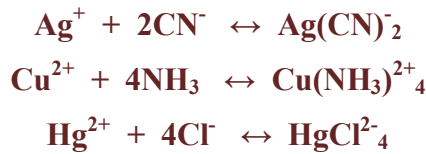


الفصل الخامس

معايير تكوين المتراكبات Complexes-Formation Titration

مقدمة:

تستخدم تفاعلات تكوين المتراكبات في تقدير الكثير من أيونات المعادن حيث تستطيع هذه الأيونات أن ترتبط مع جزيئات متعادلة أو مع أيونات سالبة عن طريق الأزواج غير المشاركة من الإلكترونات التي تقدمها تلك الجزيئات أو الأيونات وتكون ما يعرف بالمتراكبات. وتسمى المواد التي ترتبط مع أيون المعدن والتي تعطي أزواج من الإلكترونات بالكواشف المعقدة complexing agents وتنقسم هذه المواد بدورها إلى كواشف بسيطة simple ligands وهي التي تعطي زوجاً واحداً من الإلكترونات وإلى كواشف مخلبية chelating agents وهي التي تعطي أكثر من زوج إلكتروني عند ارتباطها بأيون المعدن. ومن الأمثلة على الكواشف المعقدة البسيطة الماء والأمونيا والسيانيد والهاليدات. والمعادلات التالية تبين تفاعلات بعض الأيونات المعدنية مع الكواشف المعقدة البسيطة.



ويمكن أن تكون نواتج هذه التفاعلات جزيئات متعادلة أو أيونات موجبة أو أيونات سالبة.

ويسمى عدد الأزواج الإلكترونية التي يمكن أن يستقبلها أيون المعدن بالرقم التناسقي Co-ordination number وهي تختلف من معدن لآخر فهي مثلاً تساوي أربعة بالنسبة للنحاس الثنائي

في تفاعله مع النشادر ليعطي رباعي أمين النحاس $Cu(NH_3)_4^{2+}$ وفي تفاعله مع الكلوريد ليعطي رباعي كلوريد النحاس $CuCl_2$.

وفي حالة الكواشف المخيلية وعندما يحتوي الجزيء أو الأيون على مجموعتين نشطتين يمكنهما الارتباط بأيون الفلز فإن الكاشف يسمى ثنائي المخلب bidentate وعندما يحتوي على ثلاث مجموعات نشطة فيسمى ثلاثي المخلب tridentate وعندما يحتوي على أربع مجموعات نشطة فيسمى رباعي المخلب quadridentate وهكذا خماسي المخلب pentadentate وسداسي المخلب hexadentate.

ولتفاعلات تكوين المتراكبات أهمية كبرى في التحاليل الكمية. وتتوقف أهميتها على مدى ثبات هذه المتراكبات والتي تحدد بالتالي مدى سير التفاعل إلى نهايتها كما تتوقف على وجود دليل مناسب لتحديد نقطة التكافؤ. وسيتم تناول معايير تكوين المتراكبات باستخدام الكواشف المعقدة البسيطة غير العضوية ومعايير تكوين المتراكبات باستخدام الكواشف المخيلية.

أولاً: معايير تكوين المتراكبات باستخدام الكواشف غير العضوية:

تشمل هذه المعايير التفاعلات ما بين بعض الكواشف غير العضوية التي تكون متراكبات مع بعض أيونات المعادن. وفيما يلي توضيح لذلك:

١- تقدير النحاس بواسطة السيانيد:

يمكن معايرة النحاس الثنائي في وسط نشادري بواسطة سيانيد البوتاسيوم حيث يتكون في وجود الأمونيا رباعي أمين النحاس الثنائي الأزرق اللون حسب التفاعل التالي:



ويتفاعل مترابك رباعي أمين النحاس الثنائي مع السيانيد ليكون مترابك سيانيد النحاس الأحادي حسب التفاعل التالي:



ويمكن معرفة نقطة التكافؤ من خلال إختفاء اللون الأزرق حيث أن جميع النواتج عديمة اللون. ويلاحظ في التفاعل السابق أنه قد حدثت عملية إختزال للنحاس من الحالة الثنائية إلى الحالة الأحادية.

