الفصل الحادي عشر

معايرات التعقيد

مقدمـــة

- تعتبر معايرات التعقيد من اهم الطرق لتقدير أيونات الفلزات عن طريق معايرتها بمحاليل قياسية قادرة على تكوين معقدات عند ظروف معينة بحيث تتميز هذه المعقدات بالثباتية وهذا يعتمد على مايسمى بثابت التكوين Stability constant .
- كلما كان ثابت التكوين للمعقد الناتج كبيرا كلما كان التفاعل أقرب الي التمام . ولهذا فإن اختيار المواد المعقدة Ligand مهم جدا
- يمكن تمييز نقطة النهاية في معايرات التعقيد بتكون او اختفاء الراسب .
- تستخدم أدلة التعادل والأدلة الفلزية في هذا النوع من المعايرات .
- بشكل عام تتفاعل أيونات العناصر مع اللواقط المانحة للإلكترونات لتكون معقدات تناسقية قد تكون متعادلة الشحنة أو موجبة الشحنة أو سالبة الشحنة

- أشهر المواد المستخدمة في معايرات التعقيد

١. نترات الزئبق الثنائي $Hg(NO_3)_2$

٢. نترات الفضة $AgNO_3$

٣. كبريتات النيكل $NiSO_4$

٤. سيانيد البوتاسيوم KSCN

٥. الاحماض عديدة الكربوكسيل الأمينية مثل الإيثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA)

٦. نيتريلو ثلاثي حمض الخل (NTA)

- **تطبيقات معايرات التعقيد**

١. تقدير العناصر بالEDTA

٢. عسر الماء

تقدير العناصر بالـ EDTA

يعتبر EDTA من أهم العوامل المستخدمة في المعايرات المعقدة (أفضل لاقط لمعايرة الفلزات) وذلك للأسباب التالية:

١. لأنه يكون معقدات ذائبة وغير ملونة وثابتة مع أغلب الفلزات

٢. لأنه سداسي الأسنان و أغلب الفلزات يكون عددها التناسقي ٤أو ٦ لذا فانه يتفاعل مع أيون الفلز في خطوة واحدة مما يجعل التغير عند نقطة التكافؤ حادا و كبيرا.

ال EDTA أنيون سالب ولذلك يمكن استخدامه لتقدير العديد من الفلزات بعدة طرق منها :

- المعايرات المباشرة
- المعايرات الخلفية
- المعايرات الغيرمباشرة (معايرات الاحلال – المعايرات القاعدية)

كما يمكن استخدام EDTA لتقدير الأنيونات بطرق المعايرات الغير مباشرة أو الخلفية

تقدير العناصر بالـ EDTA

طرق معايرة الأيونات بال EDTA

- المعايرة المباشرة:

يثبت الرقم الهيدروجيني لمحلول الفلز المعاير بواسطة محلول منظم ثم يعاير بمحلول قياسي من الـ EDTA في وجود دليل فلزي مناسب

عندما يكون تفاعل الأيون الفلزي مع الـ EDTA بطيئا فإننا نلجا الي التسخين .

- المعايرة الخلفية:

- نلجأ الي المعايرة الخلفية عند ترسب الايون المعاير أو عدم وجود دليل مناسب أو بطء التفاعل مع الـ EDTA.

يضاف الي محلول الفلز المعاير كمية زائدة ومعلومه من الـ EDTA ثم يثبت الرقم الهيدروجيني بإضافة محلول منظم مناسب

وتعاير الكمية الزائدة من الـ EDTA بمحلول قياسي من فلز آخر كالزنك او المغنيسيوم في وجود دليل فلزي مناسب

يجب ان يكون معقد الأيون الفلزي مع الـ EDTA أكثر ثباتا من معقد الـ EDTA مع الزنك او المغنيسيوم .

تقدير العناصر بالـ EDTA

- **المعايرات الغير مباشرة:**

تشمل

معايرات الاحلال وفيها يضاف لمحلول الفلز المعاير زيادة من محلول يحتوي على الـ EDTA على هيئة معقد الزنك او المغنيسيوم ، فإذا كان الايون الفلزي المعاير يكون معقدا مع الـ EDTA أقوى من معقد الزنك او المغنيسيوم مع الـ EDTA فإنه سيحل محله في المعقد.

$$MgY^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MY^{2-} + Mg^{2+}$$

ثم يعاير الأيون الفلزي المتحرر بمحلول قياسي من EDTA

و المعايرات القاعدية وفيها يضاف لمحلول الفلز المعاير زيادة من محلول يحتوي على الـ EDTA وبعد نهاية التفاعل تعاير أيونات الهيدروجين بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم

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

تقدير العناصر بالـ EDTA

- **معايرة الأنيونات**

الأنيونات لا تكون معقدات مع الـ EDTA ولايمكن تقديرها مباشرة بواسطته.

يمكن تقدير الانيونات بطريقة المعايرات الخلفية وذلك بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول الكاتيون فبتفاعل مع الأنيون المراد تقديره وبعد نهاية التفاعل تعاير الزيادة من الكاتيون بمحلول قياسي من الـ EDTA

مثال

تقدير الكبريتات بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول الباريوم القياسي فتترسب كبريتات الباريوم ثم تعاير الزيادة بواسطة محلول الـEDTA

تقديرأيون السيانيد بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول قياسي يحتوي أيون النيكل Ni^{2+} ثم تعاير الزيادة من Ni^{2+} بواسطة محلول الـEDTA

عسر الماء

- السبب الرئيسي في عسر الماء وجود أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم فيه .

- **تعريف العسر الكلي للماء:**

هو كمية أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم الموجودة في لتر واحد منه .

- ينقسم العسر الي قسمين هما :

١. العسر المؤقت

٢. العسر الدائم .

عسر الماء

3.1 – العسر المؤقت

- ينتج بسبب وجود أملاح بيكربونات الكالسيوم $Ca(HCO_3)_2$ و بيكربونات المغنيسيوم $Mg(HCO_3)_2$.
- يمكن إزالة هذا النوع من العسر بالغليان حيث تتحول البيكربونات الي كربونات وينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون , بعد ذلك يتم ترسيب كربونات الكالسيوم اوكربونات المغنيسيوم ثم تفصل بالترشيح.
- يمكن تقدير الكربونات الناتجة بمعايرتها بمحلول قياسي من الـ EDTA , كما يمكن تقدير البيكربونات بمحلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك في وجود دليل الميثيل البرتقالي كما يتضح من المعادلتين

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCL \longrightarrow CaCl_2 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCL \longrightarrow MgCl_2 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$

3.1 – العسر الدائم

- ينتج بسبب وجود أملاح الكالسيوم و المغنيسيوم الأخرى مثل الكبريتات والكلوريدات وهذه الأملاح لايمكن إزالتها بالغليان ولذلك تسمى بالعسر الدائم .
- يمكن التخلص من هذا النوع من العسر بإضافة كربونات الصوديوم Na_2CO_3 فتترسب كربونات الكالسيوم والمغنيسيوم كما في المعادلتين

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow MgCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

طريقة أخرى اقتصادية للتخلص من العسر الدائم تعتمد على استخدام معقدات مثل الزيولايت.

يمكن أيضا التخلص من هذا العسر بإستخدام الأحماض العضوية الكربوكسيلية ذات الجزيئات الكيميائية الكبيرة .

- يمكن تقدير أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم بإضافة كمية زائدة من كربونات الصوديوم ثم معايرة الكمية المتبقية بمحلول قياسي من حمض الهيدروكلوريك .
- طريقة أخرى حديثة لتقدير هذه الاملاح تعتمد على معايرة الكالسيوم والمغنيسيوم بواسطة الـ EDTA في وجود دليل إيريوكروم بلاك تي