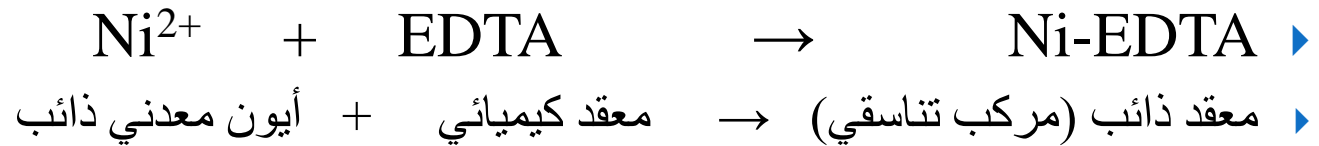
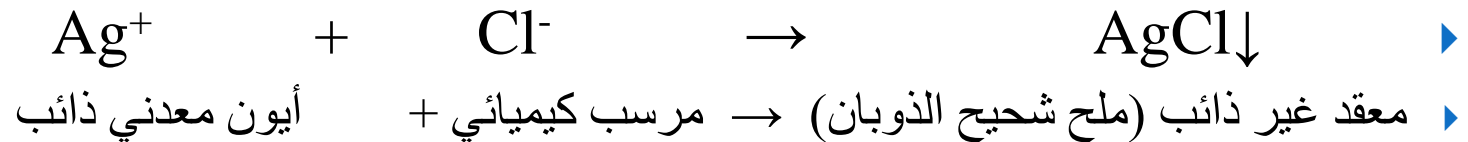


▶ معايرات التعقيد

▶ Complex - Formation Titrations

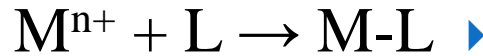
- ▶ بصورة ما يمكن اعتبار معايرات الترسيب متشابهة بالجملة مع معايرات التعقيد حيث أن كلا منهما عبارة عن تفاعل كيميائي بين ايونات معدنية (مثل Ag^+ في معايرات الترسيب أو أيونات Ca^{2+} أو Ni^{2+} في معايرات التعقيد) مع مركبات وعوامل تعقيد (مثل Cl^- في معايرات الترسيب أو EDTA في معايرات التعقيد).
- ▶ وتكون نواتج هذا التفاعل إما تكون معقدات أو مركبات تناسقية/تساهمية coordination complex قليلة التحلل (وهو أساس مبدأ معايرات التعقيد) أو معقد ناتج في هيئة ملح شحيح الذوبان (وهو أساس مبدأ معايرات الترسيب).



ولهذا ليس غريبا أن نجد أن أصول هذه المعايير قد تعود إلى منتصف القرن التاسع عشر لتقدير Cl^- أو CN^- بواسطة ايونات Ag^+ أو Hg^{2+} بواسطة العالم الالمانى ليبيج.

الفكرة الأساسية لمعايير التعقيد:

- العديد من أيونات الفلزات أو الكاتيونات إجمالاً قادرة على التفاعل مع مركبات لديها زوج الكتروني حر غير رابط على ذرات O أو N أو S في تركيبها الجزيئي ولهذا نقول عن هذه المركبات بأنها مانحة للزوج الإلكتروني (e⁻ pair donor).
- ونتيجة لمنح هذا الزوج الإلكتروني الحر غير الرابط تتكون رابطة تساهمية بين المعدن الفلزي وبين الجزيء المانح للإلكترون وبهذا ينتج مركب أو معقد تساهمي / تناسقي:



- يدعى الأيون أو الجزيء المانح للإلكترونات باللائق ligand أو العامل المعقد complexing agent ومن أمثلتها جزيء الماء أو الأمونيا أو الهاليدات فكلها لواقط غير عضوية شائعة.
- لاحظ أن الأيون الفلزي يستقبل الزوج الإلكتروني فهو بذلك يوصف بأنه حمض لويس في حين أن اللاقط المانح لهذا الزوج الإلكتروني يسمى قاعدة لويس.
- وكذلك عدد الروابط التساهمية المتكونة بين الكاتيون أو الفلز وبين اللاقط تسمى العدد التناسقي وقيمة غالباً 2 أو 4 أو 6.

▶ أنواع اللواقط types of ligands

▶ أحادية الاسنان (unidentate/ single toothed)

▶ لأنها ترتبط بالمعدن عبر رابطة تساهمية واحدة فقط حيث أنها تحتوي مجموعة واحدة قادرة على منح الزوج الإلكتروني الحر. واغلب اللواقط أحادية الاسنان لواقط غير عضوية مثل:



▶ وبعض اللواقط أحادية الاسنان قد تكون مركبات عضوية بها المجاميع العضوية الفعالة مثل مجموعة الكاربونيل أو مجموعة الكاربوكسيل أو مجموعة الأمين.

▶ ثنائية الاسنان (bidentate ligands)

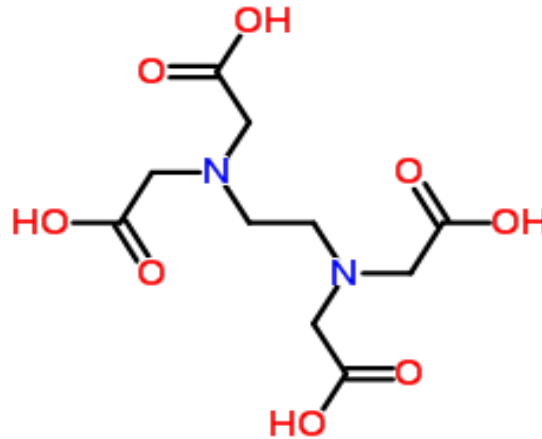
▶ وهنا نجد أن المعقد التساهمي يحتوي على مجموعتين مانحتين للإلكترونات ترتبط بالأيون الفلزّي بواسطة رابطتين تساهميتين ومن أشهر أمثلتها عامل التعقيد:



عديدة الاسنان (polydentate) ▶

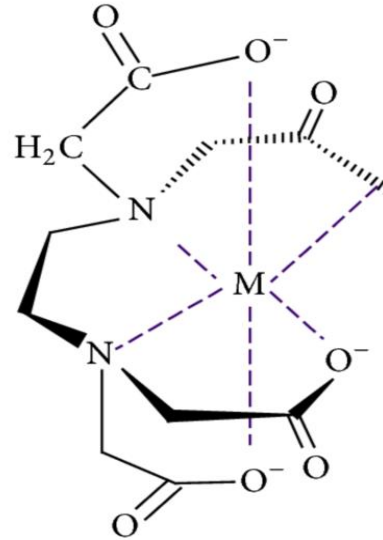
ويحتوي هذا النوع من اللواقط على ثلاث مجاميع فأكثر قادرة على منح الزوج الإلكتروني الحر وذلك لتكوين الروابط التساهمية. ومن أشهر اللواقط عديدة الاسنان:

Ethylene **D**iamine **T**etra **A**cetic acid (EDTA) ▶



تنبیه:

- ▶ إذا كان اللاقط أو عامل التعقيد يحتوي على مجموعتين فأكثر من الاسنان فإنه يرتبط بالكاتيون برابطتين تساهميتين أو أكثر ونتيجة لذلك يكون الشكل البنائي للمركب (المعقد) التناسقي يحتوي على حلقة أو أكثر.
- ▶ ولهذا يطلق على عامل التعقيد هذا أسم خاص حيث يسمى بعامل التعقيد الكلابي أو المخلبي **chelating agent** والمركبات الناتجة منه باسم المعقدات الكلابية أو المخلبية.



- ▶ تجدر الإشارة إلى أن تطوير عوامل التعقيد في منتصف القرن العشرين حسن بشكل كبير تطبيقات واستخدامات معايير التعقيد مقارنة بالطرق القديمة التي كانت تستخدم عوامل التعقيد أحادية الأسنان وذلك للأسباب التالية:
- ▶ (1-) عوامل التعقيد المخليبية مركباتها ثابتة جدا ومستقرة ولا تتفكك (ثابت التكوين لها عالي في حدود 10^7-10^{25} : k_f) وذلك نظرا لوجود عدد كبير من الروابط التساهمية بين اللاقط والمعدن الفلزي.
- ▶ (2-) هي أكثر انتقائية بسبب التركيب الهندسي والفراغي لللاقط وكذلك لوجود تنوع في عدد ونوع الذرات المانحة للزوج الإلكتروني الحرب فبعض الفلزات قد يفضل الارتباط بذرة O وبعضها الآخر قد يفضل N ولهذا يقال أن عامل التعقيد المخليبي EDTA بإمكانه الارتباط بأكثر من 40 عنصر عن طريق التحكم في قيمة الـ pH بالإضافة للتركيب الفراغي.
- ▶ (3-) نسبة التفاعل 1:1 بين عامل التعقيد المخليبي وبين الكاتيون ولهذا التفاعل بينهما يتم في خطوة واحدة فقط وهذا من شأنه أن يجعل نقطة النهاية تكون واضحة على العكس من التفاعل الذي يكون في أكثر من خطوة بين المعدن وبين من أكثر من لاقط أحادي السن مثل $Al(F)_6^{3-}$ أو $Ni(CN)_4^{2-}$ وبهذا قد لا يتم التفاعل بشكل كامل وعلية لا تكون نقطة التكافؤ حادة.