٢- تقدير النيكل بواسطة السيانيد:

يمكن معايرة أيونات النيكل الثنائي في وسط من الأمونيا والموجودة على شكل مترابك أزرق اللون بواسطة محلول السيانيد الذي يكون مع النيكل مترابك من سيانيد النيكل الأصفر اللون حسب التفاعل التالي:



ولا يحدث في هذا التفاعل عملية أكسدة واختزال. ولمعرفة نقطة التكافؤ يضاف ٠,٥ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ ع وكمية صغيرة من يوديد البوتاسيوم (قطرة أو قطرتين) حيث يتكون يوديد الفضة الأصفر اللون والذي يتفاعل مع السيانيد الفائض حسب التفاعل:



ويدل إختفاء الراسب الأصفر على نقطة التكافؤ وهذه الطريقة تستخدم لتقدير النيكل في الحديد الصلب دون الحاج لفصل العناصر الأخرى. حيث يذاب الحديد الصلب في الحامض ويؤكسد الكروم والمنجنيز إلى أيونات أكسجينية سالبة ثم يضاف حمض السيتريك ليكون مترابك مع الحديد الثلاثي لمنع ترسيبه في المحلول النشاردي، ومن ثم يعاير النيكل بواسطة السيانيد عن طريق تكوين مترابك في الوسط النشاردي.

ثانياً: معايير تكوين المتراكبات باستخدام الأحماض الأمينية عديدة الكربوكسيل:

يوجد العديد من الأمينات المحتوية على المجموعات الكربوكسيلية التي تكون متراكبات ثابتة مع العديد من أيونات المعادن ومن أهمها مركب رباعي خلات ثنائي أمين الإيثيلين Ethylene Diamine Tetra Acetic acid والذي يكتب إختصاراً EDTA ويرمز له في التفاعلات بالرمز H_4Y وصيغته البنائية هي:

ويعتبر الـ EDTA حامض ضعيف واللوغاريتم السالب لثوابت تأينه هي:

$$pK_1 = 2, pK_2 = 2.67, pK_3 = 6.16, pK_4 = 10.26$$

وتدل هذه القيم على أن البروتونين الأول والثاني يفقدان بسهولة أكثر من البروتونين الثالث والرابع. وحيث يوجد في جزئ الـ EDTA أربع مجموعات كربوكسيل حامضية وذرتا نيتروجين في كل منهما زوج من الإلكترونات غير المشاركة فإن هذا الجزئ يحوي ستة مراكز نشطة ترتبط عن طريقها بأيون المعدن وبذلك فإنه يعتبر سداسي المخلب.

ولا يستخدم الـ EDTA بصورته الحامضية لذويانيتها الضعيفة، كما أن ملح الـ EDTA رباعي الصوديوم Na_4Y غير مرغوب فيه نظراً لتميمه الذي يجعل قاعدية المحلول عالية. وأنسب الأملاح هو ملح الـ EDTA ثنائي الصوديوم Na_2H_2Y الذي يمكن أن يتوفر تجارياً بصورة نقية.

ومن الأحماض الأمينية الأخرى المستخدمة في معايرات تكوين المتراكبات مركب ثلاثي خلات النيتريلو Nitilotracetic acid والذي يرمز له بالرمز NTA وصيغته البنائية هي:

وهو عبارة عن كاشف رباعي المخلب.

وسوف تقتصر دراستنا على معايرات الـ EDTA فقط والذي من أهم خصائصه في المعايرات اتحاد جزيئاته مع أيون المعدن بنسبة ١:١ بغض النظر عن الشحنة التي يحملها أيون المعدن. وفي الوسط الحامضي الضعيف تحدث التفاعلات التالية بين الكاشف EDTA وأيونات المعادن:



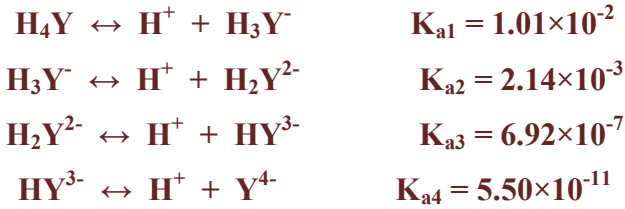
وبصورة عامة يمكننا أن نكتب:



ويتضح من التفاعلات السابقة ما أشرنا إليه بأن أيوناً واحداً من المركب المخلبي H_2Y^{2-} يتفاعل في جميع الحالات مع أيون واحد من المعدن، وفي كل حالة أيضاً ينتج أيونان من الهيدروجين. والمتراكبات الناتجة لها نفس التركيب ولكنها تختلف عن بعضها البعض في الشحنة.

ويتميز مركب الـ EDTA بأهميته الكبيرة نظراً لثبات مركباته ولأنه يتفاعل مع معظم الأيونات الفلزية فيما عدا العناصر القلوية. ولا شك أن هذا الثبات راجع إلى وجود العديد من المجموعات النشطة في الجزيء نفسه القابلة للإرتباط مع أيون الفلز فمثلاً يرتبط جزيء الـ EDTA مع أيون الكوبلت الثنائي عن طريق ذرتي النيتروجين ومجموعات الكربوكسيل الأربعة ويكون المتركب الثماني المنتظم.

ويؤثر الرقم الهيدروجيني للمحلول على معايرات الـ EDTA حيث أنه يعتبر حامض رباعي القاعدية يتأين على أربعة مراحل حسب التفاعل التالي:



وعند القيم المنخفضة من الرقم الهيدروجيني يكون الـ EDTA بصور رئيسية على الشكل H_4Y و H_3Y^- بينما عندما يكون الرقم الهيدروجيني أكبر من ١٢ فإنه يوجد بصور رئيسية على شكل Y^{4-} وبهذا فإن قابلية الـ EDTA على تكوين مترابك مع أيون معدن ما لا يتعلق فقط بالقيمة المطلقة لثابت تكوين المترابك K_{abs} بل بالرقم الهيدروجيني للمحلول أيضاً. ويمكن حساب α_4 التي تعبر عن النسبة ما بين تركيز Y^{4-} والتركيز الكلي للـ EDTA غير الداخل في تكوين المترابك Cy عند أي قيمة للرقم الهيدروجيني من العلاقة التالية:

$$\alpha_4 = \text{Y}^{4-}/\text{Cy} = (K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4}) / ([\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 K_{a1} + [\text{H}^+]^2 K_{a1} K_{a2} + [\text{H}^+] K_{a1} K_{a2} K_{a3} + K_{a1} K_{a2} K_{a3} K_{a4})$$

وبالتعويض عن تركيز Y^{4-} في علاقة ثابت التكوين المطلق K_{abs} نحصل على:

$$\begin{aligned} K_{abs} &= [\text{MY}^{-(4-n)}] / ([\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]) = [\text{MY}^{-(4-n)}] / ([\text{M}^{n+}] \alpha_4 \text{Cy}) \\ K_{abs} \alpha_4 &= [\text{M}^{-(4-n)}] / ([\text{M}^{n+}] \text{Cy}) = K_{eff} \end{aligned}$$

حيث أن K_{eff} ثابت التكوين الفعال أو المشروط Effective or conditional stability constant وهو ثابت عند رقم هيدروجيني معين لأن التغيرات في الرقم الهيدروجيني تدخل في حساب النسبة α_4 وهو أكثر نفعاً من ثابت التكوين المطلق حيث يمكن استخدامه مباشرة في الحسابات. ورغم أنه لا يعطي عادة في الجداول إلا أنه يمكن حسابه بسهولة. ويجب الملاحظة أنه عندما يكون الرقم الهيدروجيني صغير فإن α_4 تصبح صغيرة وبالتالي K_{eff} يكون صغيراً أيضاً أما فوق الرقم الهيدروجيني ١٢ حيث يكون الـ EDTA متأيناً بصور كاملة فإن α_4 تصبح مساوية الواحد ويكون K_{abs} مساوياً K_{eff} .

منحنيات المعايرة لأيونات الفلزات مع الـ EDTA

معايرة 50 ml من محلول أيونات الكالسيوم تركيزها 10^{-2} mol/l بواسطة محلول قياسي من الـ EDTA تركيزه 10^{-2} mol/l بوجود محلول منظم للرقم الهيدروجيني عند القيمة 10 . علماً بأن ثابت التكوين للمترابك CaY^{2-} يساوي 1.8×10^{10} عند الرقم الهيدروجيني 10.

[Ca ²⁺]	ml of EDTA
$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-2}$ mol/L $\text{pCa} = -\log 10^{-2} = 2$	0 ml قبل البدء بالمعايرة
$[\text{Ca}^{2+}] = (50 \times 0.01 - 10 \times 0.01) / (50 + 10)$ 0.0067 mol/L $\text{pCa} = -\log 0.0067 = 2.17$	10 ml قبل نقطة التكافؤ
$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}]$ $[\text{CaY}^{2-}] = (50 \times 0.01) / (50 + 50) = 5 \times 10^{-3}$ mol/L $K = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}])$ $1.8 \times 10^{10} = 5 \times 10^{-3} / [\text{Ca}^{2+}]^2$ $[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{5 \times 10^{-3} / 1.8 \times 10^{10}}$ $= 5.2 \times 10^{-7}$ $\text{pCa} = -\log 5.2 \times 10^{-7}$ $= 6.28$	50 ml عند نقطة التكافؤ أيونات الكالسيوم ناتجة عن تفكك المترابك
$[\text{CaY}^{2-}] = (50 \times 0.01) / (50 + 60) = 4.55 \times 10^{-3}$ mol/L $[\text{Y}^{4-}] = ((60 \times 0.01) - (50 \times 0.01)) / (50 + 60) = 9.1 \times 10^{-4}$ mol/L $K = [\text{CaY}^{2-}] / ([\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}])$ $1.8 \times 10^{10} = 4.55 \times 10^{-3} / [\text{Ca}^{2+}] 9.1 \times 10^{-4}$ $[\text{Ca}^{2+}] = 4.55 \times 10^{-3} / 1.8 \times 10^{10} \times 9.1 \times 10^{-4}$ $= 2.8 \times 10^{-10}$ mol/L $\text{pCa} = -\log 2.8 \times 10^{-10}$ $= 9.55$	60 ml بعد نقطة التكافؤ

الأدلة المستخدمة في معايرات الـ EDTA

في هذه المعايرات تستخدم الأدلة المعدنية Metal indicators لتحديد نقطة التكافؤ. وهي عبارة عن صبغات عضوية تكون مترابطات ملونة مع العديد من أيونات المعادن. ومن الأمثلة على هذه الأدلة الميروكسيد Mureoxide والإيروكروم الأسود Eriochrome Black T والبيروكاتيكول البنفسجي Pyrocatechol Violet وميثيل التيمول الأزرق والزنكون Zincon.

ويجب أن تتوفر في الأدلة المعدنية الشروط التالية:

- ١- يجب أن يحتفظ المحلول بلونه الحاد وحتى قبيل نقطة التكافؤ.
- ٢- يجب أن يكون التفاعل اللوني خاصاً ومميزاً لعنصر أو تفاعل معين.
- ٣- يجب أن يكون مترابط أيون المعدن مع الدليل ثابتاً بحيث لا يحصل له تفكك قبل نقطة التكافؤ. كما يجب أن يكون مترابط المعدن مع الدليل أقل ثباتاً من مترابط المعدن مع الـ EDTA وذلك للحصول على الشكل الحر للدليل عن طريق إحلال الـ EDTA مكانه في المترابط.
- ٤- يجب أن يكون الدليل حساساً جداً لأيون المعدن بحيث يحدث التغيير في اللون عند نقطة التكافؤ.

٥- يجب أن يكون الفرق واضحاً بين لون الدليل الحر ولون مترابط الدليل مع المعدن.

وأكثر الأدلة شيوعاً دليل الإيروكروم الأسود الذي له الصيغة:

الكيمياء التحليلية "التحليل الحجمي والوزني"

وكما هو واضح من من صيغة الدليل فإن الجزء يحتوي على ثلاثة بروتونات قابلة للتأين ولذا سنرمز له بالرمز H_3In . ويعتمد لون هذا الدليل على الرقم الهيدروجيني للمحلول. ويكون لون الدليل الحر أحمر إذا كان الرقم الهيدروجيني أقل من 5.3 ويكون لونه أزرق في مجال الرقم الهيدروجيني 7.3 – 10.5 أما إذا كان الرقم الهيدروجيني أكبر من 12.5 فيكون اللون برتقالي كما هو موضح بالتالي:



ويكون لون مترائب الدليل مع المعدن في الغالب أحمر غامق كما هو موضح فيما يلي:



ويكون هذا الدليل مترائب حمراء اللون مع أكثر من ٢٤ عنصراً ولكن ليكون استخدامه مناسباً فيجب أن يكون ثابت التكوين لمترائب الدليل مع المعدن وإلا فسيتغير لون الدليل قبل نقطة التكافؤ. وتحدد نقطة التكافؤ بظهور اللون الأزرق كما هو موضح فيما يلي:



الطرق المختلفة لمعايرات الـ EDTA

يوجد عدد من طرق المعايرات باستخدام الـ EDTA من أهمها:

١- المعايرة المباشرة Direct Titration

في هذه الطرق يمكن استخدام الأدلة المعدنية لتقدير العديد من أيونات المعادن مباشرة. وهذه الطرق مقتصورة على التفاعلات التي تكون فيها نقطة التكافؤ واضحة باستخدام الأدلة المعدنية

وكذلك لتقدير أيونات المعادن التي تتفاعل بسرعة مع EDTA مثل Mg, Zn, Fe, Cu, Cd, Ba, Mn, Pb, Sr ويضبط الرقم الهيدروجيني في هذه الطرق إلى القيمة المناسبة باستخدام محلول منظم مثل استخدام كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم ليعطي الرقم الهيدروجيني 10. وقد يلزم في بعض الأحيان إضافة كواشف معقدة مساعدة لمنع رسيب أيونات المعادن مثل الطرطرات أو السترات أو ثلاثي إيثيل الأمين ومن التطبيقات الهامة لهذه الطريقة تقدير العسر الكلي للماء والذي يعبر عن الكمية الكلية للكالسيوم والمغنيسيوم في الماء.

