحاحة مع Mg^{2+} (الغير متفاعل مع Erio-T).

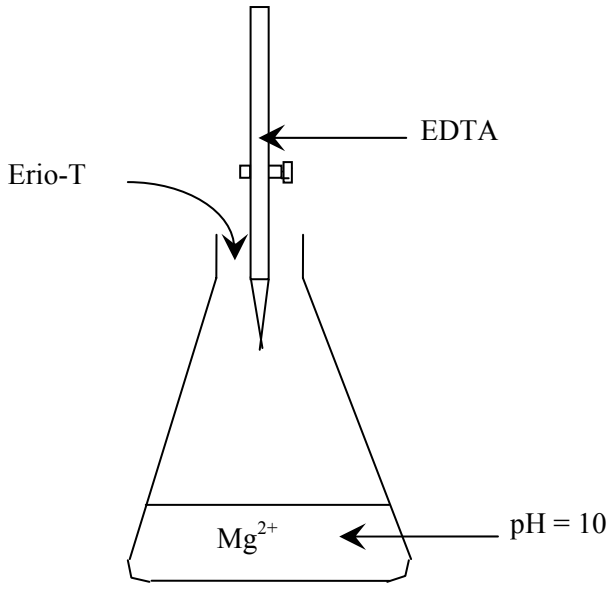
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^{+}$$

عند نقطة التكافؤ سوف يتفاعل إدتا ذو ثابت الاتزان الأعلى مع المركب $MgIn^{-}$.

$$MgIn^{-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+}$$

أحمر عديم اللون أزرق

تحول اللون من الأحمر إلى الأزرق يعني انتهاء المعايرة.



الشكل ٦: معايرة Mg^{2+} مع EDTA باستخدام Erio-T في pH = 10.

ج. دليل الميروكسيد Murexide indicator:

دليل الميروكسيد عبارة عن ملح أمونيوم الحمض البربيوريك Ammonium salt of purpuric acid ولونه يعتمد على الرقم الهيدروجيني هكذا:

$$H_4In^- \underset{}{\overset{pH=9}{\rightleftharpoons}} H_3In^{2-} \overset{pH=11}{\rightleftharpoons} H_2In^{3-}$$

بنفسجي محمّر　　بنفسجي　　أزرق

هذا الدليل يعطي معقدا ذا لون وردي محمر مع الكالسيوم بينما لا يعطي أي لون مع المغنيسيوم لذلك فإنه يناسب تحديد تركيز الكالسيوم في خليط يحتوي على المغنيسيوم. وهناك أدلة أخرى مثل كالمقايت Calmagite و كالسيكروم Calcichrome.

٦. أنواع معايرات EDTA:

٦ ـ ١ المعايرة المباشرة Direct titration:

في هذه الطريقة يتم أولا تثبيت الرقم الهيدروجيين للمحلول الذي يحتوى على أيون الفلز عند الرقم المطلوب وذلك باستخدام محلول منظم معيّن و بعد ذلك يعاير هذا المحلول مباشرة بواسطة محلول قياسي من EDTA في وجود الدليل المناسب. و الأيونات التي يمكن معايرتها بهذا الطريقة هي أيونات الفلزات التي (١) يوجد لها دليل مناسب و (٢) تتفاعل مع EDTA بسرعة.

٦ ـ ٢ المعايرة الخلفية Back titration:

كثير من أيونات الفلزات لا يمكن معايرتها بالطريقة المباشرة لعدة أسباب منها:

١. قد تترسب هذه الأيونات عند الرقم الهيدروجيني المطلوب للمعايرة على هيئة هيدروكسيدات.
٢. قد تترسب مع بعض الآنيونات تحت هذه الظروف.
٣. تفاعلها مع EDTA يكون بطيئا كما في حالة الألومنيوم.
٤. عدم توفُّر دليل مناسب للفلز.

في تلك الحالات يضاف إلى محلول الأيون كمية زائدة من EDTA ثم يُثبِّت الرقم الهيدروجيني وبعد ذلك تعاير الكمية الزائدة من EDTA في وجود الدليل Erio-T.

pdfelement

مثال للمعايرات الخلفية:

الزركونيوم Zr^{4+} يتفاعل مع إدتا ببطء لذا يتم تقديره بواسطة إدتا بالمعايرة الخلفية.

مثال: تمت إضافة 10 مل من محلول إدتا القياسي (0.0502 مولار) إلى محلول يحتوي على الزركونيوم Zr^{4+} بعد تمام التفاعل تمت معايرة الكمية الزائدة من إدتا بمعايرة خلفية باستخدام البزموث القياسي (تركيزه 0.0540 مولار) فإذا كان حجم البزموث عند نقطة التكافؤ يساوي 2.08 مل احسب عدد ملمولات millimoles الزركونيوم ، ثم احسب تركيزه بالملجم.

الحل:

ـ معادلة التفاعل قبل المعايرة الخلفية: