

المحاليل القياسية	تركيز المجهول
1	$5.11 \times 10^{-5} \text{ M}$
2	$5.19 \times 10^{-5} \text{ M}$
3	$5.22 \times 10^{-5} \text{ M}$
4	$5.23 \times 10^{-5} \text{ M}$

( معدل الانحراف )  $C = 5.18 \times 10^{-5} \text{ M} \pm 0.04 \times 10^{-5}$  وتحسب النسبة المئوية لهيدروكلوريد تتراسايكلين في القرص كما يلي :

$$\% \text{ Tetracyclin hydrochloride} = \frac{\text{وزن المركب}}{\text{وزن النموذج}}$$

$$= \frac{1.00(1) \times 0.100(1) \times 0.010(1) \times 5.14 \times 10^{-5} \text{ M} \times 480.9 \text{ (gm. mole)}}{0.450 \text{ gm}} \times 100$$

$$\%T = 55.6\%$$

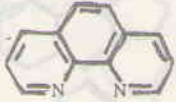

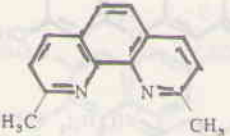

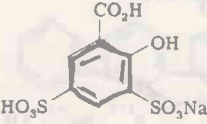
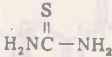
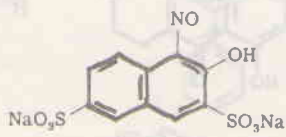
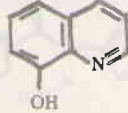
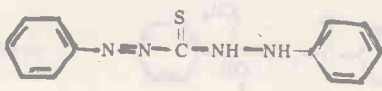
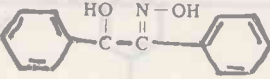
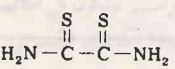
### 9-7-4 التحليلات اللاعضوية : المعقدات

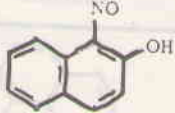
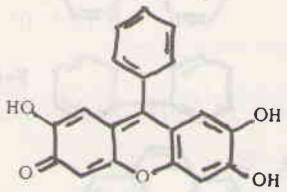

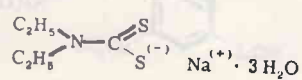
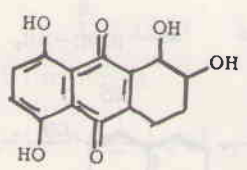
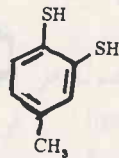
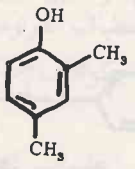
#### Inorganic analysis : Complexes

ان الطريقة الشائعة لتحويل الجسم الذي ليس له امتصاص (nonabsorbing species) الى جسم له امتصاص (absorbing species) هي تفاعلات تكوين المعقدات (Complex formation reactions) اذ عند اختيار عامل كليتي (chelating agent) مناسب يمكن الحصول على معامل امتصاص مولاري عال . وعليه يمكن استعمال الليكاندات (ligands) في المطياف - عادة - لتقدير الكميات الدقيقة (traces) من الايونات الفلزية . يبين الجدول 9-2 عددا من كواشف تكوين المعقدات لتحليل الايونات الفلزية بالمطياف الفوتومتري تمثل المتطلبات الضرورية لنجاح التحليل بالمطياف الفوتومتري باستخدام كواشف تكوين المعقدات بالنقاط التالية .

- 1- يجب ان يكون تفاعل تكوين المعقدات كاملا ومتكافئا
- 2- يجب ان يكون المعقد مستقرا

جدول 9-2 بعض الكواشف الكيميائية المثالية المستخدمة في التحليل الطيفي

Reagent	Structure	Ion analyzed <sup>b</sup>
1,10-Phenanthroline		Fe(II)
2,2'-Bipyridine		Fe(II)
2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline		Cu(I)
2,2'-Biquinoline		Cu(I)
Sulfosalicylic acid		Al(III), Ti(IV)
Thiourea		Bi(III), Os
Nitroso R salt		Co(II)
8-Hydroxyquinoline		Zn(II), Al(III), Ce(III), Ga(III), In(III), Mg(II), Sc(III), others
Dithiozone		Pb(II), Hg(II), Zn(II), Bi(III)
Benzoin α-oxime		Cu(II), Mo(V)
Dithiooxamide		Ni(II), Co(II), Cu(II), Bi(III)

Reagent	Structure	Ion analyzed <sup>b</sup>
1-Nitroso-2-naphthol		Co(II)
9-Phenyl-2:3:7-trihydroxy-6-fluorone		Ge(IV)
Rhodamine B		Sb(V)
Sodium diethyldithiocarbamate		Cu(II)
Quinalizarin		B
Toluene-3, 4-dithiol		Sn(IV), Mo(V), W(VI)
2,4-Xylenol		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

Reagent	Structure	Ion analyzed <sup>b</sup>
Thoron		Th(IV), Zr(IV)
Dimethylglyoxime		Ni(II)
Arsenazo		Hf(IV), Zr(IV)
Acetylacetone		Be(III)
2,2', 2''-Terpyridine		Co(II)
2,4,6-Tripyridyl-s-triazine		Fe(II)
Phenyl-2-pyridyl ketoxime		Fe(II)
Dibenzoylmethane		UO2(II)

<sup>a</sup> في بعض الحالات يذوب الراسب المتكون في مذيب عضوي  
<sup>b</sup> الايونات التي يمكن تحويلها عادةً بهذا الكاشف الكيميائي

- 3 - يجب ان يكون للمعقد امتصاص في المنطقة فوق البنفسجية او المنطقة المرئية .  
4 - يجب ان لا يتداخل طيف امتصاص المعقد مع طيف امتصاص ليكاند ايون الفلز

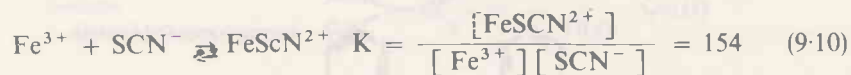
يمكن الحصول على محاسن اضافية وذلك بتحويل ايون الفلز الى معقد مثال على ذلك :

اولاً يتفاعل الكاشف الكلتي فقط مع عدد قليل من الايونات الفلزية ولهذا يكون التفاعل انتقائياً .

ثانياً حتى عندما يشكل عدد من الايونات الفلزية معقدات مع الكاشف نفسه . يمكن ان تكون الصفات الامتصاصية لهذه المعقدات مختلفة بصورة كافية بحيث تسمح بتقدير ايون فلزي واحد بوجود الايونات الفلزية الاخرى .

يتأثر امتصاص محاليل المعقدات بعوامل متعددة ربما كان اهمها تأثير التوازن ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالي :

يكون الحديد (III) مع ايون الثاوسيانات معقداً احمر ذاتياً .



ويجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار - عند هذه النقطة - كمية الثاوسيانات الواجب اضافتها الى الحديد لتامين تكوين المعقد 100% . وحيث ان قيمة ثابت التوازن واطئة فان كمية الثاوسيانات سوف تكون بزيادة كبيرة لان الامتصاص يعتمد على تركيز الثاوسيانات ان قانون بير لهذا النظام هو علاقة الامتصاص مع تركيز المعقد الذي يكون هو الجسم الوحيد الذي له امتصاص ،

$$A = \epsilon b [\text{FeSCN}^{2+}]$$

بافتراض ان تركيز الحديد (III) ثابت ، وحيث ان معامل الامتصاص المولاري للمعقد  $\text{FeSCN}^{2+}$  ثابت وعرض الخلية ثابت أيضاً اذ كلما يزيد تركيز الثاوسيانات فان التوازن في المعادلة (9.10) ينتجه نحو اليمين لتكوين معقد اكثر ولهذا فن الضروري وجود زيادة من الثاوسيانات لتقدير تركيز الحديد (III) بصورة مضبوطة . عندما يكون 99.99 مول % من الحديد (III) هو اللازم في تكوين المعقد ستبلغ نسبة تركيز  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  الى  $\text{Fe}^{3+}$  النسبية 0.01 / 99.99 . وبتعويض هذه القيمة في معادلة

ثابت التوازن فان تركيز الثايوسيانات الذي حسب سيكون اكثر من تركيز الحديد بـ 6490 مرة .

مثال 6-9

من المعلومات المدونة ادناه يمكن تقدير تركيز الحديد في المحلول على اساس ان الثايوسيانات موجودة بكميات كبيرة .

المحلول القياسي b سم A عند 465nm تركيز المعقد المولاري  $\epsilon$  l mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup>

$4.00 \times 10^3$	$5.00 \times 10^{-4}$	2.00	1.00	1
$1.20 \times 10^4$	$1.20 \times 10^{-4}$	1.20	1.00	2
$1.20 \times 10^4$	$5.00 \times 10^{-5}$	0.60	1.00	3
$1.30 \times 10^4$	$1.00 \times 10^{-1}$	0.13	1.00	4
		0.54	1.00	المجهول

لا يكون قانون بير خطياً بمدى التركيز المختار اذ ان المحلول القياسي رقم 1 يكون مُركزاً جداً بينما يكون المحلول القياسي رقم 4 مخففاً جداً لان الامتصاص يكون مقارباً للصفر بحيث ان الاخطاء التجريبية المتوقعة تكون عالية . يمكن تحضير محلول قياسي آخر في مدى تركيز بين  $1.00 \times 10^{-4}$  و  $5.00 \times 10^{-5}$  مولاري لفحص قيم معامل الامتصاص المولاري لهذين التركيزين : ولنفرض ان التركيز الثالث يعطي معامل الامتصاص المولاري  $(1.20 \times 10^4)$  فيمكن حساب تركيز المجهول بشكل مباشر من قانون بير :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$0.54 = (1.2 \times 10^4 \text{ l/mole.cm}) (1.00 \text{ cm}) (\text{complex})$$

$$C_{\text{complex}} = 4.50 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

وبالرغم من استخدام م الثايوسيانات كاشف تكوين معقد لتقدير الحديد ( III ) ، لا تنطبق على هذا النظام المتطلبات المذكورة سابقاً اذ ان المعقد يكون غير مستقر لفترة طويلة مما يسبب انخفاض الامتصاص . وتعد طريقة تكوين معقد مع 1,10-phenanthroline هي الطريقة المفضلة وتنطبق عليها

المتطلبات السابقة لتقدير الحديد بالمطياف . ولهذا المعقد محاسن منها انه يكون مستقراً لفترة طويلة وله معامل امتصاص مولاري عال . اما مساوئه فهي انه يختزل الحديد ( III ) الى الحديد ( II ) بعد اذابة النموذج .

مثال 9-7 نقل 10 مل من نموذج مائي يحتوي على كمية ضئيلة من الحديد الى قمع فصل . وقد حضرت في الوقت نفسه مجموعة من محاليل قياسية . اضيفت مادة هيدروكسيل امين لاجل اختزال ايونات الحديد الى الحديدوز ثم تم تنظيم المحاليل ( buffered ) و اضيف لها باثو فينانثرولين ( pathophenanthroline ) و اضيف اليها 6:00 مل من ايسواميل الكحول ( isoamyl alcohol ) غير الممتزج مع الماء لغرض استخلاص المعقد (  $Fe [pathophen]_3^{3+}$  ) ثم تم قياس امتصاص كل مستخلص عند طول موجة 533 نانومترا باستخدام خلية ذات عرض اسم من المعلومات المدونة ادناه حسب تركيز الحديد بوحدة ppm في النموذج الاصلي :

تركيز الحديد في الماء ججم المحلول المأخوذ تركيز الحديد في الامتصاص  
(  $\mu g/ml$  ) ( مللتر ) ايسواميل الكحول  
(  $\mu g/ml$  )

0-08	0-167	10-00	0-100
0-16	0-333	20-00	0-100
0-41	0-833	5-00	1-000
0-83	1-667	10-00	1-000
1-61	3-333	20-00	10-00
0-54			المجهول

من المعلومات المعطاة يكون قانون بير خطيا في مدى امتصاص المجهول ولهذا فان العلاقة :

$$\frac{\text{نموذج A}}{\text{قياسي A}} = \frac{\text{نموذج C}}{\text{قياسي C}}$$

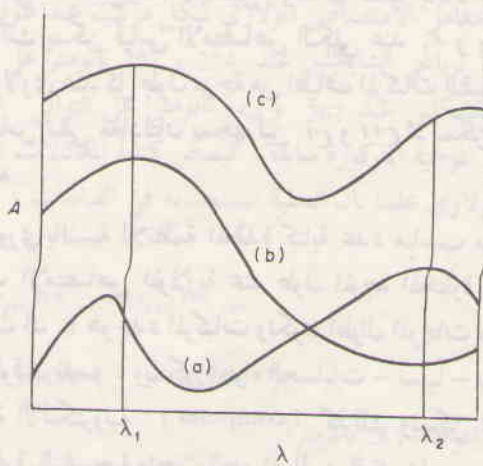
تطبق هذه العلاقة عند استخدام المحلول القياسي ( الذي هو مقارب بامتصاصه ) للمقارنة ولهذا فان :

$$C = (0.54 / 0.41) \times 0.833 \mu\text{g} / \text{ml} = 1.10 \mu\text{g} / \text{ml}$$

وبلغ الوزن الكلي للحديد في المحلول 11.0 ميكروغرام كما يبلغ تركيز الحد يد في نموذج مائي 11.0 ميكروغرام لكل 10 مللتر او 1.10ppm

( Multicomponent analysis ) : 5-7-9 تحليل مركبات متعددة :

غالباً ما يمكن تقدير كمية كل مركب في خليط بواسطة المطياف حتى عند تداخل اطياف امتصاص هذه المركبات والسبب في هذا هو ان قيم الامتصاصات قابلة للجمع ( additive ) يوضح الشكل (9-26) اطياف المركبين a و b . فعند جمع هذين الطيفين نحصل على الطيف c ولقد اظهر الاختبار الدقيق امكانية الحصول على النتائج نفسها وذلك عند اضافة اطياف a و b . فمن اجل حل هذه المسألة تم اختيار طولي موجة  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  وحيث ان الامتصاص الكلي عند  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  بسبب مجموع المركبين I و II عند طولي الموجة يمكن كتابة المعادلات التالية :



الشكل (9-26) منحنيات الامتصاص  
طيف المركب I طيف المركب II (c) طيف حاصل جمع المركبين I , II .



$$A = \varepsilon_{\lambda_1}^I b C_{\lambda_1}^I + \varepsilon_{\lambda_1}^{II} b C_{\lambda_1}^{II} \quad (9-11)$$

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^I b C_{\lambda_2}^I + \varepsilon_{\lambda_2}^{II} b C_{\lambda_2}^{II} \quad (9-12)$$

هناك ظروف متعددة يمكن ان تبسط هذا التمرين وكمثال على ذلك يمكن استخدام الخلية نفسها لجميع القياسات فعند استعمال خلية ذات عرض  $l$  سم تختصر  $b$  من المعادلتين اعلاه ويمكن تعيين  $b$  في كلتا الحالتين وحيث ان معامل الامتصاص المولاري يعتمد على طول الموجة فان

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\lambda_1}^I &\neq \varepsilon_{\lambda_2}^I \\ \varepsilon_{\lambda_1}^{II} &\neq \varepsilon_{\lambda_2}^{II} \\ C_{\lambda_1}^I &= C_{\lambda_2}^I = C^I \end{aligned}$$

$$C_{\lambda_1}^{II} = C_{\lambda_2}^{II} = C^{II}$$

ولهذا يمكن تبسيط المعادلتين (9-11) و (9-12) الى :

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^I C^I + \varepsilon_{\lambda_1}^{II} C^{II} \quad (9-13)$$

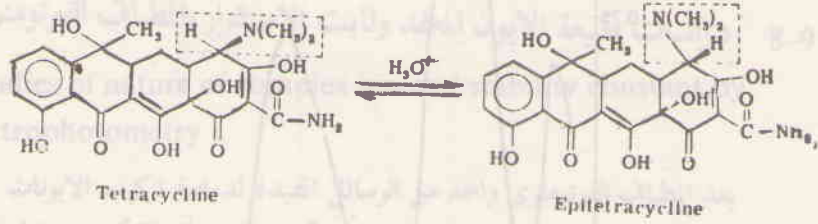
$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^I C^I + \varepsilon_{\lambda_2}^{II} C^{II} \quad (9-14)$$

ونحصل على معادلتين بستة مجاهيل [ وقد تم عملياً ايجاد اربعة من هذه المجاهيل ] وكمثال على ذلك يمكن قياس الامتصاص الكلي عند  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  ويمكن تعيين معامل الامتصاص المولاري عند كل طول موجة من اطيف المركبات النقية ( الشكل 9-26 (b.a) ) وعلى هذا الاساس تبقى معادلتان بمجهولين  $C^I$  و  $C^{II}$  اذ يمكن حل هاتين المعادلتين في الوقت نفسه .

من الضروري بالنسبة للانظمة المعقدة كتابة عدد مناسب من المعادلات ويجب ان تكون معاملات الامتصاص المولارية عند طول الموجة المختارة ويمكن كتابة معادلات عددها  $n$  حيث ان  $n$  هو عدد المركبات وتكون اطوال الموجات مختارة ويجب حل هذه المعادلات في الوقت نفسه . ويمكن اجراء الحسابات - نسبياً - بسهولة للحالات المعقدة بواسطة الحاسبة الالكترونية ( computer ) كذلك ويمكن تطبيق هذه الطريقة في المناطق المرئية وفوق البنفسجية وتحت الحمراء بالسهولة نفسها .

عندما يترك محلول تتراسايكلين ( tetracyclin ) الحامضي لمدة من الزمن

يحدث تفاعل عكسي يطلق عليه ابي ميرايزشن (epimerization) كما هو مبين ادناه . وبالرغم من أن هذا التبدل الضئيل في التركيب يبدو وكأنه ليس له معنى فان الدواء يكون غير فعال عندما يكون في هيئة ابي (epi - form) . ولهذا يكون من المهم تقدير نسبة تتراسايكلين الى ابي سايكليين (epitetracycline) اذ يمكن استخدام



المطياف بصورة جيدة لتقدير هذه النسبة . يمثل الشكل (9 - 27) اطيف كل من تتراسايكلين و ابي تتراسايكلين . وبالرغم من ان الجزيئات متماثلة فان هناك تبدل في طيف الامتصاص بسبب الاختلاف في التركيب ويعتمد التقدير على الفرق في معامل الامتصاص المولاري للتتراسايكلين و ابي تتراسايكلين عند طولي الموجة 267 و 245 نانومتراً . من الامتصاصات الملحظة عند طولي الموجة هذين يمكن تقدير تركيز كل مركب اولاً : يجب تقدير معامل الامتصاص المولاري لكل مركب عند طولي الموجة اذ تبلغ 16.000 و 19.000 لرباعي السايكليين عند 254 و 267 نانومتراً على التوالي و 16.000 و 15.000 لابي تتراسايكلين عند 267 و 254 نانومتراً على التوالي . اما عند اجراء القياسات عند الاطوال الموجية المذكورة سابقاً . فيمكن كتابة المعادلات ادناه باستخدام معامل الامتصاص المولاري علماً بأن الخلية المستخدمة في القياسات ( اسم ) عند طول الموجة 254 نانومتراً .

$$A_{254 \text{ nm}} = \epsilon_{tet} b C_{tet} + \epsilon_{epi} b C_{epi} \quad (9-15)$$

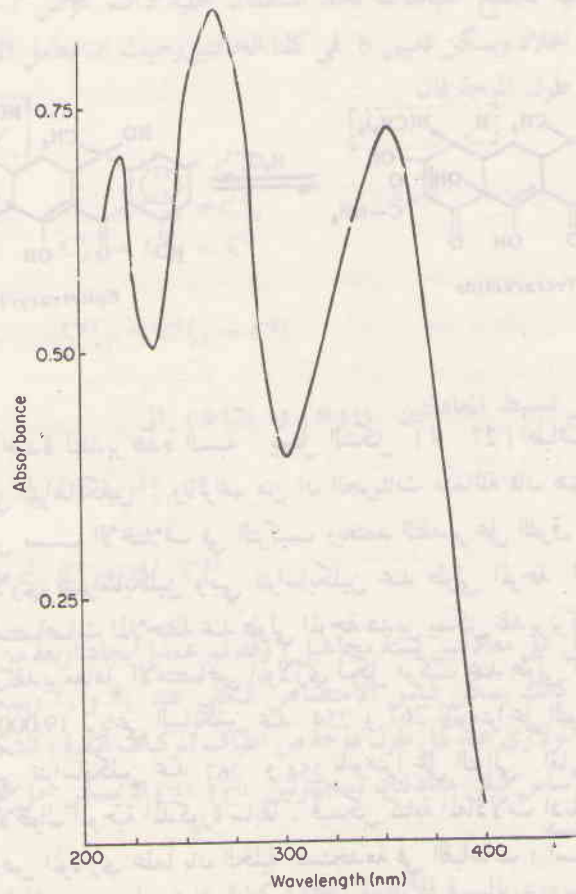
$$A_{254 \text{ nm}} = 16.000 C_{tet} + 16.000 C_{epi} \quad (9-16)$$

اما عند طول الموجة 267 نانومتراً

$$A_{267 \text{ nm}} = \epsilon_{tet} b C_{tet} + \epsilon_{epi} b C_{epi} \quad (9-17)$$

$$A_{267 \text{ nm}} = 19.000 C_{tet} + 15.000 C_{epi} \quad (9-18)$$

علماً أن  $C_{tet} =$  تركيز رباعي السايكلين  $\cdot C_{epi} =$  تركيز ابي رباعي السايكلين  
 مثال 8-9 لاحظ المعلومات المعطاة في الشكل ( 9 27 ) في طيف المحلول الذي  
 يحتوي على خليط التتراسايكلين و ابي تتراسايكلين . ماهي كمية كل من هذين المركبين في  
 الخليط ؟



الشكل (9-27) طيف امتصاص خليط تتراسايكلين مع ابي تتراسايكلين

لقد بلغت الامتصاصات من الطيف المذكور عند الاطوال الموجية المذكورة اعلاه  
 0.795 و 0.850 على التوالي . بالتعويض في المعادلتين ( 9-16 ) و ( 9-18 ) نحصل  
 على :

$$0.795 = 16,000 C_{tet} + 16,000 C_{epi}$$

$$080 = 19,000 C_{tet} + 15,000 C_{epi}$$

بحل هاتين المعادلتين في الوقت نفسه نحصل على :

$$C_{tet} = 2.60 \times 10^{-5} \text{ mole / l}$$

$$C_{epi} = 2.37 \times 10^{-6} \text{ mole / l}$$

8-9 دراسات طبيعة الايون المعقد وثابت الاستقرار بالمطياف الفوتومتري :

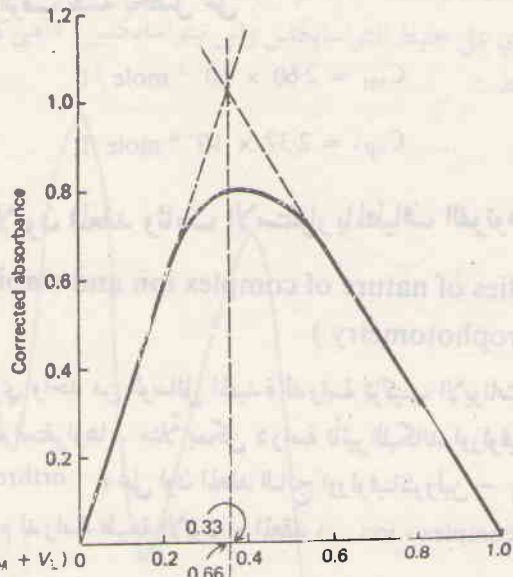
( Studies of nature of complex ion and stability constant by spectrophotometry )

بعد المطياف الفوتومتري واحد من الوسائل المفيدة لدراسة تركيب الايونات المعقدة في المحلول وتقدير ثوابت استقرارها . مثلاً يمكن دراسة تأثير الليكاند اورثوفينانثرولين ( orthrophenanthro line ) على لون المعقد الناتج اورثوفينانثرولين - Fe (II) . وهناك ثلاث طرق تستخدم لدراسة طبيعة الايون - المعقد ( complex - ion ) يمكن توضيحها باختصار كما يلي :

1- طريقة التغيير المستمر (طريقة جوب) :

Method of continuous variation ( Job method )

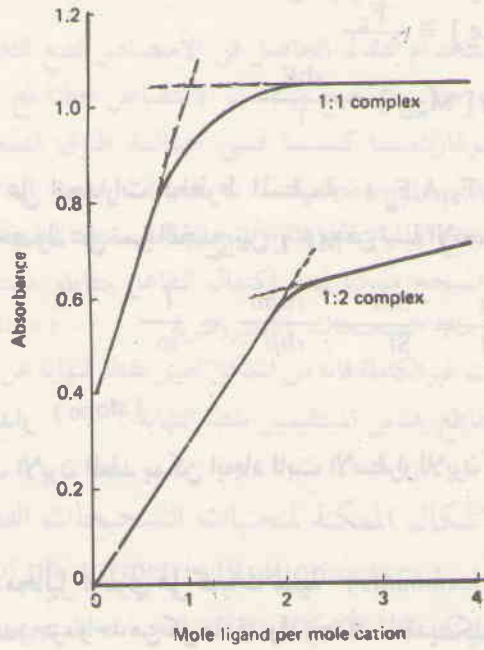
في هذه الطريقة تمزج محاليل ذات تراكيز مولارية ممتثلة من الايون الموجب ( cation ) والليكاند ( Ligand ) بطريقة بحيث ان الحجم الكلي للخليط يكون نفسه ويقاس امتصاص كل محلول عند طول موجي مناسب . ثم يرسم الامتصاص مقابل الكسر الحجمي ( volume fraction ) الذي يساوي الكسر المولي لواحد من المواد المتفاعلة اي ان  $V_M / (V_M + V_L)$  بحيث ان  $V_M$  هو حجم محلول الايون الموجب وان  $V_L$  هو حجم محلول الليكاند . يمكن ملاحظة الرسم التالي في الشكل ( 9-28 ) بحيث ان اعلى نقطة تحدث عند نسبة حجم  $V_M / V_L$  التي تشير الى نسبة جمع ( combining ratio ) الايون الموجب والليكاند في المعقد . وتبلغ النقطة التي يكون عندها  $(V_M / (V_M + V_L))$  في الشكل ( 9-28 ) 0.33 كما تبلغ النقطة التي يكون عندها  $(0.66 V_L / (V_M + V_L))$  وهكذا فان  $V_M / V_L$  تساوي 0.33 / 0.66 الذي يشير الى ان المعقد له التركيب  $ML_2$



الشكل (9-28) رسم التعبير المستمر لمعقد  $ML_2$  complex 1:2 (طريقة جوب)

## 2- طريقة النسبة المولية : ( Mole - ratio method )

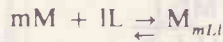
في هذه الطريقة تحضر مجموعة محاليل يكون فيها تركيز واحد من المواد المتفاعلة (في العادة أن الايون الفلزّي يكون ثابتاً بينما يتغير الآخر) ثم يحضر رسم الامتصاص مقابل النسبة المولية للمواد المتفاعلة. عندما يكون ثابت استقرار الايون المعقد مناسباً يمكن الحصول على خطين مستقيمين مختلفي الانحدار ويمكن ايجاد النسبة المولية عن طريق امتداد الخطين المستقيمين اذ تشير نقطة تقاطع الامتدادين الى نسبة الجمع في الايون المعقد ويمكن اعطاء رسم النسبة المولية المثالي في الشكل (9-29) بحيث ان الليكانت في المعقد 1:2 (1:2 complex) يمتص عند طول الموجة المختارة وبالنتيجة فان الانحدار بعد نقطة التكافؤ يكون اكثر من صفر. وان الايون الموجب غير المعقد الذي يتضمن في المعقد 1:1 يمتص بحيث ان النقطة الابتدائية لها امتصاص اكثر من صفر.



الشكل (9-29) رسوم النسبة المولية التابعة الى المعقدين 1:1 ، 1:2 (1:1 and 1:2 complex)

### 3- طريقة نسبة الاخذار : Slop - ratio method

تعتبر هذه الطريقة مفيدة وبخاصة للمعقدات الضعيفة . ويمكن تطبيقها للأنظمة التي يتكون فيها معقد واحد فقط وعلى فرض انه يمكن اكمال تفاعل تكوين المعقد بوجود زيادة كبيرة في واحد من المواد المتفاعلة حينئذ يسري قانون بير تحت هذه الظروف للتفاعل



ويمكن كتابة المعادلة التالية عندما يشير L الى زيادة كبيرة جدا

$$[M_{m,l}] \cong \frac{F_M}{m}$$

عندما يسري قانون بير

$$A_m = \epsilon b [M_{m,l}] = \frac{\epsilon b F_M}{m}$$

عند رسم A بالنسبة الى  $F_M$  سيكون خطا مستقيما وعندما تكون M كبيرة جدا بالنسبة الى L

$$[M_m L_\xi] \cong \frac{F_L}{l}$$

$$A_t = \epsilon b [M_{mL}] = \frac{\epsilon b F_L}{l}$$

وان

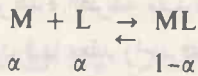
يمكن الحصول على انحدارات الخطوط المستقيمة ( $A/F_L, A/F_m$ ) تحت هذه الظروف كما يمكن الحصول على نسبة التجمع بين  $L$  و  $M$  من نسبة الانحدارات :

$$\frac{A_m / F_m}{A_l / F_l} = \frac{S_m}{S_l} = \frac{\epsilon b / m}{\epsilon b / l} = \frac{l}{m}$$

علماً ان  $S$  = الانحدار (slope)

بعد معرفة تركيب الايون المعقد يمكن ايجاد ثابت الاستقرار للايون المعقد (1:1) كما يلي :  
ثابت الاستقرار :

تُحضّر مجموعة محاليل تحتوي على كميات نسبية (stoichiometric amounts) من ايون الفلز والليكاند (جزء واحد من كل مادة). وقد وجد ان المعقد يتفكك (dissociated) تحت هذه الظروف ويحصل امتصاص واطيء ( $E_s$ ). كما تحضر محاليل مماثلة تحتوي على الكمية نفسها (تركيز مولاري) من ايون الفلز ولكن بوجود زيادة في الليكاند بحيث يتجمع (associated) المعقد تحت هذه الظروف ويحصل امتصاص عال ( $E_m$ )  
تُحسب بعدئذ درجة التفكك ( $\alpha$  degree of dissociation) للتفاعل التالي :



$$\alpha \quad \alpha \quad 1-\alpha$$

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$K$  = ثابت الاستقرار

$$K = \frac{C(1-\alpha)}{(\alpha C)(\alpha C)} = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 C} \quad (1.\text{mol}^{-1})$$

بحيث ان  $C$  = تركيز المعقد الذي يساوي اساساً تركيز الفلز. ويمكن ايضاً ايجاد ثابت استقرار الايون المعقد (2:1) فلز/ الليكاند بالطريقة نفسها وتطبيق العلاقة التالية

$$K = \frac{1-\alpha}{4\alpha^3 C^2} \quad (1^2.\text{mol}^{-2})$$

يجب استخراج معدل ثابت الاستقرار من ثلاث تجارب لاعطاء قيمة دقيقة .

