التقدير الكمي لبعض أيوناتِ 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 مخلبية مستقرة مع بعض الليكاندات مثل EDTA وباستخدام دلائل خاصة، حيث عند تسحيح بعض العناصر الانتقالية مثل Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) وباستخدام احد الدلائل مثل EBT او SBT او muroxide يمكن معرفة تركيز الايون الفلزي بصورة دقيقة.

بعض الايونات الفلزية مثل الحديدوز التي تتميز بانها غير مستقرة وتتأكسد بسهولة الى أيون 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

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

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + Fe^{3+} + H_2O$$

بالنسبة للتفاعل الاول يتم معرفة نهاية التفاعل باستخدام دليل اكسدة ـ اختزال مثل داي فنيل امين، اما في التفاعل الثاني يستدل على نقطة نهايته من خلال ثبوت لون البرمنكنات الوردي.

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

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

$$Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow Cu_2I_2 + I_2$$

$$Fe^{3+} + 4\,I^- \rightarrow FeI_2 + I_2$$

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

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

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

١- تحضير الكروم الثلاثي Cr^{3+}

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

$$2Cr^{3+} + BrO_3^- + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + Br^- + 10\,H^+$$

تعمل زيادة البرومات على اكسدة البروميد الى البروم

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 5H^+ \rightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$

تضاف كبريتات الامونيوم للتخلص من زيادة البرومات

$$BrO_3^- + 2NH_4^+ \rightarrow Br^- + N_2 + 2H^+ + 3H_2O$$

تتحول الكرومات بوجود حامض الكبريتيك الى ثنائي الكرومات

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow 2Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

تضاف الى ثنائي الكرومات زيادة من يوديد البوتاسيوم فيتحرر البود

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,I^- + 14H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

وبعد ذلك يسحح البود مع الثايوكبريتات لغرض معرفة تركيزه ومن خلاله يتم معرفة تركيز الكروم الثلاثي

طريقة العمل :

١- 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.

٢- اضف الى المحلول السابق 1.5 غرام من برومات البوتاسيوم واغلي المحلول لمدة 10 دقائق.

٣- اذب 5 غرام من كبريتات الامونيوم في اقل كمية ممكنة من الماء المقطر الساخن واضفه بعد ذلك الى المحلول الساخن.

٤- بعد الخطوة السابقة يتحول Cr^{3+} الى H_2CrO_4 ، اغلي المحلول (لمدة 30- 45 دقيقة) للتخلص من زيادة البروم.

٥- اضف بعد ذلك 10 مل من حامض الهيدروكلوريك (1N) واغد الغليان مرة اخرى لحين عدم تغير ورقة النشا عند وضعها فوق بخار المحلول.

٦- يزن المحلول و نصف الوعاء 10 مل من محاليل الهيدروكلوريك المركز و 1 غرام من بودرة الزنك (المحلول المحضر في 100 مل بالقدح المخبري)

٧- نسحب من المحلول السابق أجزاء صغيرة (10 مل) وتضع بقدح الوعاء المخبري مع ثنائي كرومات البوتاسيوم (0.1N)

٨- احسب عدد غرامات الكروم في النموذج.

الحسابات:

٢- تقدير المنغنيز الثنائي:

أ) تعتمد طريقة تقدير المنغنيز الثنائي على اكسدته بواسطة بزموثات الصوديوم بوجود حامض النتريك كما في المعادلة التالية:

$$2Mn(NO_3)_2 + 5NaBiO_3 + 16HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 5NaNO_3 + 7H_2O$$

يتم بعد ذلك حساب تركيز البرمنكنات من خلال التصحيح الرجعي back titration مع محلول لايونات الحديدوز سبق معايرته مع محلول قياسي من ثنائي كرومات البوتاسيوم.

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+} واذبه في 35 مل من حامض النتريك الساخن، اغلي المحلول للتخلص من ابخرة النتروز.

٢- اضف الى المحلول الساخن 0.5 غرام من بزموثات الصوديوم لغرض اكسدة اي محتوى من الكاربون.

٣- اذا ظهر راسب من MnO_2 في هذه المرحلة فيجب اذابته باضافة قطرات من حامض الكبريتوز المركز ثم برد المحلول في الحال.

٤- اضف الى المحلول الناتج زيادة من بزموثات الصوديوم (1.5-2.0 غرام) ثم رج المحلول بصورة جيدة واتركه كي يستقر لمدة ثلاث دقائق.

٥- تخلص من زيادة البزموثات من خلال الترشيح باستخدام الاسبستوس.

٦- اغسل المتبقي ب 3% من حامض النتريك حتى يصبح ماء الغسل عديم اللون.

٧- اضف الى 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 الى المحلول سجل القراءة التي يختفي عندها اللون ثم اضف زيادة بمقدار 5 مل.

٩- اجري عملية التصحيح الرجعي للزيادة من كبريتات الحديدوز الامونياكية مع محلول قياسي من برمنكنات البوتاسيوم (0.1N): (اضف 5 مل من حامض الكبريتيك المخفف قبل بدء التصحيح)

الحسابات:

١- احسب حجم الزيادة من كبريتات الحديدوز غير المتفاعلة

٢- اطرح حجم الزيادة من الحجم الكلي للحديدوز لاستخراج حجم الحديدوز المتفاعل V_R

$$V_R = V_T - V_E$$

٣- احسب تركيز البرمنكنات الاصلية للنموذج.

٤- احسب وزن البرمنكنات ومنها استخرج وزن المنغنيز في النموذج.

II) **هناك طريقة اخرى لتقدير المنغنيز الثنائي** وذلك من خلال تحويله الى المنغنيز الثلاثي

بتسخينه مع محلول برمنكنات البوتاسيوم:

$$4Mn^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{3+} + 4H_2O$$

ويتم هذا التفاعل بوجود تركيز عالي من ايونات الفلوراید

طريقة العمل:

١- خذ 25 مل من محلول النموذج الحاوي على المنغنيز الثنائي واضف اليه 2.5 غرام من كلوريد الامونيوم و 15 مل من حامض الهيدروكلوريك (4N) و6 غرام من فلوريد الامونيوم

٢- برد المحلول الى اقل من 10 درجات مئوية ثم سحح ببطء مع محلول برمنغنات البوتاسيوم 0.02N مع تحريك المحلول الى ان يتغير لون المحلول من البني الى الوردي.

٣- يمكن الحصول على نقطة نهاية التفاعل بصورة افضل عند اخذ 5 مل من محلول البرمنكنات (0.02N) واضافة 15 من من حامض الهيدروكلوريك (4N) اليه و20 مل من الماء و2.5 غرام من كلوريد الامونيوم مع 6 غرام من فلوريد الامونيوم. برد الى 10 درجة مئوية ثم سحح المحلول مع ايونات المنغنيز الثنائي.

٤- احسب وزن المنغنيز بوحدات غرام/لتر

٣- تقدير الحديد الثلاثي:

أ) 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:

١- زن 1 غرام من النموذج الحاوي على الحديد الثلاثي واذبه في 2-3 مل من حامض الكبريتيك المركز، سخن الناتج في بيكر على صفيحة ساخنة لبضع دقائق.

٢- خفف المحلول السابق بالماء المقطر الى 100 مل.

٣- اسحب 20 مل من المحلول الساخن واضف اليه 2 غرام 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 اخرى لتقدير الحديد الثلاثي** من خلال اختزاله الى الحديد الثنائي ومن ثم تسحيح الاخير مع محلول قياسي من برمنكنات البوتاسيوم.

طريقة العمل:

١- اذب 0.3 غرام من النموذج في 25 مل من حامض الكبريتيك 2M

٢- اضف الى المحلول الناتج 2 غرام من مسحوق الخارصين ثم اغلى المحلول لمدة 25 دقيقة.

٣- رشح المحلول السابق باستخدام صوف الزجاج واغسل الخارصين المتبقي بحامض الكبريتيك 2M

٤- اجمع الرائح ثم سحح مع 0.02M من برمنكنات البوتاسيوم

٤-تقدير الكوبلت:

I) تقدير الكوبلت(II):

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

$$2Co(OH)_3 + 2KI + 6HCl \rightarrow 2CoCl_2 + 2KCl + I_2 + 6H_2O$$

طريقة العمل :

١- زن 0.8 غرام من النموذج واضف اليه 20 مل من 10% هيدروكسيد الصوديوم، سخن المحلول لمدة 5 دقائق حتى الغليان.

٢- برد المحلول الناتج الى درجة حرارة الغرفة واضف اليه 2 غرام من بيروكسيد الصوديوم رج المحلول بصورة جيدة، اضف اليه قطرات قليلة من حامض الهيدروكلوريك المركز.

٣- برد المحلول الناتج واضف اليه 1 غرام من يوديد البوتاسيوم ثم حمض المحلول باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز.

٤- اكمل حجم المحلول الناتج الى الى 100 مل وسحح حجوم مناسبة منه مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم بوجود دليل النشا

٥- احسب النسبة المئوية للكوبلت في النموذج.

II) تقدير الكوبلت الثنائي:

١- زن 0.5 غرام من النموذج واضف اليه 20 مل من 10% هيدروكسيد الصوديوم، سخن المحلول لمدة 5 دقائق حتى الغليان.

٢- برد المحلول الناتج واضف اليه 1 غرام من يوديد البوتاسيوم ثم حمض المحلول باستخدام حامض الهيدروكلوريك المركز.

٣- عندما يذوب جميع الراسب الاسود المتكون ويصبح المحلول صافي انقله الى قنينة حجمية سعة 100 مل واكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر

٤- سحح حجوم مناسبة من المحلول مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم بوجود دليل النشا

٥- احسب النسبة المئوية للكوبلت في النموذج.

الحسابات:

٥-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 ويترسب راسب ابيض من يوديد النحاس.

$$2Cu(NO_3)_2 + 4KI \rightarrow 4KNO_3 + Cu_2I_2 + I_2$$

تقدير نسبة النحاس في سبيكة البراص:

طريقة العمل:

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

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

- ماهو الغرض من التسخين في هذه الخطوة ؟

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

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

الحسابات:

تقدير النحاس في معقداته المتعادلة:

١- اذب وزن مضبوط 0.8 غرام من النموذج في 10 مل من 50% حامض النتريك

٢- اضف 0.5 غرام من اليوريا وبخر المحلول باعتناء لحد 5 مل ثم خفف الناتج الى 50 مل ماء مقطر واضف اليه 10 مل من 2N محلول الامونيا، اذا تكون راسب اضف كمية قليلة من حامض الخليك لاذابته.

٣- اضف 10 مل من يوديد البوتاسيوم 50%

٤- 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؟

٥- سحح حجوم مناسبة من المحلول مع 0.1N من ثايو كبريتات الصوديوم الى حين ظهور اللون الاصفر الباهت ثم اضف 1 غرام من ثايوسيانات البوتاسيوم و 5 مل من محلول النشا واكمل عملية التسحيح حتى اختفاء اللون الازرق.

تقدير النحاس في معقداته الامينية:

١- اذب وزن مضبوط من المعقد 0.5 غرام في 60 مل من 2M حامض الهيدروكلوريك.

٢- اضف امونيا مركزة حتى تكون محلول ازرق غامق.

٣- اضف 2M من حامض الخليك بواسطة اسطوانة مدرجة حتى يتلون المحلول بلون ازرق باهت ثم اضف حجم مساوي من الحامض ايضا.

٤- اضف 2.5 غرام من يوديد البوتاسيوم وسحح اليود المتحرر مع 0.1N من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام دليل النشا.

٥- اسحب 25 مل من المحلول وانقله الى قنينة حجمية سعتها 100 مل وقبل اكمال الحجم الى العلامة اضف 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 يوديد البوتاسيوم واترك المحلول ليستقر لمدة 5 دقائق

٩- سخح حجوم 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 بالتسحيح لحين اختفاء اللون كليا

الحسابات: