

الفصل العاشر

معايير التعقيد

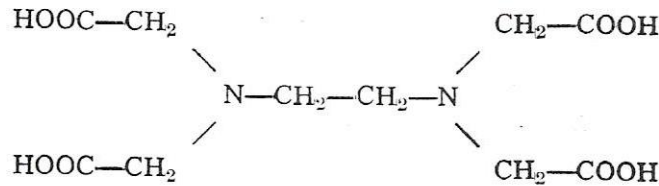
Complexometric titrations

10-1- الأسس النظرية لمعايير التعقيد :

تستخدم طرائق المعايرة بتشكيل المعقدات على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية ، حيث تعتمد هذه الطرائق على تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من تفاعل الأيونات المعدنية مع بعض المركبات الأخرى .

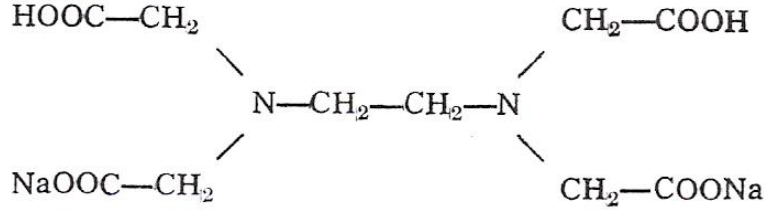
وبهذا تدعى المركبات الناتجة عن ارتباط الذرات أو الأيونات المعدنية بجزيئات أخرى بالمعقدات .

ومن أهم هذه المعقدات المعروفة بكثرة نتيجة استخدامها في التحليل الحجمي المعقدات الأمينية التي هي على شكل مشتقات الاحماض الأمينية المتعددة الكربوكسيل والتي تعرف تحت اسم مركبات الكومبلكسون، وأكثرها استعمالاً هو إيتيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل والذي يرمز له بشكل مختصر EDTA Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid وله الصيغة الحمضية (صيغة الحمض) التالية :

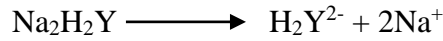


ويرمز له بالشكل المختصر H_4Y أي هو حمض رباعي الوظيفة، مما يدل على أنه يمكن أن يتأين في محاليله المائية على أربع مراحل لإعطاء Y^{4-} ، ولكن الوظيفتين الحمضيتين الأولى والثانية قويتان نسبياً وتتأينان بشكل كامل، غير أن الوظيفة الثالثة

ضعيفة التآين، أما الوظيفة الرابعة فضعيفة جداً، بالتالي لا يمكن أن تتآين إلا في الأوساط القلوية القوية . وعملياً فإن مركب الإيثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) ضعيف الانحلال في الماء، لذلك يتم استخدام ملحه الثنائي الاستبدال الصوديومي (إديتات الصوديوم) المنحل بشكل كبير في الماء (Na₂H₂Y) والذي يعرف في المراجع التحليلية تحت اسم التريلون B (Trilon B) أو الكومبلكسون III ، وتمثل صيغته الجزيئية بالشكل التالي :



حيث يتآين في المحلول وفق المعادلة التالية :

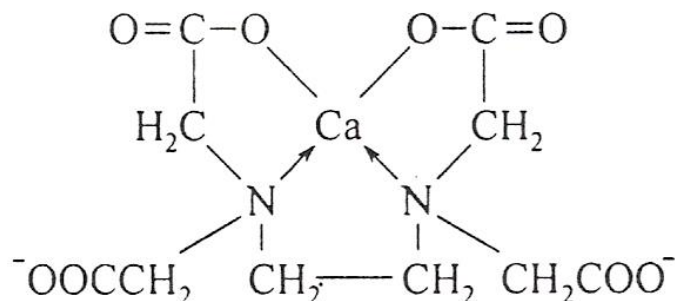


أي بالتالي جميع مركبات الكومبلكسون هذه تحتوي على ذرات النتروجين الأمينية (≡ N:) التي تستطيع أن تتساند مع بعض الأيونات المعدنية بالإضافة إلى المجموعات الكربوكسيلية (-COOH) التي يمكن أن تشكل روابط تكافؤية ولهذا يتفاعل الـ EDTA مع الكثير من الكاتيونات مكوناً ما يسمى الأملاح المعقدة داخلياً.

