الفصل الثامن

معايرات الأكسدة و الإرجاع

Oxidation – reduction titrations

8–1– مقدمة :

تستخدم معايرات الأكسدة والإرجاع بكثرة في التحليل الحجمي وهي تعتمد على استخدام تفاعلات الأكسدة والإرجاع أثناء ذلك . والمحاليل المستخدمة في هذه المعايرات هي محاليل المؤكسدات والمرجعات حيث تدعى العملية التي يحدث فيها انتقال الكتروني بين مادة و أخرى عملية أكسدة – إرجاع . وتسمى المادة التي تعطي الكترونات مادة مرجعة , بينما المادة التي تكتسب هذه الالكترونات المادة المؤكسدة , فمثلا أيون الحديد الثلاثي يستطيع أن يضم إلكتروناً (الشكل المؤكسد) ويتحول إلى أيون الحديد الثنائي (الشكل المرجع) ويدعى التفاعل تفاعل إرجاع .

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

مؤكسد مرجع

أو بصورة عامة :

$$OX + ne \rightleftharpoons Red$$

المؤكسد المرجع

8–2– تفاعلات الأكسدة والإرجاع :

يلاحظ في تفاعلات الأكسدة والإرجاع أن كل مادة مؤكسدة يرافقها مادة مرجعة دائماً .

فمثلاً تفاعل أيونات القصدير الثنائي مع أيونات الحديد الثلاثي يتم وفق أنصاف التفاعلات التالية :

التفاعل النصفي الأول هو تفاعل أكسدة :

$$Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$

والتفاعل النصفي الثاني هو تفاعل إرجاع :

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

نستنتج من ذلك أن تفاعل الأكسدة يعرف بأنه التفاعل الذي يرافقه خسارة في الإلكترونات أي ارتفاع في درجة الأكسدة . لذلك في التفاعلين النصفين السابقين تعدّ كل من Fe^{3+} و Sn^{4+} أجساماً مؤكسدة بينما Fe^{2+} وSn^{2+} تعتبر أجساماً مرجعة , كما تسمى كل ثنائية من النوع Fe^{3+}/ Fe^{2+} أوSn^{4+}/ Sn^{2+} بثنائية أكسدة – إرجاع (أحياناً تسمى مزدوجة أكسدة – إرجاع) وعادة تكتب الثنائية بشكل عام بالصيغة التالية : OX/Red حيث يرمز بـ OX إلى الجسم المؤكسد ويوضع على يسار الثنائية بينما Red يمثل الجسم المرجع و يوضع على يمينها .

وحتى يكون هناك تعادل كهربائي لابد أن يتم التفاعل بين الجسم المرجع والجسم المؤكسد بعدد متساوٍ من الإلكترونات في تفاعل نصفيهما وبالتالي عند كتابة التفاعلات النصفية يتم ضربهما بأعداد الإلكترونات المتبادلة بين نصفي التفاعل وذلك حتى يتساوى عدد الالكترونات المكتسبة مع عدد الإلكترونات المفقودة في نصفي التفاعل , أي كما هو مطبق على التفاعلين التاليين :

$$1 \times \quad Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e$$

$$2 \times \quad Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

وبجمع المعادلتين $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

وبالتالي فإن تفاعل الأكسدة يرافقه تفاعل إرجاع والعكس أيضاً صحيح وبذلك يمكن كتابة تفاعل الأكسدة و الإرجاع بالشكل العام التالي :

$$n_2 \times \quad OX_1 + n_1 e \rightleftharpoons Red_1$$

$$n_1 \times \quad Red_2 \rightleftharpoons OX_2 + n_2 e$$

$$n_2\, OX_1 + n_1\, Red_2 \rightleftharpoons n_2 Red_1 + n_1\, OX_2$$

8-3- المواد المؤكسدة والمواد المرجعة

8-3-1- المواد المؤكسدة

من المواد المؤكسدة الهامة والتي تستخدم بكثرة : برمنغنات البوتاسيوم , ثنائي كرومات البوتاسيوم , فوق أكسيد الهيدروجين واليود , ولندرس كلاً منها على حده :

1- برمنغنات البوتاسيوم :

تعد برمنغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ من المؤكسدات القوية التي تستخدم بكثرة لأنها تتمتع بكمون أكسدة عالٍ ، ولا تتطلب استخدام مشعر خلال المعايرة . حيث أن محاليل برمنغنات البوتاسيوم المركزة بنفسجية اللون , أما محاليلها الممددة فتعطي لوناً ورديا . ومحاليل البرمنغنات غير ثابتة مع الزمن وتتميز البرمنغنات بأنها يمكن أن تعطي تفاعلاً إرجاعياً مختلفاً حسب حموضة الوسط .

