

University of Baghdad
College of Science
Department of chemistry



تحليل الي متقدم

ماجستير كيمياء

الكورس الاول

أ.د. بشرى بشير قاسم

الكيمياء التحليلية

15/9/2019

للعام الدراسي: 2020/2019

التحليل العضوي الدقيق (Organic Micro Analysis)

يتضمن التحليل الكمي للمركبات الآتية:

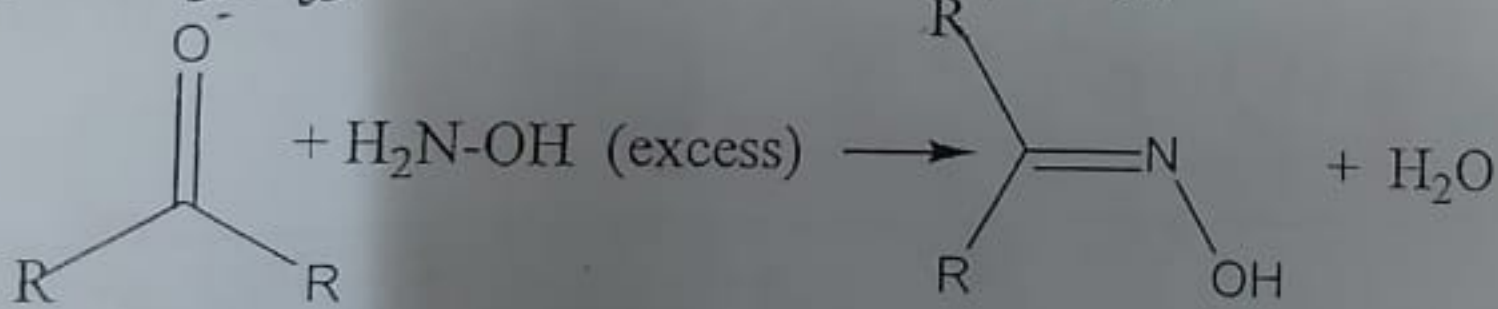
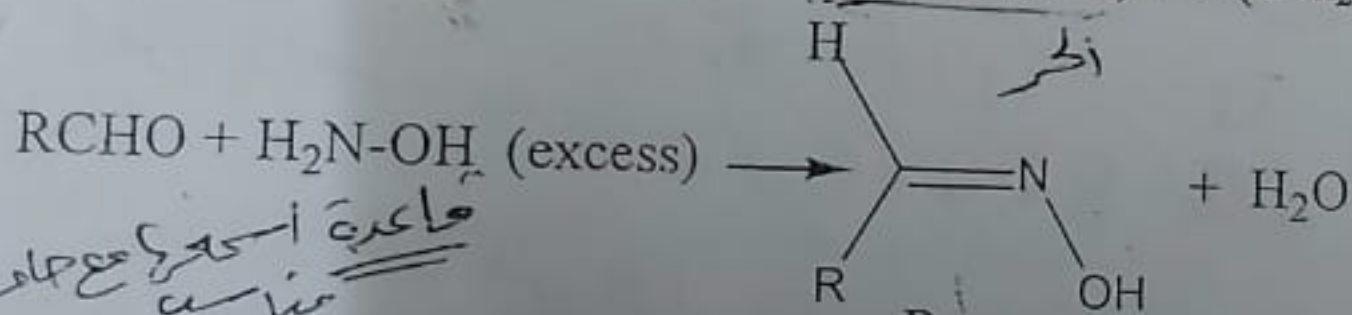
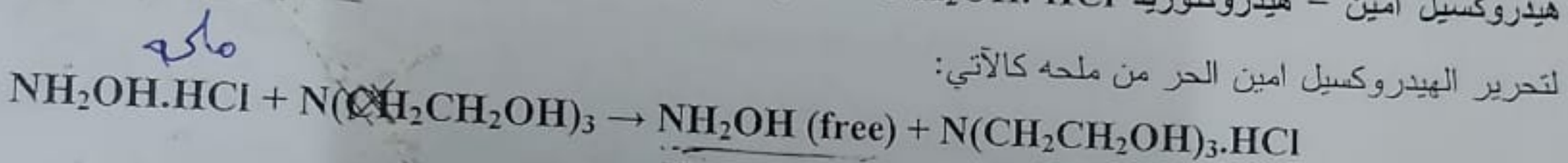
أولاً: مركبات الكربونيل (Carbonyl compounds)

وتشمل الألديدات والكيونات إذ يمكن تعيينها كميًا بإحدى الطرائق الآتية:

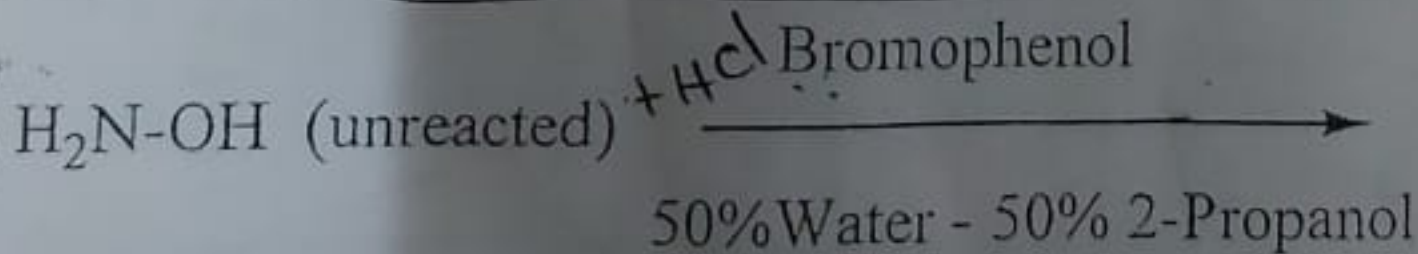
1. تكوين الأوكسيم (Oxime formation) :-

تعتمد هذه الطريقة على تفاعل مركب الكربونيل مع ملح هيدروكسيل أمين الذي هو أكثر استقراراً من هيدروكسيل أمين حر كونه الأخير غير مستقر ويتأكسد بسرعة بأوكسجين الجو مما يجعل التحليل أصعب. أما ملحه فهو مستقر ويستخدم بصورة واسعة ومن أملاح هيدروكسيل أمين المستخدمة والتي عن طريقها يتم الحصول على هيدروكسيل أمين الحر الذي يتفاعل بدوره مع الألديدات أو الكيوتون كالاتي:

A. هيدروكسيل أمين - هيدروكلوريد $NH_2OH \cdot HCl$: إذ يستخدم معه ثلاثي إيثانول أمين (Triethanol amine)



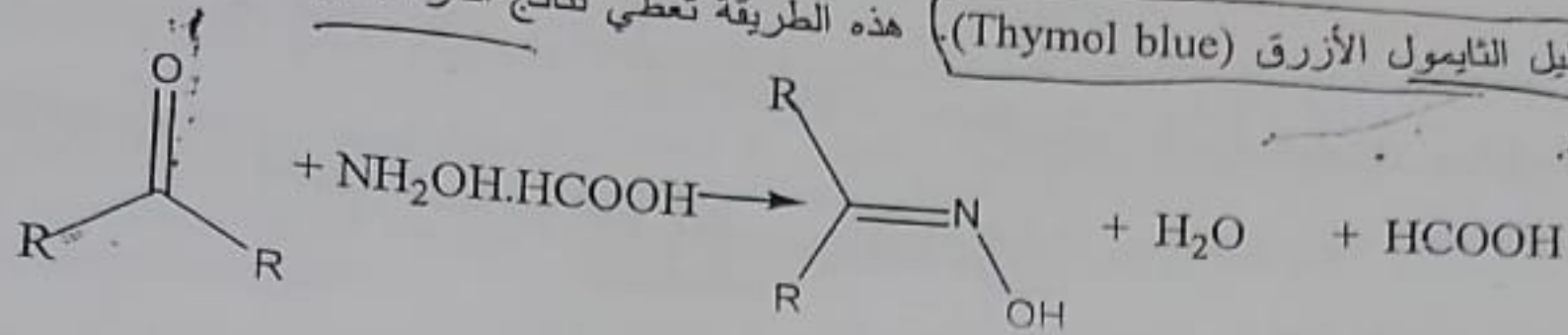
في هذه الطريقة تستخدم زيادة من $NH_2OH \cdot HCl$ والكمية غير المتفاعلة من NH_2OH تعين بالتسحيح مع محلول قياسي من HCl باستخدام دليل بروموفينول الأزرق (Bromophenol blue) في وسط 50% ماء - 50% (2-2)



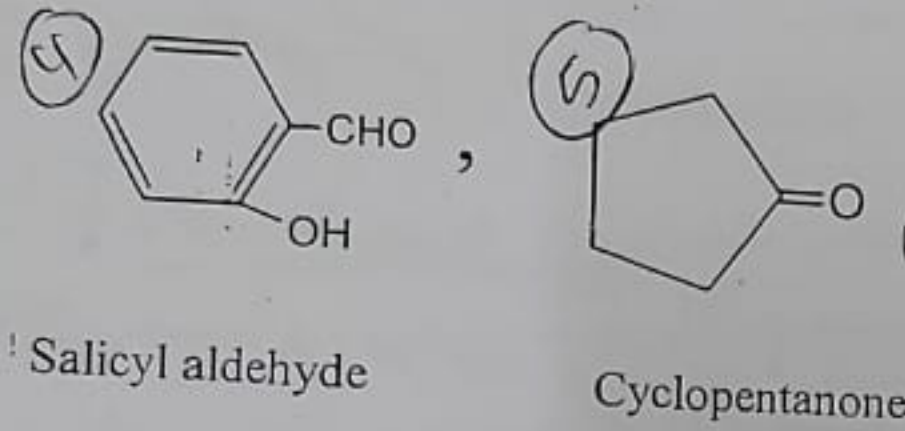
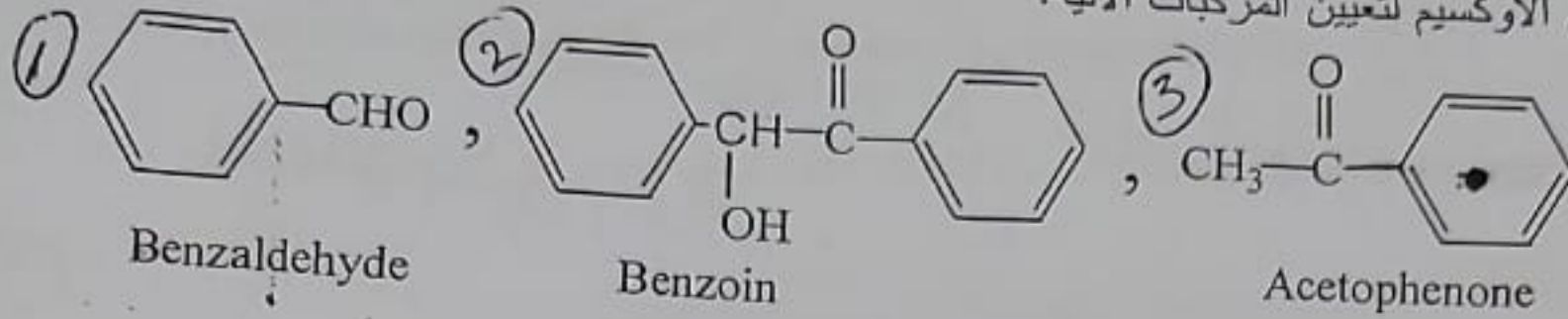
B. هيدروكسيل أمين - فورمات $NH_2OH \cdot HCOOH$ في مثيل سيلو سولف (Methyl Cellosolve: ethylene glycol mono methyl ether) ، يتفاعل هيدروكسيل أمين - فورمات مع مركب الكربونيل، إذ تستخدم زيادة من $NH_2OH \cdot HCOOH$ والكمية غير المتفاعلة من $NH_2OH \cdot HCOOH$ تعين بالتسحيح مع محلول قياسي من

(back titration)

HNO₃ باستخدام دليل الثايمول الأزرق (Thymol blue). هذه الطريقة تعطي نتائج أكثر دقة ومضبوطة اذا تكون نقطة النهاية واضحة.

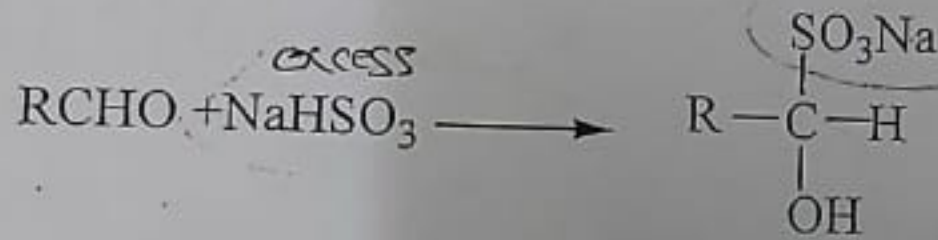


تستخدم طريقة تكوين الاوكسيم لتعيين المركبات الآتية:



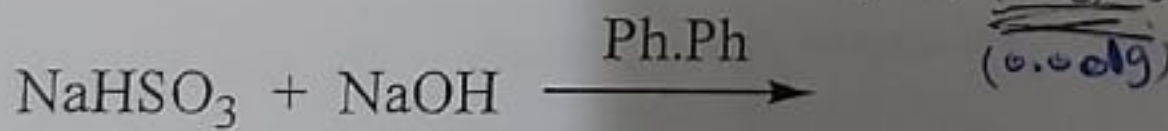
الطرق الموصولة تستخدم لتحليل الكميات الصغيرة
الطرق الموصولة تستخدم لتحليل الكميات الكبيرة

2. اضافة بيكربيت الصوديوم (Sodium bisulphite addition) :- اذ يضاف NaHSO₃ إلى مركب الكربونيل

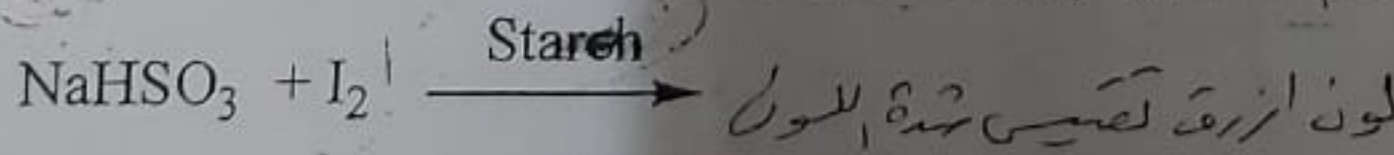


كالآتي:

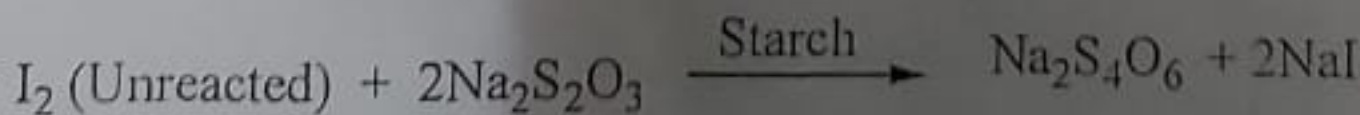
اذ تضاف كمية زائدة من NaHSO₃ ومن ثم تقاس الكمية الغير متفاعلة من NaHSO₃ بإحدى الطرائق الآتية:
أ - التسحيح مع محلول قياسي من NaOH باستخدام دليل الفينولفثالين (acidimetric titration): تستخدم هذه الطريقة عندما تكون الكمية غير المتفاعلة بحدود (1mg) أو اكثر.



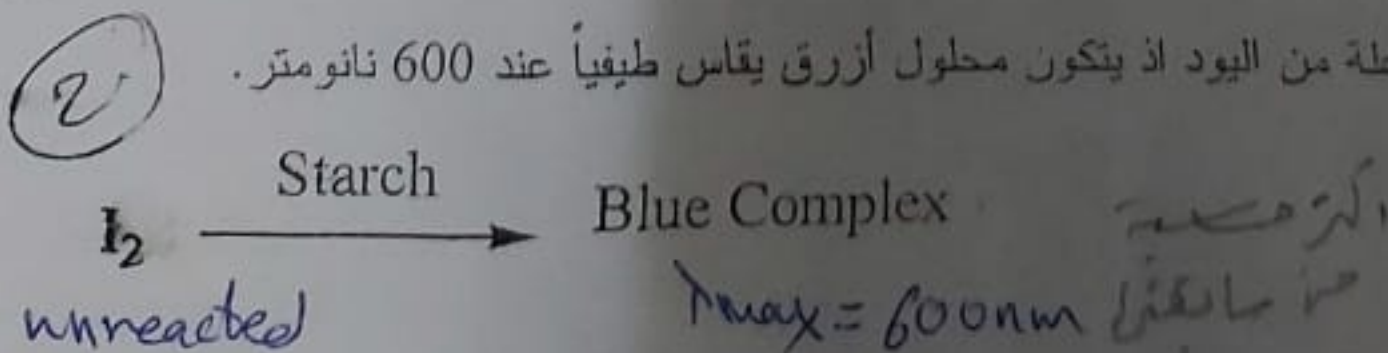
ب - التسحيح المباشر مع اليود باستخدام النشا كدليل (iodimetric titration)



أو اضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من اليود ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة من اليود مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل.

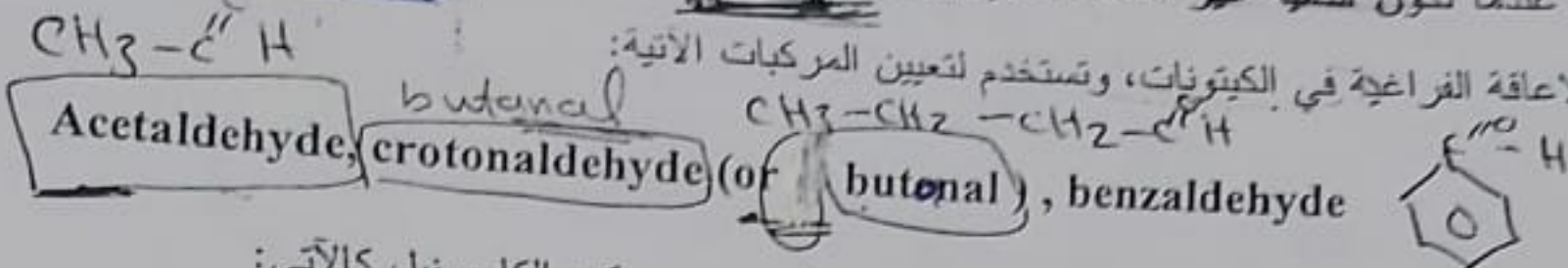


أو اضافة النشا الى الزيادة غير المتفاعلة من اليود اذ يتكون محلول أزرق يقاس طيفياً عند 600 نانومتر.

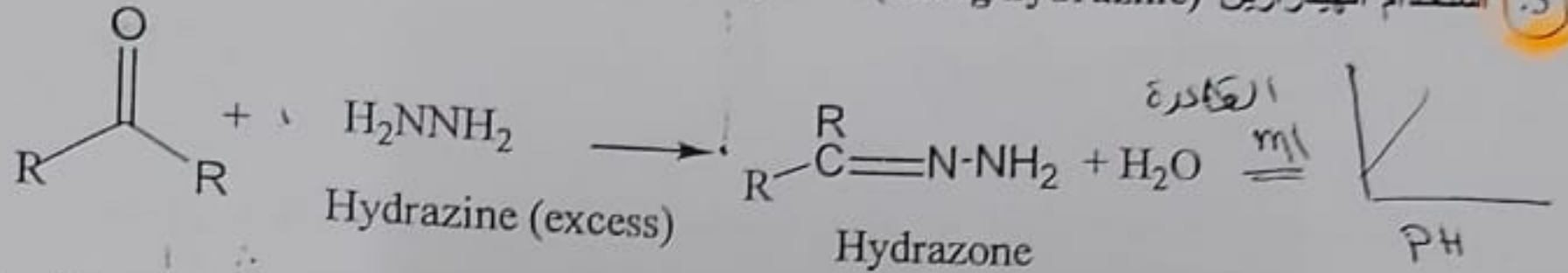


تقدير لاندريدات

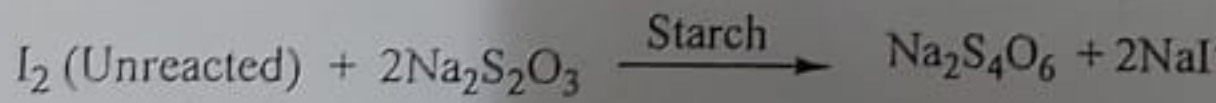
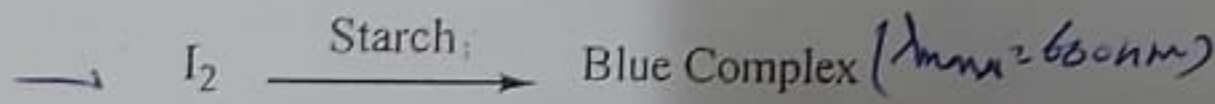
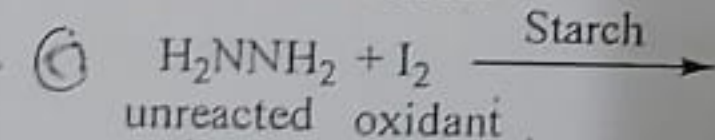
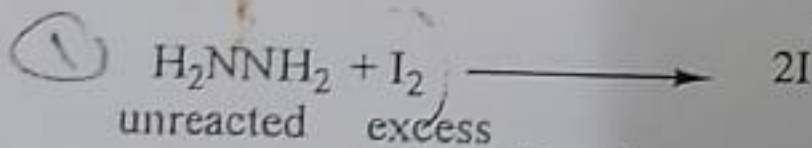
→ - التسحيح مع محلول قياسي من NaOH باستخدام مقياس (pH - meter) ويرسم منحنى احدائياته pH وعدد المليتر (ml) المضافة من القاعدة (pH - Titration curve). أو باستخدام التسحيح الجهدى (Potentiometric titration) عندما تكون الكمية غير المتفاعلة قليلة بحدود (ppm) تستخدم هذه الطريقة للاندريدات أكثر من الكيتونات بسبب الاعاقة الفراغية في الكيتونات، وتستخدم لتعيين المركبات الالية:



3. استخدام الهيدرازين (Using hydrazine) :- اذ يتفاعل الهيدرازين مع مركب الكربونيل كالاتي:

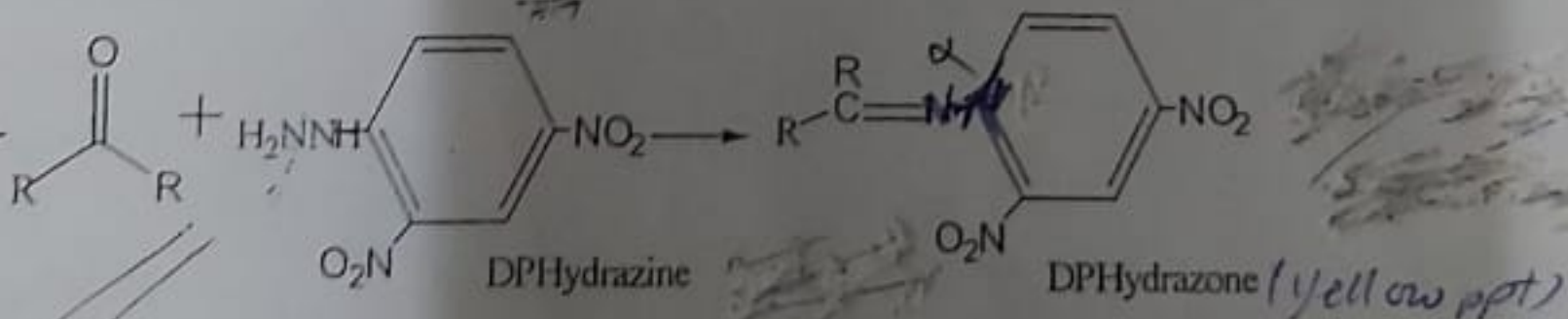


يزال الهيدرازون المتكون من وسط التفاعل بواسطة الاستخلاص بالبنتروليوم اثير (Petroleum ether) وتم تعيين الزيادة غير المتفاعلة من الهيدرازين بالطريقة اليودية (Iodimetric). اما التسحيح المباشر مع اليود باستخدام النشا كدليل أو اضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من اليود ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة من اليود مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل. أو اضافة النشا مباشرة الى الزيادة غير المتفاعلة من اليود اذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً عند طول موجي 600 نانومتر.



4. استخدام 4,2 - ثنائي نيترو فينيل هيدرازين (Dph) (Using 2,4 - dinitrophenyl hydrazine (Dph) : تتفاعل

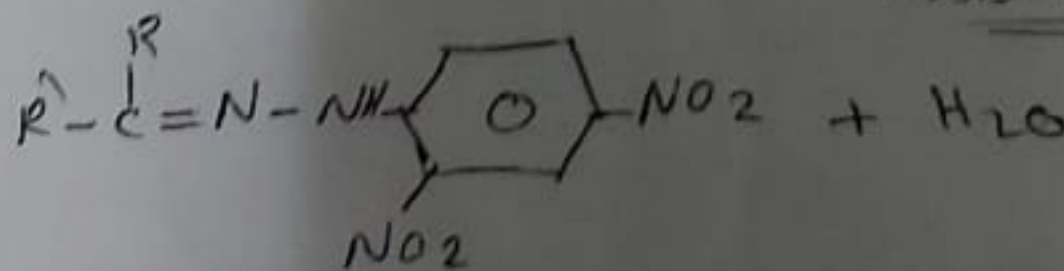
مجموعة الكربونيل مع (Dph) لتكوين راسب أصفر كالاتي:



اذ يمكن تعيين كمية Dphydrazone وزنياً أو طيفياً كالاتي:

a. يتم وزن الراسب الأصفر المتكون بعد تجفيفه ومنه يمكن تعيين كمية الكربونيل اذ بهذه الطريقة يمكن تعيين

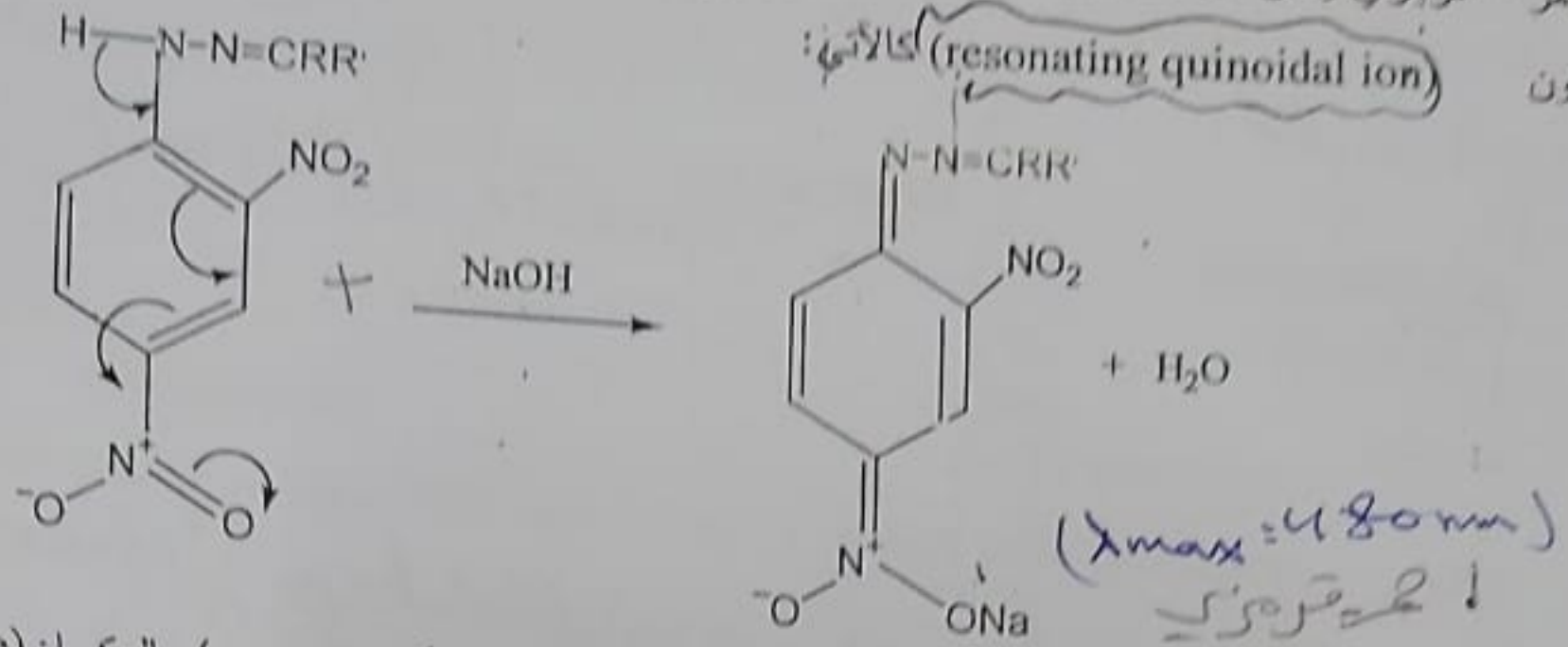
كميات كبيرة من مجموعة الكربونيل.



3

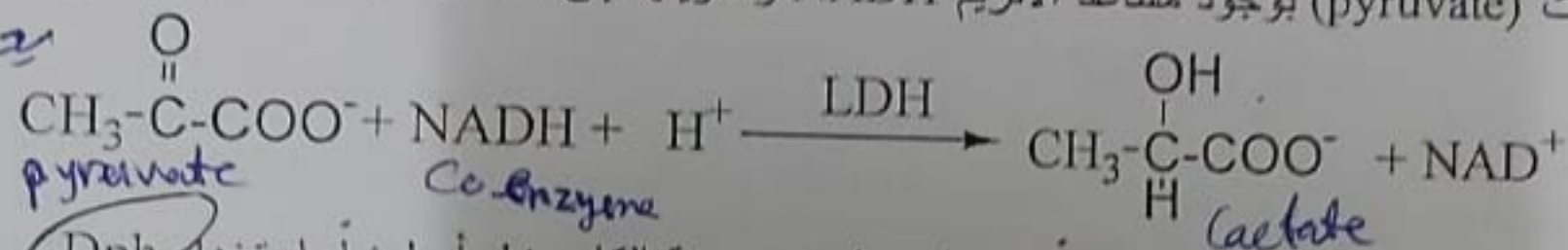
b. يمكن متابعة التفاعل طيفياً عن طريقة إضافة قاعدة هيدروكسيد الصوديوم إلى مزيج التفاعل إذ يتكون لون أحمر - قرمزي يمكن قياسه طيفياً عند طول موجي 480 نانومتر، ان سبب ظهور هذا اللون يعزى إلى تكون resonating quinoidal ion كالاتي:

طيفية
لتقدير
of CHO



ويمكن زيادة حساسية الطريقة عن طريق استخلاص المعقد المتكون (الأحمر القرمزي) بالهكسان (hexane) وقياسه طيفياً. وتستخدم هذه الطريقة لتعيين الكميات القليلة جداً (ppm) من مركب الكربونيل تستخدم للتركيز ($10^{-6} - 10^{-4}$) مولاري. وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الانزيمات LDH و GOT و GPT. إذ تستند طريقة تقدير فعالية أنزيم LDH (lactate dehydrogenase) على صورة هذا الأنزيم على اختزال مادة البايروفيت (pyruvate) بوجود مساعد الأنزيم NADH وتحويلها إلى اللاكتيت (Lactate) كالاتي:

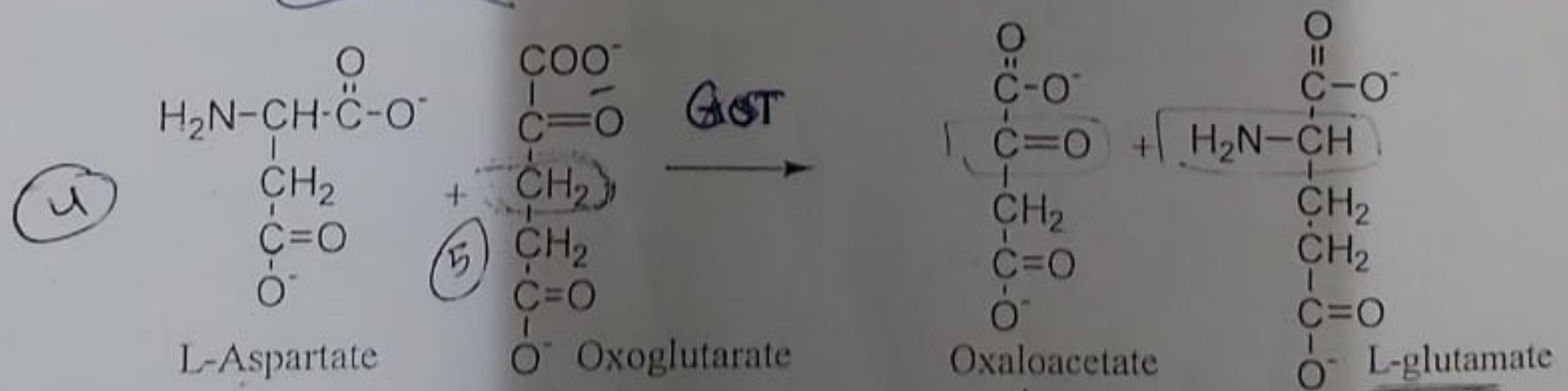
معاني اختزال



يمكن متابعة البايروفيت المتبقي بولاروغرافياً لاحتواءه على مجموعة الكربونيل أو لونياً باستخدام Dph.

وتستند الطريقة في تقدير فعالية (glutamate Oxaloacetate Transaminase) GOT: على قدرة هذا الأنزيم بالعمل على مادة الاساس (الاسبارتيت و α -او كزوكلو تارتيت) وبالتالي تحويل الاسبارتيت إلى او كز الواسيتيت كالاتي:

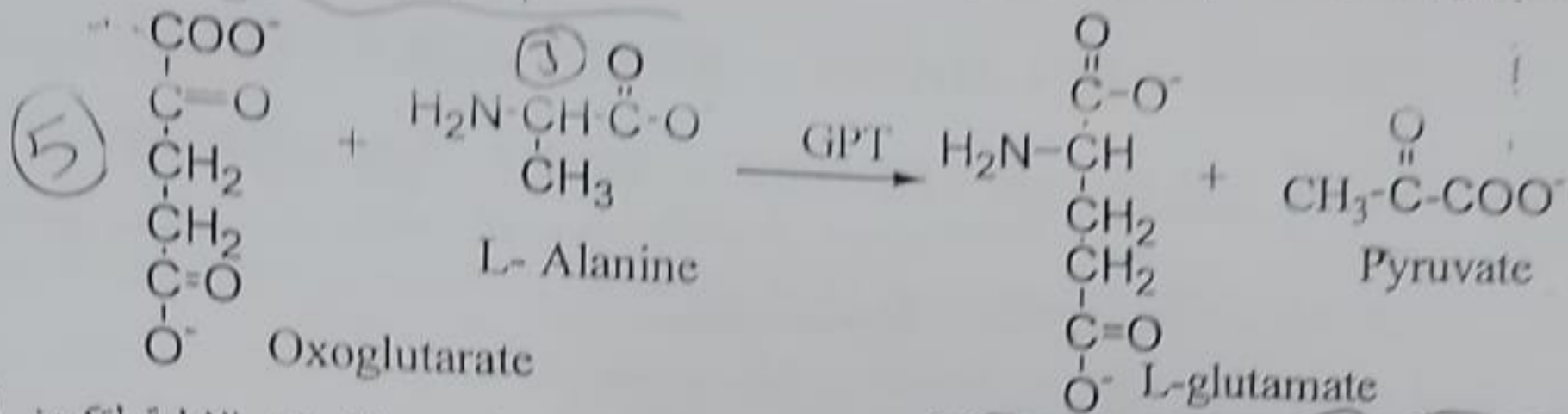
المعادلة



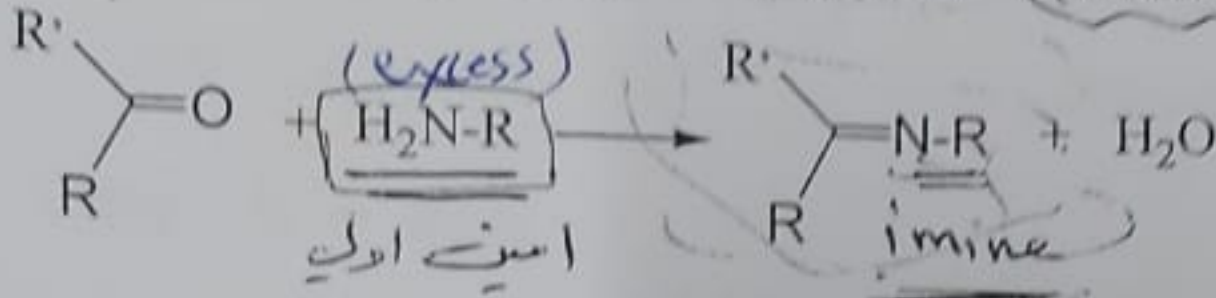
تسمى بولاروغرافياً أو لونياً

انزيم او كز الواسيتيت من المركبات التي يمكن تحليلها باستخدام البولاروغرافي أو طيفياً باستخدام Dph لاحتواءها على مجموعة كربونيل فعالة. وتستند الطريقة في تقدير فعالية GPT (glutamate pyruvate Transaminase) على قدرة هذا الأنزيم بالعمل على مادة الاساس (α - او كزوكلو تارتيت والالنين) وبالتالي

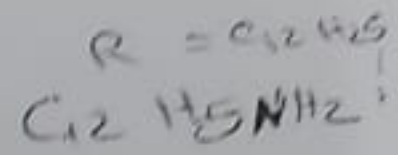
تحويل (الالانين) إلى بايروفيت والذي يعد من المركبات التي يمكن تحليلها باستخدام البولاروغرافي أو طيفياً باستخدام Dph لاحتواءها على مجموعة كاربونيل فعالة.



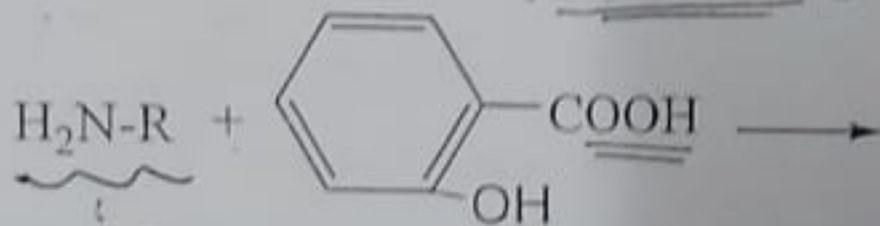
5. تكوين قاعدة شيف (Schiff base formation) - تتفاعل مجموعة الكاربونيل مع الامينات الأولية لتكوين



مركبات imine أو قاعدة شيف كالآتي:



في هذه الطريقة تستخدم زيادة معلومة من الأمين الأولي **Lauryl amine** إلى مجموعة الكاربونيل ومن ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة من الأمين الأولي **جهدياً** مع حامض السلساليك القياسي كالآتي:

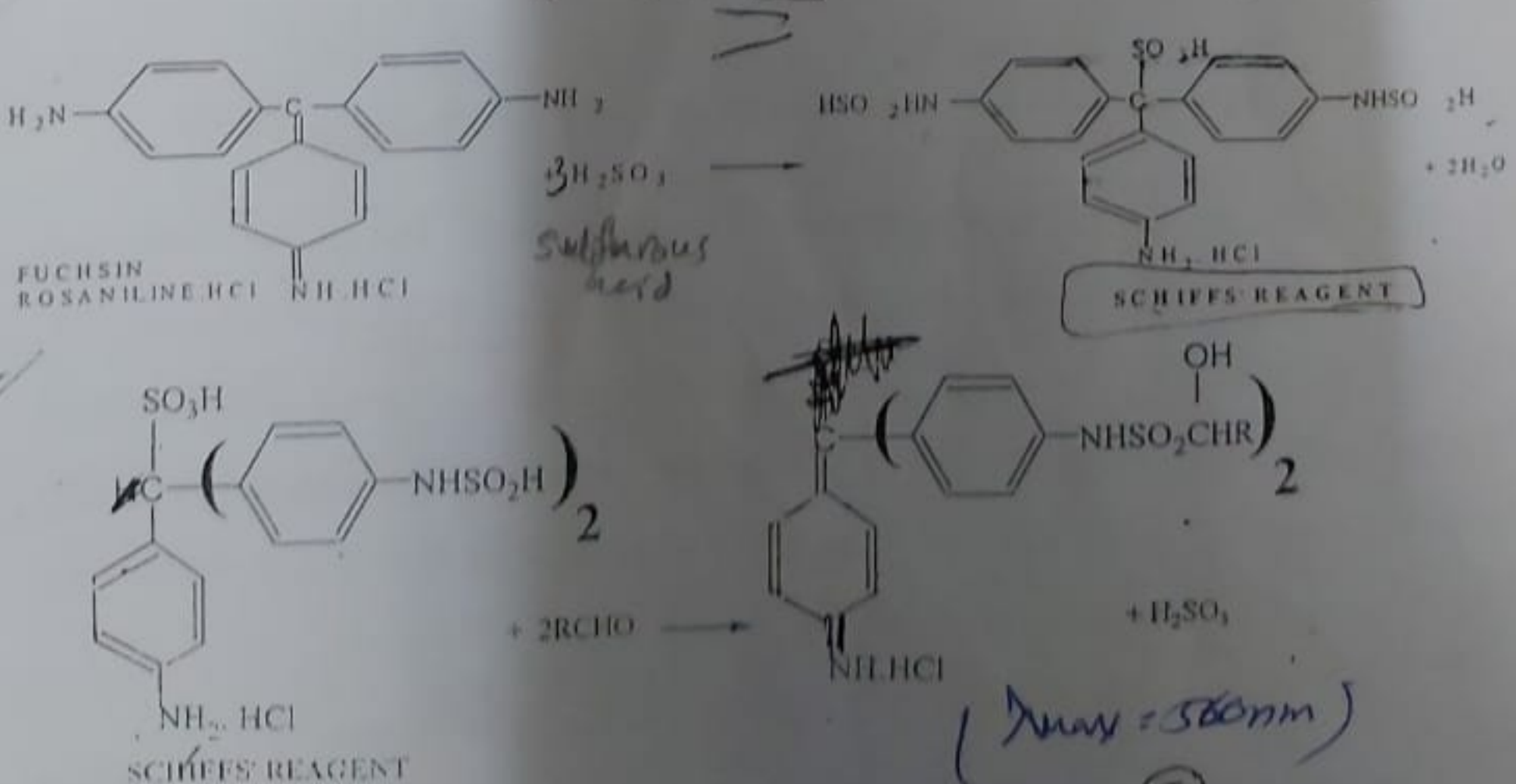


تستخدم هذه الطريقة في تعيين كثير من الالديهيدات والكيونات ويختلف زمن التفاعل من مركب إلى آخر حسب فعالية المركب. تطبق هذه الطريقة في تعيين الالديهيدات الالفاتية والاروماتية (aliphatic and aromatic aldehyde مثل: **Formaldehyde, Benzaldehyde, Furfural, Cinnamaldehyde**)

Formaldehyde, Benzaldehyde, Furfural, Cinnamaldehyde

6. الطريقة الطيفية باستخدام **Rosaniline. HCl** - تستخدم هذه الطريقة لتعيين الكميات القليلة من الالديهيد (ppm) ولا تستخدم للكيتون اذ تعتبر إحدى الطرق لتعيين كمية الالديهيد من مزيج من الالديهيد والكيون.

اذ تعتمد الطريقة على تفاعل الالديهيد مع كاشف شيف (Schiff's reagent) المتكون من **Rosaniline.HCl** ثم قياس الناتج البنفسجي المتكون طيفياً عند طول موجي 560 نانومتر كالآتي:



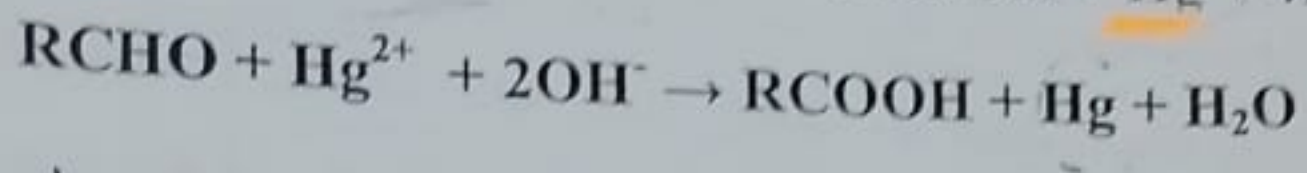
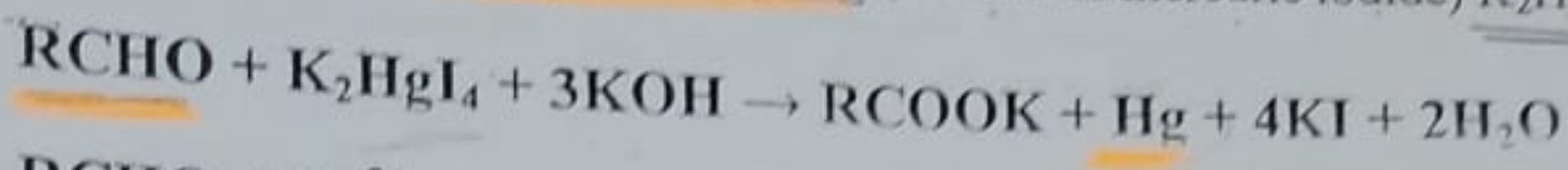
مفعول الالديهيد
وكيتون
مركب شيف
حافض

العوض

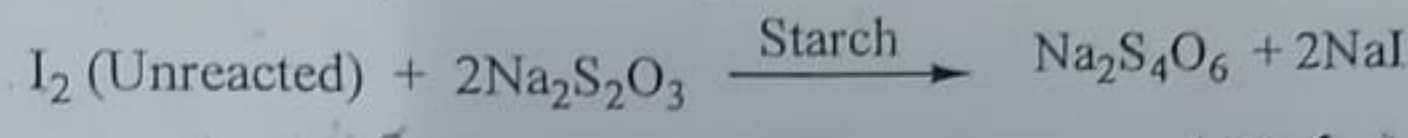
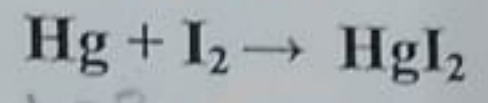
طريقة التحليل
للحقيقي الالديهيد

حبيبة
اريجوانيد

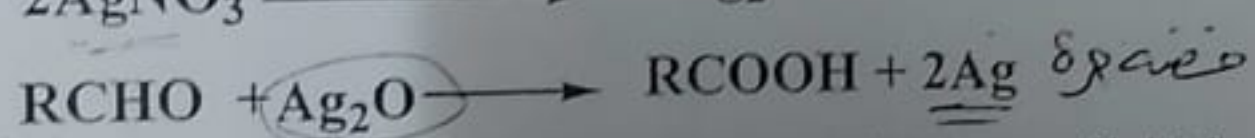
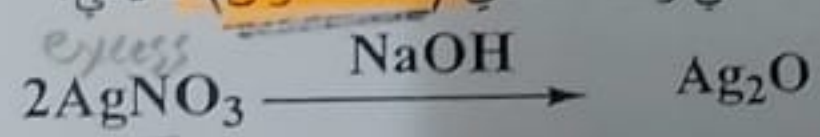
و بالتفصيل من المحلول نفسه اللينون
 7. استخدام أيون الزئبق في تعيين الالديهيد :- تستخدم هذه الطريقة في تعيين الالديهيد بوجود
 الالديهيد مع K_2HgI_4 (Potassium mercuric iodide) (mercural reagent) في الوسط



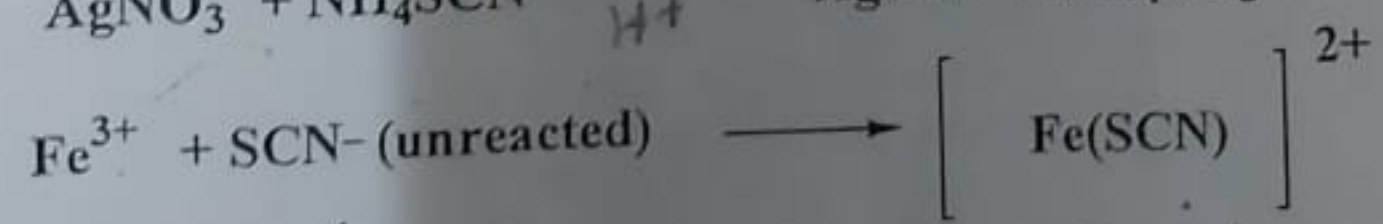
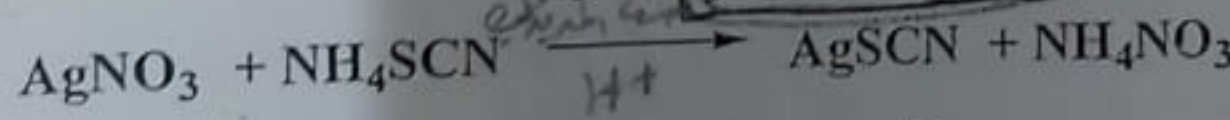
يتم تعيين كمية الزئبق المتحرر والمكافئ للالديهيد بتحميض المحلول ثم اضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من اليود (محلول قياسي) ومن ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة من اليود مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل أو اضافة النشا إلى المحلول الذي يحتوي على زيادة غير متفاعلة من اليود اذ يتكون محلول أزرق قياس طيفياً عند طول موجي 600 نانومتر كالآتي:



8. استخدام نترات الفضة في تعيين الالديهيد :- يمكن تعيين الالديهيد لوحدته أو بوجود الكيتون أو الاستيل عن طريق مفاعله مع زيادة معلومة من تركيز معلوم من نترات الفضة في وسط قاعدي (كاشف تولن) كالآتي:



وبعد ترشيح الفضة تسحح الكمية غير المتفاعلة من نترات الفضة مع ثايوسيانات الامونيوم باستخدام شب الحديد كدليل في وسط حامضي (طريقة فولهارد) (Volhard method) كالآتي:



أو عن طريق تحليل الكمية غير المتفاعلة من نترات الفضة باستخدام تقنية الامتصاص الذري (AAS).

9. تعيين مركبات الكربونيل بولاروغرافياً (Polarography) :- البولاروغرافيا تقنية كهربائية تستخدم لجميع المركبات التي يمكن أن تختزل على قطب الزئبق المتقاطر وتعطي تيار نتيجة الاختزال وهذا التيار يحدد تركيز المادة سواء كانت عضوية أو لا عضوية. اذ يشترط ان يكون في المادة العضوية مجموعة قابلة للاختزال مثل الكربونيل. اذ تعطي مركبات الكربونيل موجة بولاروغرافية عند اختزالها عند قطب الزئبق المتقاطر اذ تتكون موجة بولاروغرافية (يتكون تيار يتناسب طردياً مع تركيز الكربونيل) نتيجة الاختزال وعن طريق استخدام منحنى معيار مناسب يمكن كميات قليلة جداً من الكربونيل (ppm) باختبار البفر المناسب.

البيولوجي / كفاءة تحليلية عالية جداً تستخدم للتحليل الكمي للمركبات الحساسة في الصناعات الدوائية التي يمكن ان تخضع لاختبار البفر المناسب.

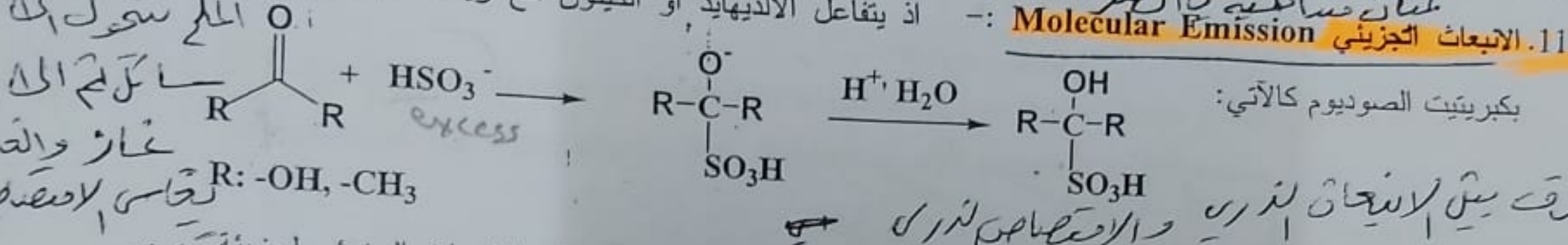
Atomic Absorption الامتصاص الذري

10. الامتصاص الذري Atomic Absorption :- وذلك عن طريق تكوين معقدات الكاربونيل ومعادن Ni و Pb معينة ومن ثم استخلاص المعقد الكليتي المتكون من مذيب عضوي مناسب ومن ثم تحليل المركب العضوي الكليتي والمكافئ لمركب الكاربونيل عن طريق استخدام جهاز الامتصاص الذري. وكذلك يمكن الاستفادة من هذه التقنية في تحليل وتعيين كمية نترات الفضة غير المتفاعلة والمكافئة للالديهيد (طريقة 8).
ويستخدم تقنية الامتصاص الذري لتعيين الكميات القليلة جداً (ppm). لا يمكن قياس اللافلزات في الامتصاص الذري لان الخطوط الطيفية لها تقاس في منطقة فوق البنفسجية البعيدة (Far - UV) أقل من 200 نانومتر عليه اذ تحتاج إلى وسط خالي من الهواء عند التحليل لان الاوكسجين يمتص عن هذه المنطقة لذلك فقد استخدم

الامتصاص الذري
تقنية AAS

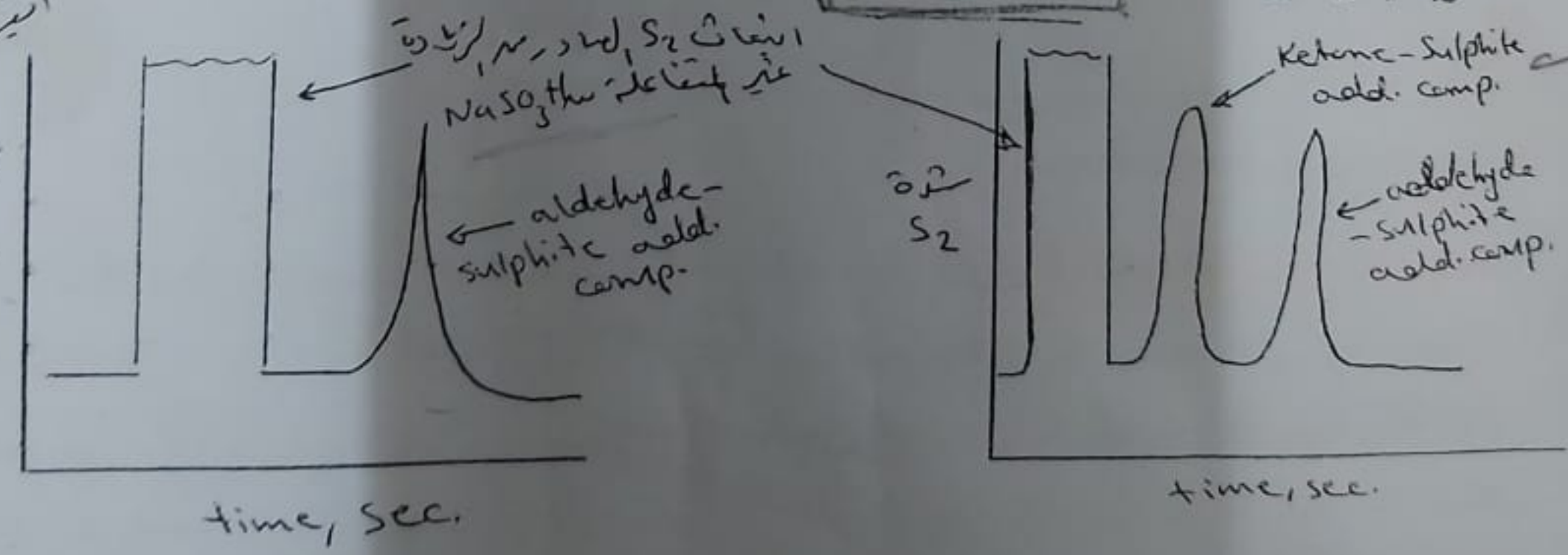
لتقدير اللافلزات مثل الكبريت طريقة الانبعاث الجزيئي اذ يقدر الكبريت بشكل جزيئة كبريت (S_2) وتستخدم كبريتات الصوديوم كإشارة مرجعية. الظروف معينة مثل اللهب البارد الذي لا تتجاوز درجة حرارته $1000^{\circ}C$.