٢- المعايير غير المباشرة Back Titration

وهذه الطرق تصلح للمعايير التي يكون فيها مترابك المعدن مع EDTA على درجة عالية من الثبات أو في حال عدم توفر دليل مناسب أو عندما يتكون المترابك ببطء شديد كما هو الحال مع الألومنيوم بحيث لا يمكن الحصول على نقطة تكافؤ واضحة. وكذلك تصلح هذه الطرق عندما يترسب أيون المعدن عند الرقم الهيدروجيني المناسب لإجراء المعايرة أو في حال وجود أيونات سالبة.

وفي هذه الطرق تضاف كمية زائدة ومعلومة من محلول EDTA القياسي ثم تعابير الكمية الفائضة بواسطة محلول قياسي للمغنيسيوم مثلاً باستخدام دليل الإيروكروم الأسود. ويجب أن يكون مترابك EDTA مع المعدن المراد تعيينه أكثر ثباتاً من مترابك EDTA مع المغنيسيوم وإلا فسوف يحل المغنيسيوم محل المعدن في مترابكه.

٣- المعاييرة بالإحلال Displacement Titration

في معايرات الإحلال تضاف كمية زائدة من محلول مترابك الـEDTA مع معدن مثل الزنك أو المغنيسيوم وذلك عندما يستطيع المعدن المراد تقديره أن يكون مترابكاً أكثر ثباتاً مع الـEDTA من مترابك الزنك أو المغنيسيوم وبهذا فسوف يحل المعدن المراد تقديره محل المغنيسيوم أو الزنك حسب التالي:



ويقدر المغنيسيوم الناتج من الإحلال بواسطة محلول قياسي من الـEDTA وهذه الطرق مفيدة أيضاً عند عدم توفر دليل يمكن استخدامه للعنصر المراد تقديره كما هو الحال بالنسبة لتقدير الكالسيوم الذي يعطي نقطة تكافؤ غير واضحة.

٤- المعاييرة بقياس القلوية Alkalimetric Titration

في هذه الطرق يضاف زيادة من محلول الـEDTA ثنائي الصوديوم إلى محلول متعادل تماماً من أيون المعدن المراد تقديره فيتكون مترابك الـEDTA مع أيون المعدن وتحرر كمية من أيونات الهيدروجين المكافئة لأيون المعدن. ومن ثم تعاير أيونات الهيدروجين المتحررة بمحلول قاعدة قياسي باستخدام أدلة التعادل.

٥- معايرة الأيونات السالبة Titration of Anions

بالرغم من أن الأيونات السالبة لا تستطيع تكوين مترابكات مع الـEDTA إلا أنه يمكن تقديرها بطريقة غير مباشرة وذلك بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول قياسي لأيون موجب مناسب ثم

معايرة الزيادة من الأيون الموجب بواسطة محلول قياسي للـ EDTA فمثلاً تقدر الكبريتات بترسيبها وذلك بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول الباريوم القياسي ثم معايرة الزيادة من الباريوم بواسطة محلول قياسي للـ EDTA وكذلك يمكن تقدير السيانيد والفوسفات بإضافة كمية زائدة ومعلومة من محلول المغنيسيوم القياسي إليها ثم تعابير الزيادة من المغنيسيوم بمحلول قياسي من الـ EDTA.

مسائل

١- أحسبي التركيز المولاري لـ $[CN^-]$ في محلول $Cu(CN)_4^{2-}$ الذي تركيزه الابتدائي 0.05 M و

$$K_d = 5.2 \times 10^{-28}$$

٢- أحسبي ثابت تفكك المعقد $Hg(SCN)_4^{2-}$ إذا كان تركيز $[Hg^{2+}]$ عند الإتزان $7.2 \times 10^{-6}\text{ M}$ في

محلول للمعقد تركيزه قبل التفكك 0.05 M ؟