تتكون المركبات المعقدة داخلياً مع الـ EDTA إما من جراء استبدال كاتيونات لمعدن مكان الهيدروجين الفعال الموجود في المجموعات الكربوكسيلية والذي يتم الاتحاد فيها عن طريق التكافؤات الرئيسية ، أو من جراء تفاعل كاتيونات المعدن مع ذرات النتروجين القادرة على الارتباط مع أيونات المعدن عن طريق الروابط التساندية وقد تتكون المعقدات من جراء الروابط الرئيسية والتساندية معاً .

وإن أكثر خواص المعقدات أهمية واستخداماً في التحليل هي قدرتها على تكوين أملاح معقدة داخلياً مع كاتيونات المعادن القلوية الترابية كالمغنزيوم والكالسيوم والباريوم التي

من الصعب تحويلها إلى مركبات معقدة بوسائل أخرى ويمكن تمثيل صيغته المعقد الداخلي للكالسيوم بالصيغة الجزيئية التالية :



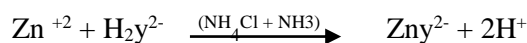
حيث ترمز الخطوط إلى التكافؤات الرئيسية بينما تمثل الأسهم الرابطة التساندية . وتدعى المركبات الشبيهة بالـ EDTA بالمخلبيات (Chelates) أو المرتبطة (ligand).

10-2 التفاعلات المستخدمة في معايرات التعقيد :

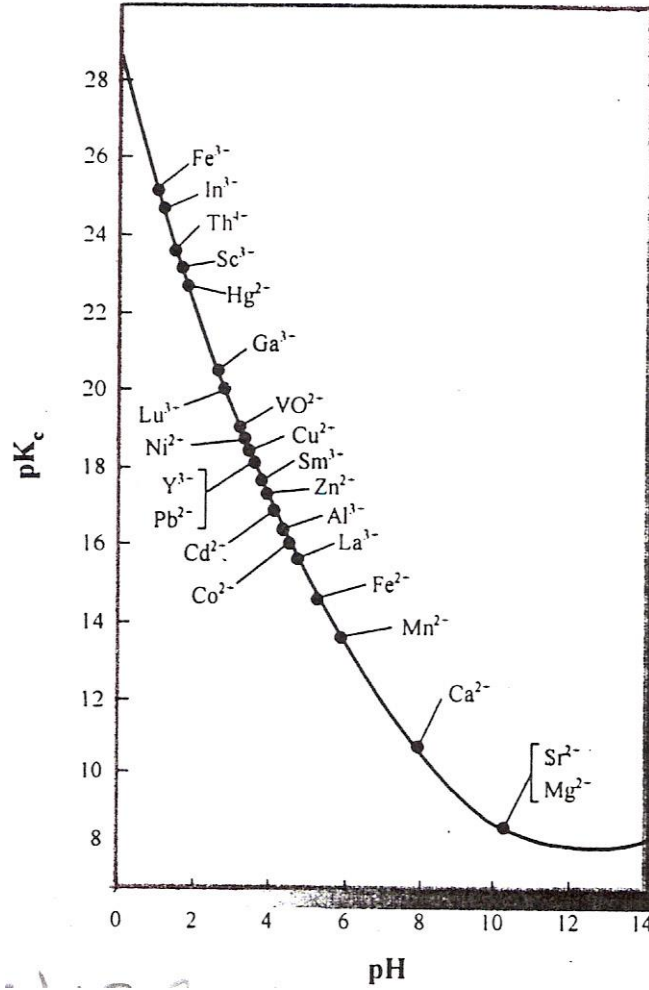
يوجد أربعة أنماط للتفاعلات المستخدمة في المعايرات القائمة على استخدام الـ EDTA في معايرات تشكيل المعقدات :

10-2-1- التفاعلات المباشرة :

يتم في هذه الحالة التفاعل مباشرة ما بين أيونات المعدن وأيونات الكومبلكسون (EDTA)، كتفاعل أيون الزنك في المحلول الموقى الأمونيومي أو أيونات الكالسيوم في وسط قلوي مع الـ EDTA :



وبما أن التفاعل مع الـ EDTA يكون حساساً تجاه قيمة pH المحلول ، لذلك يجب استعمال محاليل موقية أثناء المعايرة . لاحظ الشكل (1) الذي يبيّن قيم الـ pH الدنيا الملائمة لمعايرة الأيونات المعدنية باستخدام محلول قياسي من الـ EDTA .



الشكل (1) قيم الـ pH الدنيا الملائمة لمعايرة أهم الأيونات المعدنية بمحلول قياسي من الـ EDTA .

10-2-2- التفاعلات الغير مباشرة :

يتم في هذه الحالة التفاعل ما بين محلول عياري من أيون معدني وبين الكمية الزائدة من الكومبلكسون .

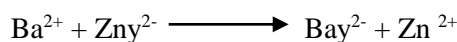
حيث تتفاعل أيونات المعدن المدروسة مع كمية مكافئة لها من الكومبلكسون المضاف بكمية زائدة ، من ثم تتم معايرة الفائض من الكومبلكسون بمحلول قياسي لمادة قياسية كمحلول الزنك .

وكمثال على ذلك التفاعل المستخدم لتحديد الألمينيوم، الذي يتم ضمن محلول موقى خلاتي عند $pH = 5$.

10-2-3- تفاعلات الإزاحة :

يتم هذا النمط من التفاعلات بين المحلول العياري لمعدن ما قادر على تحرير المعدن المراد تحديده من معقدة المتشكل مع الكومبلكسون .

ومن ثم يتم تحديد المعدن المتحرر بمحلول عياري من الـ EDTA . فمثلاً تستطيع أيونات الباريوم إزاحة أيونات الزنك من معقدتها مع الكومبلكسون، لأن الباريوم يشكل معقدًا أكثر ثباتًا مع الكومبلكسون BaY^{2-} من معقد الزنك - كومبلكسون ZnY^{2-} وذلك وفق التفاعل التالي :



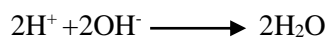
ومن ثم تتم معايرة أيونات الزنك المزاحة بواسطة محلول قياسي من الـ EDTA بوجود مشعر الموركسيد .

10-2-4 تفاعلات المعايرات الحمضية- الأساسية :

ينتج من تفاعل أيونات المعدن M^{+} مع الكومبلكسون أيونات الهيدروجين وذلك وفقاً للتفاعل التالي :



ويمكن بالتالي معايرة أيونات الهيدروجين المتحررة بمحلول عياري لأساس قوي وبوجود إحدى المشعرات الحمضية الأساسية :



10-3-3- مشعرات المعايرة بالتعقيد:

تكوّن بعض الأصبغة العضوية مع أيونات المعادن معقدات ملونة أقل ثباتاً من المعقدات المتكونة مع الكومبلكسون (EDTA) .

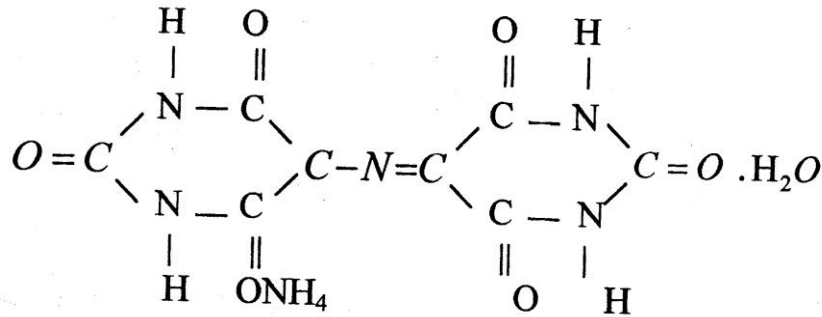
أي تحدد نقطة نهاية المعايرة عادة بإضافة مشعر يعطي لوناً معيناً مع الأيون المعدني التي تجري معايرتها ، ولكنه يعود إلى لونه الأصلي عندما تزال جميع أيونات المعدن بتشكيلها معقدًا مع الـ EDTA .

هناك العديد من المشعرات التي تستخدم في معايرات التعقيد ، لهذا سنورد فيما يلي بعض أهم المشعرات المستعملة في هذا المجال :

1- مشعر الموروكسيد :

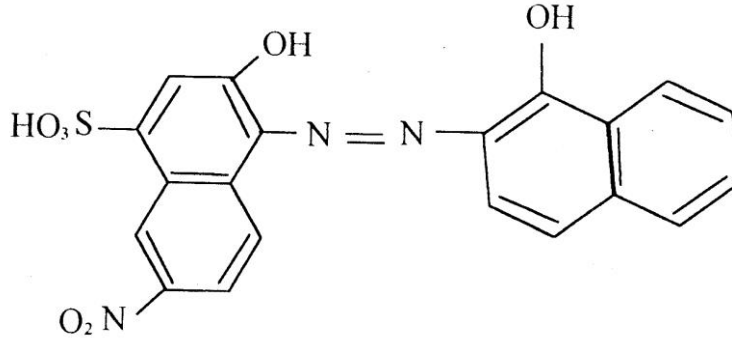
إن لون مشعر الموروكسيد وهو بشكل صلب أحمر داكن ، وإن لونه في المحلول يتغير تبعاً لقيمة pH الوسط . وصيغته العامة : $\text{NH}_4(\text{C}_8\text{O}_6\text{H}_5\text{N}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ويشكل الموروكسيد مع الأيونات المعدنية . معقدات ذات لون وردي أو أصفر تبعاً لنوعية الكاتيون . وعندما يتفكك هذا المعقد تحت تأثير تفاعل الـ EDTA مع الأيونات المعدنية التي أخذها من معقد المشعر ، يعود اللون الأصلي للمشعر بالظهور .

إن المحلول المائي للموروكسيد غير ثابت ، ولهذا يحضر عملياً مخلوط جاف منه مع كلوريد الصوديوم بنسبة (100:1) غ . ويمتلك الموروكسيد الصيغة الكيميائية المفصلة التالية :



2- مشعر الأريوكروم الأسود T-

إن مشعر الأريوكروم الأسود T- (Eriochrome black T) ذو لون أسود يذوب في الكحول ، إلا أن محاليله غير ثابتة مع الزمن ولهذا يفضل تحضير مزيج جاف من الأريوكروم بلاك T- مع ملح كلوريد الصوديوم بنسبة (200:1) غ . يكون لون المشعر في الوسط القلوي والمعتدل أزرق ، وهو يشكل معقدات مع عدد كثير من الأيونات وبخاصة مع Mg^{2+} ليعطي لوناً أحمر خمرياً . ويمتلك هذا المشعر الصيغة التالية :



من الواضح أنه عند النظر إلى صيغة هذا المشعر أنه يمتلك ثلاثة مراكز حمضية ، لذلك يمكن الرمز لهذا المشعر بالرمز H_3E . وله نقاط تحول لوني تبعاً لتغير قيمة الـ pH ، لذلك عادة يتم استخدام هذا المشعر عند قيمة محددة للـ pH ، وغالباً في الوسط القلوي لذلك يتم استخدام محلول موقى نشادري . والجدول ذو الرقم (1) يبين بعض الأيونات المعدنية التي يمكن معايرتها بالـ EDTA أثناء استخدام مشعر الأريوكروم الأسود T- .

والجدول (1) : بعض الأيونات المعدنية التي يمكن معايرتها بالـ EDTA أثناء استخدام مشعر الأريوكروم الأسود T- كمشعر .

المعدن	نمط المعايرة	الشروط
Mg ,Zn ,Cd ,Pb ,Mn	معايرة مباشرة	PH = 10
Ca	معايرة مباشرة	وجود آثار من Mg و PH = 10
المعادن الترابية النادرة , In	معايرة مباشرة	طرطرات , PH = 8-9
SC	معايرة مباشرة	مالات (شرسبة حمض المألون) PH=7-8
Al,Fe(III),Co,Ni,Cu, والمعادن الترابية النادرة والفضة والبلاتين Hg ²⁺ ,Ga,	معايرة عكسية	عند استعمال Mg من أجل المعايرة العكسية يكون عادة PH=10

10-4- العوامل المؤثرة على معايرات التعقيد :

10-4-1- تأثير قيمة ثابت تفكك المعقد

حيث كلما كان ثابت تفكك المعقد Kc صغيراً (أي يكون ثابت تشكل المعقد كبيراً) كان المعقد أكثر ثباتاً



$$Kc = \frac{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[MY^{2-}]}$$

يمكن بالتالي حساب $[M^{2+}]$:

$$[M^{2+}] = Kc \cdot \frac{[MY^{2-}]}{[Y^{4-}]}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وبإشارة سالبة نجد :

$$pM = pKc + \log \frac{[Y^{4-}]}{[MY^{2-}]}$$

10-4-2- تأثير تركيز المواد المتفاعلة :

إن تركيز المواد المتفاعلة تؤثر على معايرات التعقيد وتصبح أكثر وضوحاً مع زيادة التركيز.

10-4-3- تأثير قيمة حموضة المحلول :

لقد لوحظ أن الـ EDTA هو حمض رباعي الوظيفة H_4Y ، أي أن تفككه يتغير بتغير قيمة pH المحلول ، بالتالي فإن المعقد المتشكل ونتائج المعايرة ترتبط بقيمة pH المحلول .

10-5- بعض التطبيقات على معايرات التعقيد :

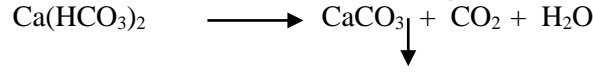
- تحديد القساوة الكلية للماء :

تنتج قساوة الماء (Hardness of water) بشكل رئيسي عن وجود أملاح الكالسيوم والمغنزيوم في الماء بنسبة أعلى من المسموح بها عالمياً في مياه الشرب ، حيث في هذه الحالة يسمى الماء بالماء القاسي أو العسر Hard water . أما عندما تكون نسبة أملاح الكالسيوم والمغنزيوم بنسبة ضمن الحد المسموح به عالمياً يقال عن الماء بأنه ماء يسر أو طري Soft water .

ويجب التمييز بين نوعين من القساوة :

أ- القساوة المؤقتة :

وسبب وجودها أملاح البيكربونات ، مثل $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ، $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ وبعض الأملاح الأخرى . وتزال القساوة المؤقتة عادة بغليان الماء فتتحول أملاح البيكربونات إلى الكربونات الراسبة ، والتي يسهل فصلها بعملية الترشيح أو الإبانة ، كما في المعادلة التالية :



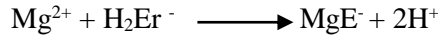
ب- قساوة دائمة :

وهي تنتج بشكل رئيسي عن أملاح الكالسيوم والمغنيزيوم في الماء على شكل كربونات أو كبريتات أو كلوريدات . ولا تزال هذه القساوة بالغليان إنما يجب معالجتها بطرق فيزيائية وكيميائية مكلفة .

وأفضل طريقة لتحديد قساوة الماء الكلية هي باستخدام معايرت التعقيد . والتي تعتمد على أخذ كمية مقاسة بدقة من الماء المدروس ويضاف إليه محلول موقى نشادري (pH=10) . ثم تضاف كمية قليلة من مشعر الأريوكروم الأسود-T ولندرس آلية طريقة التحليل :

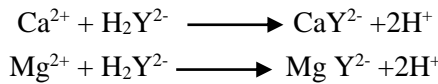
1- قبل بدء المعايرة :

يتفاعل مشعر الأريوكروم الأسود T- (H_3Er) مع أيونات المغنيزيوم لإعطاء معقد ذي لون أحمر أرجواني :



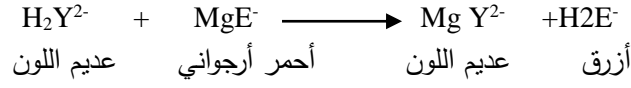
2- أثناء المعايرة :

تتم معايرة المزيج السابق بمحلول قياسي من الـ EDTA (H_2Y^{2-}) . حيث يتفاعل H_2Y^{2-} مع جميع أيونات الكالسيوم الموجودة في المحلول وفق التفاعلين التاليين :



3- عند نقطة نهاية المعايرة:

هنا يتم تخليص أيونات Mg^{2+} من المعقد المتشكل ما بين المشعر وأيون المنغنيزيوم (MgEr^-) لتشكيل معقد أقوى منه ما بين Mg^{2+} والـ EDTA أي المعقد MgY^{2-} ، وهنا يظهر اللون الأزرق الذي يمثل لون المشعر الحر :



وبالتالي عند الانقلاب اللون يسجل الحجم المستهلك من الـ EDTA ومن ثم تحسب القساوة بوحدة الـ ppm (ملغ/ ليتر) على هيئة كربونات الكالسيوم . وأحيانا بالدرجة الفرنسية والتي وحدتها هي (ملغ / 100 مل) .

كما يمكن حساب القساوة الدائمة للماء ، وذلك بالطريقة السابقة نفسها لكن بعد غليان الماء لمدة نصف ساعة وعلى نار هادئة وبلطف ، ومن ثم يكمل الحجم بالماء المقطر إلى الحجم الأصلي الذي كان قبل الغليان . ومن ثم يرشح الماء ، وتؤخذ كمية منه وتعاير كما في الطريقة السابقة .

وبالتالي يمكن حساب القساوة المؤقتة للماء من حاصل طرح القساوة الدائمة من القساوة الكلية ، أي أن :

$$\text{القساوة الكلية للماء} = \text{القساوة الدائمة} + \text{القساوة المؤقتة}$$

وبالتالي : القساوة المؤقتة = القساوة الكلية - القساوة الدائمة