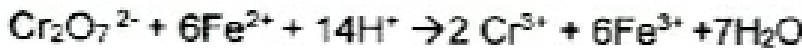


التقدير الكمي لبعض أيونات العناصر الانتقالية

يمكن تقدير هذه العناصر اعتمادا على صفاتها وسلوكها الكيميائي، فمثلا بعض هذه العناصر تقدر وزنيا اذا كان لها القدرة على تكوين مركبات ثابتة ومستقرة كما هو الحال في تقدير النيكل على شكل $Ni(DMG)_2$ وتقدير الحديد على شكل Fe_2O_3 .

ويمكن ان تقدر بعض هذه العناصر اعتمادا على قابليتها على تكوين معقدات مختبية مستقرة مع بعض النيكاندات مثل EDTA وباستخدام دلالات خاصة، حيث عند تسحيح بعض العناصر الانتقالية مثل $Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ و $Cu(II)$ وباستخدام احد الدلائل مثل EBT او SBT او $muroxide$ يمكن معرفة تركيز الايون الفلزّي بصورة دقيقة.

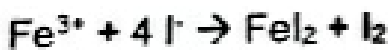
بعض الايونات الفلزّية مثل الحديدوز التي تتميز بانها غير مستقرة وتتأكسد بسهولة الى ايون الحديد الثلاثي، يمكن استخدام هذه الخاصية في تقدير هذه الايونات من خلال التسحيح مع عامل مؤكسد مثل MnO_4^- او $Cr_2O_7^{2-}$ حسب المعادلات التالية



بالنسبة للتفاعل الاول يتم معرفة نهاية التفاعل باستخدام دليل اكسدة -اختزال مثل داي فينيل امين، اما في التفاعل الثاني يستدل على نقطة نهايته من خلال ثبوت لون البرمنغنات الوردية.

بعض الايونات الاخرى مثل Cr^{3+} , Mn^{2+} فانها تقدر اعتمادا على صفاتها كعوامل مؤكسدة حيث تؤكسد الى حالات تاكسدية اعلى كما في $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- ومن ثم تقدر هذه الايونات من خلال تسحيحها مع عامل مختزل معنوم التركيز مثل الاوكزالات والحديدوز.

هناك طريقة اخرى تقدر بها الايونات الفلزّية تعتمد بذلك على صفات الاكسدة والاختزال لهذه العناصر اذ تمتلك بعض ايونات العناصر الانتقالية مثل Co^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} القدرة على اكسدة ايون اليوديد الى اليود



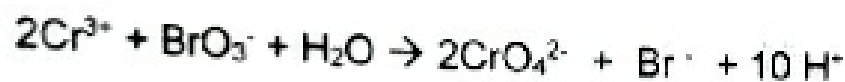
ومن خلال حساب تركيز اليود المتحرر بتسحيحه مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم يمكن حساب عدد غرامات العنصر الانتقالي



يستخدم دليل النشا في تفاعلات تسحيح اليود مع الثايوكبريتات اذ يكون اليود معقد ذو لون ازرق كثيف بوجود كميات ولو ضئيلة من اليود.

1- تحضير الكروم الثلاثي Cr^{3+}

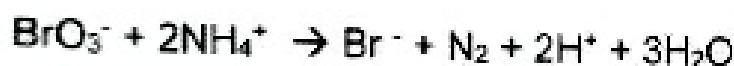
تعتمد عملية تقدير الكروم الثلاثي على اكسدته الى الكرومات باستخدام عامل مؤكسد مثل برومات البوتاسيوم كما في المعادلة التالية:



تعمل زيادة البرومات على اكسدة البروميد الى البروم



تضاف كبريتات الامونيوم للتخلص من زيادة البرومات



تتحول الكرومات بوجود حامض الكبريتيك الى ثنائي الكرومات



تضاف الى ثنائي الكرومات زيادة من يوديد البوتاسيوم فينحدر اليود



وبعد ذلك يسمح اليود مع الثايوكبريتات لغرض معرفة تركيزه ومن خلاله يتم معرفة تركيز الكروم الثلاثي

طريقة العمل :

- 1- زن بدقة 0.2 غرام من النموذج الحاوي على Cr^{3+} واذبه في 50 مل ماء مقطر محمض ب 3 مل من حامض الكبريتيك المركز مع التسخين.
- 2- اضع الى المحلول السابق 1.5 غرام من برومات البوتاسيوم واغلي المحلول لمدة 10 دقائق.
- 3- اذب 5 غرام من كبريتات الامونيوم في اقل كمية ممكنة من الماء المقطر الساخن واضفه بعد ذلك الى المحلول الساخن.
- 4- بعد الخطوة السابقة يتحول Cr^{3+} الى H_2CrO_4 ، اغلي المحلول (لمدة 30-45 دقيقة) للتخلص من زيادة البروم.
- 5- اضع بعد ذلك 10 مل من حامض الهيدروكلوريك (1N) واعد الغليان مرة اخرى لحين عدم تغير ورقة النشا عند وضعها فوق بخار المحلول.

- ٦- جرد المحلول واصل لوزن 10 من مر بالعضر الجهد وكنوز بك البرك و ٩ غرام من يوديد الكروم واصل
توجد في 100 من بقية العطر.
- ٧- لصب من المحلول السابق اجزاء صغيرة (10 من) (في بنسبة من الكروم المتغير مع الكروم في: الكروم و
(0.1N)
- ٨- لصب عند غرامات الكروم في النموذج.

الصلبات:

٢- تقدير المنغنيز الثنائي،

(١) تعتمد طريقة تقدير المنغنيز الثنائي على اكسدته بواسطة يزمونات الصوديوم بوجود حامض النتريك كما في المعادلة التالية:



يتم بعد ذلك حساب تركيز البرمنجنات من خلال التسحيح الرجعي back titration مع محلول لأيونات الحديدوز سبق معايرته مع محلول قياسي من ثنائي كرومات تيونالسيوم.

تكون هذه الطريقة ملائمة اذا كان تركيز ايون المنغنيز الثنائي في النموذج قليل جدا.

طريقة العمل:

- ١- زن بدقة 1 غرام من النموذج الحاوي على Mn^{2+} وانيه في 35 مل من حامض النتريك الساخن، اغني المحلول للتخلص من ابخرة النتروز.
- ٢- اضيف الي المحلول الساخن 0.5 غرام من يزمونات الصوديوم لغرض اكسدة اي محتوى من انكار يون.
- ٣- اذا ظهر راسب من MnO_2 في هذه المرحلة فيجب اننته باضافة قطرات من حامض الكبريتوز المركز. ثم يرد المحلول في الحال.
- ٤- اضيف الي المحلول الناتج زيادة من يزمونات الصوديوم (1.5-2.0 غرام) ثم رج المحلول بصورة جيدة و تركه كي يستقر لمدة ثلاث دقائق.
- ٥- تخلص من زيادة اليزمونات من خلال الترشيح باستخدام الاسبتوس.
- ٦- اغسل المتبقي ب 3% من حامض النتريك حتى يصبح ماء الغسل عديم اللون.
- ٧- اضيف الي المحلول السابق من خلال سحاحة محلول كبريتات الحديدوز تركيزه 0.1N ، احرص ان يكون المحلول باردا عند الاضافة.
- ٨- خلال اضافة محلول كبريتات الحديدوز الامونياكية الي المحلول سجل القراءة التي يختفي عندها اللون ثم اضيف زيادة بمقدار 5 مل.
- ٩- اجري عملية التسحيح الرجعي للزيادة من كبريتات الحديدوز الامونياكية مع محلول قياسي من برمنجنات اليوداسيوم (0.1N)؛ (اضف 5 مل من حامض الكبريتيك المخفف قبل بدء التسحيح)

الحسابات:

- 1- احسب حجم الزيادة من كبريتات الحديدوز غير المتفاعلة
- 2- اطرح حجم الزيادة من الحجم الكلي للحديدوز لاستخراج حجم الحديدوز المتفاعل V_R

$$V_R = V_T - V_E$$

- 3- احسب تركيز البرمونات الاصلية للنموذج.
- 4- احسب وزن البرمونات ومنها استخراج وزن المنغنيز في النموذج.

(II) هناك طريقة اخرى لتحديد المعنبر الحديدوي وذلك من خلال تحويله الى المنغنيز الثلاثي

بتسحيحه مع محلول برمونات البوتاسيوم:



ويتم هذا التفاعل بوجود تركيز عالي من ايونات الفلورايد

طريقة العمل:

- 1- خذ 25 مل من محلول النموذج الحاوي على المنغنيز الثلاثي واطف اليه 2.5 غرام من كلوريد الامونيوم و 15 مل من حامض الهيدروكلوريك (4N) و 6 غرام من كلوريد الامونيوم
- 2- برد المحلول الى اقل من 10 درجات مئوية ثم مسح ببطء مع محلول برمونات البوتاسيوم 0.02N مع تحريك المحلول الى ان يتغير لون المحلول من البني الى الوردي.
- 3- يمكن الحصول على نقطة نهاية التفاعل بصورة افضل عند اخذ 5 مل من محلول البرمونات (0.02N) واطافة 15 مل من حامض الهيدروكلوريك (4N) اليه و 20 مل من الماء و 2.5 غرام من كلوريد الامونيوم مع 6 غرام من كلوريد الامونيوم. برد الى 10 درجة مئوية ثم مسح المحلول مع ايونات المنغنيز لثلاثي.
- 4- احسب وزن المنغنيز بوحدات غرام/التر

٣- تقدير الحديد الثلاثي:

(1) يقدر الحديد الثلاثي من خلال اختزاله الى الحديد الثنائي باضافة زيادة من يوديد البوتاسيوم، ومن ثم يتم تسحيح اليود المتحرر مع محلول من ثايوكبريتات الصوديوم.

طريقة العمل:

- 1- زن 1 جرام من النموذج الحاوي على الحديد الثلاثي واذبه في 2-3 مل من حامض الكبريتيك المركز، سخن الناتج في بئير على صفيحة ساخنة لنضع دقائق.
- 2- خفف المحلول السابق بالماء المقطر الى 100 مل.
- 3- اسحب 20 مل من المحلول الساخن واطفئه في 2 جرام من يوديد البوتاسيوم. اتركه كي يستقر لمدة 5 دقائق ثم سحح اليود المتحرر مع محلول (0.1N) من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل.

الحسابات:

(II) هناك طريقة أخرى لتقدير الحديد الثلاثي من خلال اختزاله الى الحديد الثاني ومن ثم تسحيح الاخير مع محلول قياسي من برمنغنات البوتاسيوم.

طريقة العمل:

- 1- اذب 0.3 غرام من النموذج في 25 مل من حامض الكبريتيك 2M
- 2- اضع الى المحلول الناتج 2 غرام من مسحوق الخارصين ثم اغلى المحلول لمدة 25 دقيقة.
- 3- رشح المحلول السابق باستخدام صوف الزجاج واغسل الخارصين المتبقي بحامض الكبريتيك 2M
- 4- اجمع الراشح ثم سحح مع 0.02M من برمنغنات البوتاسيوم

4- تقدير الكوبالت:

(I) تقدير الكوبالت (II):

يمكن تقدير الكوبالت الثاني باكسدته الى الكوبالت الثلاثي بسهولة في محيط قاعدي باستخدام بيروكسيد الهيدروجين حيث يتكون الاوكسيد Co_2O_3 وبعد ازالة الزيادة من العامل المؤكسد يكثر الكوبالت باضافة زيادة من يوديد البوتاسيوم في محيط حامضي، حيث يتحول الكوبالت الى حالة التاكسد الثنائية ويتحرر اليود



طريقة العمل :

- 1- زن 0.8 غرام من النموذج واطف فيه 20 مل من 10% هيدروكسيد الصوديوم، سخن المحلول لمدة 5 دقائق حتى الغليان.
- 2- يود المحلول الناتج الى درجة حرارة الغرفة واطف اليه 2 غرام من بيروكسيد الصوديوم رج المحلول بصورة جيدة، اضع اليه قطرات قليلة من حامض الهيدروكلوريك المركز.
- 3- يود المحلول الناتج واطف اليه 1 غرام من يوديد البوتاسيوم ثم حمض المحلول باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز.
- 4- اكمل حجم المحلول الناتج الى 100 مل وسحح حجوما مناسبة منه مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم بوجود دليل النشا
- 5- احسب النسبة المئوية للكوبالت في النموذج.

(II) تقدير الخلية الثلاثية،

- 1- زن 0.5 غرام من النموذج واضف اليه 20 مل من 10% هيدروكسيد الصوديوم، سخن المحلول لمدة 5 دقائق حتى الغليان.
- 2- برد المحلول الناتج واضف اليه 1 غرام من يوديد اثيوناسيوم ثم حمض المحلول باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز.
- 3- عندما يذوب جميع الراسب الاسود المتكون ويصبح المحلول صافى انقله الى قنينة حجمية سعة 100 مل واكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر.
- 4- مسح حجوم مناسبة من المحلول مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم بوجود دليل النشا.
- 5- احسب النسبة المئوية للكوبلت في النموذج.

الحسابات:

5- تقدير النحاس الثنائي،

يقدر النحاس بالاعتماد على قابلية اكسدته أيون اليوديد الى اليود وتحوله الى أيون النحاسوز الاحادي . حيث عند اضافة زيادة من يوديد البوتاسيوم الى محلول يحتوي على النحاس الثنائي يتحرر اليود ذو اللون البني وترسب راسب ابيض من يوديد النحاس.



تقدير نسبة النحاس في سبيكة البرانس:

طريقة العمل:

1- زن 1.5 غرام من النموذج وانقله في بيكر واضف اليه 10 مل من 50% حامض النتريك، غطي البيكر بزجاجة ساعة وسخن بحدز حتى يذوب النموذج، في هذه الخطوة يتحول النحاس الموجود في السبيكة الى أيون النحاس الثنائي كما في المعادلة:



• ماهو الغرض من التسخين في هذه الخطوة؟

2- انقل المحلول الى قنينة حجمية سعتها 250 مل واكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر(اغسل البيكر بشكل جيد عند نقل محتوياته الى القنينة) * لماذا؟

3- سحح حجوم مناسبة من المحلول مع ثايوكبريتات الصوديوم لمعرفة تركيز اليود المتحرر.

الحسابات:

تقدير النحاس في معقداته المتعادلة،

- 1- ائب وزن مضبوط 0.8 غرام من النموذج في 10 مل من 50% حامض النتريك
- 2- اصف 0.5 غرام من اليوريا وبخر المحلول باعتناء لحد 5 مل ثم خفف الناتج الى 50 مل ماء مقطر
- 3- واصل اليه 10 مل من 2N محلول الامونيا، اذا تكون راسب اصف كمية قليلة من حامض الخليك لاذابته.
- 4- اصف 10 مل من يوديد البوتاسيوم 50%
- 5- انقل المحلول الناتج الى قنينة حجمية سعتها 100 مل واكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر مع ملاحظة نقل المحلول بصورة جيدة وغسل البيكر عدة مرات بالماء المقطر. * لماذا؟
- 6- مسح حجوم مناسبة من المحلول مع 0.1N من ثايو كبريتات الصوديوم الى حين ظهور اللون الاصفر الباهت ثم اصف 1 غرام من ثايوسينات البوتاسيوم و 5 مل من محلول النشا واكمل عملية التسحيح حتى اختفاء اللون الازرق.

تقدير النحاس في معقداته الامينية،

- 1- ائب وزن مضبوط من المعقد 0.5 غرام في 60 مل من 2M حامض الهيدروكلوريك.
- 2- اصف امونيا مركزة حتى تكون محلول ازرق غامق.
- 3- اصف 2M من حامض الخليك بواسطة اسطوانة سدرجة حتى يتلون المحلول بلون ازرق باهت ثم اصف حجم مساوي من الحامض ايضا.
- 4- اصف 2.5 غرام من يوديد البوتاسيوم ومسح اليود المتحرر مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام قليل النشا.
- 5- اسحب 25 مل من المحلول وانقله الى قنينة حجمية سعتها 100 مل وقبل اكمال الحجم الى العلامة اصف 0.5 غرام من اليوريا واغلي المحلول لمدة 5 دقائق لغرض التخلص من جميع اكاسيد النتروز . اكمل الحجم الى 100 مل بالماء المقطر

- ٦- برد المحلول الناتج واضف اليه 2M من محلول الامونيا الى ان يبدأ تكوين قليل من الراسب
- ٧- حمض المحلول الناتج باستخدام 2M من حامض الخليك
- ٨- اضف الى المحلول الناتج 2 غرام من يوريد اليوناسيوم واترك المحلول ليستقر لمدة 5 دقائق
- ٩- سحح حجم مناسبة من المحلول مع ثايوكبريتات الصوديوم حتى يبدأ لون اليود بالاختفاء
- ١٠- اضف محلول النشا و 10 مل من محلول 10% ثايوكبريتات الصوديوم
- ١١- استمر بالتمسحح لحين اختفاء اللون كليا

الخصائص: