الفصل العاشر

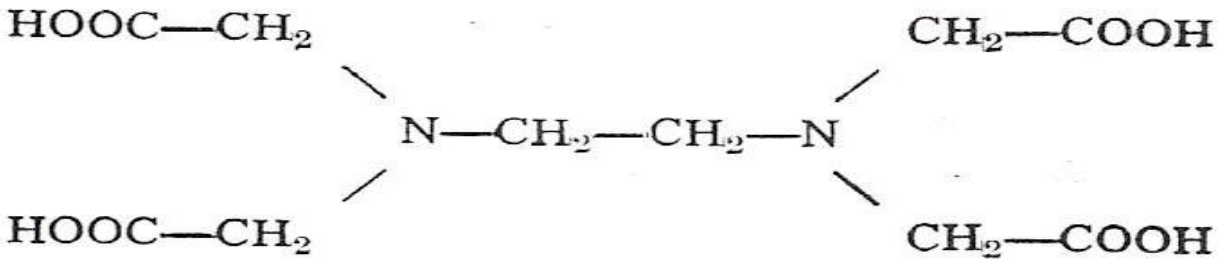
معايرات التعقيد
Complexmetric titrations

10–1– الأسس النظرية لمعايرات التعقيد :

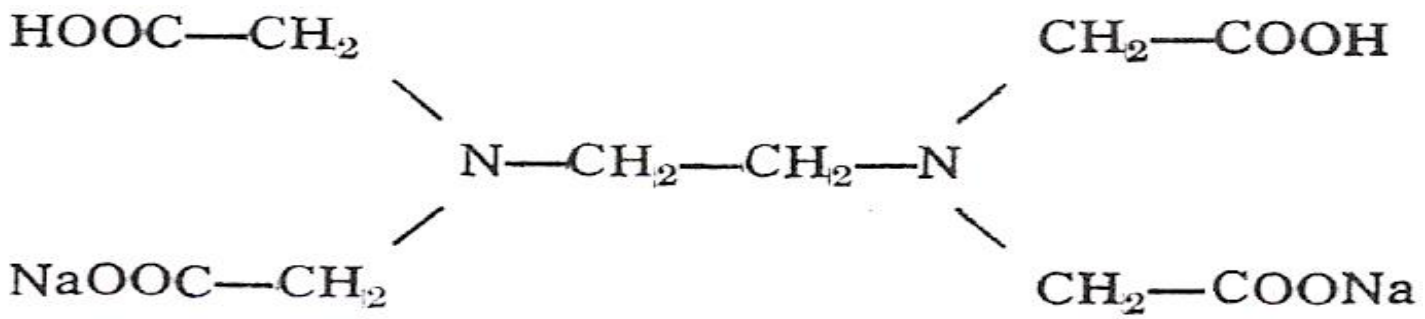
تستخدم طرائق المعايرة بتشكيل المعقدات على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية ، حيث تعتمد هذه الطرائق على تفاعلات ينجم عنها تشكل مركبات معقدة من تفاعل الأيونات المعدنية مع بعض المركبات الأخرى .

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 إتيلين 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 المتخصر 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 التأين، أما الوظيفة الرابعة فضعيفة جداً، بالتالي لايمكن أن تتأين إلا في الأوساط القلوية القوية . وعملياً فإن مركب الإيتلين ثنائي أمين رباعي حمض الخل (EDTA) ضعيف الانحلال في الماء، لذلك يتم استخدام ملحه الثنائي الاستبدال الصوديومي (إديتات الصوديوم) المنحل بشكل كبير في الماء (Na_2H_2Y) والذي يعرف في المراجع التحليلية تحت اسم التريلونB (Trilon B) أو الكومبلكسون III ، وتمثل صيغته الجزيئية بالشكل التالي :



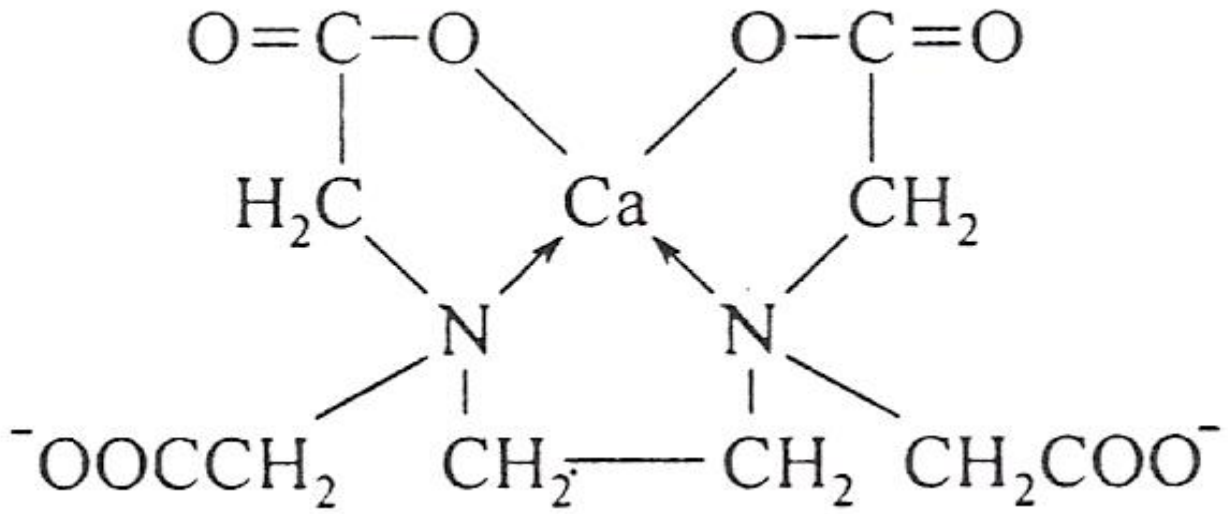
حيث يتأين في المحلول وفق المعادلة التالية :

$$Na_2H_2Y \longrightarrow H_2Y^{2-} + 2Na^+$$

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 ، أومن 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 أملاحٍ 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 الشبيه بالـ EDTA بالمخلبيات (Chelatees)

10–2 التفاعلات المستخدمة في معايرات التعقيد :