- في الوسط شديد الحموضة :

$$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

كمون هذا التفاعل $E^0 = +\ 1.51V$ والوزن المكافئ للبرمنغنات يساوي إلى كتلتها الجزيئية مقسومة على خمسة : $Ew = Mw/5$

- في الوسط ضعيف الحموضة :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \longrightarrow MnO_2\downarrow + 2H_2O \quad E^0 = +1.69\ V$$

والوزن المكافئ للبرمنغنات هنا : $Ew = Mw/3$

- وفي الوسط المعتدل أو قلوي ضعيف :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \longrightarrow MnO_2\downarrow + 4OH^- \quad E^0 = +1.69\ V$$

2- ثاني كرومات البوتاسيوم :

تعد محاليل ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ثابتة ومحاليلها ذات لون برتقالي وترجع ثاني الكرومات في الوسط الحمضي إلى أيونات الكروم الخضراء Cr^{3+} وفق التفاعل التالي :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = 1.33\ V$$

والوزن المكافئ لثاني كرومات البوتاسيوم هو $Ew = Mw/6$

3- فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2

يعدّ من المؤكسدات القوية في الوسط الحمضي :

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2H_2O \qquad E^0 = +1.77\ V$$

والوزن المكافئ للماء الأكسجيني هو : $Ew = Mw / 2$ لكن الماء الأكسجيني يتفكك مع الزمن و خاصة عند ارتفاع درجة الحرارة :

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

كما يمكن لفوق أكسيد الهيدروجين أن يلعب دور الجسم المرجع في حالة تفاعله مع جسم مؤكسد قوي كالبرمنغنات .

– اليود :

يعدّ اليود I_2 من المؤكسدات الضعيفة نسبياً بالمقارنة مع البرمنغنات وثنائي الكرومات ومحاليلها قليلة الانحلال في الماء لذلك يحل اليود في محاليل يوديد البوتاسيوم وبالتالي يتشكل الأيون المعقد I_3^- :

$$I_2 + KI \longrightarrow KI_3$$

أو بالشكل : $I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$

ترجع محاليل اليود السمراء القاتمة (بني محمر) إلى أيونات اليوديد العديمة اللون وفق المعادلة التالية :

$$I_3^- + 2\,e \longrightarrow 3\,I^-$$

وغالباً ما يعبر عنه بالتفاعل التالي :

$$I_2 + 2\,e \longrightarrow 2\,I^- \qquad E^0 = +0.53\ V$$

حيث يتضح من خلال المعادلة السابقة أن كل ذرة من اليود تضم إلكتروناً واحداً وبالتالي فإن الوزن المكافئ لليود يساوي وزنه الذري 126.9 .

8-3-2 المواد المرجعة :

أهمها : ثيوسلفات الصوديوم , حمض الأوكساليك , الحديد الثنائي , يوديد البوتاسيوم .

1- ثيوسلفات الصوديوم :

إن محاليل ثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ثابتة في المحاليل الخالية من CO_2 وتستخدم بشكل دائم في معايرة اليود حيث تتأكسد إلى $S_4O_6^{2-}$:

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e$$

الوزن المكافئ لثيو سلفات الصوديوم : $Ew = Mw/1$

2- حمض الأوكساليك :

تستخدم أيون الأوكسالات (حمض الأوكساليك ,أوكسالات الصوديوم..) بشكل خاص لمعايرة محاليل البرمنغنات حيث تتأكسد وفق التفاعل التالي :

$$C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2CO_2 + 2e$$

الوزن المكافئ لحمض الأوكساليك: $Ew = Mw/2$

3- الحديد الثنائي :

إنَّ محاليل الحديد الثنائي سريعة التأكسد في الهواء , وللتخفيف من ذلك تحضر في وسط من حمض الكبريت 0.1M . وغالباً ما يحضر محلول الحديد الثنائي من استخدام ملح مور وهو ملح مضاعف مؤلف من كبريتات الحديدي وكبريتات الأمونيوم مع ست جزيئات من الماء $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ حيث إن محاليله تقاوم الأكسدة الهوائية . وعندما تتفاعل مع المواد المؤكسدة تتحول أيونات الحديد الثنائي إلى الحديد الثلاثي وفق التفاعل التالي :

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e$$

4- يوديد البوتاسيوم :

تستخدم محاليل يوديد البوتاسيوم (KI) كجسم مرجع في كثير من التفاعلات حيث تتحول إلى اليود الحر كما في المعادلة التالية :

$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e$$

8-4- علاقة نرنست

ربط العالم نرنست بين كمون التوازن و تركيز المادتين المؤكسدة والمرجعة في ثنائية ما وفقاً لتفاعل الأكسدة والإرجاع بالشكل التالي :

$$OX + ne \rightleftharpoons Red$$

وحصل العالم نرنست على علاقته المشهورة :

$$E = E^0 - \frac{0.06}{n} \log \frac{[Red]}{[OX]}$$

أو بالشكل التالي :

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \log \frac{[OX]}{[Red]}$$

حيث E : كمون الإرجاع للثنائية Ox/Red

E^0 : كمون الإرجاع القياسي للثنائية المذكورة

n : عدد الإلكترونات المتبادلة

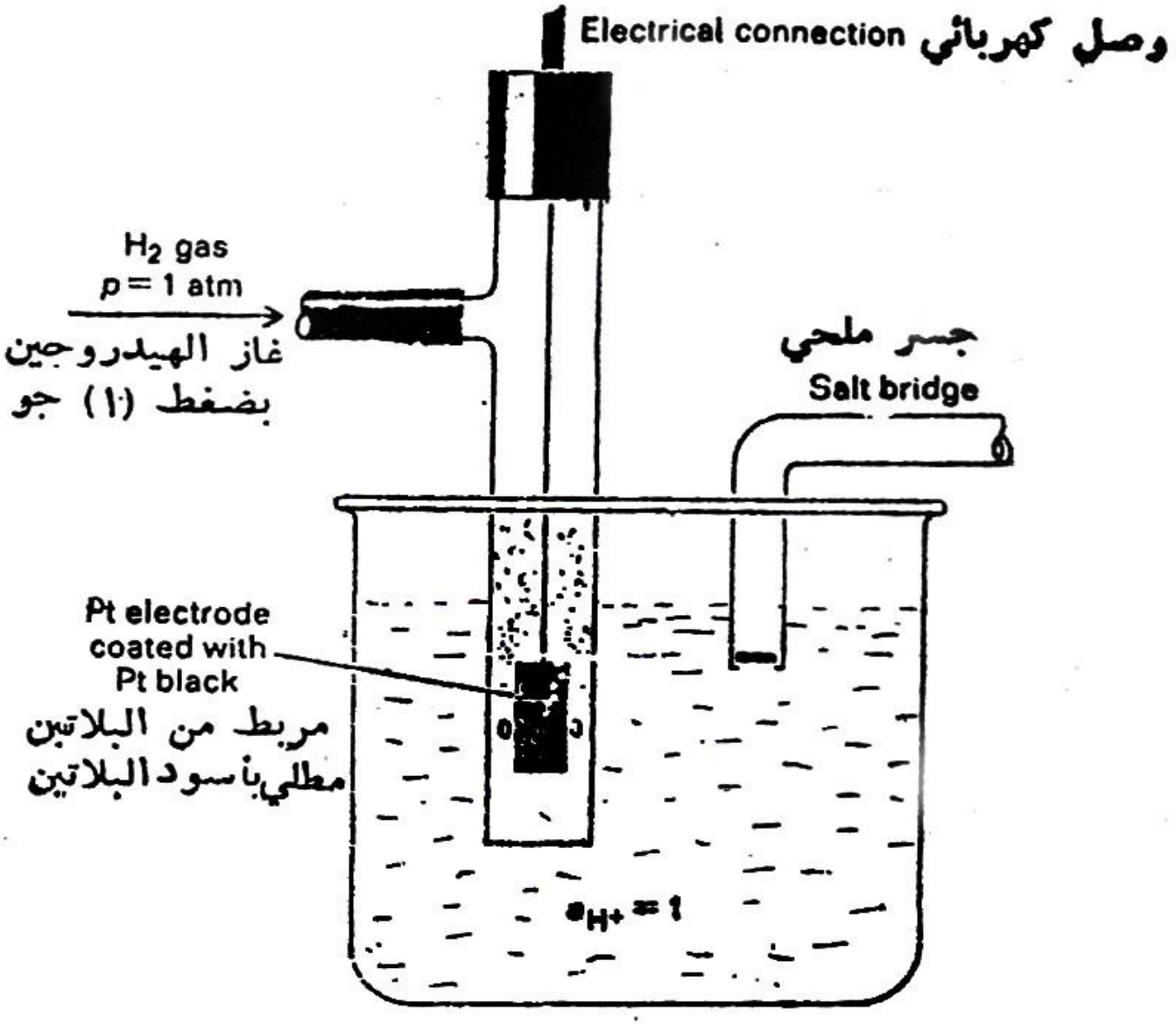
[Ox] : تركيز الجسم المؤكسد مقدراً بوحدة مول/ل

[Red] : تركيز الجسم المرجع مقدراً بوحدة مول/ل

تبين علاقة نرنست أنه عندما يكون [Ox] = [Red] فإن كمون الثنائية E يساوي إلى كمون الإرجاع القياسي E^0 .
وتبين العلاقة أيضاً أن قيمة كمون الثنائية E لا يتأثر بالتمديد لأن النسبة :
[Ox] /[Red]تبقى ثابتة أثناء ذلك .
بينما تحسب قيمة كمون الإرجاع القياسي E^0 لأي ثنائية بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين العياري Normal Hydrogen Electrode (NHE) الذي يعدّ كمونه مساوياً صفر .

ولقد تم ترتيب جميع كمونات الثنائية المقاسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين العياري في جداول , وهي جميعاً كمونات الإرجاع للثنائيات المقاسة لاحظ الجدول رقم (1) الذي يوضح الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض العناصر بالنسبة لمسرى الهيدروجين العياري .

ويمثل الشكل (1) مسرى الهيدروجين العياري الذي يتألف من وعاء يحوي أيونات الهيدروجين بتركيز 1M غمس فيه قضيب من البلاتين يغطي نهايته طبقة من مسحوق البلاتين (أسود البلاتين) وذلك للحصول على مساحة سطح كبيرة عند نهاية المسرى من أجل تسهيل عملية التبادل الإلكتروني (علماً بأن البلاتين لا يساهم في التفاعلات الكيميائية إنما تكمن مهمته في تبادل الإلكترونات فقط) و يمرر فيه غاز الهيدروجين تحت ضغط 1 atm .



الشكل (1) مسرى الهيدروجين العياري

الجدول (1) الكمونات القياسية الإرجاعية لبعض الثنائيات مقيسة بالنسبة لمسرى الهيدروجين

التفاعل	E° (volts)	
$F_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3.06	
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07	
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01	
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.842	
$H_2O_2 + 2H^{+2} + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.695	
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$		1.70.1F $HClO_4$:1.61. 1 F HNO_3 : 1.44 ‘ 1 F H_2SO_4
$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	1.63	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.6	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2 + 3H_2O$	1.52	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1.51 , aq. H_2SO_4
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	1.47	
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455	
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.359	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33	

تابع الجدول (1)

التفاعل	E° (volts)	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons ICl_2 + 3H_2O$	1.24	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	1.24, 1 F $HClO_4$
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229	
$IO_3 + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.195	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	1.15	
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.087	
$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br$	1.065	1.05, 4 F HCl
$ICl_2^- + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 2Cl^-$	1.06	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	1.00	
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	1.00	
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0.987	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0.94	0.92, 1 F HNO_3
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.920	0.907, 1 F $HClO_4$
$H_2O_2 + 2e \rightleftharpoons 2OH^-$	0.88	
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86	
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0.854	
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.799	0.228, 1 F HCl; 0.792, 1 F $HClO_4$: 0.77, 1 F H_2SO_4
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.789	0.274, 1 F HCl; 0.776, 1 F $HClO_4$; 0.674, 1 F H_2SO_4
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771	0.700, 1 F HCl; 0.732, 1 F $HClO_4$; 0.68, 1 F H_2SO_4
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0.740	
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73	

تابع الجدول (1)

التفاعل	E°	(volts)
$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	0.154	0.14. 1 F HCl
$Cu^{2+} + e \rightleftarrows Cu^{+}$	0.153	
$S + 2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2S$	0.141	
$TiO^{2+} + 2H^{+} + e \rightleftarrows Ti^{3+} + H_2O$	0.1	0.04, 1 F H_2SO_4
$AgBd + e \rightleftarrows Ag + Br^{-}$	0.095	
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$	0.08	
$Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e \rightleftarrows Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0.01	
$2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2$	0.000	—0.005, 1 F HCl, $HClO_4$
$Pb^{2+} + 2e \rightleftarrows Pb$	—0.126	—0.14, 1 F $HClO_4$; —0.29, 1 F H_2SO_4
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	—0.136	—0.16, 1 F $HClO_4$
$AgI + e \rightleftarrows Ag + I^{-}$	—0.151	
$CuI + e \rightleftarrows Cu + I^{-}$	—0.185	
$N_2 + 5H^{+} + 4e \rightleftarrows N_2H_5^{+}$	—0.23	
$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni$	—0.250	
$V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$	—0.255	—0.21, 1 F $HClO_4$
$Co^{2+} + 2e \rightleftarrows Co$	—0,277	
$Ag(CN)_2^{-} + e \rightleftarrows Ag + 2CN^{-}$	—0.31	
$Tl^{+} + e \rightleftarrows Tl$	—0.336	—0.551, 1 F HCl; —0.33, 1 F $HClO_4$, H_2SO_4
$PbSO_4 + 2e \rightleftarrows Pb + SO_4^{2-}$	—0.356	
$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	—0.37	
$Cd^{2+} + 2e \rightleftarrows Cd$	—0.40	

تابع الجدول (1)

التفاعل	E° (volts)
$Cr^{3+} + e \rightleftarrows Cr^{2+}$	−0.41
$Fe^{2+} + 2e \rightleftarrows Fe$	−0.44
$2CO_2(g) + 2H^{+} + 2e \rightleftarrows H_2C_2O_4$	−0.49
$Cr^{3+} + 3e \rightleftarrows Cr$	−0.74
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	−0.763
$Mn^{2+} + 2e \rightleftarrows Mn$	−1.18
$Al^{3+} + 3e \rightleftarrows Al$	−1.66
$Mg^{2+} + 2e \rightleftarrows Mg$	−2.37
$Na^{+} + e \rightleftarrows Na$	−2.714
$Ca^{2+} + 2e \rightleftarrows Ca$	−2.87
$Ba^{2+} + 2e \rightleftarrows Ba$	−2.90
$K^{+} + e \rightleftarrows K$	−2.925
$Li^{+} + e \rightleftarrows Li$	−3.045

8-5- معايرات الأكسدة و الإرجاع وتحديد نقطة نهايتها :

تعتمد معايرات الأكسدة و الإرجاع على تحديد تركيز المادة المدروسة بمادة معلومة التركيز وفق تفاعلات الأكسدة والإرجاع عندما تكون عدد مكافئات المادة العيارية تساوي عدد مكافئات المادة المدروسة , أي من خلال تطبيق قانون المعايرة الحجمية العام أو ما يعرف بقانون مور . إن تحديد نقطة نهاية المعايرة لهذا النوع من التفاعلات يتم وفق إحدى الطرائق التالية :

8-5-1- تحديد نقطة نهاية معايرة دون استخدام مشعر :

هناك بعض معايرات الأكسدة والإرجاع لا تحتاج إلى مشعر ويتم ذلك عندما يكون لون الشكل المؤكسد مخالفاً إلى لون الشكل المرجع الموجود في ثنائية ما ، كما هو الحال في ثنائية MnO_4^-/Mn^{2+} فلدى المعايرة بالبرمنغنات في الوسط الحمضي يحدث التفاعل التالي :

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

أي تتحول البرمنغنات من اللون البنفسجي إلى عديمة اللون Mn^{2+} وعند انتهاء المعايرة يكون لدينا فائض من أيونات البرمنغنات التي تلون المحلول باللون الوردي دالةً على إنتهاء المعايرة .

8-5-2- تحديد نقطة نهاية المعايرة بالكواشف الأيونية النوعية :

يتم في هذه الحالة استخدام الكواشف النوعية التي تتفاعل مع بعض الأيونات فقط والتي تؤدي إلى تشكيل معقد ملون . فمثلاً الكاشف المميز لأيونات الحديد الثلاثي هو ثيو سيانات البوتاسيوم لأنه يشكل مع أيونات الحديد الثلاثي معقداً أحمر اللون كما هو في التفاعل التالي :

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

أحمر

لذلك عند معايرة أيونات القصدير الثنائي Sn^{2+} بمحلول من الحديد الثلاثي يضاف إلى ارلينة المعايرة بضع قطرات من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN قبل المعايرة , ثم تتم المعايرة حتى ظهور اللون الأحمر دلالة على انتهاء المعايرة .

8-5-3- تحديد نقطة نهاية المعايرة بتشكل معقد ملون :

يمكن لبعض المركبات مثل دي ميتيل غليوكسيم أن تشكل مع أيونات الحديدي في وسط نشادري معقد ذي لون وردي ($C_4H_7N_2O_2)_2Fe.2NH_3$) لذلك عند معايرة أيونات الحديدي بكاشف ما وتنتهي أيونات الحديدي من المحلول ينقلب لون المحلول من الوردي إلى الأصفر بسبب انتهاء أيونات الحديد من المحلول مما أدى إلى تفكك المعقد السابق , وبالتالي تم الوصول إلى نقطة نهاية المعايرة (اللون الأصفر عائد لتشكل أيون Fe^{3+}) .

8-5-4- تحديد نقطة نهاية المعايرة بالامتزاز:

من أهم مشعرات الامتزاز المستخدمة في معايرات الأكسدة والإرجاع النشاء , حيث يعطي محلول النشاء لوناً أزرق في حال وجود اليود , ينتج هذا اللون عن امتزاز جزيئات اليود على سطح مطبوخ النشاء . لذلك لا يضاف النشاء إلى محاليل اليود المركزة التي تمتز بكثافة على سطح النشاء مما يؤدي إلى تشكيل طبقة امتزازية قوية يضاف إلى المحلول عند الاقتراب من نقطة نهاية المعايرة,(ويستدل على ذلك عندما يتحول لون محلول اليود البني المحمر إلى الأصفر حيث يصبح تركيز اليود منخفضاً في المحلول) .

يستخدم هذا المشعر عند معايرة اليود بمادة ما , حيث تضاف كمية من مطبوخ النشاء عندما يصبح لون المحلول أصفر فيتلون المحلول باللون الأزرق وتنتهي المعايرة بزواله دلالة على انتهاء اليود من المحلول.

8-5-5- تحديد نقطة نهاية المعايرة باستخدام مشعرات الأكسدة والإرجاع :

إن مشعرات الأكسدة والإرجاع هي ثنائيات أكسدة –إرجاع تتميز بألون مختلفة فلو رمزنا للمشعر بالشكل المؤكسد Ind_{ox} وللمشعر بالشكل المرجع Ind_{Red} لأمكن كتابة التفاعل التالي :

$$Ind_{ox} + ne \rightleftharpoons Ind_{Red}$$

لون (2) لون (1)

ومن أشهر هذه المشعرات ثنائي فينيل أمين ذو الصيغة : $NH(C_6H_5)_2$ الذي ينقلب لونه بزيادة كمون المحلول من عديم اللون (الشكل المرجع) إلى اللون الأزرق (الشكل المؤكسد) أثناء وجوده في معايرات الأكسدة والإرجاع .

8-6- بعض التطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع :

8-6-1- معايرة برمنغنات البوتاسيوم بحمض الأوكساليك

إن محاليل برمنغنات البوتاسيوم لا يمكن استخدامها كمواد قياسية أولية , لذلك لابد من تقييسها قبل استعمالها . حيث تؤكسد البرمنغنات المواد العضوية الموجودة في الماء لتعطي ثاني أكسيد المنغنيز , لذلك عند تحضير البرمنغنات يتم غلي المحلول لبعض الوقت ويترك المحلول حتى يبرد ومن ثم تتم عملية ترشيحه , لهذا السبب يجب تقييس محاليل البرمنغنات قبل استخدامها كمادة معلومة التركيز في التحليل الحجمي، وغالباً ما تتم عملية تقييس البرمنغنات بواسطة محلول قياسي أولي من حمض الأوكساليك $H_2C_2O_4.2H_2O$ أو أوكسالات الصوديوم ويحصل خلال ذلك التفاعل التالي :

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$$

يتم التفاعل السابق بوسط حمضي قوي يؤمنه حمض الكبريت. والتفاعل في الوهلة الأولى بطيء جداً لذلك يجب تسخين محلول حمض الأوكساليك الموجود في أرلينة التفاعل إلى درجة حرارة تقارب $60 - 70\ ^oC$ حيث بعد تفاعل القطرات الأولى من المعايرة سرعان ما يصبح التفاعل سريعاً ويعود ذلك إلى تشكل أيونات Mn^{2+} في المحلول التي تلعب دور الحفز الذاتي في تسريع التفاعل . وهذه المعايرة لا تحتاج إلى مشعر نتيجة أنه أثناء المعايرة يكون المحلول عديم اللون أما بعد نقطة نهاية المعايرة فيصبح هناك فائض ولو قطرة واحدة من محلول البرمنغنات الذي يلون المحلول باللون الوردي .

لا يمكن استخدام حمض كلور الماء لتأمين وسط حمضي لهذه المعايرة , لأن أيونات الكلوريد تعدّ جسماً مرجعاً وبالتالي تتأكسد بمحلول برمنغنات البوتاسيوم ويصبح الحجم المستهلك من البرمنغنات أكبر من الحجم الحقيقي .

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + e^-$$

كما لا يمكن استخدام حمض الآزوت كوسط حمضي , لأنه بحد ذاته مؤكسد قوي يؤكسد بسهولة أيون الأوكسالات أو أي مواد مرجعة تكون في المحلول .

$$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \longrightarrow HNO_2 + H_2O$$

8-6-2- معايرة اليود بثيوسلفات الصوديوم (تعرف بالمعايرة اليودومترية)

يستخدم اليود على نطاق واسع كمادة مؤكسدة في التحليل الحجمي , والمعايرة التي تستخدم اليود تسمى المعايرة **اليودية** أو المعايرة **اليودومترية** . ويتم تفاعل اليود مع ثيوسلفات الصوديوم وفق التفاعل التالي :

$$Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

حيث يتم تحديد نقطة نهاية المعايرة باستخدام مطبوخ النشاء، الذي يتلون باللون الأزرق بوجود جزيئات اليود التي تمتز على سطحه(حيث يضاف المشعر قبل نهاية المعايرة بقليل والتي يستدل عليها عندما يصبح لون المحلول أصفر) ونقطة زوال اللون أي انتهاء جزيئات اليود من المحلول تكون هي نقطة نهاية المعايرة وبالتالي يسجل الحجم المستهلك من ثيوسلفات الصوديوم المعلومة التركيز ومن قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز اليود في الحجم المحدد من المحلول .

غير أن **للمعايرة اليودية أخطاء** وأهم مصدرين للخطأ فيها هما :

1- نتيجة الأكسدة الهوائية لمحلول من اليوديد في وسط حمضي :

حيث تتأكسد أيونات اليوديد ببطء في وجود الأوكسجين إذا كان الوسط حمضياً وفق التفاعل التالي :

$$4I^- + 4H^+ + O_2 \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

يكون هذا التفاعل بطيئاً للغاية في المحاليل المعتدلة إلا أن سرعته تزداد بازدياد تركيز أيونات الأوكسجين كما يتسارع التفاعل بوجود ضوء الشمس .