▶ معايرات الـ EDTA

▶ كما تم التركيز في معايرات الترسيب على المعايرات الفضية سوف يتم هنا في معايرات التعقيد التركيز على استخدام عامل التعقيد المخلي EDTA والذي يعتبر أهم عوامل التعقيد المستخدمة في الكيمياء التحليلية. وذلك لكونه يعطي معقدات مخربية قوية مع عدد كبير من أيونات الفلزات ذات الأهمية البيئية والصناعية والطبية.

▶ حيث أن اللاقط كما ذكرنا يحتوي ستة مواضع لتكوين روابط تساهمية ولهذا يعرف عامل التعقيد هذا باسم سداسي الأسنان hexadentate ويقال أنه يستخدم لتقدير عدد كبير من العناصر الكيميائية قد تزيد عن أربعين عنصر وعليه يعد EDTA من أكثر الكواشف الكيميائية المستخدمة في المعايرات الحجمية.

▶ تجدر الإشارة إلى أن ارتباط الـ EDTA بالمعدن M يتم في هيئة شكل القفص cage – like structure حيث يوجد المعدن في المنتصف في حين يلتف EDTA ويطوق المعدن في شكل هيئة القفص من أعلى ومن أسفل في شكل ثماني الوجيه.

▶ ولهذا حتى تتم عملية الانتقائية في الاختيار بين ارتباط EDTA والعناصر المختلفة هذا يعتمد على حجم الايون الفلزي ومن ثم التوزيع الفراغي الهندسي لـ EDTA حيث نجد فلزات تكفي بأربع روابط في حين أخرى قد تحتج خمسة أو ستة روابط

▶ وكذلك بعض العناصر تفضل الارتباط عبر الأزواج الحرة على ذرة النيتروجين بينما البعض الآخر قد يفضل تلك الموجودة على ذرة الأوكسجين وهكذا.

▶ ولتسهيل كتابة معادلات التعقيد لـ EDTA يرمز له بالصيغة H_4Y حيث تمثل H ذرات الهيدروجين الحمضية الأربعة القابلة للتأين في حين يرمز Y لباقي الجزيء.

▶ الخواص الحمضية لـ EDTA

▶ هذا اللاقط المخلبي هو عبارة عن حمض عضوي ضعيف (نظرا لاحتوائه على أربع مجاميع كربوكسيلية) ولهذا هو يعتبر amino carboxylic acid وبهذا بالإضافة لخواصه المخلبية التعقيدية فهو يتأين في الأوساط المائية كحمض ضعيف يتفكك على أربع مراحل بشكل متدرج:



▶ **لاحظ 1-** أن عملية التفكك وقيم ثابت الاتزان لأي مرحلة من المراحل الأربعة هذه تعتمد على قيمة $[H^+]$ وبالتالي هي تعتمد بشكل كبير على قيمة الـ pH للمحلول. وبناءً عليه يمكن التحكم في اختيار أي طور منها موجود في وسط التفاعل فمثلاً:

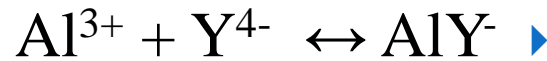
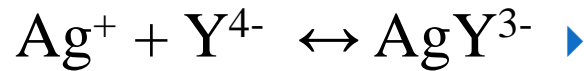
▶ في الوسط الحمضي العالي pH 2-3 تكون الأطوار H_4Y و H_3Y^- هو السائد

▶ في الوسط الحمضي المتوسط pH 4-5 تكون الأطوار H_2Y^{2-} هو السائد

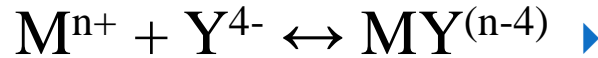
▶ في الوسط القاعدي المتوسط pH 7-10 تكون الأطوار HY^{3-} هو السائد

▶ في الوسط القاعدي العالي pH >10 تكون الأطوار Y^{4-} هو السائد

▶ (-2) معقدات EDTA مع الكاتيونات هي مركبات غير ملونه ونسبة التفاعل لها دائما تكون 1:1 بغض النظر عن الشحنة الموجودة على الكاتيون:

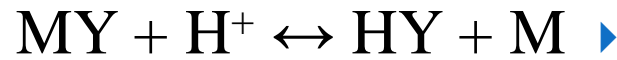


▶ وبصيغة عامة يمكن كتابة التفاعل بين EDTA والايون الفلزي:



▶ (-3) وبالجملة ونظرا لأن Y^{4-} عليية شحنة سالبة عالية ولأن معقد الكاتيون الموجب سوف يكون مستقر جدا، فإنه يفضل أن تجري معايرة الايون في الوسط القاعدي $\text{pH} > 10$ (في حالة عدم وجود حالات تداخل حادة من كاتيونات أخرى لأنه في هذه الحالة ولتحسين الانتقائية نعمل دور التحكم بالـ pH)

▶ وهذا أمر متوقع لأنه في الوسط الحمض العالي وحسب مبدأ لوشاتيلية فإن البروتون الزائد سوف يزاحم الكاتيون على مواقع الارتباط السالبة على عامل التعقيد EDTA:



▶ ولهذا نجد أن الكاتيونات التي معقداتها ضعيفة مع EDTA مثل Ca^{2+} أو Mg^{2+} تحتاج للوسط القاعدي العالي $pH > 10$ في حين أن معقدات كاتيونات Zn^{2+} أو Ni^{2+} قد تتحمل الوسط الحمضي الضعيف $pH 5$

▶ بينما معقدات Fe^{3+} أو Bi^{3+} يمكن معايرتها حتى في الأوساط الحمضية العالية $pH 3$ لأن عليها ثلاث شحنات موجبة فارتباطها بالمواقع السالبة على EDTA أكثر قوة وثباتيه.

▶ الادلة الكيميائية في معايرات EDTA

- ▶ هذه الادلة البصرية لها تسمية خاصة حيث تعرف باسم الأدلة الفلزية metal indicators لأنها تحتوي على فلز ايوني يكون معقد مع لاقط مخلبي.
- ▶ وكما كان الحال في أدلة معايرات التعادل ومعايرات الترسيب من كونها أحماض ضعيفة أو مرسبات ضعيفة فكذلك هنا نجد أن الادلة الفلزية هي عوامل تعقيد ضعيفة بحيث يكون معقد الكاتيون مع EDTA أكثر ثباتا من معقد الدليل مع الكاتيون.
- ▶ هذه الأدلة هي في الواقع عبارة عن أصباغ أو مواد عضوية ملونة أصلا تتفاعل مع بعض الفلزات لتعطي مركبات تساهمية معقدة لونها يختلف عن لون الدليل الاصيلي.
- ▶ وعلى سبيل المثال نجد أنه عند معايرة أيون Mg^{2+} بواسطة EDTA يستخدم دليل : Eriochrome black T
- ▶ **Blue color** $In^{n-} + Mg^{2+} \leftrightarrow MgIn$ **Red color**

▶ **تنبيه:** نظرا لطبيعة عمل الدليل في معايرات التعقيد انه يجب أن يحصل مركب معقد بين الدليل وبين الكاتيون لذا لا تتوفر أدلة عامة قادرة على تكوين معقدات ملونه مع عدد كبير من الايونات الفلزية

▶ وهذا يفسر سبب وجود عدد كبير من الادلة الفزية (قد تزيد عن 200 دليل) المستخدمة في معايرات EDTA ومن أشهر هذه الادلة:

Murexide, Calmagite, Xylenol Orange ▶

▶ **طرق معايرات الـ EDTA**

▶ توجد عدة طرق لمعايرات التعقيد لتقدير عدد كبير من الكاتيونات وحتى الانيونات السالبة بواسطة كاشف EDTA من أشهرها وأهمها

1- المعايرات المباشرة Direct titrations

العديد من العناصر الكيميائية يمكن تقديرها بواسطة الطريقة المباشرة لمعايرات التعقيد من خلال استخدام محلول كاشف معلوم التركيز من EDTA كعامل تعقيد في وجود دليل مناسب.

وهذه الطريقة سهلة وأكثر ملائمة لتقدير أيونات المعادن المتنوعة بشرط التحكم الجيد في قيمة الـ pH لتحسين الانتقائية لعملية المعايرة.

مثال:

قشرة بيض احد الطيور تزن 5.6 g بعد طحنها وإذابتها في ورق حجمي سعته 250 ml أخذ من المحلول المخفف 10 ml ولمعايرة أيونات الكالسيوم المحررة من القشرة تم استخدام عامل تعقيد EDTA تركيزه 0.05 M وحجمه 44.2 ml لذا احسب النسبة المئوية للكالسيوم في قشرة البيض.

▶ الحل:

▶ عدد مولات عامل التعقيد $0.05 \times 44.2 = 2.21 \text{ mmol}$

▶ عد مولات أيونات الكالسيوم المخففة 2.21 mmol

▶ عدد مولات الكالسيوم الكلية $2.21 \times 25 = 55.25 \text{ mmol}$

▶ وزن الكالسيوم $55.25 \times 40 = 2210 \text{ mg}$

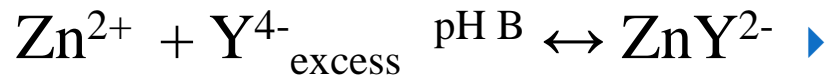
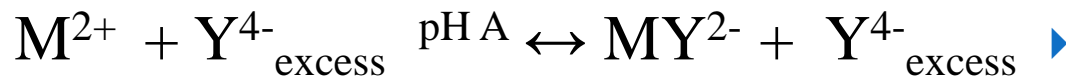
▶ نسبة الكالسيوم في القشرة $2.21 / 5.6 \times 100$

$= 39.5 \% \quad \blacktriangleright$

▶ (-2) المعايرات الخلفية back titrations

▶ في بعض التطبيقات لا يمكن تقدير بعض الكاتيونات بالطريقة المباشرة إما لعدم وجود الدليل المناسب أو لأن تفاعلها مع EDTA بطيء أو غير انتقائي أو لأن الفلز يترسب مثل Al^{3+} يترسب على هيئة $Al(OH)_3$ في الاوساط القاعدية المفضلة في معايرات التعقيد.

▶ لهذه الاسباب وغيرها يفضل استخدام طريقة لمعايرة الخلفية عن طريق إضافة كمية زائدة من كاشف EDTA إلى محلول اليون الفلزي المراد تقديره ومن ثم معايرة الكمية الزائدة من EDTA باستخدام محلول قياسي من Zn^{2+} في وجود دليل مناسب:

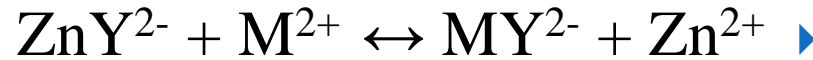


▶ يلاحظ أنه يشترط أن يكون معقد الفلز مع EDTA أكثر ثباتية من معقد Zn مع EDTA وإلا فإن أيون الزنك سوف يحل محل الأيون الفلزي في معقده.

▶ 3- معايرات الاحلال displacement titrations

▶ هي طريقة إضافية للتغلب على مشكلة عدم وجود دليل مناسب للطريقة المباشرة كما أنها أكثر سهولة من طريقة المعايرة الخلفية حيث أنها لا تتطلب تحضير محلولين قياسيين للـ EDTA وأيون الزنك.

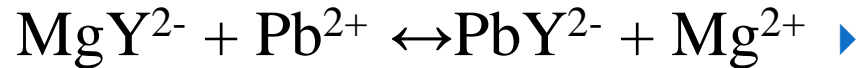
▶ وفي هذه الطريقة يتم إضافة كمية زائدة (لا يشترط معرفة تركيزها) من محلول معقد EDTA مع أيون الزنك (أي معقد ZnY^{2-}). فإذا كان الكاتيون المراد تقديره (وأحيانا هنا المشكلة) يعطي معقد مع الـ EDTA أكثر ثباتية واستقرار من المعقد الأصلي ZnY^{2-} فسيحصل تفاعل الاحلال التالي:



▶ ومن ثم كمية ايونات الزنك Zn^{2+} المحررة من هذا التفاعل يمكن تقديرها بواسطة محلول قياسي من EDTA وبمعرفة تركيز أيونات الزنك فإنها سوف تكافئ تركيز أيونات الكاتيون المراد تقديره .

▶ مثال:

▶ عينة من سبيكة البرونز (تحتوي العناصر Pb, Cu, Zn) تزن 0.3 g بعد إذابتها بحمض النيتريك أضيف لها كمية زائدة من معقد EDTA-Mg ومن ثم أيونات Mg^{2+} المحررة نتيجة تفاعل الاحلال التالي:



▶ تم تقديره بمحلول قياسي من EDTA تركيزه 0.02 M وحجمه 11.7 ml وعليه احسب النسبة المئوية للرصاص في عينة البرونز.

▶ الحل:

▶ عدد مولات EDTA = عدد مولات Mg^{2+} = عدد مولات الرصاص

$$11.7 \times 0.02 = 0.234 \text{ mmol} \quad \blacktriangleright$$

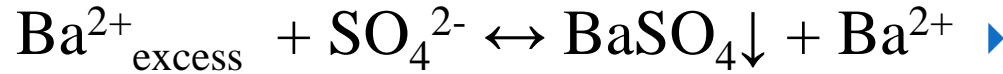
$$0.234 \times 207 = 48.4 \text{ mg} \quad \text{وزن الرصاص} \quad \blacktriangleright$$

$$(0.048 / 0.3) \times 100 \quad \text{النسبة المئوية للرصاص} \quad \blacktriangleright$$

$$= 16.1 \% \quad \blacktriangleright$$

4- معايرة الايونات anions titrations

على الرغم من عدم تفاعل الايونات السالبة من EDTA السالب الشحنة (Y^{4-}) إلا أنه يمكن تقديرها بواسطة طريقة المعايرات الخلفية غير المباشرة حيث تضاف كمية زائدة من كاتيون معيناً مثل أيون الباريوم أو أيون المغنيسيوم للتفاعل مع الأنيون السالب بشرط أن يتكون راسب شحيح الذوبان.



وبعد ان يزال هذا الراسب بالغسل والترشيح يمكن تقدير الكمية الزائدة من الايون الفلزي بمحلول قياسي من EDTA

وهذه الطريقة ملائمة لتقدير الكربونات CO_3^{2-} والكرومات CrO_4^{2-} والكبريتيد S^{2-} بالإضافة للكبريتات والاكسالات $C_2O_4^{2-}$.

▶ **مثال:** عينة خام معدنية تزن 1.5 g تم معالجتها بخليط من الأحماض لإذابتها وإتمام أكسدة عنصر الكبريت إلى أيون الكبريتات SO_4^{2-} المحررة والتي تم تقديرها عن طريق إضافة محلول قياسي من أيونات Ba^{2+} تركيزها 0.5 M وحجمها 23 ml ومن ثم معايرة أيونات الباريوم الزائدة بمحلول قياسي من EDTA تركيزه 0.4 M وحجمه 8.5 ml وعليه أحسب النسبة المئوية لعنصر الكبريت في العينة (بافتراض أن الكبريت قدر على هيئة كبريتات).

▶ **الحل:**

▶ عدد مولات أيونات الباريوم الكلية $23 \times 0.5 = 11.75 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات EDTA = عدد مولات أيونات الباريوم الزائدة

▶ $8.5 \times 0.4 = 3.4 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكبريتات $11.75 - 3.4 = 8.35 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات عنصر الكبريت 8.35 mmol

▶ وزن الكبريت $8.35 \times 32 = 267 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية للكبريت $(0.267 / 1.5) \times 100$

▶ = 17.8 %

▶ الاستخدامات التطبيقية لمعايير التعقيد

- ▶ كما هو متوقع يمكن استخدام معايير EDTA لتقدير عدد كبير من الكاتيونات وأيونات الفلزات في العديد من التطبيقات الصناعية (مثل تقدير Ag^+ في محاليل التصوير أو عنصر Pb في الدهانات) أو التطبيقات الطبية (مثل تقدير أيونات K^+ و Na^+ في الدم أو البول).
- ▶ ومع ذلك تبقى أكثر أنواع تطبيقات معايير التعقيد تلك المرتبطة بالتطبيقات البيئية مثل تقدير عسر الماء.

▶ تقدير عسر الماء water hardness

- ▶ الماء العسر هو الذي يحتوي على كمية مرتفعة من الكاتيونات والتي تكون رواسب مع الصابون (الصابون القديم لا يعطي رغوة وتم تفادي هذه المشكلة بتطوير ما تسمى المنظفات الصناعية) حيث تحل محل أيونات Na^+ أو K^+ في الرأس القطبي للصابون.
- ▶ على كل حال يعتبر تقدير عسر الماء مؤشر ومقياس ملائم للحكم على الجودة النوعية للمياه المستخدمة للشرب أو في الصناعة أو حتى في الري للمزروعات. حيث أن التراكيز العالية من أيونات الكالسيوم Ca^{2+} تسبب العديد من المشاكل مثل تقفيل وتكسير الانابيب والغلايات الصناعية وملوحة التربة الزراعية.

وبالجملة نظرا لوجود العديد من الكاتيونات الموجبة في المياه وخصوصا Ca^{2+} و Mg^{2+} بالإضافة لأيونات الفلزات الشائعة فقد تم الاصطلاح على افتراض أن تقدير كمية الكالسيوم على هيئة كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ تعتبر تقريبا جيد للكمية الكلية للكاتيونات في العينات المائية.

▶ **مثال:** عویرت عينة ماء الصنبور حجمها 100 ml عند pH 10 بواسطة محلول EDTA حجمه 55 ml إذا علمت أنه عند تحضير محلول قياسي من EDTA حجمه 30 ml احتجنا لتقييسها وتعييرها لاستخدام 15 ml من محلول $ZnCl_2$ تركيزه 0.02 M و عليه أحسب عسر الماء لعينة الصنبور بوحدة ppm

▶ **الحل:**

▶ أولاً نوجد تركيز EDTA

▶ نسبة التفاعل بين EDTA و ايون الزنك الثنائي 1:1

▶ عدد مولات كلوريد الزنك $15 \times 0.02 = 0.3 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات EDTA 0.3 mmol

▶ تركيز EDTA $0.3 / 30 = 0.01 \text{ M}$

- ▶ ثانيا نوجد عدد مولات CaCO_3 باستخدام المحلول القياسي EDTA
- ▶ عدد مولات EDTA المتفاعلة مع أيون الكالسيوم $55 \times 0.01 = 0.55 \text{ mmol}$
- ▶ عدد مولات كربونات الكالسيوم 0.55 mmol
- ▶ تركيز كربونات الكالسيوم $0.55 / 100 = 5.5 \times 10^{-3} \text{ M}$
- ▶ واخيرا نعيد التعبير عن التركيز بوحدة ppm
- ▶ $\text{ppm} = \text{M} \times \text{M Wt} \times 1000$
- ▶ $\text{ppm} = 5.5 \times 10^{-3} \times 100 \times 1000$
- ▶ $\text{ppm} = 550 \text{ mg/L}$
- ▶ وبالجملة لا يفضل ان تزيد قيمة عسر الماء عن 300 ppm

▶ تمارين تطبيقية إضافية

▶ 1-) عينة من الحليب المجفف تزن 1.5 g بعد حرقها وتحويلها إلى رماد تم معايرة عنصر الكالسيوم فيها بواسطة محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.01 M وحجمه 12.2 ml مما سبق أحسب تركيز الكالسيوم في عينة الحليب المجفف بوحدة ppm .

▶ 2-) كمية البوتاسيوم في عينة بلازما الدم حجمها 0.1 ml تم تقديرها بمعايرتها باستخدام محلول قياسي من EDTA تركيزه 0.001 M وحجمه 0.203 ml لذا أحسب تركيز أيون البوتاسيوم K^+ بوحدة mg/100 ml .