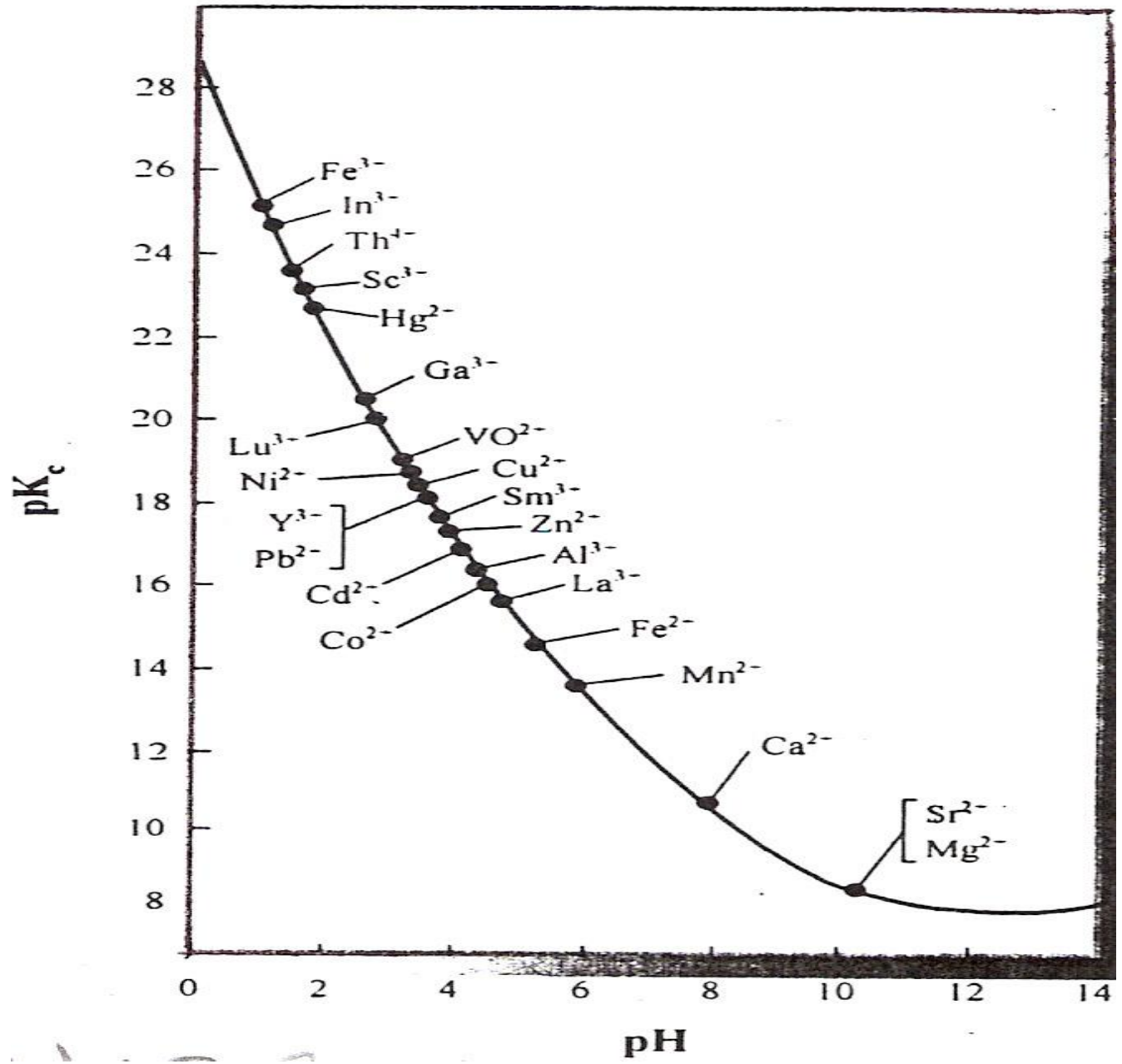
يوجد أربعة أنماط للتفاعلات المستخدمة في المعايرات القائمة على استخدام الـ EDTA في معايرات تشكيل المعقدات :

10–2–1– التفاعلات المباشرة :

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

$$Zn^{+2} + H_2y^{2-} \xrightarrow{(NH_4Cl + NH3)} Zny^{2-} + 2H^+$$

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 مابين 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 موقي 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 معقدها مع الكومبلكسون، لأن الباريوم يشكل معقداً أكثر ثباتاً مع الكومبلكسون Bay^{2-} من معقد الزنك – كومبلكسون ZnY^{2-} وذلك وفق التفاعل التالي :

$$Ba^{2+} + Zny^{2-} \longrightarrow Bay^{2-} + Zn^{2+}$$

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 :

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

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

$$2H^{+} + 2OH^{-} \longrightarrow 2H_2O$$

10-3- 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 معقداً مع الـ EDTA .

ومن الهام بالطبع ألا يشكل المشعر المستعمل مع الأيون المعدني معقداً أقوى من الذي يشكله الـ EDTA مع أيونات المعدن , لأنه في هذه الحالة لا يمكن تعيين نقطة نهاية المعايرة .

لذلك تستخدم المركبات العضوية الملونة التي تكوّن مع الأيون المعدني المدروسة معقدات ضعيفة الثبات كمشعرات أثناء المعايرة بالتعقيد , حيث يختلف لون المشعر أثناء تشكيله معقد مع الأيون المعدني عن لون المشعر الحر .

ومن الممكن تمثيل هذه الآلية على النحو التالي :

– قبل البدء بالمعايرة :

تضاف كمية قليلة من المشعر HInd إلى محلول الكاتيون M^{2+} (الأيون المعدني) . وبالتالي تحدد الأيونات المعدنية (الكاتيونات) مع المشعر :

لإعطاء معقد ملون $MInd_2$

$$M^{2+} + 2\,HInd \longrightarrow MInd_2 + 2H^+$$

لون (1) لون (2)

– أثناء المعايرة :

يتم إتحاد الأيونات المعدنية (الكاتيونات) مع الـ EDTA الذي يرمز له H_2Y^{-2}

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

- عند نقطة نهاية المعايرة :

في هذه الحالة لا توجد كاتيونات حرة في المحلول , لذلك يلجأ الـ EDTA إلى تخليص الكاتيونات من المعقد $MInd_2$, لتشكيل معقد جديد أثبت منه (ناتج عن تفاعل الـ EDTA مع الكاتيونات المأخوذة من معقد مشعر – كاتيون $MInd_2$) وذلك وفقاً للتفاعل التالي :

$$MInd_2 + H2Y^{-2} \longrightarrow MY^{2-} + 2\,HInd$$

لون (1) عديم اللون عديم اللون لون (2)

أي في نهاية المعايرة يعود اللون الأصلي للمشعر بالظهور .

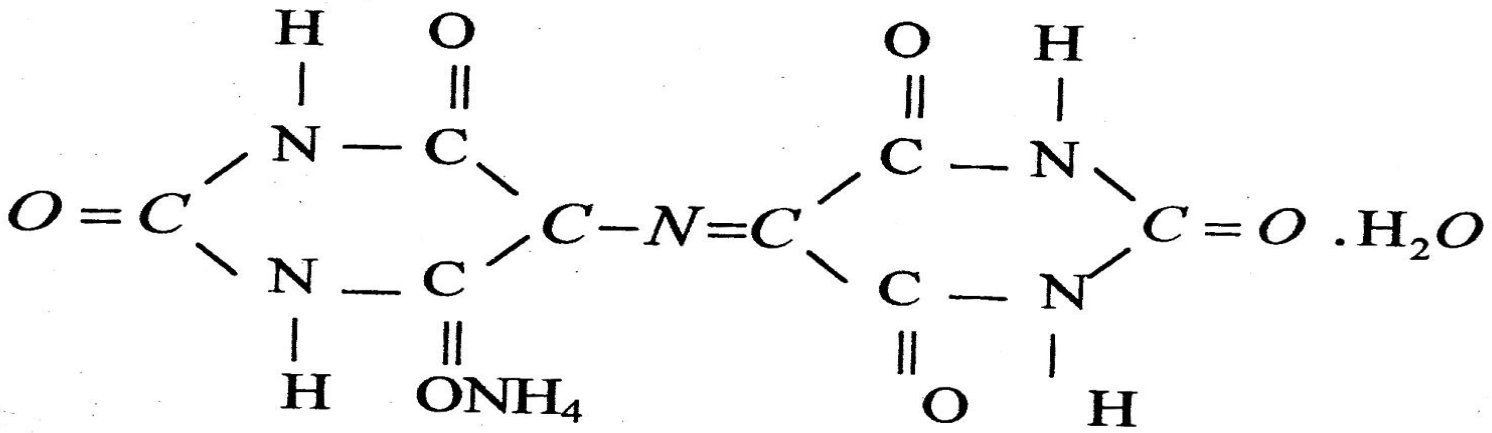
وعادة مشعرات التعقيد تغير لونها عندما يتفكك المعقد المتشكل بينها وبين الأيون المعدني .

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 : $NH_4(C_8O_6H_5N_5)\ H_2O$ 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 .

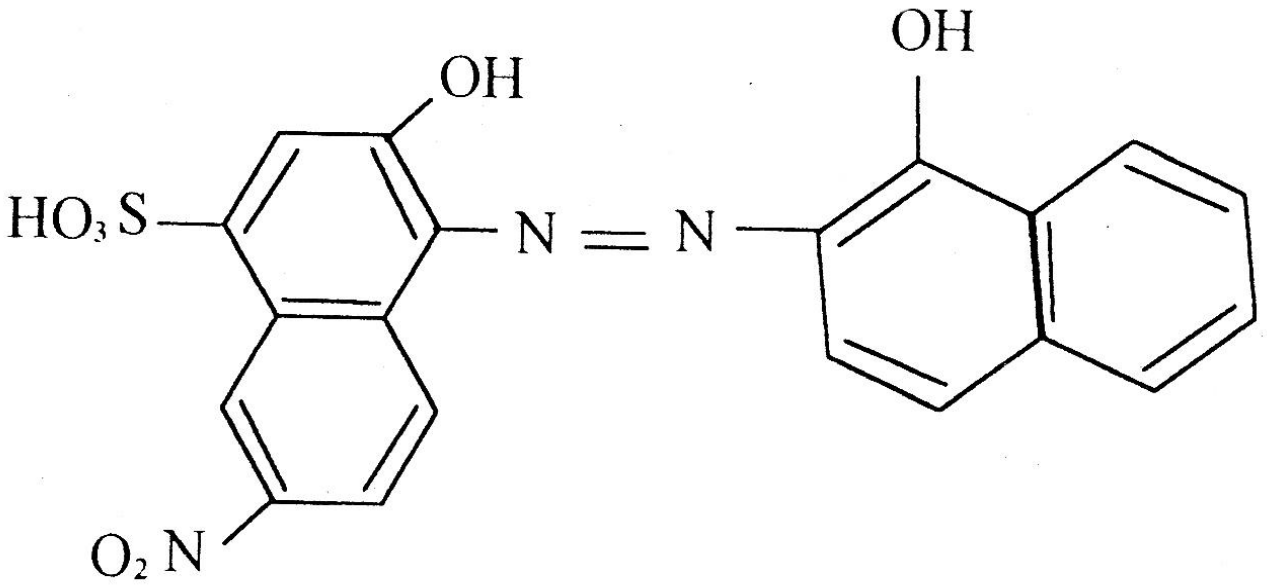
إن المحلول المائي للموروكسيد غير ثابت , ولهذا يحضر عملياً مخلوط جاف منه مع كلوريد الصوديوم بنسبة (100:1) غ . ويمتلك الموروكسيد الصيغة الكيمائية المفصلة التالية :



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 موقي 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 .

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

10-4- العوامل المؤثرة على معايرات التعقيد :

1- تأثير قيمة ثابت تفكك المعقد

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

$$MY^{2-} \rightleftharpoons M^{2+} + Y^{4-}$$

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

يمكن بالتالي حساب $[M^{2+}]$:

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

وبأخذ لوغاريتم الطرفين وبإشارة سالبة نجد :

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

2- تأثير تركيز المواد المتفاعلة :

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

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 التميز بين نوعين من القساوة :

أ– القساوة المؤقتة :

وسبب وجودها أملاح البيكربونات , مثل $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ 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 :

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + CO_2 + H_2O$$

ب–قساوة دائمة :

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

وأفضل طريقة لتحديد قساوة الماء الكلية هي باستخدام معايرات التعقيد . والتي تعتمد على أخذ كمية مقاسة بدقة من الماء المدروس ويضاف إليه محلول موقي 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 المغنزيوم لإعطاء معقد ذي لون أحمر أرجواني :

$$Mg^{2+} + H_2Er^{-} \longrightarrow MgE^{-} + 2H^{+}$$

2– أثناء المعايرة :

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

$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow CaY^{2-} + 2H^{+}$$

$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \longrightarrow Mg\,Y^{2-} + 2H^{+}$$

3- عند نقطة نهاية المعايرة:

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

$$H_2Y^{2-} + MgE^- \longrightarrow Mg\,Y^{2-} + H2E^-$$

عديم اللون أحمر أرجواني عديم اللون أزرق

وبالتالي عند الانقلاب اللون يسجل الحجم المستهلك من الـ EDTA ومن ثم تحسب القساوة بواحدة 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 :

القساوة الكلية للماء = القساوة الدائمة + القساوة المؤقتة

وبالتالي : القساوة الموقتة = القساوة الكلية – القساوة الدائمة

The End