2- نتيجة فقدان اليود الحر بالتطاير :

تتمتع محاليل اليود بسهولة نسبية بخاصية التطاير , لذلك للتقليل من تطاير اليود ينصح بأن تكون هناك كمية زائدة من أيونات I^- التي تتفاعل مع اليود الحر لتشكيل معقد I_3^- :

$$I^- + I_2 \longrightarrow I_3^-$$

حيث تزيح الزيادة من أيونات اليوديد I^- التوازن السابق باتجاه اليمين .

8-6-3- معايرة المسحوق القاصر وماء جافيل :

لا توجد صيغة معينة تماماً للملح القاصر إلاّ أنه من المتوقع أن تكون على شكل $Ca(OCl)_2$ أو بالشكل $CaCl(OCl)$ وفي كلتا الحالتين يكون الجزء الفعال أيون الهيبوكلوريت OCl^- .

كما أن جزءاً فقط من الكلور الذي تحويه الصيغة متوافر لأغراض الأكسدة حيث يدعى هذا الجزء الكلور المتوافر . وتتم معايرة المحلول القاصر بالطريقة غير المباشرة حيث يعين هذا الجزء بمعالجة المسحوق بإضافة كمية من يود البوتاسيوم وحمض الخل إلى محلول المسحوق القاصر فيحدث التفاعل التالي :

$$OCl^- + 2H^+ + I^- \longrightarrow I_2 + Cl^- + H_2O$$

وبالتالي فإن كمية اليود المتحررة تكافئ كمية الكلور المتوافر في الصيغة .

ثم تتم معايرة اليود المتحرر بمحلول معلوم التركيز من ثيوسلفات الصوديوم وباستخدام مشعر النشاء الذي يضاف قبل نقطة نهاية المعايرة بقليل وفق التفاعل التالي :

$$Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

وبمعرفة حجم ثيوسلفات الصوديوم المستهلك والمعلوم التركيز يمكن معرفة تركيز الملح القاصر في الحجم المأخوذ .

كما إن معايرة ماء جافيل تتم بالطريقة السابقة نفسها (حيث يمكن أن تتم في وسط من حمض كلور الماء) أما ماء جافيل فصيغته NaOCl وهو يحضر عن طريق إمرار غاز الكلور في محلول هيدروكسيد الصوديوم :

$$Cl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

والجزء الفعال في هيبوكلوريت الصوديوم هو أيون الهيبو كلوريت الذي يحدد الطريقة السابقة نفسها وفق المعادلة التالية :

$$NaOCl + 2KI + 2HCl \longrightarrow I_2 + NaCl + 2KCl + H_2O$$

وتتم معايرة اليود المتحرر بمحلول من ثيوسلفات الصوديوم معلوم التركيز , وبالتالي بتطبيق قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز ماء جافيل .

8-6-4- معايرة ملح مور بثنائي كرومات البوتاسيوم

يمتلك ملح مور الصيغة الكيميائية التالية : $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H2O$ حيث تدخل في التفاعل أيون الحديد الثنائية Fe^{2+} في وسط حمضي مع ثنائي كرومات البوتاسيوم وفق ما يلي :

$$6\times \quad Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

$$1\times \quad Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e\ Fe^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

ويكتب تفاعل ملح مور مع ثنائي كرومات البوتاسيوم في وسط من حمض الكبريت بالشكل التالي :

$$K_2Cr_2O_7 + 6\ [FeSO_4(NH_4)_2SO_4.6H_2O] + 7H_2SO_4 \longrightarrow$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 43H_2O$$

تتم المعايرة باستخدام مشعر ثنائي فينيل أمين $NH(C_6H_5)_2$ وتحدد نقطة نهاية المعايرة عند لحظة انقلاب لون المحلول إلى الأزرق البنفسجي , حيث يكون أثناء المعايرة لون المحلول أخضر باهتاً ناتجاً عن تشكل أيونات الكروم الثلاثية Cr^{3+} الخضراء اللون .