Molecular Emission الانبعاث الجزيئي



وعند ادخال المحلول الناتج في جهاز الانبعاث الجزيئي تتكون قمتين الأولى سريعة تعود إلى الانبعاث الجزيئي لجزئية S_2 والثانية نتيجة الجزيئة $NaSO_3H$ والزيادة غير المتفاعلة من $NaSO_3H$ الصادرة من مركب الاضافة (addition Compound). ويظهر (S_2) الصادر من $NaHSO_3$ غير المتفاعلة في البداية لأن تبخره يكون سريع وتستخدم ظروف معينة مثل اللهب البارد الذي لا تتجاوز درجة حرارته $1000^{\circ}C$. تكون الكيتونات معقدات مع $NaSO_3H$ أقل ثباتاً من الالديهيدات وذلك بسبب الاعاقة الفراغية (Steric hindrance) لمجموعة المثل ولهذا فإن مركبات الكيتون المتفاعلة مع $NaSO_3H$ تعطي انبعاث (S_2) بزمان أقصر من مركبات الالديهيد مع $NaSO_3H$ وبهذه الطريقة يمكن تعيين مخاليط من الالديهيدات والكيتونات في آن واحد وبكميات قليلة جداً تقدر بالنانوغرام (ng).

انبعاث S_2
الكبريتات
لل كبريتات
الصوديوم
انبعاث جزيئي



12. استخدام هايپوأيوديت (Hypoiodite) :- لهذه الطريقة تطبيقات ضيقة وذلك بسبب التداخلات من قبل جميع المركبات العضوية التي بإمكانها الأكسدة بواسطة هايپوأيوديت (OI^-) وذلك لأن OI^- عامل مؤكسد قوي بإمكانه

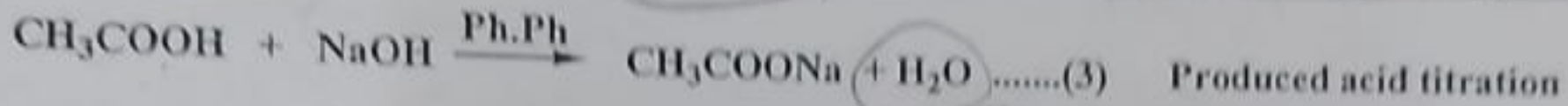
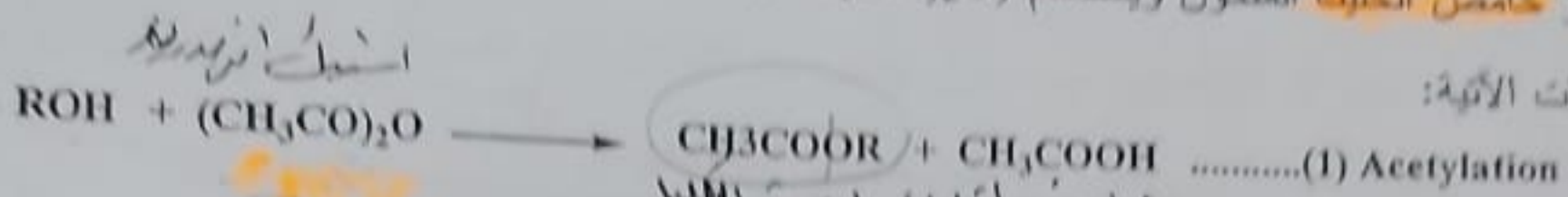
Mixture of acetone & formaldehyde

ثانياً: مركبات الهيدروكسيل (Hydroxyl compounds)

المعيار اوماني وتشمل الكحولات والفينولات اذ يمكن تعيينها كميأ بإحدى الطرائق الآتية:

المعيار
1. **الاسترة (Acetylation)** - يمكن تعيين مركبات الهيدروكسيل الأليفاتية بعد عملية الاسترة وقياس الاستر أو الماء أو حامض الخليك المتكون ويستخدم $((CH_3CO)_2O)$ أو phthalic anhydride لعملية الاسترة وحسب

التفاعلات الآتية:

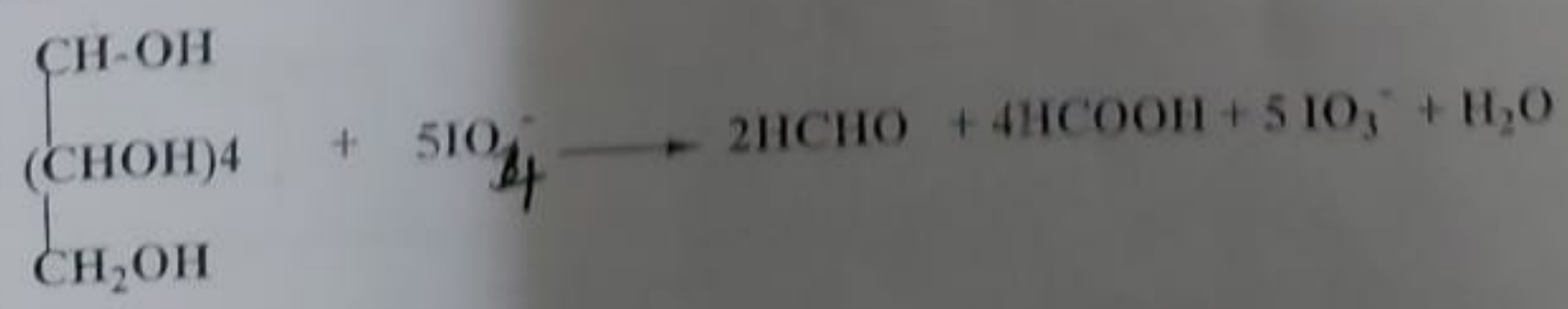
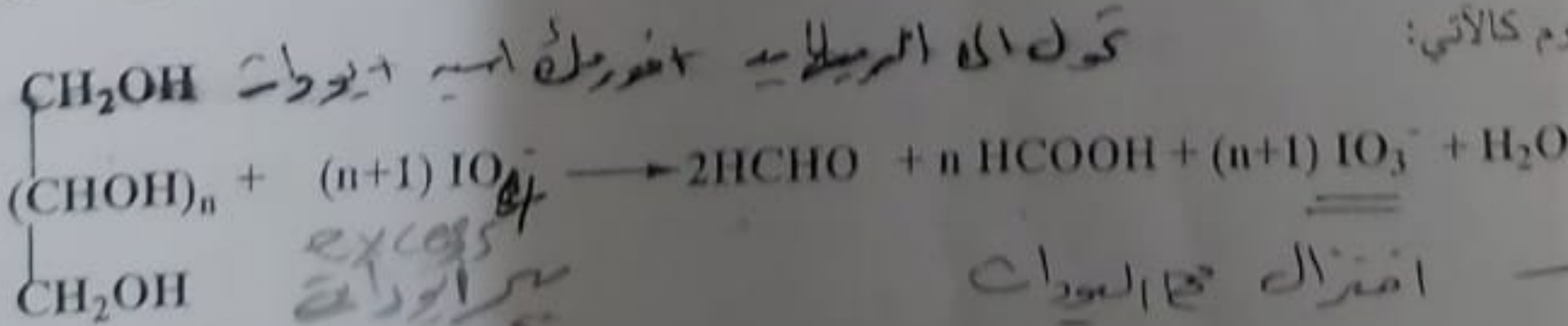


يمكن زيادة سرعة عملية الاسترة عن طريق إجراء التفاعل (التصعيد) من وسط البريديين المغلي (in boiling reflux) pyridine under reflux أو خلات الأثيل (ethyl acetate) ووجود حامض البيركلوريك ($HClO_4$) كعامل مساعد. بعد اكتمال عملية الاسترة يضاف الماء إلى محلول التفاعل من خلال المكثف وذلك من أجل التحلل المائي للزيادة غير المتفاعلة من الانهريد (anhydride) (معادلة (2)) ثم يهضج حامض الخليك المتكون (معادلة (1))، (2) مع محلول قياس من هيدروكسد الصديوم باستخدام الفينولفثالين كدليل. ويجب إجراء تجربة محلول الخلب باستخدام نفس الكمية من acetic anhydride اذ ان الكمية المستهلكة من القاعدة تقدر بثلاث إلى أربع مرات ما يستهلكه النموذج (الكحول). تستخدم هذه الطريقة في تحليل مركبات الكحول الأولية والثانوية الأليفاتية

Methanol, Ethanol, Propanol, Cyclohexanol, 2- Methyl-1- Propanol

2. تعيين مركبات متعددة الهيدروكسيل (Poly hydroxy compounds)

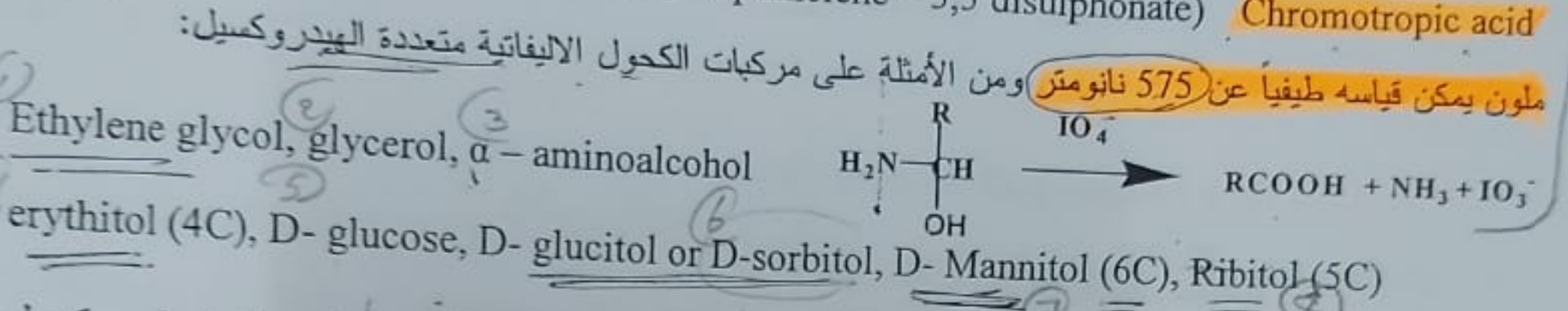
(Vicinal - diols) باستخدام $NaIO_4$ (تفاعل ملابراد (Malaprade reaction)) - يمكن تعيين مجاميع الهيدروكسيل في مركبات الكحول الأليفاتية متعددة الهيدروكسيل عن طريق أكسدة هذه المركبات باستخدام زيادة من محلول بيرايودات الصديوم كالآتي:



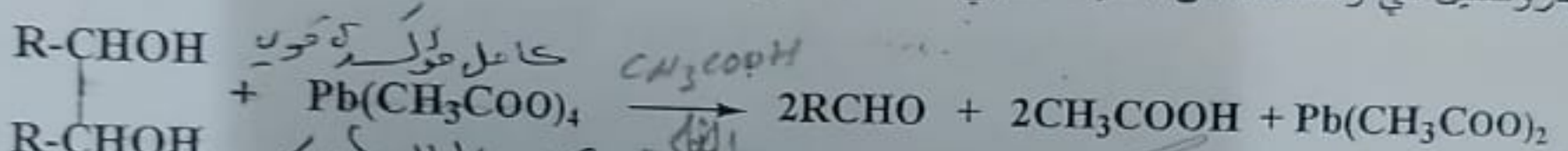
ومن ثم تعيين اما:

3) الفورمالديهايد المتكون عن طريق إضافة بكتريينيت الصوديوم (زيادة) من ثم إدخال المحلول الناتج في جهاز الانبعاث الجزئي اذ تتكون قمتين الأولى سريعة تعود إلى الانبعاث الجزئي لجزئية (S₂) الصادرة من الزيادة غير المتفاعلة من NaHSO₃ والثانية نتيجة الجزئية (S₂). (الصادرة من مركب الاضافة للالديهايد - aldehyde - المتفاعلة من NaHSO₃ وطريقة الانبعاث الجزئي السابقة الذكر في تعيين الالديهايد والكتيون (طريقة supohite addition comp.) أي بطريقة الانبعاث الجزئي السابقة الذكر في تعيين الالديهايد والكتيون (طريقة

11) أو باحدى الطرائق الاخرى لتقدير مركبات الكربونيل السابقة الذكر أو مفاعلة الفورمالديهايد المتكون مع كاشف Chromotropic acid (Sodium 1,8-dihydroxy naphthelene - 3,5 disulphonate) اذ يتكون مركب ملون يمكن قياسه طيفياً عن 575 نانومتر ومن الأمثلة على مركبات الكحول الالفاتية متعددة الهيدروكسيل:

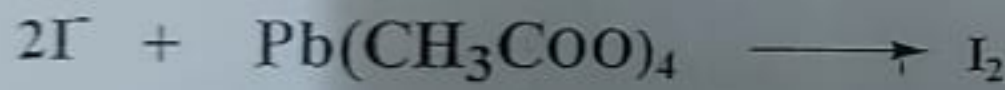


3. استخدام خلاص الرصاص (IV) (Using Lead (IV) acetate) :- تتفاعل خلاص الرصاص الرباعية مع كحول متعدد الهيدروكسيل في وسط حامض الخليك الثلجي اذ تعمل على أكسدة الكحول المتعدد الهيدروكسيل كالآتي:

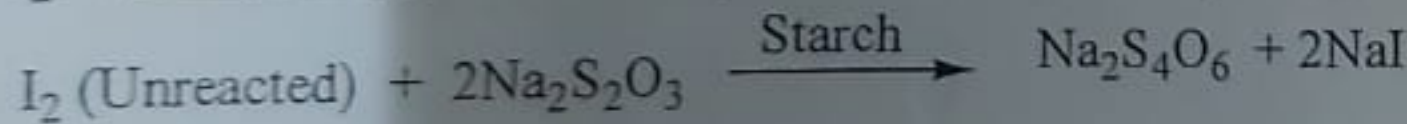


ثم تعيين أما:

1. الكمية غير المتفاعلة من خلاص الرصاص (IV) عن طريق مفاعلها مع اليوديد كالآتي:



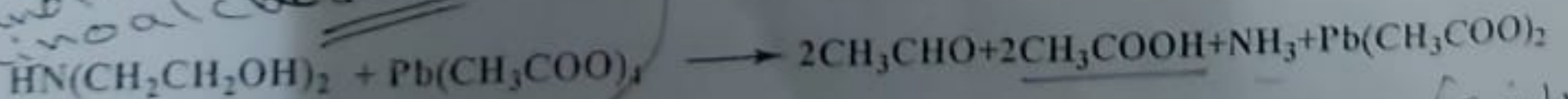
اذ يحرر اليود الذي يسحج مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشأ كدليل ، أو طيفياً بعد اضافة النشأ اذ يتكون معقد أزرق المتحرر يقاس عند طول موجي 600 نانومتر.



2. تعيين الالديهايد المتكون باحدى طرائق تقدير مركبات الكربونيل (السابقة الذكر).

3. تعيين الحامض الكربوكسيلي المتكون باحدى طرائق تقدير الحوامض الكربوكسيلية التي سوف تذكر لاحقاً.

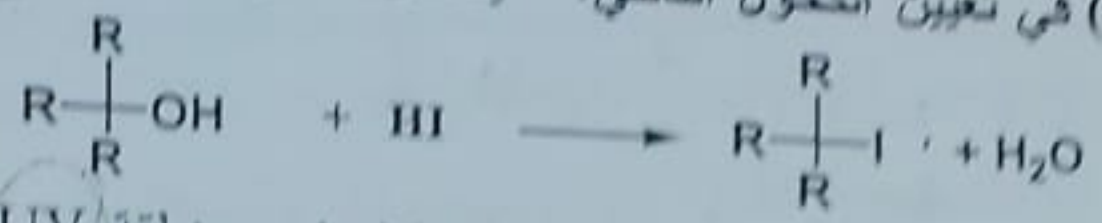
تستخدم هذه الطريقة لتقدير كحول متعدد الهيدروكسيل مثل: 1,2 Glycol, Ethanol amine, Diethanol amine



4- استخدام كاشف لوي (3,5-dinitrobenzyl chloride) : يتفاعل هذا الكاشف مع معظم الكحولات الاولى والثانوية كميأ في وسط البريدن لتكوين ايستر (dinitro benzoate) بعدها بحمض المحلول بحامض HCl مخفف لمعادلة البريدن وتم يفصل الايستر المتكون بواسطة الاستخلاص بالهكسان (hexane) ثم يضاف اليه قاعدة هيدروكسيد



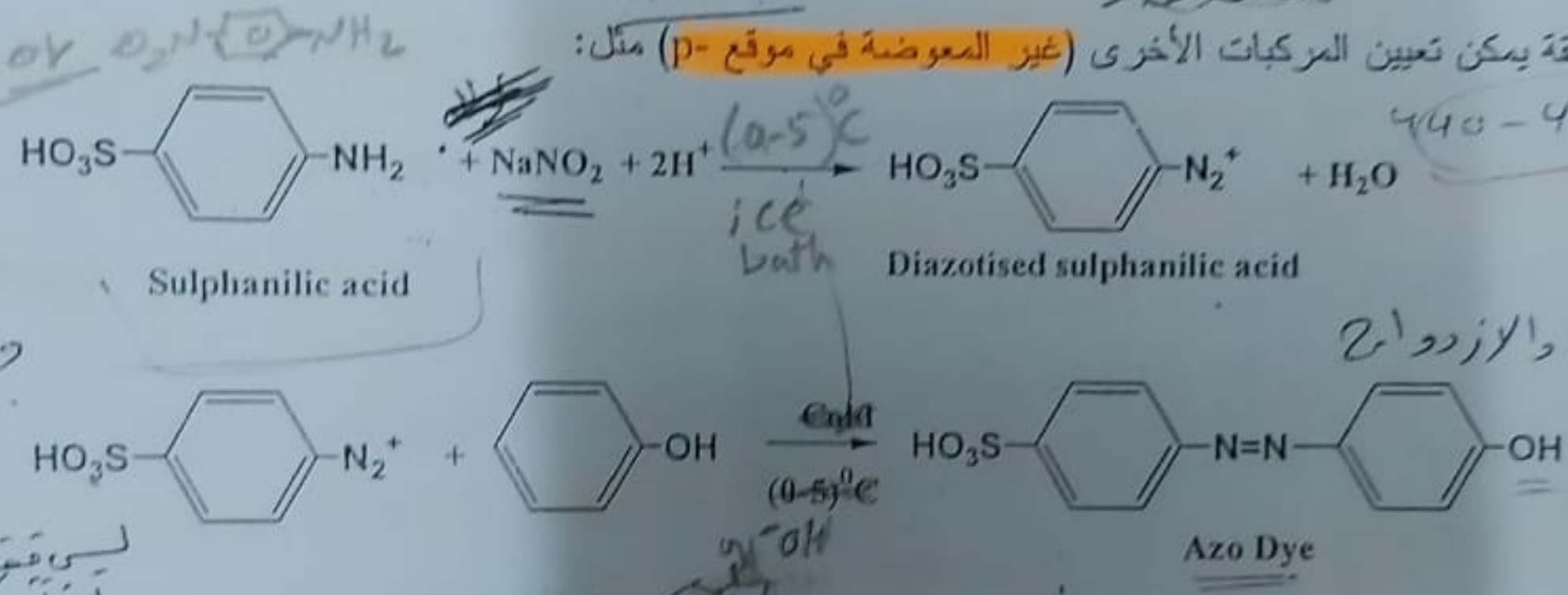
7- استخدام يوديد الهيدروجين (hydrogen iodide) في تعيين الكحول الثالثي: - يتفاعل الكحول الثالثي مع يوديد الهيدروجين كالآتي:



بعدها يستخلص يوديد الاكبر الثالثي المتكون من مذيب عضوي ثم يقاس امتصاص المحلول في منطقة UV عند طول موجي (268nm). يمكن استخدام الطريقة في تعيين (level 50% - ppm) وتطبق على المحاليل المائية والنماذج الهيدروكربونية. وتستخدم هذه الطريقة في تعيين الكحول الثالثي بوجود الكحول الأولي والثانوي مثل:

2-Methyl-2-propanol

الكحول الاروماتي / الكحول يمكن ان تسمى به من اربايزونيوم الاروماتي
 8- تعيين مركبات الهيدروكسيل الاروماتية باستخدام أملاح الدايازونيوم الاروماتية (تفاعلات Gibbs) - تم تعيين كميات متناهية في الصغر (ppm) من المركبات العضوية الاروماتية المحلولة على مجموعة هيدروكسيل عن طريقي مفاعلتها مع حامض السلفونيك المؤزوت (diazotised sulphanilic acid) في وسط قاعدي وتقاس شدة لون الصبغة عند طول موجي (λ_{max} = 440nm) ويمكن استخدام (p-nitro aniline) بدلاً من sulphanilic acid وبنفس الطريقة يمكن تعيين المركبات الأخرى (غير المعوضة في موقع p) مثل:

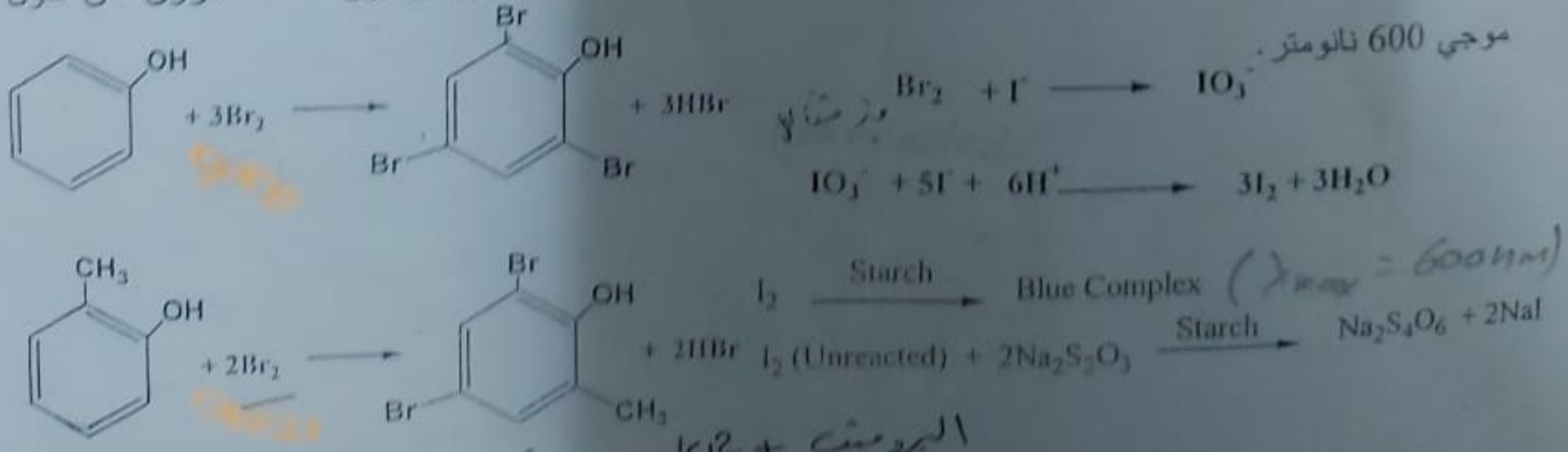


يجب ان ان في م المحو وليس في 50 في عملية الازوتواج

ليس قوتاً لرصن لعنود أيضاً علمت ان بعض كرات نظري المتق ولت الحصة

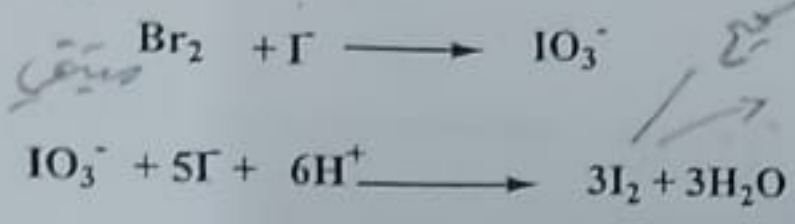
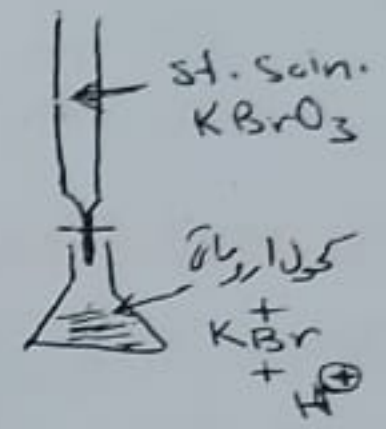
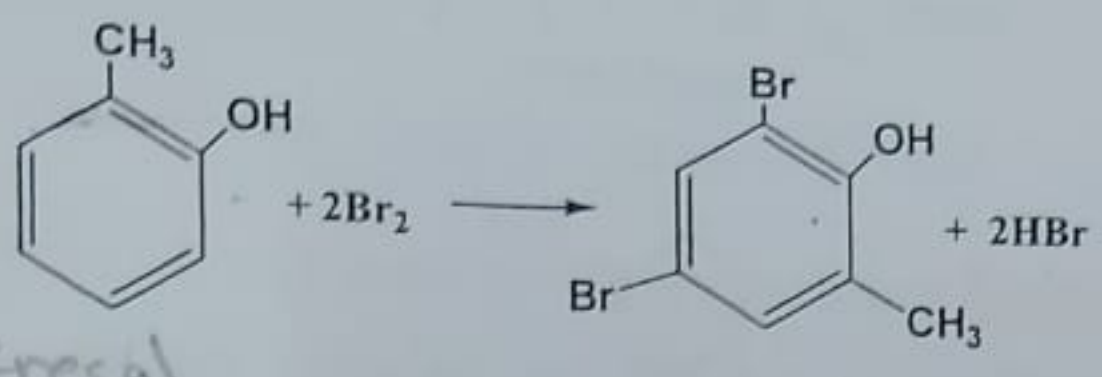
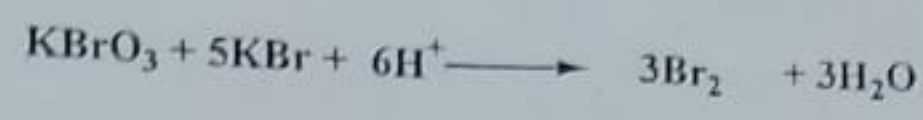
Kesorcinol, o-Aminophenol, Aniline, α-Naphthol, 2,7-Naphthalene diol, 8-Hydroxyquinoline

9- استخدام البروم (Bromination) في تعيين مركبات الهيدروكسيل الاروماتية: - تتفاعل مركبات الهيدروكسيل الاروماتية مع البروم من خلال تفاعلات تعويضية في المواقع (o-, p-) نسبة إلى مجموعة الهيدروكسيل. تتلخص الطريقة بمفاعلة مركبات الهيدروكسيل الاروماتية مع زيادة من محلول ماء البروم ومن ثم تعيين الكمية غير المتفاعلة من البروم عن طريق مفاعلتها مع يوديد البوتاسيوم في الوسط الحامضي فيتححرر اليود الذي يسهح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل أو يعين طيفياً بعد إضافة النشا ويقاس لون التمعقد الأزرق عن طول موجي 600 نانومتر.



البروميت + I₂ + Starch → Blue Complex

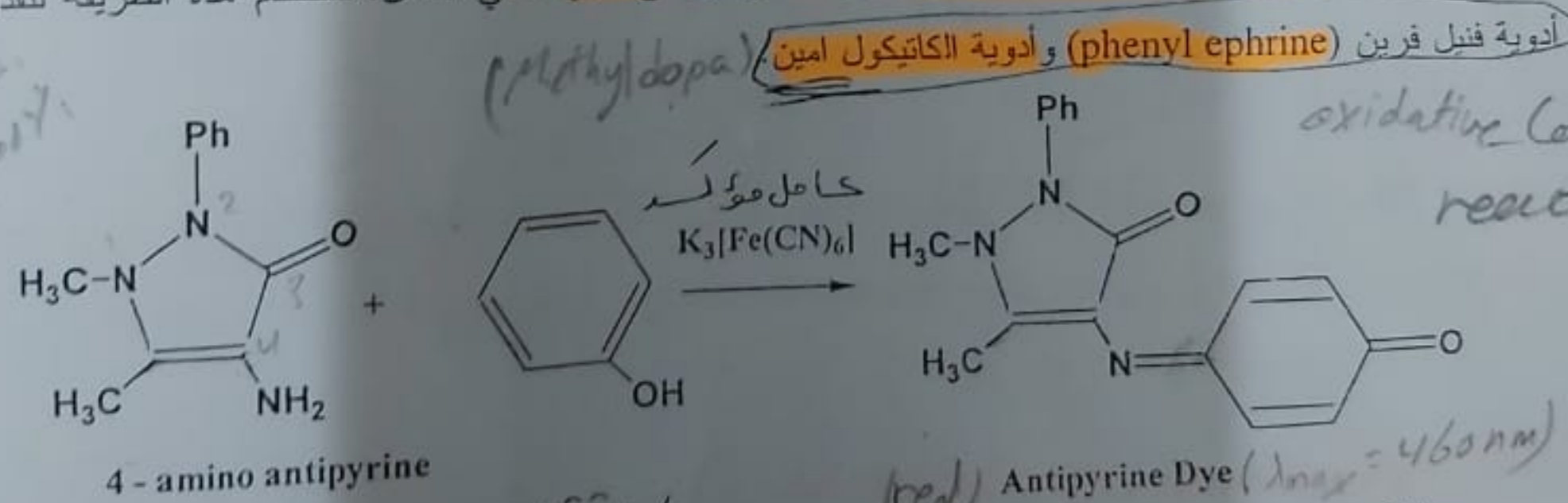
أو عن طريق تسحيح محلول يحتوي على الكحول الأروماتي وبروميدي البوتاسيوم في وسط حامضي مع محلول قياسي من برومات البوتاسيوم إذ يتحرر البروم الذي يتفاعل مع الكحول الأروماتي. أما المتبقي من البروم فيتفاعل مع يوديد البوتاسيوم في وسط حامضي يتحرر اليود الذي يعين أما بالتسحيح أو طيفياً كما موضح سابقاً. وتستخدم هذه الطريقة لتعيين الكحولات الأروماتية:



m-cresol, p-cresol, p-hydroxybenzyl alcohol, 2,2'- dihydroxy diphenyl methane

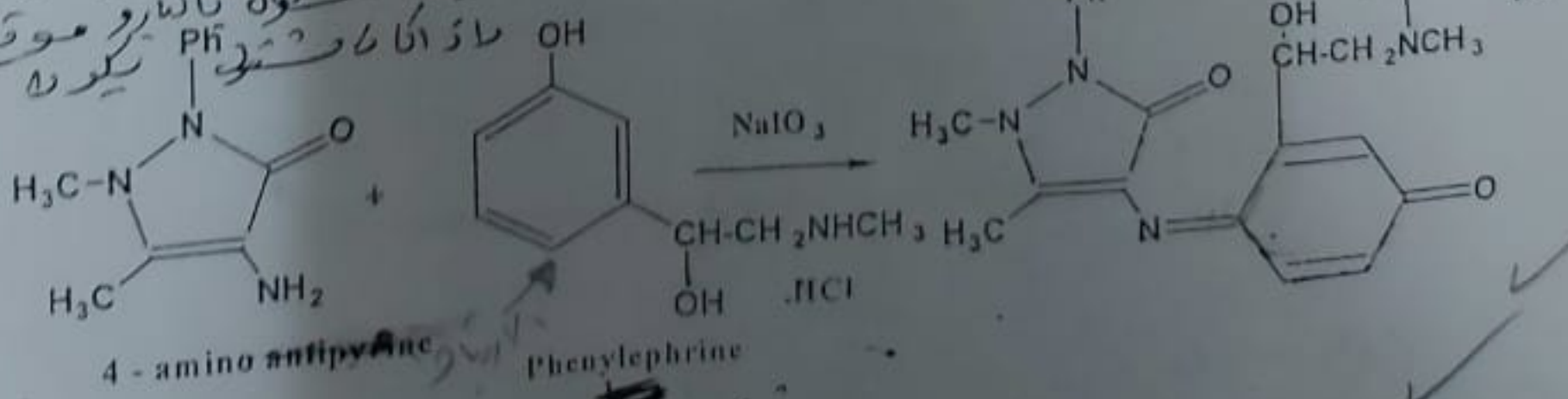
10- استخدام 4-امينو انتي بايرين (4-amino antipyrine) :- تستخدم هذه الطريقة في تعيين المركبات الأروماتية الحاوية على مجموعة الهيدروكسيل غير المعوضة في موقع p، إذ تتضمن الطريقة مفاعلة هذه المركبات مع 4-امينو انتي بايرين في وسط قاعدي وبوجود عامل مؤكسد (potassium ferricyanide) لتكوين صبغة انتي بايرين الحمراء، تستخلص الصبغة من الوسط المائي باستخدام الكلورفورم (CHCl3) ويقاس لونها طيفياً عند طول موجي 460 نانومتر ($\lambda_{max} = 460nm$). كذلك تستخدم هذه الطريقة لجميع المركبات الفينولية المعوضة في موقع m، o كذلك فإن الامينات الأروماتية غير المعوضة في موضع p تعطي مماثل. تستخدم هذه الطريقة لتقدير

اشهر طريق
لتعنين العسول
الطريق القياسي
المستخدم في المخترا
لحاصلته



الأدوية الفينولية والأدوية الأروماتية غير المعوضة

لا يتفاعلون إلا بوصول كامل مولد كوك
أذالان العسول فنول بالبارف موقع صون لا أدت تتفاعل
تفاعلات عرفت
لاذالك انشيو يكون اللابلا قيسو
قاعدي



فنيل فرين

يسمح الحامض الكربوكسيلي المتكون والمكافئ إلى مركب الهيدروكسيل والأمين الأولي والثانوي مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين، أو بأحدى طرائق تقدير الحوامض الكربوكسيلية التي سوف نذكر لاحقاً.



$$\text{Vol. NaOH} = \text{Carboxylic acid} - \text{Hydroxyl comp.} + 1^\circ \text{ or } 2^\circ \text{ Amine} = X$$

القسم الثاني: يسمح المحلول مع حامض الهيدروكلوريك القياسي ^{مكافئ} جهدياً ^{مكافئ} إذا يكافئ الأمين الأولي أو الثانوي فقط. وبالطرح نحصل على كمية مركب الهيدروكسيل وكذلك كمية الأمين الأولي أو الثانوي في المزيج.

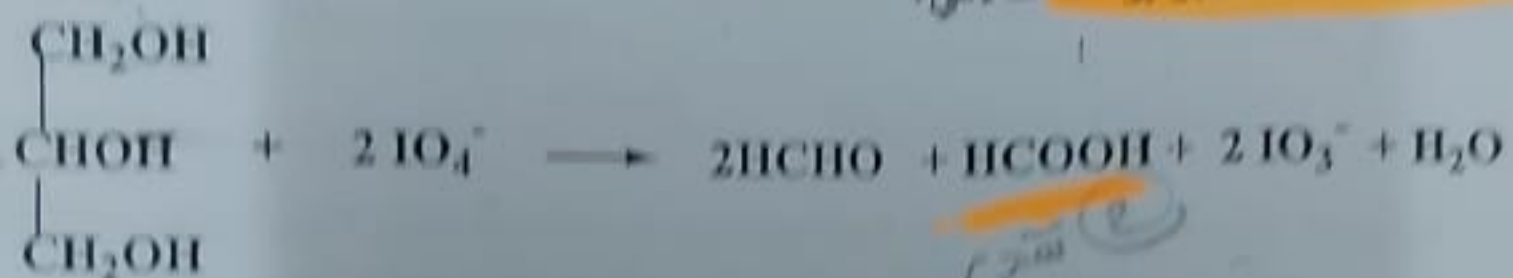
$$\text{Vol. HCl} = 1^\circ \text{ or } 2^\circ \text{ Amine} = Y, \quad X - Y = \text{Hydroxyl Comp.}$$

(Detⁿ Of ethylene glycol in the presence of glycerol) - تعيين الأئين كلاتيكول بوجود الكاليسرول:

Detⁿ of the following mixtures using a suitable analytical method?

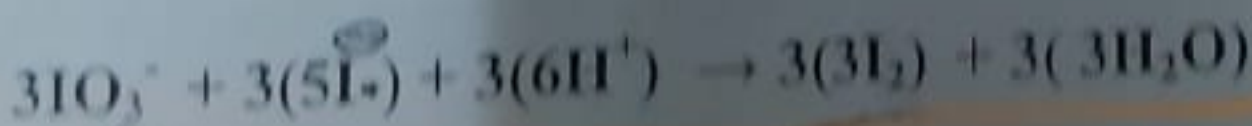
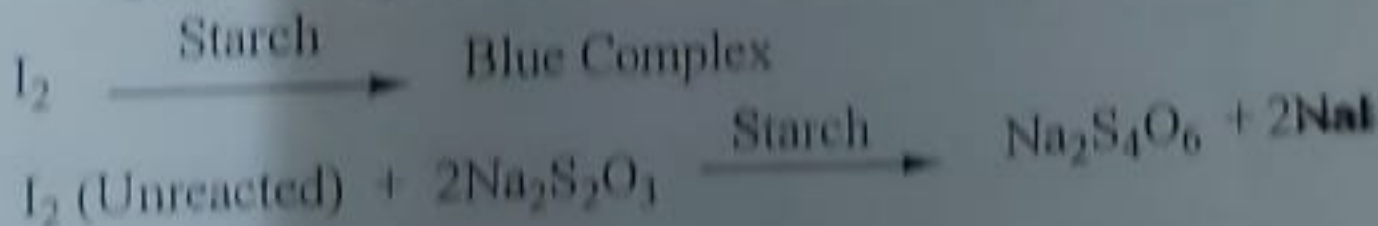
يقسم المحلول إلى قسمين:

القسم الأول: بعد عملية الأكسدة بيرايودات كالاتي:



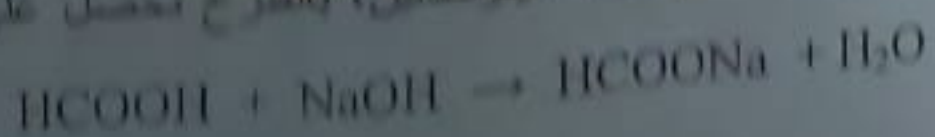
تجنب الزيادة غير المتفاعلة من بيرايودات (IO_4^-) بواسطة الموليدات $\text{IO}_4^- + \text{molybdate} \rightarrow \text{inert complex}$ ^{بموجبها}

ثم تقدير اليودات المتكونة والمكافئة إلى (الأئين كلاتيكول والكاليسرول) وذلك بإضافة ويوديد البوتاسيوم وحمض المحلول إذ يتحرر اليود الذي يسمح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل أو طيفياً بإضافة النشا إلى اليود المتحرر إذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً عند طول موجي 600 نانومتر.



$$X = \text{ethylene glycol} + \text{glycerol} = 3\text{IO}_3^- = 3(3\text{I}_2) = \text{vol. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

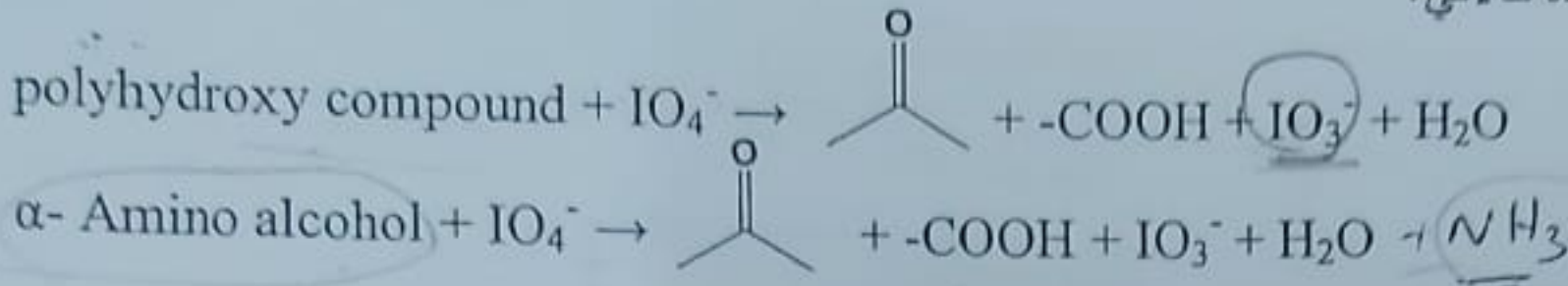
القسم الثاني: بعد عملية الأكسدة يسمح الحامض المتكون (HCOOH) والمكافئ إلى الكاليسرول مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين، بالطرح نحصل على كمية كل من الأئين كلاتيكول والكاليسرول في المزيج.



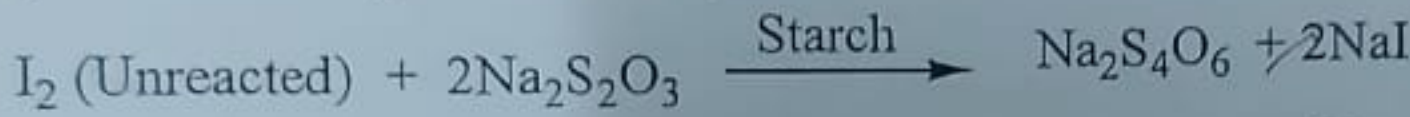
X-Y = ethylene glycol , Y = glycerol = HCOOH = vol. NaOH

Defⁿ of mixture of polyhydroxy : الكحول والفارامينو الكحول : compound and α-amino alcohol
 تعين مزيج من مركب متعدد الهيدروكسيل والفارامينو الكحول : compound and α-amino alcohol

القسم الأول: بعد عملية الأكسدة كالاتي:



يتم تعيين اليودات المتكونة والمكافئة لمركب متعدد الهيدروكسيد والفارامينو الكحول بعد حجب البيروبيودات غير المتفاعلة بإضافة الموليدات بعدها يضاف إلى اليودات يوديد البوتاسيوم ويحمض المحلول اذ يتحرر اليود الذي يعين بالتصحيح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل أو طيفياً بإضافة النشا إلى اليود المتحرر اذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً عند طول موجي 600 نانومتر.



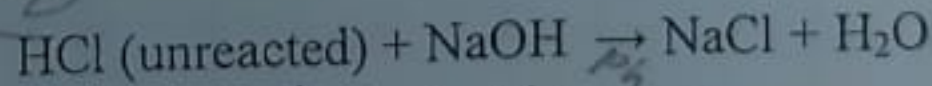
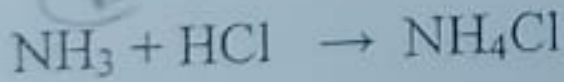
$$X = \alpha\text{-Amino alcohol} + \text{polyhydroxy compound} = \text{IO}_3^- = 3\text{I}_2 = \text{vol. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

القسم الثاني: بعد عملية الأكسدة بيروبيودات تعين (الأمونيا المتكونة والمكافئة إلى α-امينو الكحول = y باستخدام

قطب الامونيا الانتقائي، أو بتفاعلها مع حامض الهيدروكلوريك وتصحيح الزيادة غير المتفاعلة من HCl مع محلول

قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين. وبطرح كمية α-امينو الكحول من X نحصل على

كمية مركب متعدد الهيدروكسيل في المزيج. X - Y = poly hydroxyl compound



ثالثاً : مركبات الكاربوكسيل (Carboxyl Compounds) : وتشمل الحوامض الكاربوكسيلية ومشتقاتها اذ يمكن

تعيينها كميأ بإحدى الطرائق اذ تعطي مجموعة الكاربوكسيل بروتون عند تأينها حسب المعادلة الآتية:



اذ يمكن تعيين الحوامض الكاربوكسيلية عن طريق :

1. تصحيحها مع قاعدة قياسية بدقة باستخدام أدلة مرئية أو طرق آلية مثلاً (الطرائق الجهدية) أو الطرائق كع على

الفوتومترية ويعتمد التصحيح على قوة الحامض وقابلية ذوبانيه في مذيبات معينة. تزداد قوة الحامض عند ارتباطه

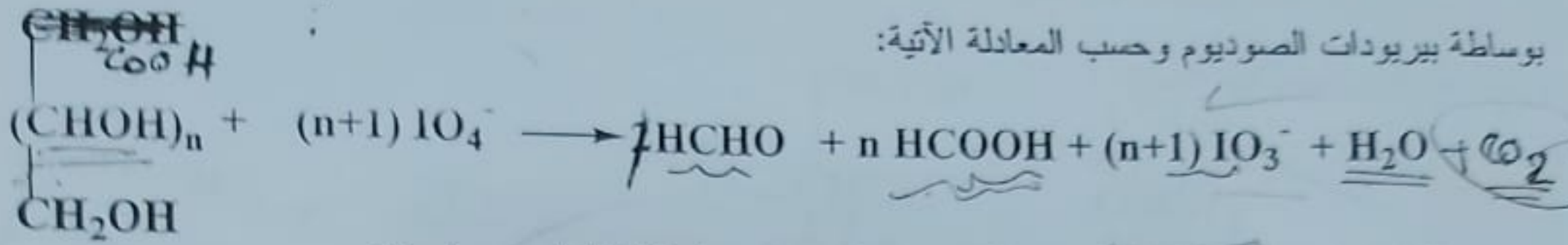
بمجموعة ساحبة للإلكترونات (Electron attracting) مثل الهالوجينات ومجموعة النتروجين فمثلاً لانتراسط

Perfluorocarboxylic acid يعد حامض قوي مقارب لقوة الحوامض المعدنية.

تكون الحوامض الكاربوكسيلية الحاوية على مجموعة الكيل صغيرة ذائبة في الماء وتكون قيم pKa أقل من 8 ويمكن

تصحيحها مع قاعدة قياسية، ونقل قابلية ذوبان الحوامض الكاربوكسيلية مع زيادة عدد ذرات الكربون، اذ يمكن تصحيح

2- تعيين مجموعة الكربوكسيل في الحوامض متعددة الهيدروكسيل باستخدام بيربودات الصوديوم: يمكن تعيين مجموعة الكربوكسيل من الحوامض الكربوكسيلية متعددة الهيدروكسيل عن طريق أكسديتها (تحويلها إلى CO₂) بواسطة بيربودات الصوديوم وحسب المعادلة الآتية:



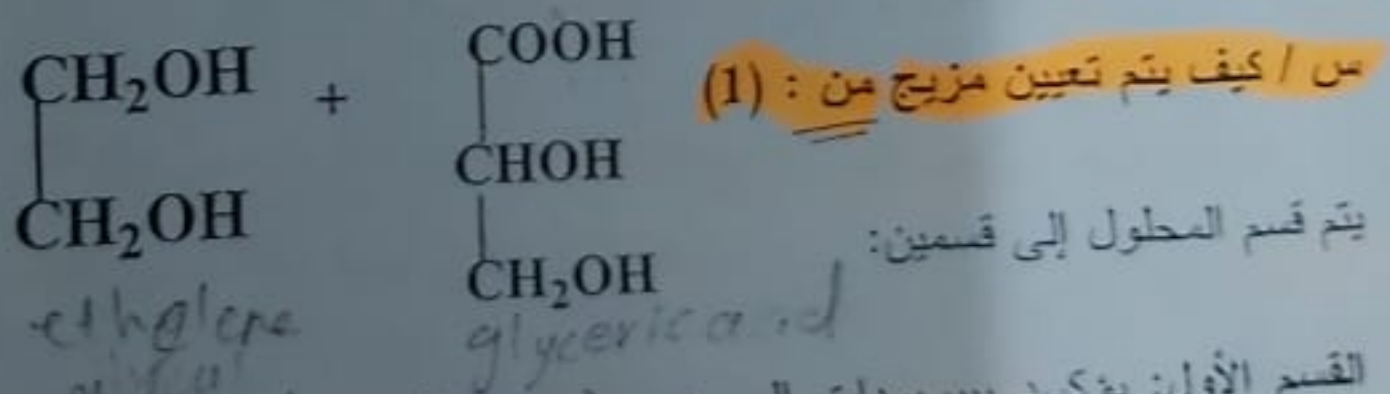
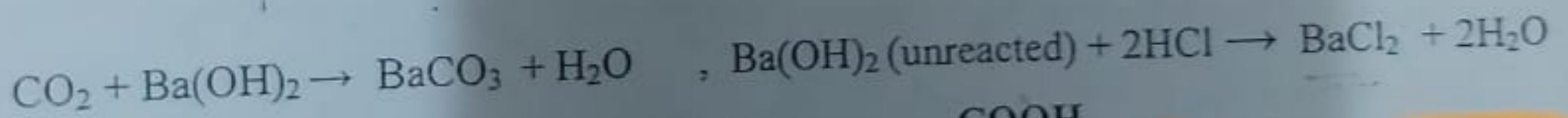
يجري هذا التفاعل في وعاء تقطير تحت ظروف معينة ويمكن متابعة التفاعل عن طريق:

1. تعيين IO₃⁻ المتكون بعد حجب IO₄⁻ غير المتفاعل باستخدام المولبدات كما موضح في تعيين الكحولات متعددة الهيدروكسيل (طريقة 2).

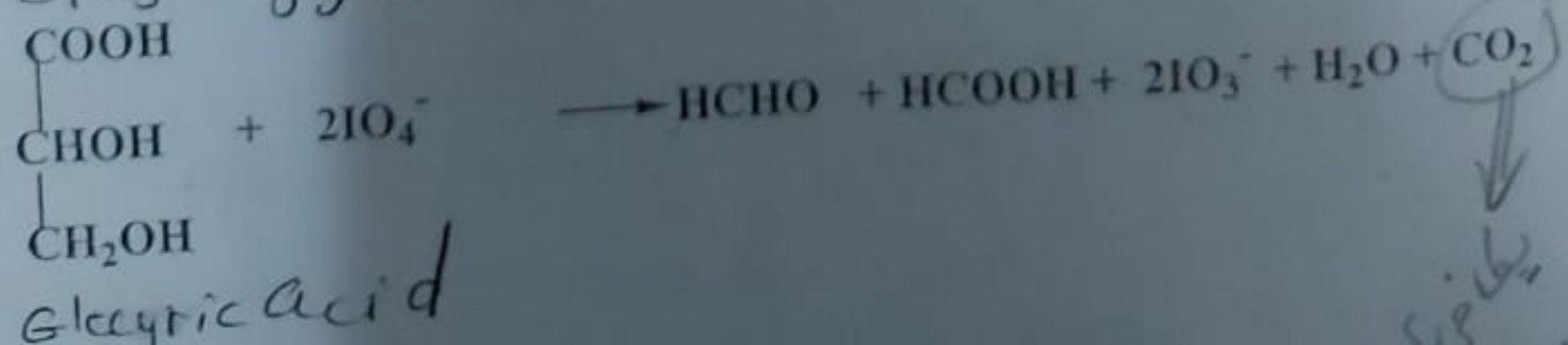
2. تعيين حامض الفورميك المتكون عن طريق التسحيح مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين أو عن طريق التسحيح الجهدي أو PH - neter باستخدام قطب الزجاج وقطب الكالوميل ثم الرسم بين pH , mv وعدد مليترات القاعدة المضافة.

3. تعيين الفورمالدهايد المتكون باحدى طرائق تقدير مجموعة الكربونيل السابقة الذكر. (تكرار الطريقة)

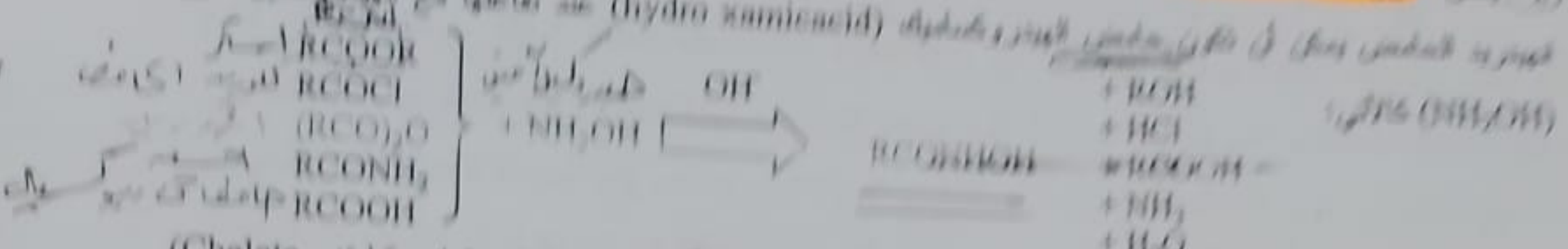
4. تعيين CO₂ المتكون اذ يمتص CO₂ المتكون في زيادة من محلول قياسي من هيدروكسيد الباريوم ومن ثم تسحيح الزيادة من القاعدة رجوعياً مع حامض قياسي أو عن طريق اذابة BaCO₃ كاربونات الباريوم المتكونة في حامض HCl ثم قياس Ba بجهاز الامتصاص الذري (AAS) Ba ≅ -COOH



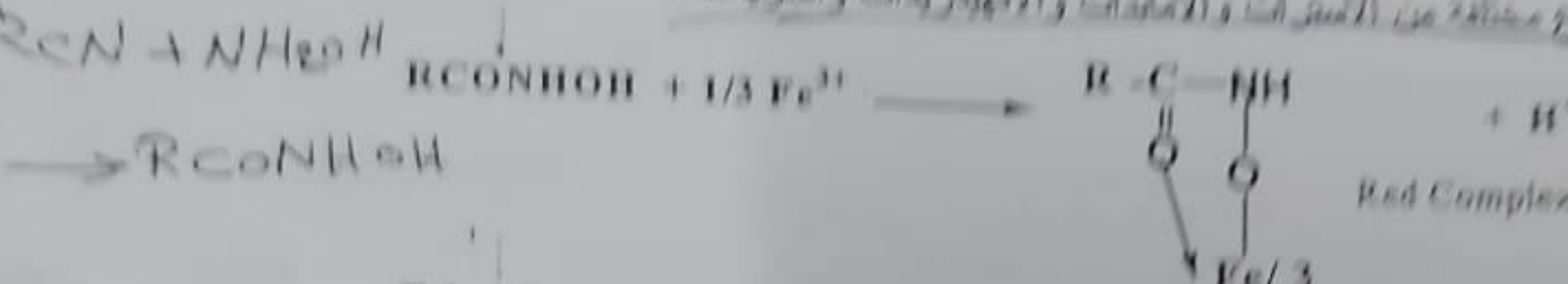
يتم قسم المحلول إلى قسمين:
القسم الأول: يؤكسد بيربودات الصوديوم ثم يعين المزيج أما بتعيين (3IO₃⁻) المتكون أو بتعيين الفورين لدهايد (3HCOH) باحدى طرائق تقديرهم السابقة الذكر (اذ تمثل كمية المركبين).



(7) يمكن التعرف على **الأميدات الثانوية** من الموائع الكربوكسيلية ومشتقاتها إذ إن الأسترات المصنوية وكلوريد أو هيدريد النحاس يمكن أن تكون مباشر الهيدروكسيدات (hydro xamic acid) عند تفاعلها مع الهيدروكسيل أمين

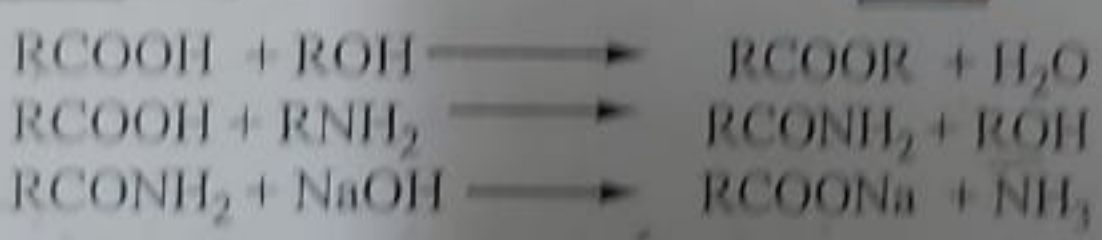


ومعظم (العلوية) موائع الهيدروكسيدات ترتبط مع أيون الحديدية (Fe^{3+}) معطية معقدات كواحدة (Chelate complexes) ذات لون أحمر إلى الأرجواني والتي يمكن قياسها طيفياً عند طول موجي 520 نانومتر. يستخدم هذا التفاعل للكشف وتقرير أنواع مختلفة من الأسترات والاميدات والتهيدريدات والنتريلات.

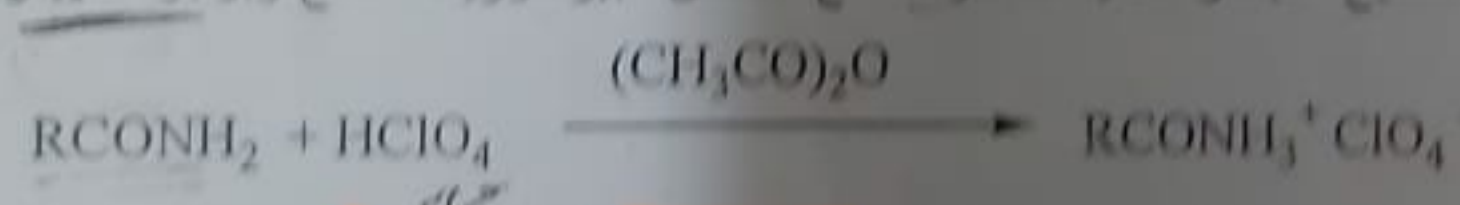


ومثال على ذلك: Ethyl formate, diethyl adipate, butyl benzoate, dimethyl phthalate

(8) **تحديد أميدات الحوامض الكربوكسيلية**: يمكن اعتبار أميد الحامض الكربوكسيلي كأستر الحامض الكربوكسيلي مع الأمين أو الأمونيا. تكون الأميدات أقل فعالية من الأسترات المقابلة، وتعتمد الفعالية على نوع الأميد إذ يكون الأميد الأولي أكثر سهولة في التحليل بواسطة الصوبة بينما الأميدات الثانوية والثالثية تتحلل بصعوبة. **تختلف الأميدات عن الأسترات** هو وجود ذرة النروجين التي تعطوها قاعدية للمركب مما يمكننا من إجراء التسحيح المباشر مع الحامض.

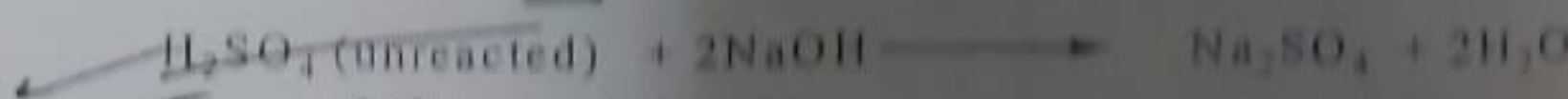
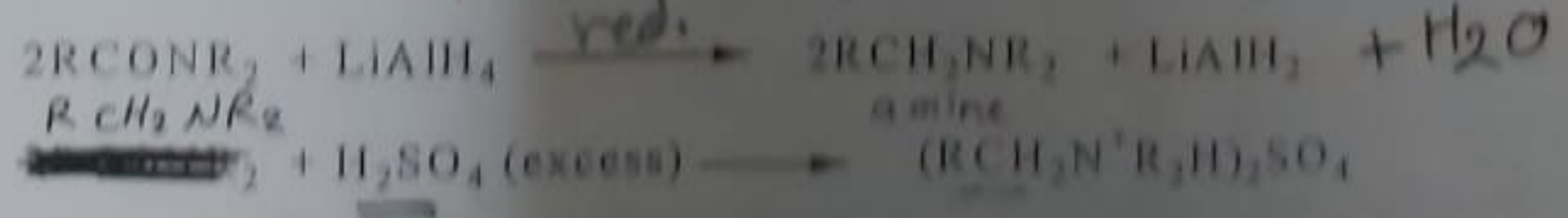


(9) **تعين الأميدات عن طريق التسحيح المباشر للأميدات كقواعد مع حامض البيركلوريك كمشح وبوجود انهيدريد الخليك كمتذب**



مثال ذلك: **Formamide, acetamide, thioacetamide, N,N-dimethyl acetamide**

(10) **تعين الأميدات بواسطة الاختزال إلى الأمينات المقابلة**: تستخدم هذه الطريقة عندما لا نتمكن من قياس الأميدات بطريقة التسحيح المباشر إذ يتم الاختزال باستخدام LiAlH_4 . الأمين المتكون يقطر بخارياً (Steam Distilled) ويفصل من مزيج التفاعل ثم يسخن مع الحامض (H_2SO_4) إذا كان التفاعل بطيء يضاف زيادة من الحامض الكبريتيك بتركيز معلوم إلى الأمين ثم تسخن الكمية غير المتفاعلة مع هيدروكسيد الصوديوم.



مثال ذلك: **Benzamide, N,N-dimethyl oxamide**

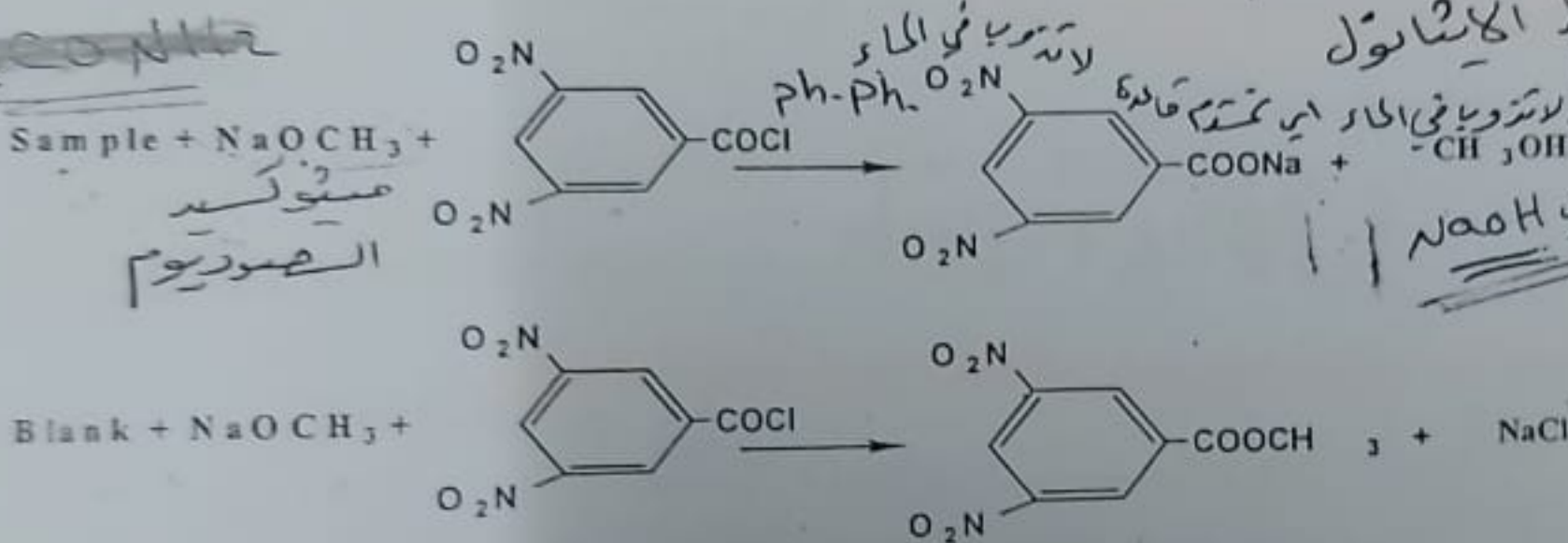
بنزونتريل $RCN + LiAlH_4 \rightarrow RCH_2NH_2$ مثاله: كذلك يختزل النتريلات RCN إلى الأمينات المقابلة

$RCN + R_2$

كاشف لوكي

3- تعيين الأميدات الأولية بواسطة تفاعلها مع (3,5 dinitrobenzoyl chloride) ثم يسحح المحلول الناتج

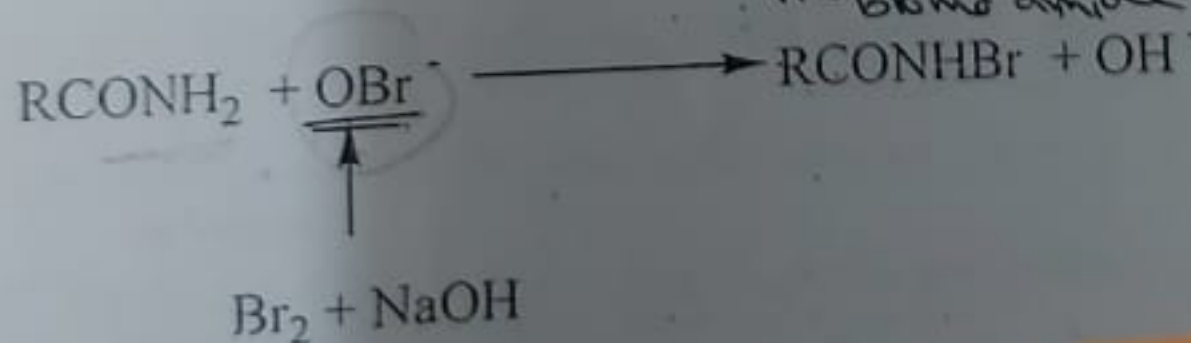
ومحلول الخليك (لايحتوي على الأميد) مع (0.5N) ميثوكسيد الصوديوم (Sodium methoxide) ($NaOCH_3$) (تسحح لاماني في مزيج ايثانول + بنزين) باستعمال دليل الفينولفتالين. تستخدم هذه الطريقة لتعيين الأميد الأولي في مزيج من الأميدات (ثانوية وثالثية) في حالة وجود نوعين أو أكثر من الأميدات في المزيج إذ أن الطريقة التسحيحية أو التعيين بالأختزال لا يمكن لهما التمييز بين الأنواع الثلاثة.



لاماني يعني يوسا الايثانول
ستتم تمييز المركبات لخصوية النتريلات في الماء
التسحح بالماء تسحح عادي $NaOH$

4- تعيين الأميدات الأليفاتية بواسطة التسحح الطيفي مع هايوبروميت (OBr) (hypobromite) كالاتي: يمكن

تتبع التفاعل بالتسحح الطيفي (Photometric Titration) عند الطول الموجي 350 نانومتر، إذ يكون الهايوبروميت OBr الجزيئات الأعلى امتصاصاً، بينما يكون n -bromoamide هو الأقل امتصاصاً.



طريقة خاصة لتقدير الأميد

مثال ذلك: Nicotinamide, succinimide, n-valeramide

5- تعيين الأميدات الأولية (الأليفاتية والأروماتية) بطريقة اللهب (Flame method) بوجود الأميدات الثانوية والثالثية وذلك بالتفاعل الأميدات الأولية مع هيدروكسيد الباريوم والبروم ، بعدها يذوب $BaCO_3$ المتكون في حامض

النتريك ثم تعين الباريوم بطريقة أو بواسطة مطيافية الانبعاث الفلبي (Flame emission spectrometry).
باريوم كاربونات

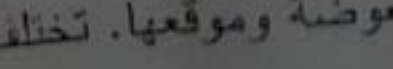
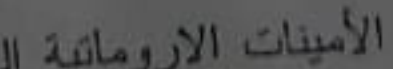
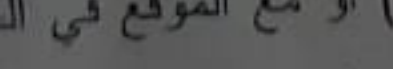
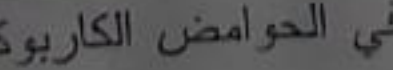
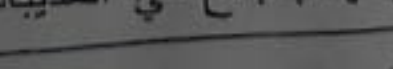
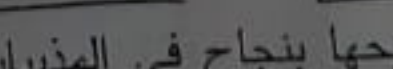
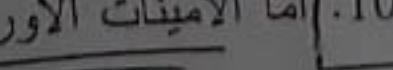
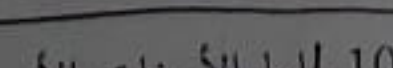
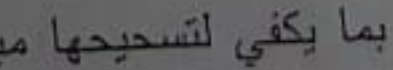
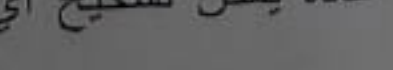
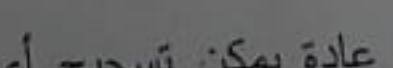
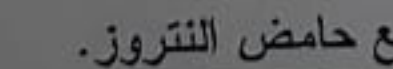
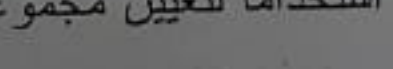
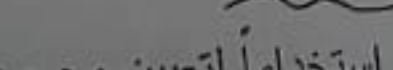
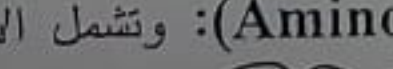
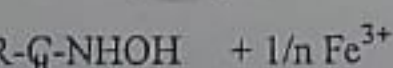
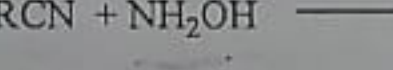
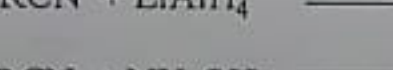
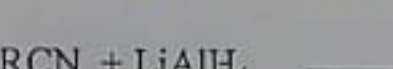
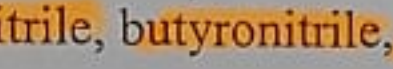
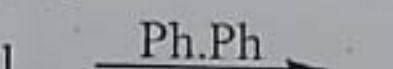
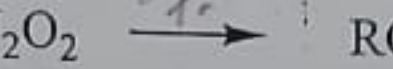
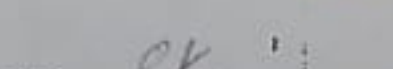
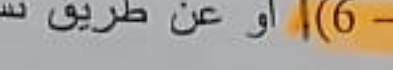
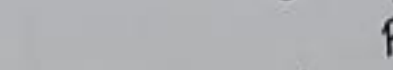
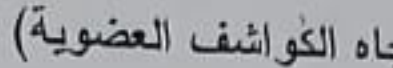
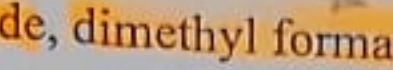
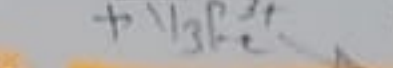
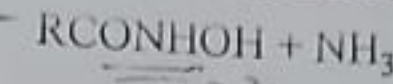
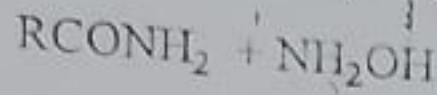


مثال ذلك: Acetamide, adipamide, p-nitrobenzamide, salicyamide

6- تعيين الكميات الضئيلة من الأميدات بالطرائق اللونية (Colorimetrically)

طريقة التحليل الكروماتوغرافي
 (1) أما بتحويلها إلى حامض الهيدروكساميك بتفاعلها مع هيدروكسيل أمين ثم تكوين معقد أحمر اللون مع أيون الحديد يقاس طوياً عند 540 nm كما في الأستر.

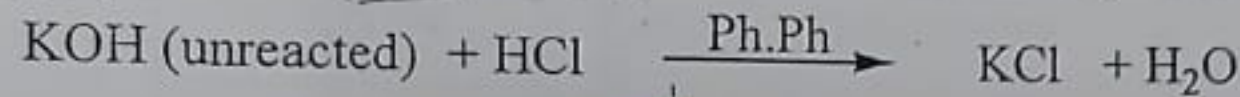
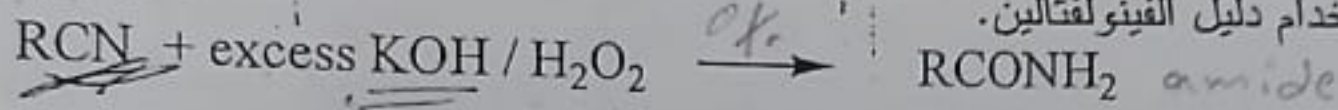
(2) أو إجراء التحلل المائي أو التقديرات اللونية للأمونيا أو الأمين الناتج إذ يمكن تعيينه (حامض الهيدروكساميك) بعد مفاعله مع Fe^{3+} إذ يكون معقد أحمر.
 مثال ذلك: Acetamide, formamide, dimethyl formamide, acetanilide, nicotinamide



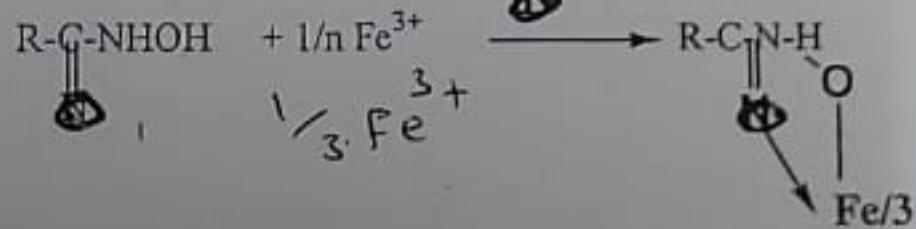
7- تعيين النتريلات (النتريلات غير فعالة نسبياً اتجاه الكواشف العضوية)



1. يعتمد التعيين على الأكسدة في الوسط القاعدي باستخدام بيروكسيد الهيدروجين H_2O_2 لتكوين الأميد ثم يعين الأميد المتكون بإحدى طرائق تعيين الأميدات (1-6) أو عن طريق تسحيح القاعدة الزائدة مع محلول قياسي من



مثال ذلك: Acetonitrile, butyronitrile, succinonitrile, n-valeronitrile



رابعاً : مركبات الأمينو (Amino Compounds): وتشمل الأمينات الأليفاتية والاروماتية والأميدات إذ

يمكن تعيينها كيميائياً أن التفاعلات الشائعة إذ أن الأكثر استخداماً لتعيين مجموعة أو مجاميع الأمينو هي التسحيح وتكوين

الأميد والهلجنة بالبروم (إضافة بروم) والتفاعل مع حامض النتروز.

طريقة التسحيح (التسحيح مع الحامض): عادة يمكن تسحيح أي أمين سواء كان في الماء أو في مذيبات مقلية

عضوية معينة. فالأمينات الأليفاتية مركبات قاعدية بما يكفي لتسحيحها مباشرة في محاليل مائية باستخدام حوامض

قياسية ويكون لها ثوابت تفكك تتراوح 10^{-3} إلى 10^{-6} . أما الأمينات الأوروماتية أو مركبات الأمينو الأخرى الضعيفة

القاعدة لا يمكن تسحيحها في الماء لكن يمكن تسحيحها بنجاح في المذيبات العضوية وهذه الأمينات لها ثابت تفكك

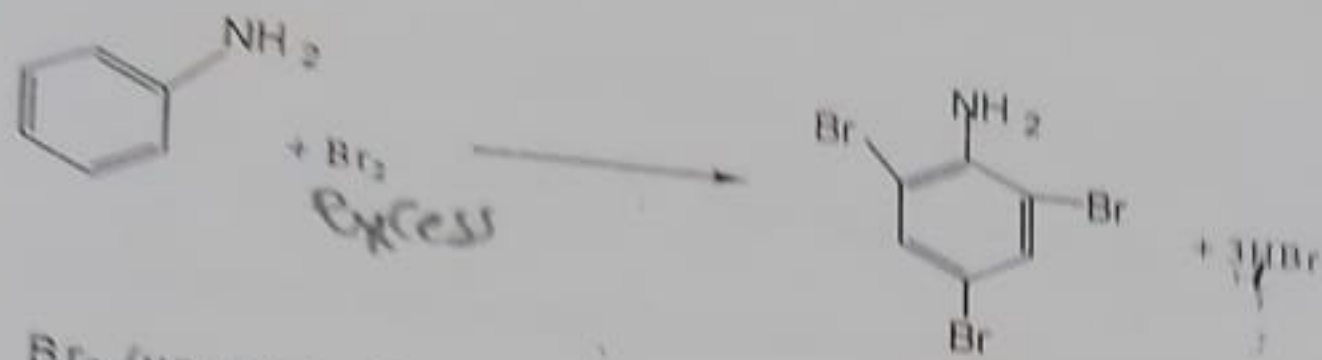
يتراوح ما بين 10^{-9} إلى 10^{-12} كما هو الحال في الحوامض الكربوكسيلية فإن قاعدية الأمينات تتغير قليلاً مع

التركيب (ماعد الأوروماتية والأليفاتية المعقدة فراغياً) أو مع الموقع في السلاسل المتجانسة. لهذا الأمينات الأليفاتية

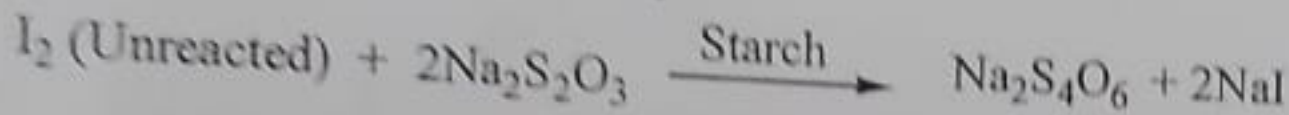
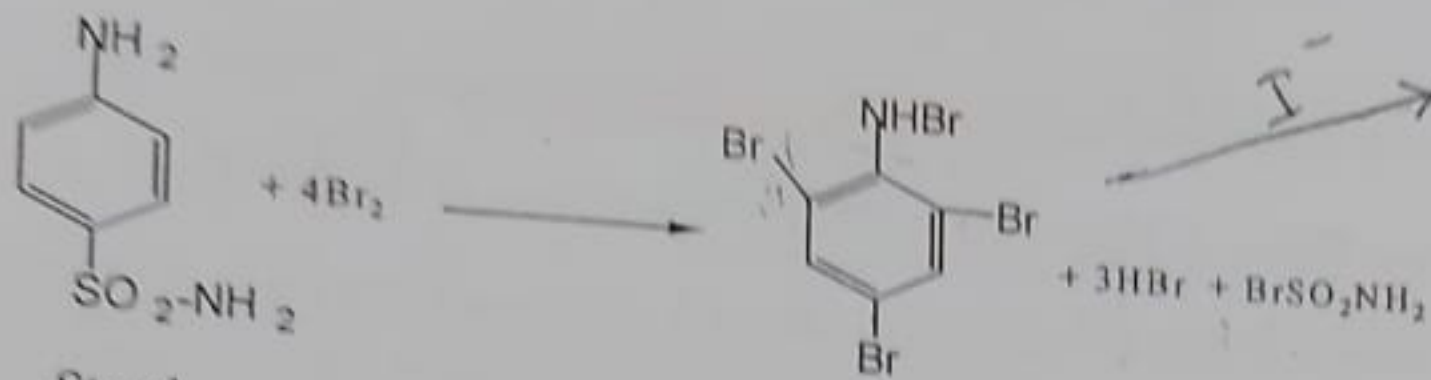
الغير معوضة تمتلك تقريباً نفس ثوابت التفكك كذلك الأمينات الأوروماتية الغير معوضة تمتلك نفس ثوابت التفكك. أن

القوة القاعدية للأمينات تختلف باختلاف المجاميع المعوضة وموقعها. تختلف الأمينات الحلقية في القاعدة اعتماداً على

خواصها.

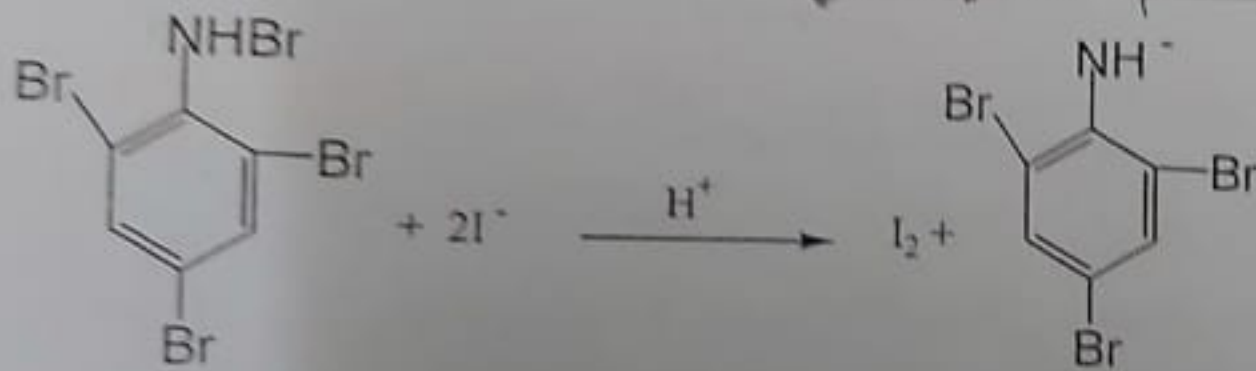


تقدير ادرج
المفونا احد



ثم يتم تحطيم الزيادة من ماء البروم بواسطة حامض الفورميك (الوجود عاملين مؤكسدين لذلك يتم التخلص من أحدهما) كالآتي: $Br_2 + HCOOH \rightarrow HCOOBr + HBr$ ثم اضافة أيون اليوديد (KI) إذ يتحرر اليود الذي يسحج

مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل كالآتي:



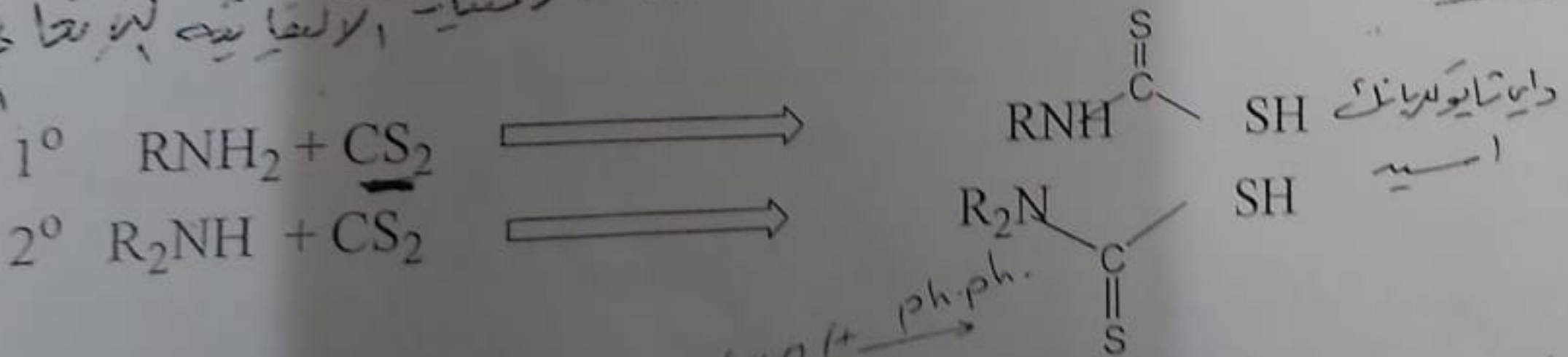
الاستيعاب ادرج

محادي مع HCl

5- التسحج الجهدي (Potentiometric titration): يمكن تعيين الامينات الالفاتية والاروماتية بكميات قليلة جداً (ppm) عن طريق التسحج الجهدي مع حامض HCl القياسي وباستخدام القطب الزجاجي وباستخدام أنظمة مختلفة.

الردلة والتفاوت

6- استخدام ثنائي كبريتيد الكربون (Using of carbon disulphide): يتفاعل CS_2 مع الامينات الأولية والثانوية تحت ظروف معينة لتكون dithiocarbamic acid: $dithiocarbamic\ acid$



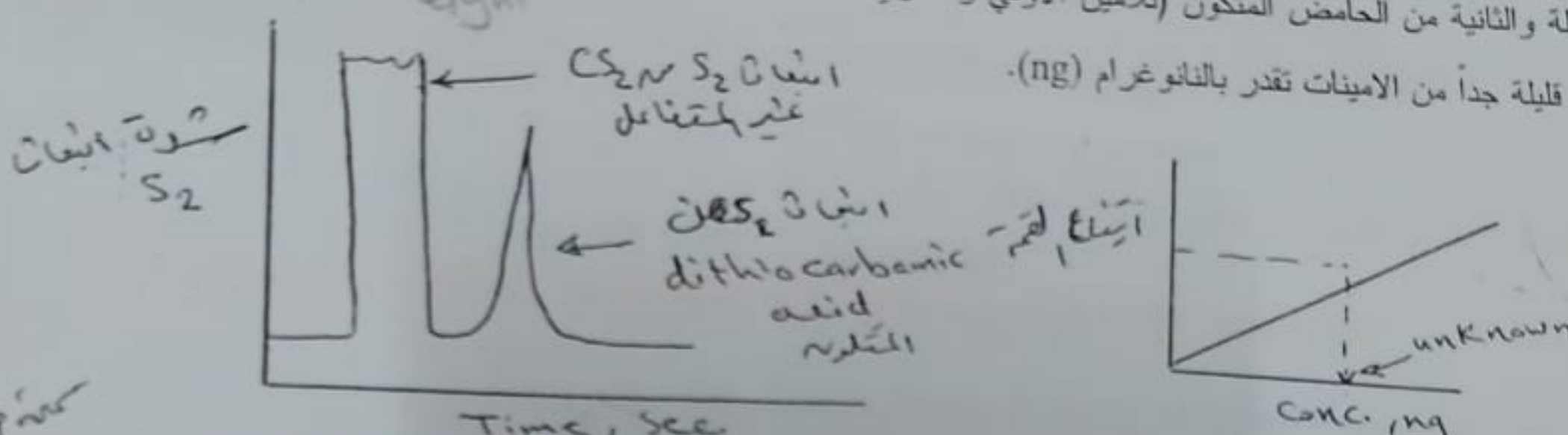
1- ثم يسحج dithiocarbamic acid المتكون مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم دليل الفينولفثالين ويجري التفاعل في وسط مكون من البريدين + ماء + 2- بروبانول بالنسبة للامينات التي تكون clithio carbamic acid غير ذائبة ويستخدم 2- بروبانول بالنسبة للامينات الفعالة وفي وسط البريدين + 2- بروبانول للامينات الاقل فعالية

والتي تكون حو... تستخدم هذه الطريقة لتعيين معظم الامينات الأولية والثانوية عدا الامينات الاروماتية والامينات الالفاتية. وتستخدم هذه الطريقة لتعيين الامينات الأولية والثانوية الالفاتية الآتية:

Butylamine, diethanolamine, propylene amine, **2-amino ethyl ethanol mine** الميثان امانة ترافيم

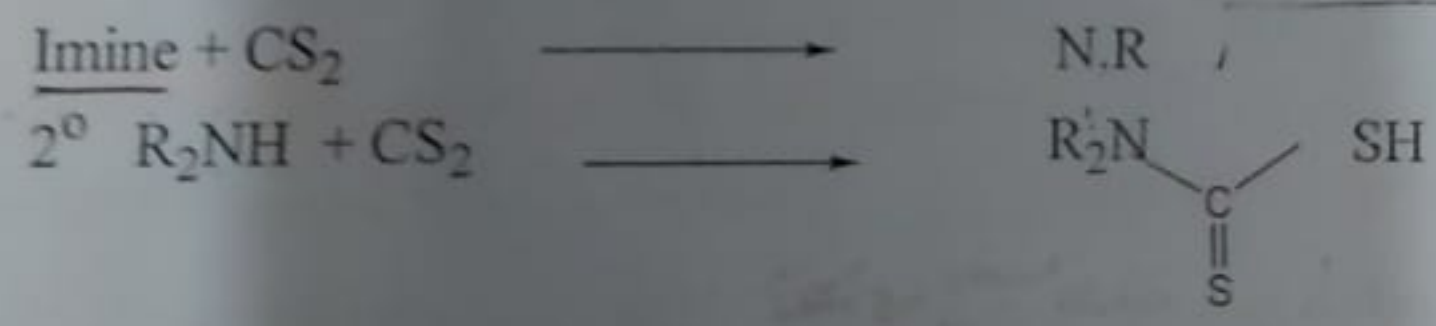
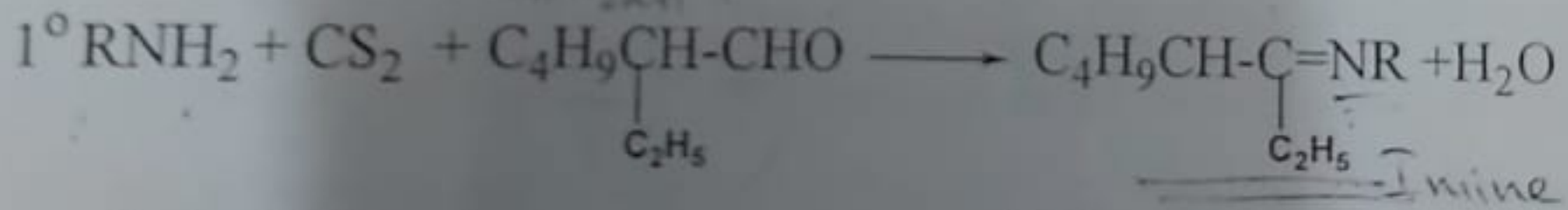
ب - التسحيح الجهدى للحامض المتكون (dithio carbamic acid) مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

ج - تم حديثاً متابعة التفاعل باستخدام تقنية **الانبعاث الحزبي لجزيئة S₂** إذ تعطي الامينات الأولية أو الثانوية نتيجة تفاعلها مع CS₂ وتكوينها الحامض (dithio carbamic acid) فمتين لك S₂ احدهما نتيجة الزيادة من CS₂ غير المتفاعلة والثانية من الحامض المتكون (للأمين الأولي والثانوي) أو الاثنان معاً). ومن قياس ارتفاع القمة يمكن تعيين كميات قليلة جداً من الامينات تقدر بالنانوغرام (ng).



7- (Using of CS₂ - 2-ethyl hexaldehyde) : تعد هذه الطريقة انتقالية لتعيين الامينات الثانوية بوجود

الامينات الأولية. إذ تتم الطريقة بحجب الامين الأولي (أولاً) باضافة 2 - اثيل هكسالديهايد إذ يتكون الأمين ، (ثانياً) اضافة CS₂ الذي يتفاعل مع الأمين الثانوي ولا يتفاعل مع الأمين ثم يسحح الحامض المتكون من تفاعل الأمين الثانوي مع CS₂ مع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين وذلك يتم تعيين الأمين الثانوي بوجود الأمين



وعند تقدير مزيج من الامين الأولي والثانوي يتم :

القسم الأول : تحليل المجموع الكلي أولاً بإضافة CS₂.

القسم الثاني: حجب الامين الأولي بتكوين imine ثم يفاعل مع CS₂ والفرق بين ينتج مقدار الامين الأولي. وتستخدم هذه الطريقة لتقدير الامينات الثانوية الالفاتية الآتية:

Dibutyl amine , Dimethyl amine

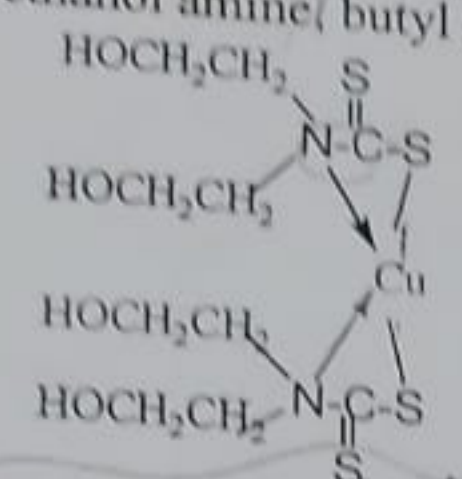
الامينات الحزبية

تفاعل الامينات الثانوية

Mixture of 1°RNH₂ & 2°R₂NH

R₂NH

وتستخدم هذه الطريقة لتعيين المركبات الأتية: 2-amino ethyl ethanol amine, butyl amine, isoamyl amine



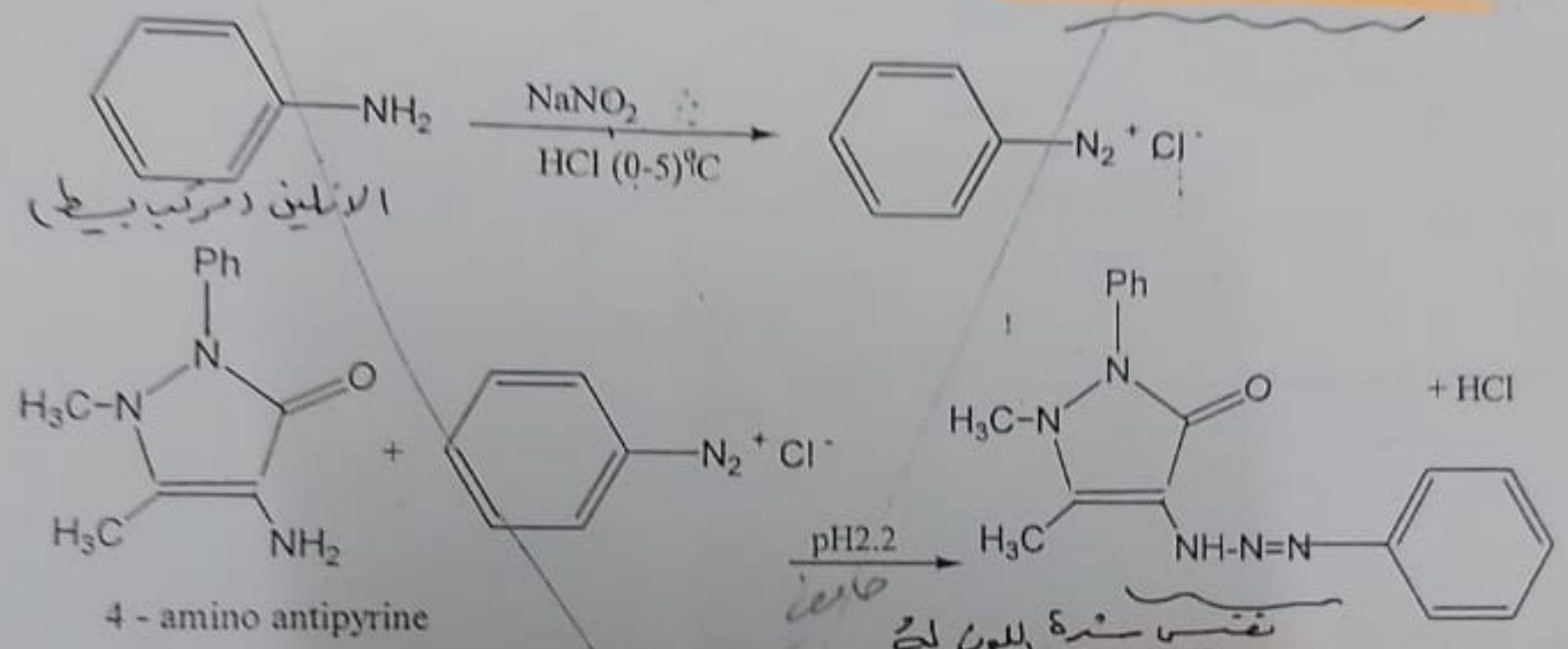
عقدة أكثر استقراراً

يقاس أيضاً λ_{max}

Spectrophotometry through oxidative - coupling reaction and diazonium

الطرائق الطيفية للأمينات الأولية

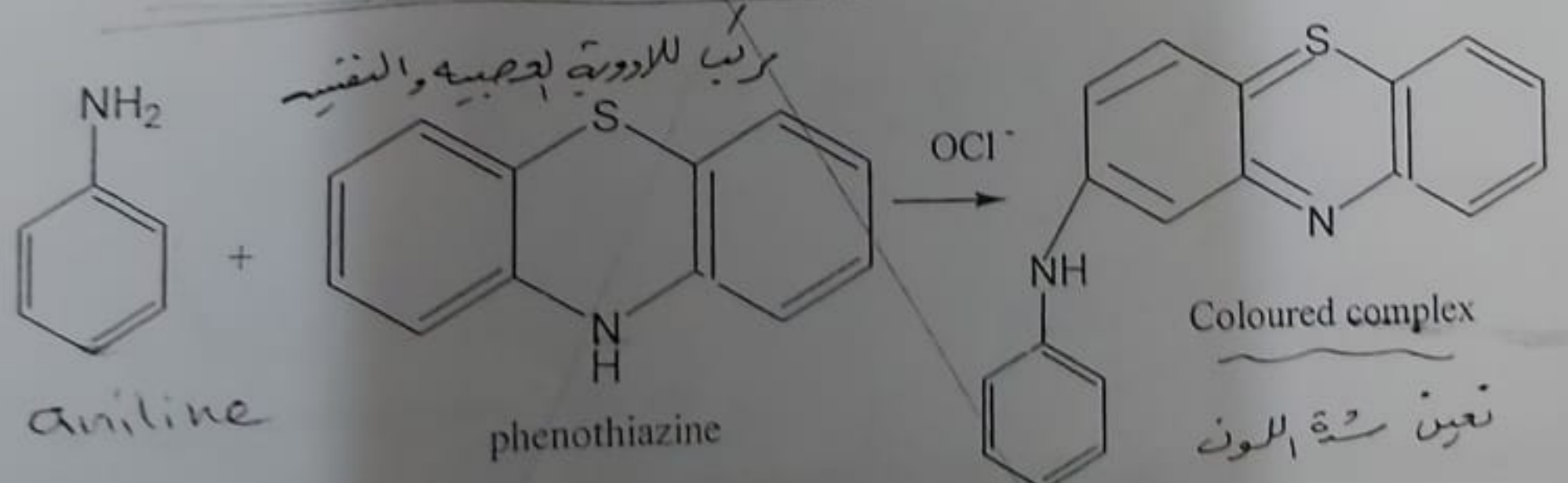
أ - عن طريق الأزواج مع ملح الدايازونيوم (1988). Ref. Analyst, vol. 113, P. 1661



تقنية سعة اللون

ب- عن طريق تفاعلات الأكسدة والأزواج

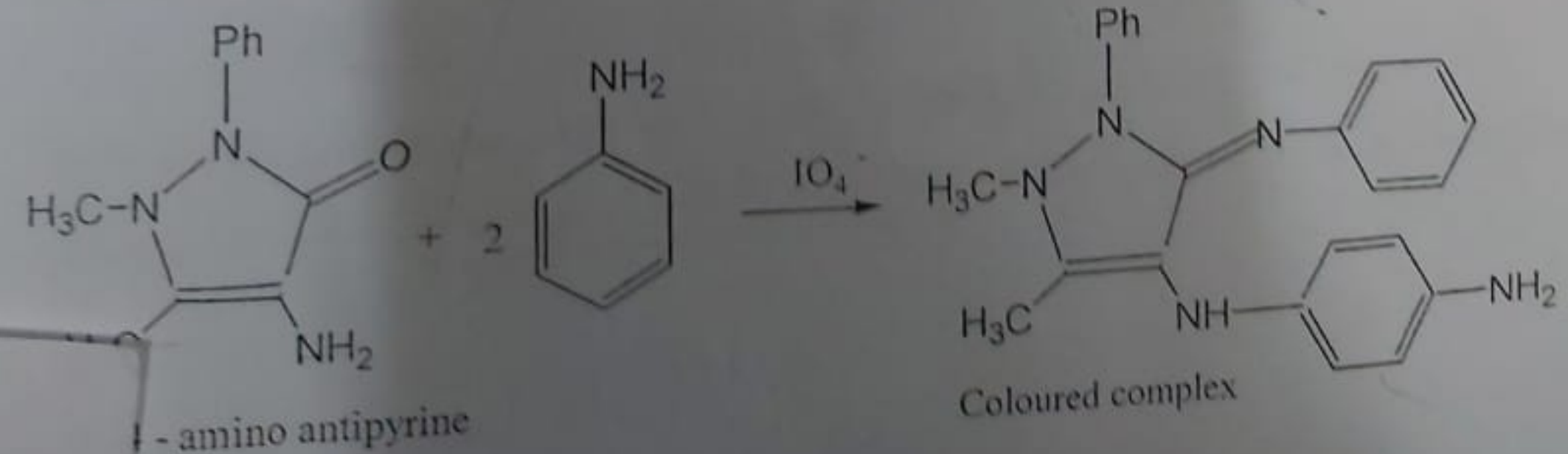
1- Ref. : MICRO CHEMICAL. J. 41, 64(1990)



Coloured complex

تعيين سعة اللون

2- Ref. : J. Ed. & Sci. 24 (1995)

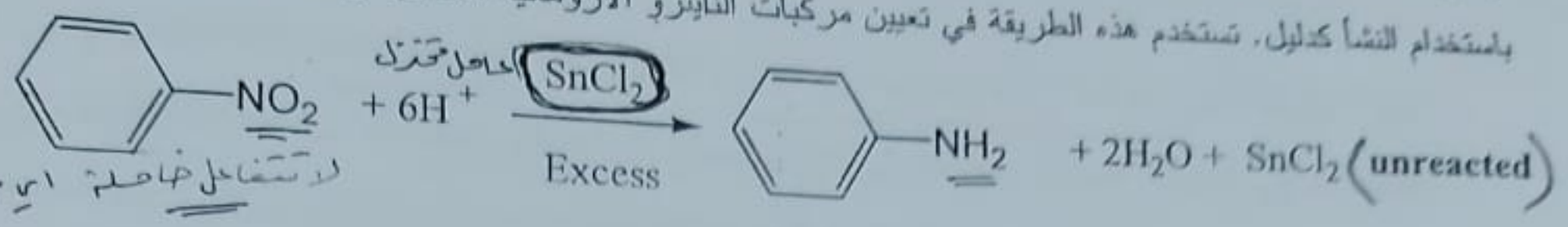


Coloured complex

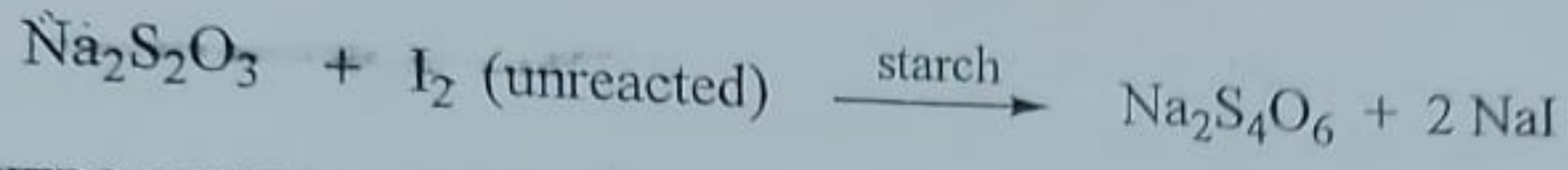
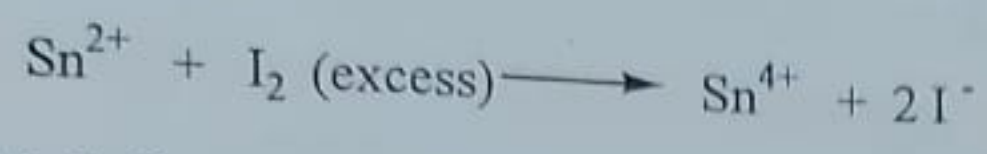
الأمينات الأولية

عاشقنا لسيد
 كادميوم + لعدن
 زنك + لعدن
 EDTA يعالج جميع العناصر
 الامتصاص لذري + اليون
 النقي مع

قياسي من I₂ إلى مزيج التفاعل ، ثم مسح الزيادة غير المتفاعلة من I₂ مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل. تستخدم هذه الطريقة في تعيين مركبات النايتر والاروماتية الاحادية والثنائية والثلاثية



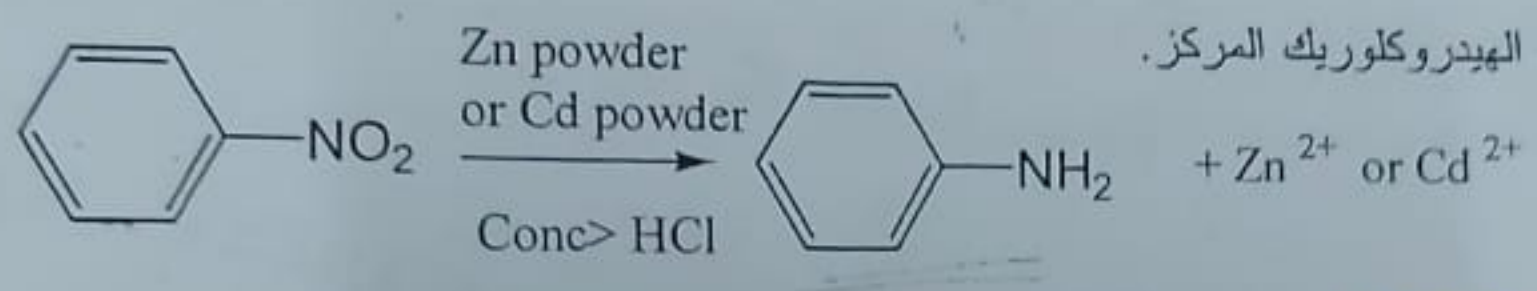
لاستعمال خاصية
 على NO₂ يعيد كونه
 إلى NH₂ عامل
 مختزل املح + لعدن
 HCl



السائل
 على المعادن

NITROAMINES, NITROCARBOXYLIC ACID, p- NITROBENZALDEHYDE, p- NITROPHENOL

ب - كذلك يمكن تعيين مجموعة النايتر (NO₂ -) عن طريق اختزالها باستخدام مسحوق الخارصين أو مسحوق الكادميوم وبوجود حامض الهيدروكلوريك المركز.

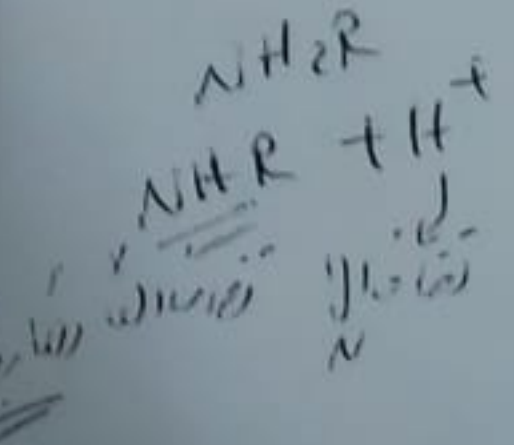
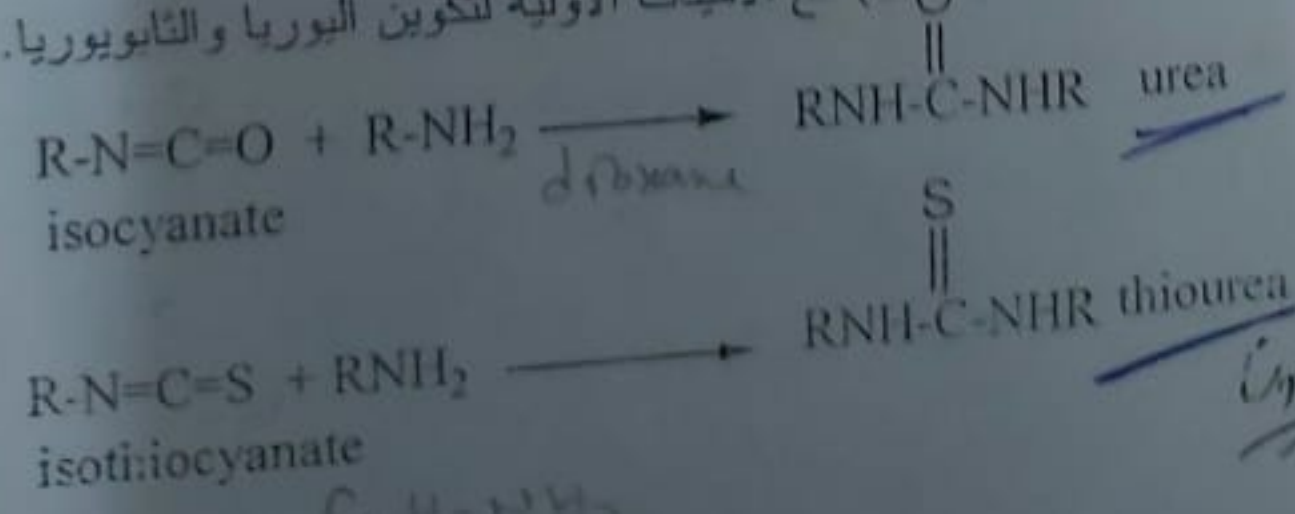


ويكون التعيين باحدى الطرائق الآتية:

1. عن طريق تعيين الامين الاروماتي المتكون باحدى الطرائق السابقة الخاصة بتعيينه.
2. تعيين كمية Zn⁺⁺ أو Cd⁺⁺ والمكافئ لمجموعة NO₂ - العضوية باستخدام تقنية الامتصاص الذري. *AAS*
3. تعيين كمية Zn⁺⁺ أو Cd⁺⁺ والمكافئ لمجموعة NO₂ - العضوية باستخدام تقنية البولاروغرافيا. *Polarography*
4. تعيين Zn⁺⁺ أو Cd⁺⁺ باستخدام الاقطاب الايونية الانتقائية. *(ISE)*
5. تعيين Zn⁺⁺ أو Cd⁺⁺ بالمطياف الضوئي باستخدام الكاشف diethyl dithio carbamate.
6. تعيين Zn⁺⁺ أو Cd⁺⁺ باستخدام الـ EDTA.

وتستخدم هذه الطريقة لتعيين الأدوية التي تحتوي على مجموعة نايتر و chloramphenicol وغيرها من الأدوية التي تحتوي على مجموعة NO₂ - .

13 - تعيين الايزوسيانات والايثوثايوسيانات: (Detⁿ of isocyanate and isothiocyanale): تتفاعل



تفاعل اضافة
 الكاشف

تعتمد الطريقة على اضافة زيادة معلومة من الامين الأولي مثل Butylamine ($C_4H_9NH_2$) في الداوكسان dioxane إلى النموذج المحلل، وبعد اكتمال التفاعل تسحح الزيادة غير المقطاعة من Butylamine وبوجود اليوريا ذات القاعدية الضعيفة جداً مع محلول فياسي من حامض الكبريتيك بوجود دليل المثل البرتقالي. وتستخدم هذه الطريقة

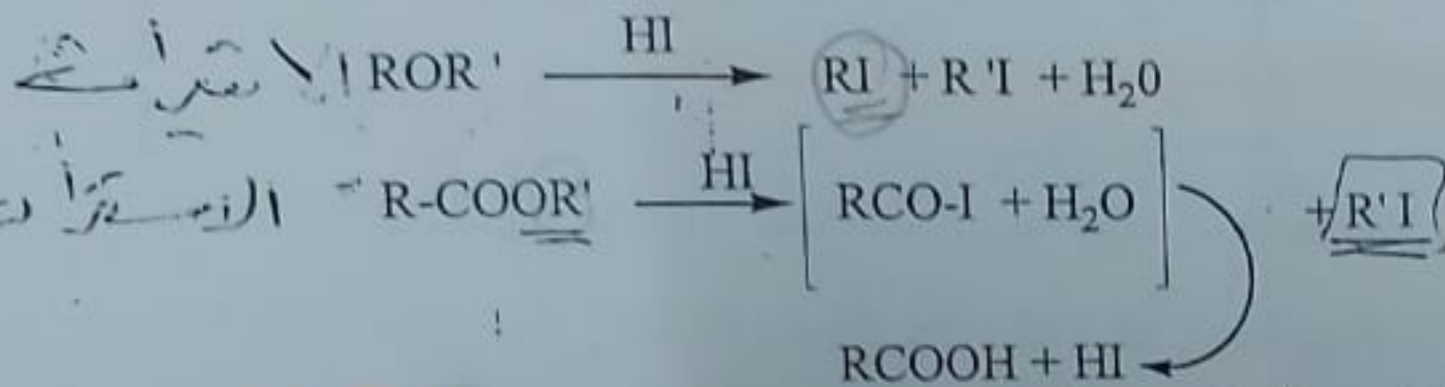
لتعيين المركبات الآتية: **phenyl isothiocyanate, methyl isothiocyanate, 1-naphthylisocyanate**

خامساً: مركبات الالكوكسيل والأكسجين الكيلين: (Alkoxy and Oxyalkene Compounds): $R-O$ $R-CO$

RO - and $OCH_2CH_2)_nO$ وتشمل الايثرات ومشتقاتها اذ يمكن تعيينها كميًا بإحدى الطرائق الآتية:

1. تعيين مجاميع الالكوكسيل - RO يتم تعيين هذه المجاميع من خلال أنظمة تفاعلات معروفة باستخدام حامض

الهيدروايوديك (HI) اذ تعطي مجموعة الالكوكسيل يوديد الالكيل المقابل الذي يتم تعيينه بإحدى الطرائق الآتية:

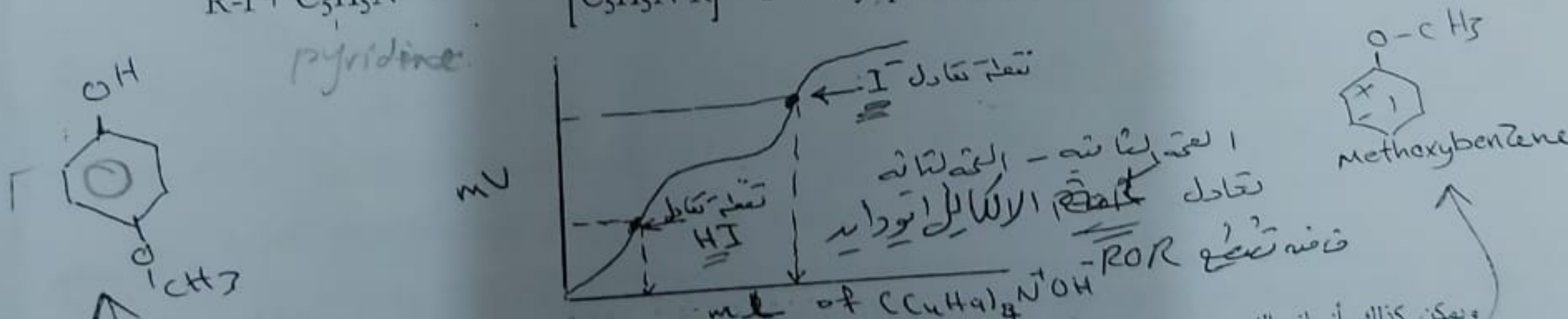


أ - الطريقة الحامضية (Acidimetric method) اذ يتم مفاعلة يوديد الالكيل الناتج من التفاعل اعلاه مع البريديين

بعد تكون **alkyl pyridinium iodide** يسحح المزيج جهداً مع (tetra butyl ammonium hydroxide) اذ يمثل

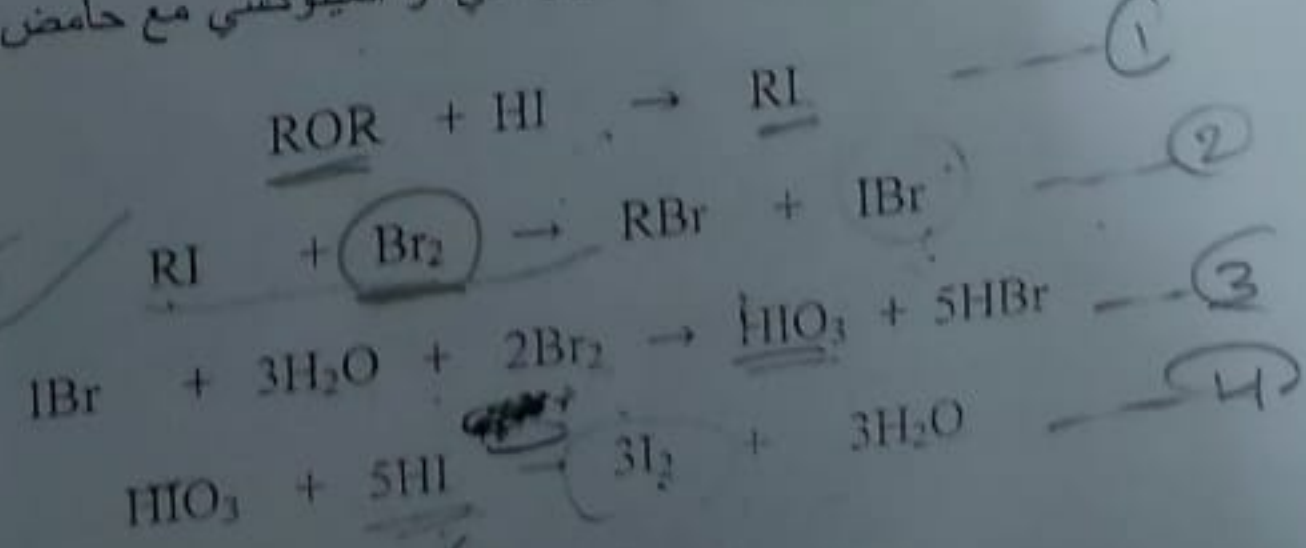
منحني التسحح الجهدي لمزيج حامض الهيدروايوديك - يوديد n - بيوتيل وأن الفرق بالحجم بين نقطتي نهاية التسحح

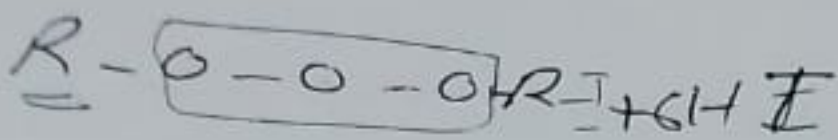
هو مقياس لمحتوى الالكوكسيل. $R-I + C_5H_5N \rightarrow [C_5H_5N-R]^+ I^-$ Alkyl pyridinium iodide



ويمكن كذلك أنجاز التسحح باستخدام أدلة مرئية (Visual indicators) مثل azo Violet وتستخدم هذه الطريقة لتقدير المركبات الآتية: **P-methoxy phenol, 1-naphthyl methyl ether, methionine, anisole**

ب - الطريقة اليودية (للميثوكسي والايثوكسي فقط) (Iodimetric approach (for methoxy and ethoxy only)) اذ يتم مفاعلة يوديد الالكيل (الناتج من تفاعل الايثوكسي أو الميثوكسي مع حامض الهيدروايوديك) مع البروم.





طريقة صاسية بالنشا

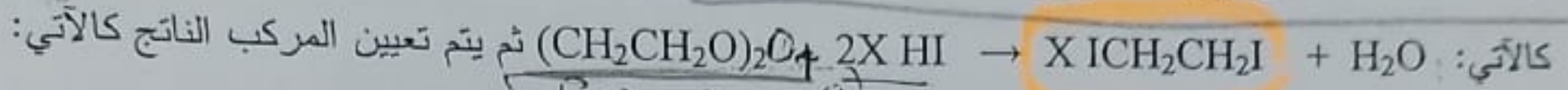
2- تعيين مجاميع الاوكسي الكيلين:

4HI

أ. التفاعل مع حامض الهيدروايوديك ومن ثم تحرر اليود المكافئ لمركب الأوكسي الكيلين.



اذ يتم تعيين اليود الناتج بواسطة التسحيح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل أو طيفياً بعد اضافة النشا اذ يتكون معقد أزرق يقاس عند 600 نانومتر. يتم تفاعل مادة بولي اثلين كلايكول ايثر مع HI

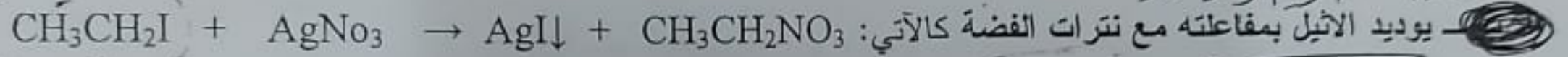


1. مفاعله مع HI اذ يتحرر اليود ويؤيد الالكليل: $\text{ICH}_2\text{CHI} + \text{HI} \rightarrow \text{I}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$

ثم يتم تعيين أما:

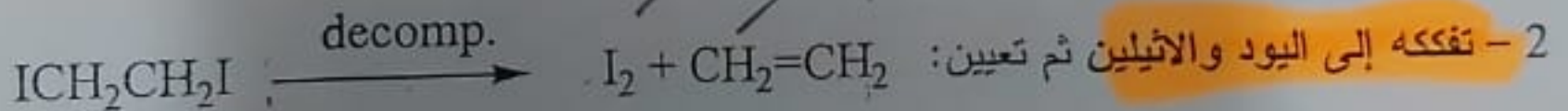
أ - اليود الناتج بواسطة التسحيح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل.

كلها لدر الدليل



excess

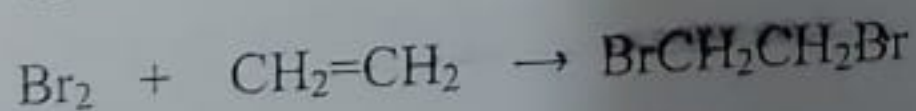
ثم تسحيح نترات الفضة غير المتفاعلة مع محلول قياسي من ثايوسيانات الامونيوم باستخدام شب الحديدك لدليل (طريقة فولهارد).



أ - اليود الناتج بواسطة التسحيح مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل.

ب - الاثلين الناتج وذلك أما عن طريق:

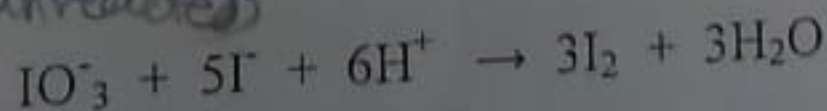
1. اضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من البروم (Br_2) ثم تعيين الزيادة غير المتفاعلة (تستخدم هذه الطريقة لتعيين المركبات غير المشبعة) كالاتي:



excess



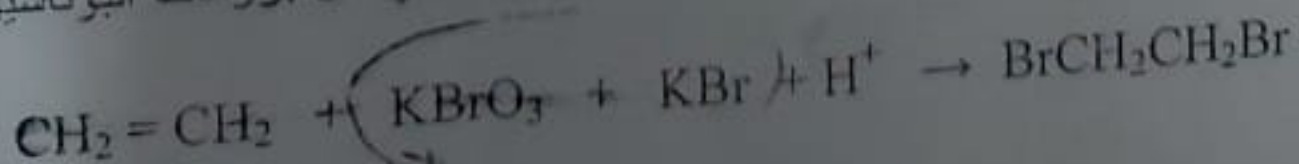
(unreacted)



ثم تسحيح اليود الناتج مع محلول قياسي من ثايوكبريتات الصوديوم باستخدام النشا كدليل.

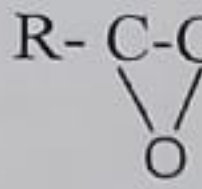
KBrO_3

تسحيحه بوجود KBr وحامض (H^+) باستخدام محلول قياسي من برومات البوتاسيوم (KBr_3) كالاتي:



2

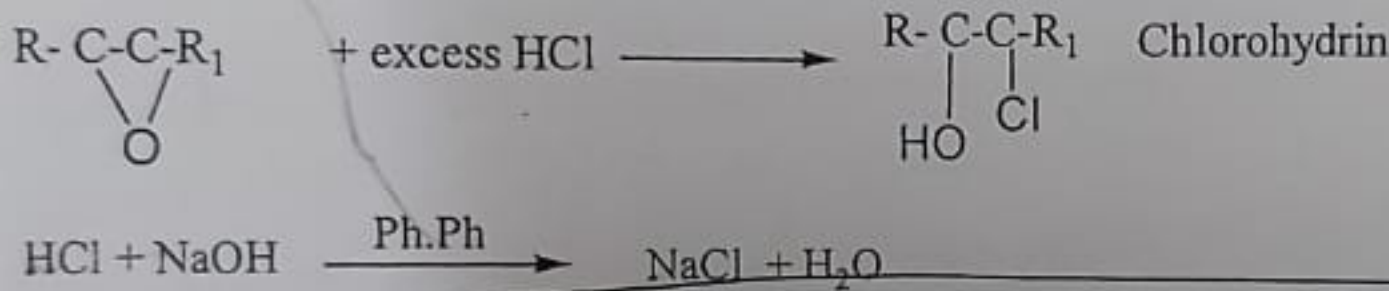
سادساً: مركبات الأيبوكسيد. (Epoxy Compounds Coxirame Oxygen)



يتم تعيين هذه المركبات بأحدى الطرائق الآتية:

1- استخدام HCl (Hydrochlorination method) ان الأساس المعتمد لتعيين معظم مجاميع الأيبوكسيد هو الكلورة المهدرجة (hydrochlorination) مكوناً كلوروهيدرين (chlorohydrin) المقابل ويمكن اجراء التفاعل في مذيبات مختلفة: الماء، الكحول، Cellosolve، اثيل اثير، دايوكسان (dioxane)، البردين وبردين - كلوروفورم. يجري التفاعل باضافة زيادة من حامض HCl وتعين الزيادة غير المتفاعلة بالتسحيح الرجوعي مع محلول هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل مناسب مثل الفينولفثالين أو بروموكريول الاخضر في وسط مائي أو نميز مائي (كحولي مثلاً). ملخص الطريقة في جدول (1) ص 239. تستخدم هذه الطريقة لتعيين المركبات الآتية:

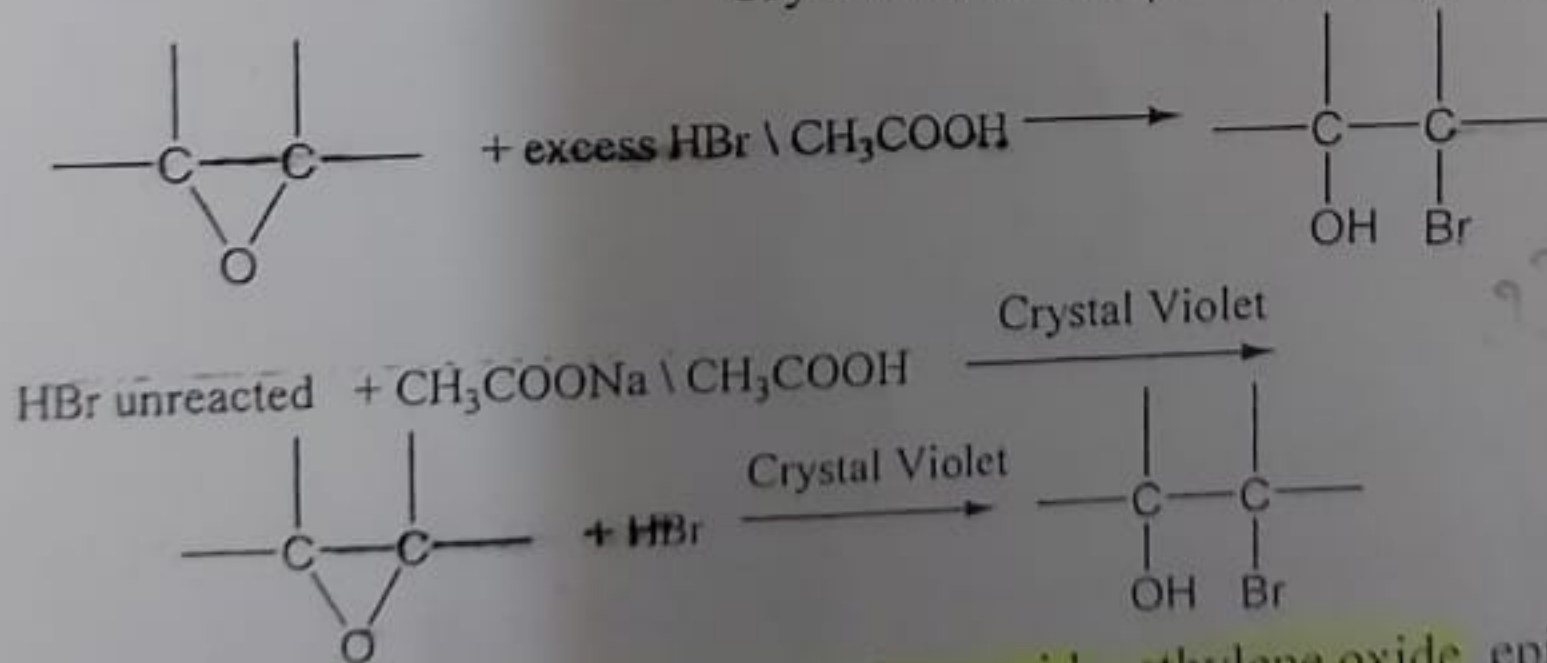
1,2,3,4-diepoxy butane, propylene oxide, ethylene oxide, 1,2- epoxy butane, styrene oxide



يمكن استخدام هذه الطريقة لتعيين مركبات الأيبوكسي epoxy compound بوجود الكحول الثالثي أو 1، 2 كلايكول.

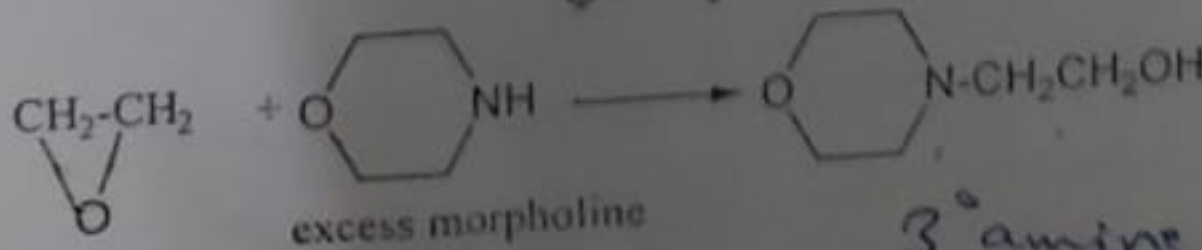
2- استخدام HBr (Hydrogen bromide) اذ يتفاعل الأيبوكسيد مع HBr ثم يتم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة مع محلول قياسي من خلاص الصوديوم في وسط حامض الخليك (CH₃COONa/CH₃COOH) باستخدام دليل Crystal violet. ملاحظة: لا يمكن تعيين Styrene oxide بهذه الطريقة وذلك لتحلله إلى الالديهيد. ويمكن اجراء

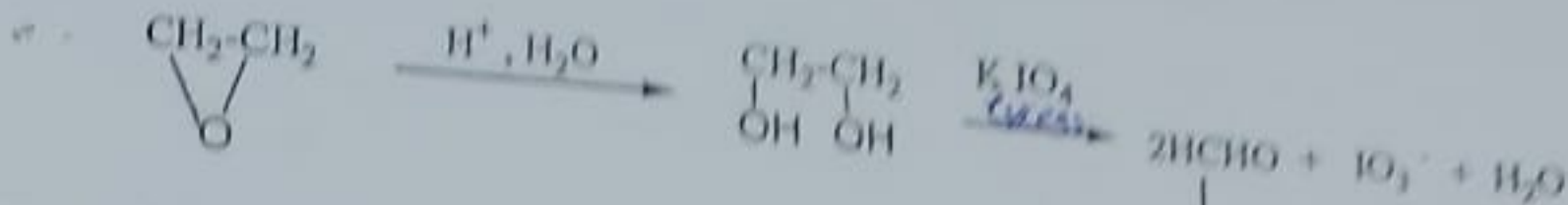
التسحيح المباشر مع الأيبوكسيد مع HBr باستخدام دليل Crystal violet



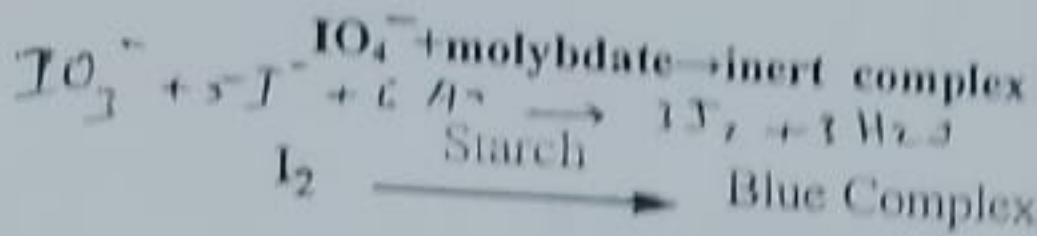
Examples: 1,2,3,4-diepoxy butane, propylene oxide, ethylene oxide, epichlorohydrin

3- طريقة المورفلين (Morpholine method): تفاعل مركبات 1,2 - ايبوكسي (1,2 - epoxy Compounds) كميّاً مع زيادة من المورفلين لتعطي امين ثالثي كالآتي:



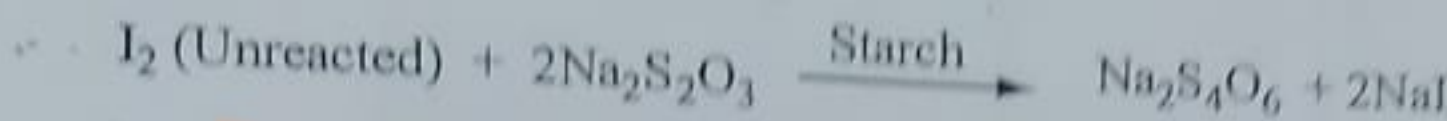


Handwritten note: *Handwritten Arabic text, possibly describing the reaction conditions or reagents.*



Chromotropic acid → spectrophotometric at 570 nm

Handwritten note: *(Starch indicator) blue color to double method*

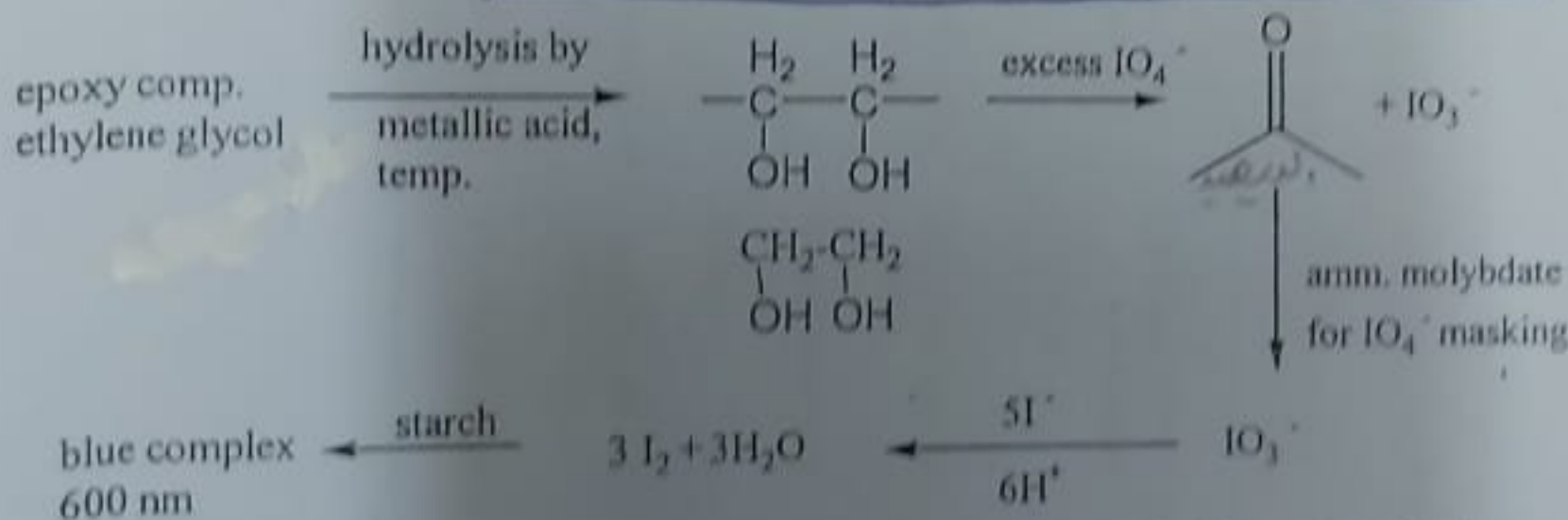


Examples: propylene oxide, 1,2-butylene oxide, epoxy ethylbenzene (styrene oxide), epoxy butyl stearate

6- تعيين مزيج من الأيبوكسي ومركبات متعددة الهيدروكسيل (ethylene glycol) يتم تعيين هذا المزيج إذ يقسم المحلول إلى قسمين:

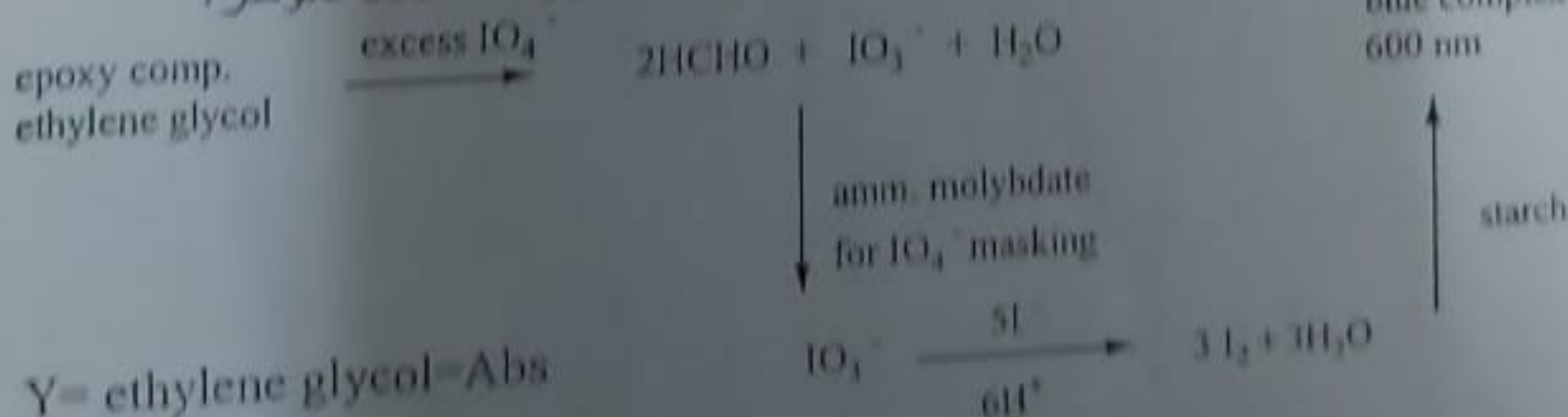
القسم الأول: يتم إجراء التحلل المائي بوجود حامض معدني في درجة حرارة معينة إذ يتحول الأيبوكسي في المزيج إلى كحول متعدد الهيدروكسيل بعد ذلك يتم أكسدة المحلول الناتج بيرويدات إذ تتحول إلى اليودات ثم تحجب الزيادة غير المتفاعلة من البيرويدات باستخدام موليبيدات الامونيوم بعد ذلك تعامل اليودات مع اليوديد والحامض إذ ينتج اليود الذي يعين طيفياً بعد إضافة النشا إذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً عند 600 نانومتر.

Handwritten note: *Handwritten Arabic text, possibly describing the procedure or results.*



$$X = \text{epoxy} + \text{ethylene glycol} \equiv \text{الامتصاص}$$

القسم الثاني: يؤكسد المزيج مباشرة باستخدام بيرويدات إذ يؤكسد الأليلين الكلاليكول في المزيج فقط بعد ذلك يتم إضافة موليبيدات الامونيوم لحجب الزيادة غير المتفاعلة من البيرويدات ثم يعين اليودات الناتجة بإضافة اليوديد والحامض إذ يتحرر اليود الذي يعين طيفياً بعد إضافة النشا إذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً عند 600 نانومتر.



$$Y = \text{ethylene glycol} = \text{Abs}$$

$$X - Y = A = \text{epoxy comp.}$$

Handwritten note: *Handwritten Arabic text, possibly a correction or additional note.*

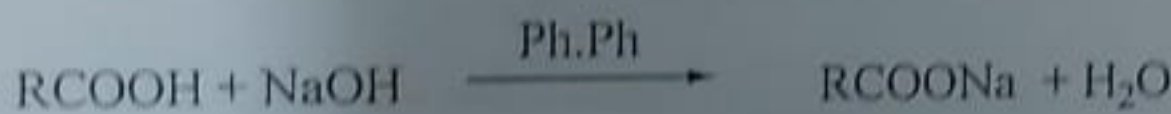
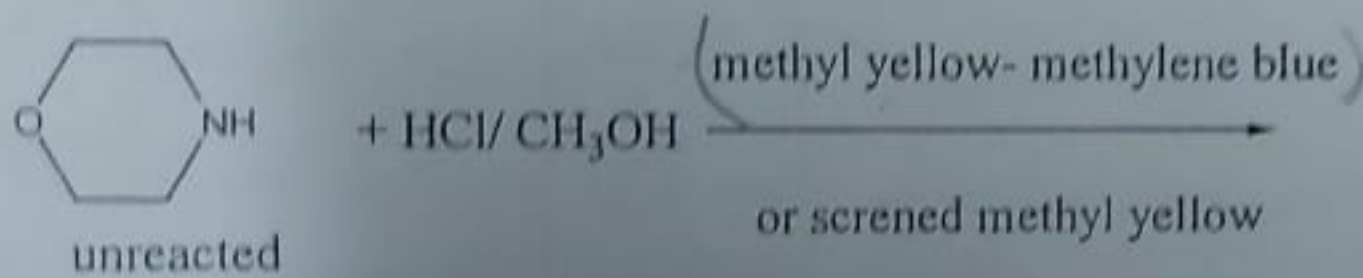
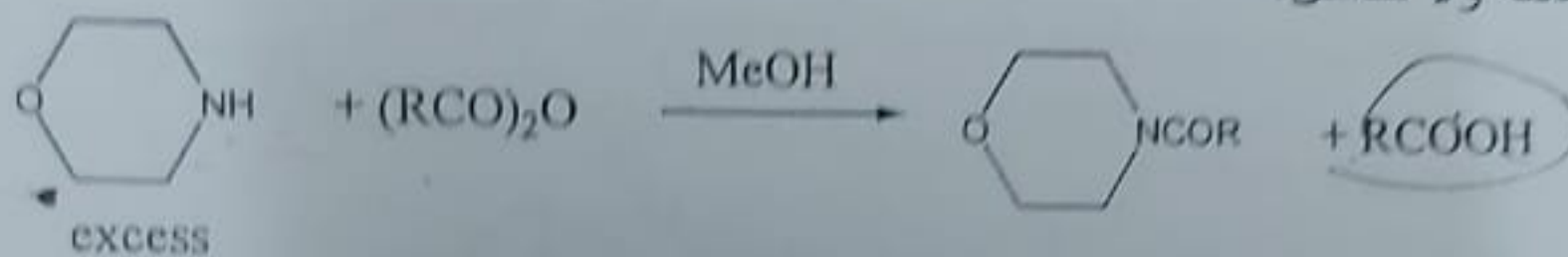
ثامناً: انهيدريدات الحوامض الكربوكسيلية (Carboxylic acids anhydrides)

تتضمن طرق تعيين انهيدريدات الحوامض الكربوكسيلية كالاتي:

1. طريقة المورفلين (morpholine method)

أ- يتفاعل المورفلين مع انهيدريد الحامض الكربوكسيلي لتكوين الاميد والحامض الكربوكسيلي كالاتي.

تتضمن الطريقة اضافة زيادة من المورفلين إلى الانهيدريد في وسط الميثانول ثم أ- تعيين كمية المورفلين غير المتفاعلة عن طريق التسحيح مع حامض الهيدروكلوريك القياسي في وسط الميثانول وباستخدام دليل مزيج من المثيل الأصفر المثليين الأزرق تحت هذه الظروف من التسحيح لا تتداخل معظم الحوامض الكربوكسيلية والاميدات في هذه الطريقة اذ تكون متعادلة ولا تتداخل.



ب- تسحيح الحامض الكربوكسيلي المتكون والمكافئ للانهيدريد مع هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفتالين.

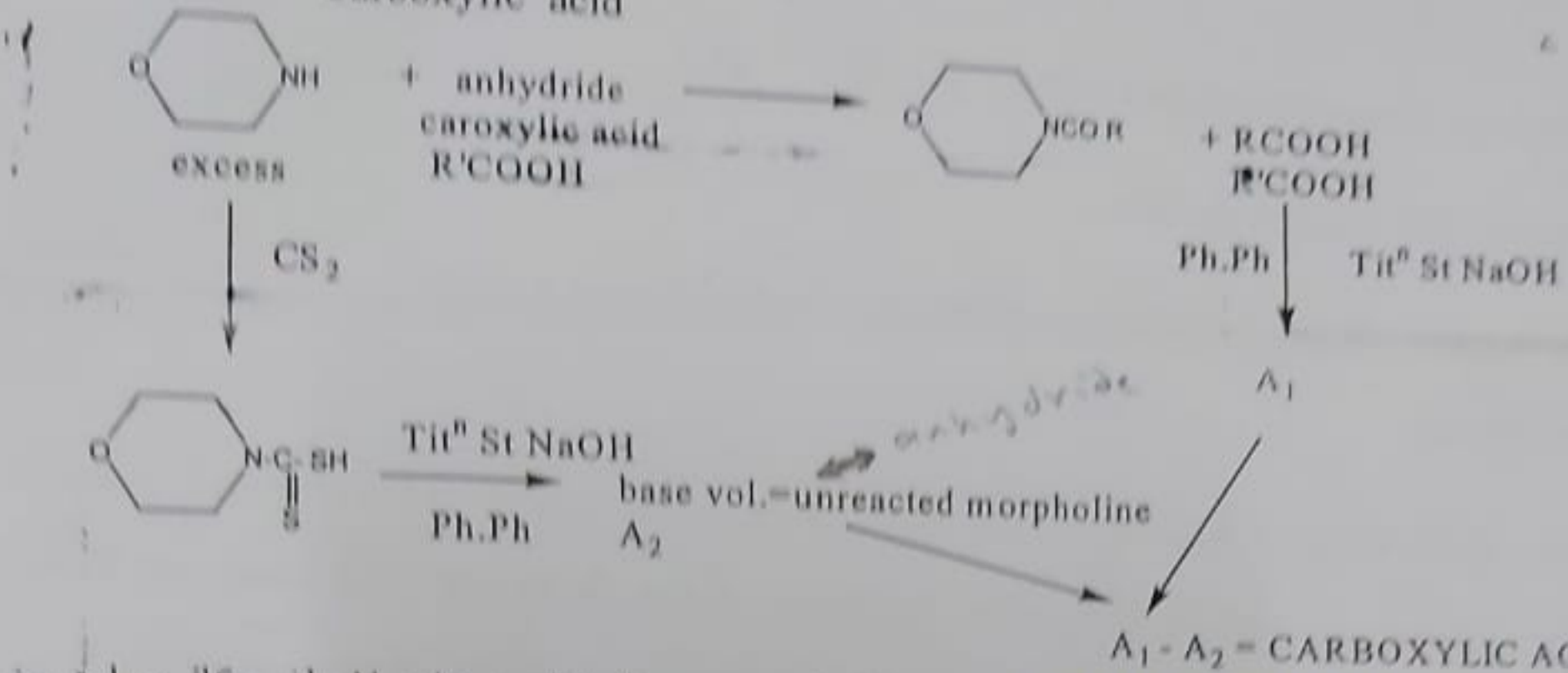
Examples: acetic anhydride, butyric anhydride, 2-ethylhexanoic anhydride, phthalic anhydride

ب- يستخدم المورفلين مع CS_2 وذلك عند تعيين مزيج من الانهيدريد والحامض الكربوكسيلي: تتضمن الطريقة مفاعلة الانهيدريد مع زيادة معلومة من المورفلين في وسط استيونلتريل (acetone nitrile) ثم يسحح الحامض المتواجد في الخليط + الحامض المتكون من التفاعل مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفتالين او Thymol phthalein. وتعمل اضافة CS_2 عند نقطة التكافؤ على تحويل الزيادة من المورفلين إلى حامض ثنائي ثايوكارباميك (dithio carbamic acid) وهذا الحامض يسحح مع المحلول القياسي لهيدروكسيد الصوديوم ويكون الفرق بين القياسين هو مقياس لكمية الحامض في الخليط.

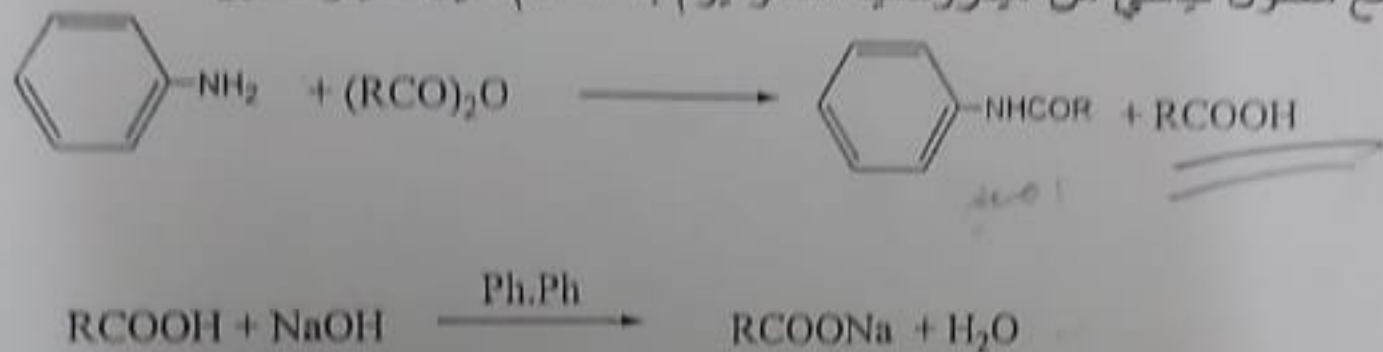
حجم القاعدة \equiv الحامض الموجود في الخليط والحامض المتكون من التفاعل V_1

حجم القاعدة \equiv dithio carbamic acid = الزيادة غير المتفاعلة من المورفلين ومنه يتم إيجاد الكمية المتفاعلة من المورفلين \equiv الانهيدريد V_2

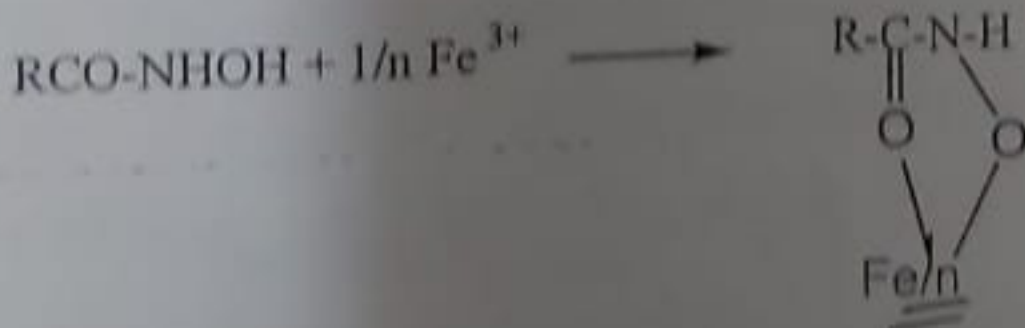
$V_1 = V_2 = \text{Carboxylic acid}$



2- طريقة الانيلين (Aniline method): يتفاعل الانيلين مع معظم الانهيدريدات لاعطاء مكافئ واحد من الحامض الكربوكسيلي ومكافئ واحد من الاميد ثم يعين الحامض الكربوكسيلي المتكون والمكافئ للانهيدريد وذلك بوساطة التسحيح مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الفينولفثالين.



3- الطريقة اللونية باستخدام الهيدروكسيل امين: يتفاعل الانهيدريد مع هيدروكسيل امين (NH_2OH) ثم يتفاعل حامض الهيدروكساميك المتكون مع ايون الحديدك Fe^{3+} لاعطاء لون احمر وبالرغم من ان مركبات الاستر والاميد تتداخل من هذه الطريقة وذلك بسبب تفاعلها مع NH_2OH فان الطريقة المستخدمة في تعيين الانهيدريد تتضمن استعمال NH_2OH المتعادل لمنع حدوث التفاعلات الجانبية. تستخدم هذه الطريقة في تعيين الكميات القليلة جداً الضئيلة (ppm) من الانهيدريد.

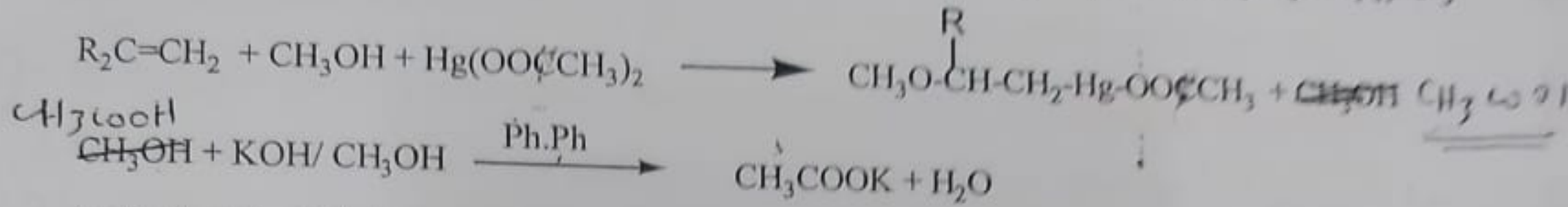


Sensitive method for det of anhydride.

تاسعاً: المركبات غير المشبعة (Unsaturation): تشمل هذه المركبات الآتي:

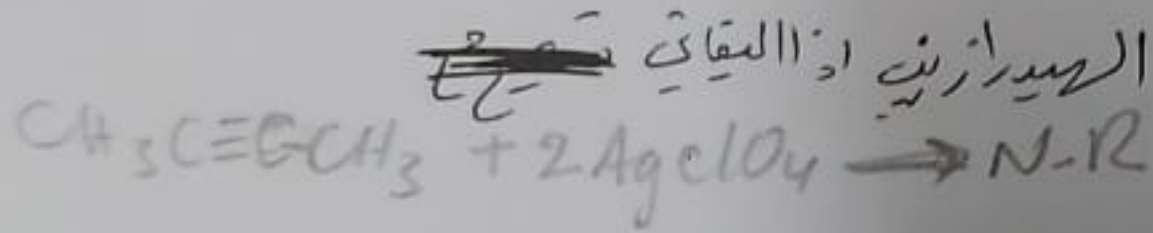
1. المركبات غير المشبعة المنفصلة $R-CH=CH-R$
 2. الداينيات المقترنة $R-CH=CH-CH=CH-R$ Conjugated diene
 3. α, β غير المشبعة $R-CH=CH-X$ α, β -unsaturated
- مجموعة ساحبة للإلكترونات. $X = Cl, Br$

2) **طريقة خلاص الزئبق:** تتفاعل الزئبق مع المركبات غير المشبعة في وسط الميثانول لتكوين مركبات الزئبق الاضافية مع تكوين مول واحد من حامض الخليك، وحسب قاعدة ماركونيكوف فإن الزئبق يتصل بثرة الكربون الحاوية على عدد أكبر من الهيدروجين ثم يسحب حامض الخليك الناتج والذي يكافئ المركب غير المشبع مع KOH في الميثانول باستخدام دليل البنغولفثالين تستخدم هذه الطريقة في تعيين مركبات الفينيل غير المشبعة مثل $CH_2=CH-$ وخاصة Vinyl ether كذلك يمكن استخدامها في تعيين الكيتونات والاسترات والاندبيدات والحوامض α, β غير المشبعة.



3- **طريقة استخدام بيركلورات الفضة:** تستخدم هذه الطريقة للمركبات الاستيلينية وتتضمن مفاعلة المركبات الاستيلينية مع بيركلورات الفضة غير وسط الميثانول كالاتي: $H-C\equiv C-H + 2AgClO_4 \rightarrow H-C\equiv C-Ag \cdot AgClO_4 + HClO_4$

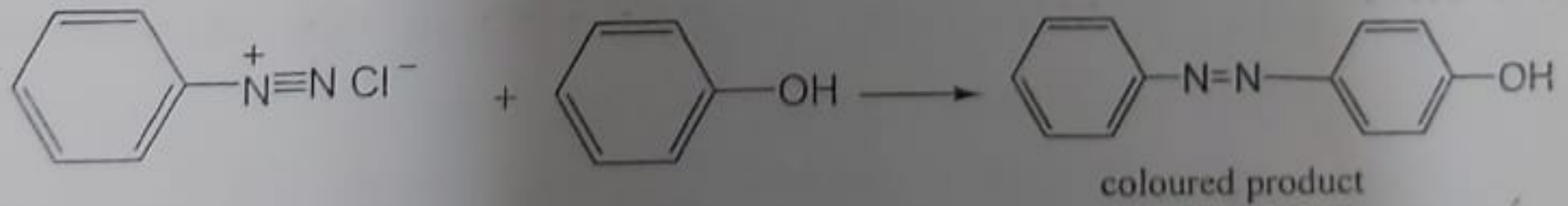
ثم يسحب حامض البيركلوريك المتكون والمكافئ للمركب الاستيليني مع tris (hydroxyl methyl) amino methane في وسط الميثانول باستخدام دليل Thymol blue الثايمول الأزرق. تطبق هذه الطريقة في تعيين المركبات الاستيلينية الاحادية التعويض $(RC\equiv CH)$ ولا يمكن استخدامها في المركبات الاستيلينية ثنائية التعويض $(RC\equiv CR)$.



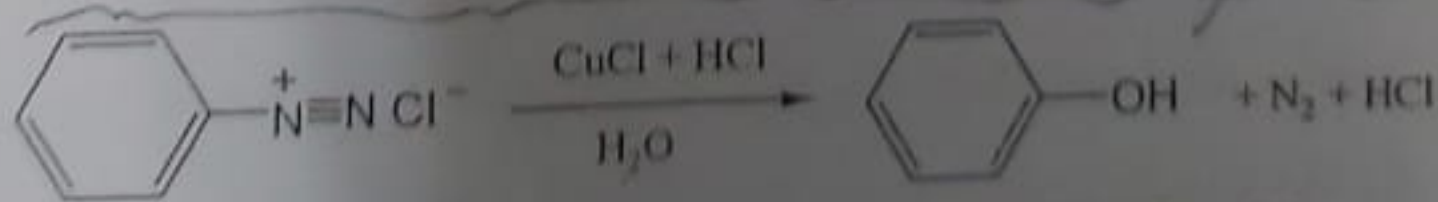
عاشراً: أملاح الدايازونيوم (Diazonium Salts)

يمكن تعيين أملاح الدايازونيوم بعدة طرائق كالاتي:

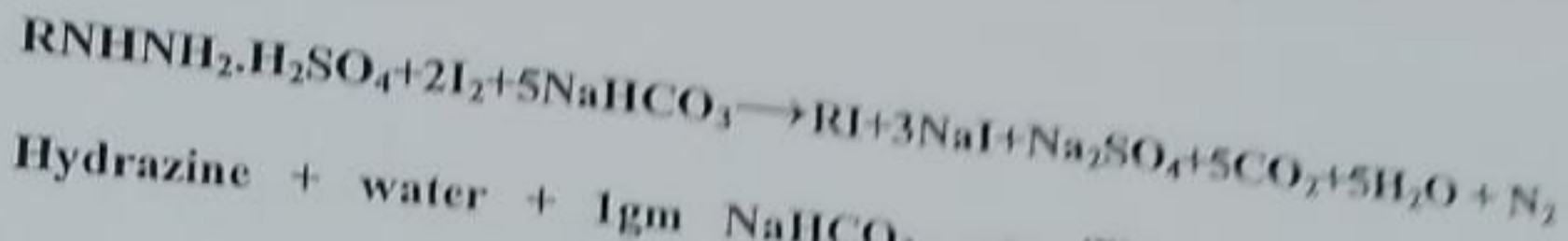
1- تعيين الكميات الضئيلة من أملاح الدايازونيوم: **Traces of diazonium salts** تعيين الكميات الضئيلة من أملاح الدايازونيوم بسهولة من خلال الاقتران مع الفينولات والنفتولات لتكوين نواتج ملونة تقاس طيفياً كالاتي:



2- **قياس النتروجين المتحرر (Nitrogen evolution measurement):** يتم تفكك الملح ويجمع النتروجين المتحرر، وتكون الطريقة ملائمة لمدى واسع من مركبات الدايازونيوم. أن طريقة التفكك لها انتقائية عالية وذلك لوجود عدد قليل من المركبات التي تتفكك تحت الظروف لتفاعل التفكك لتحرر الغاز (accuracy) $\pm 1\%$

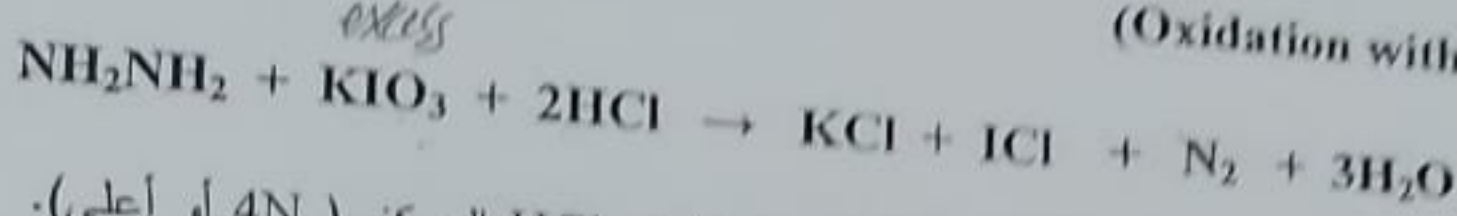


A = حجم الغاز، يصحح نسبة إلى CO_2 كبلانك

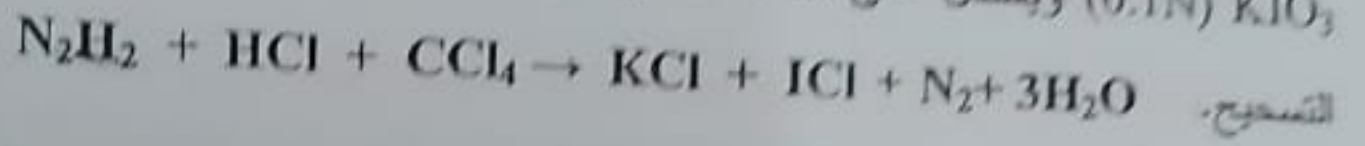


Hydrazine + water + 1gm NaHCO₃ → Titrate with 0.1N I₂

ب - الأوكسدة بالأيودات (Oxidation with iodate)



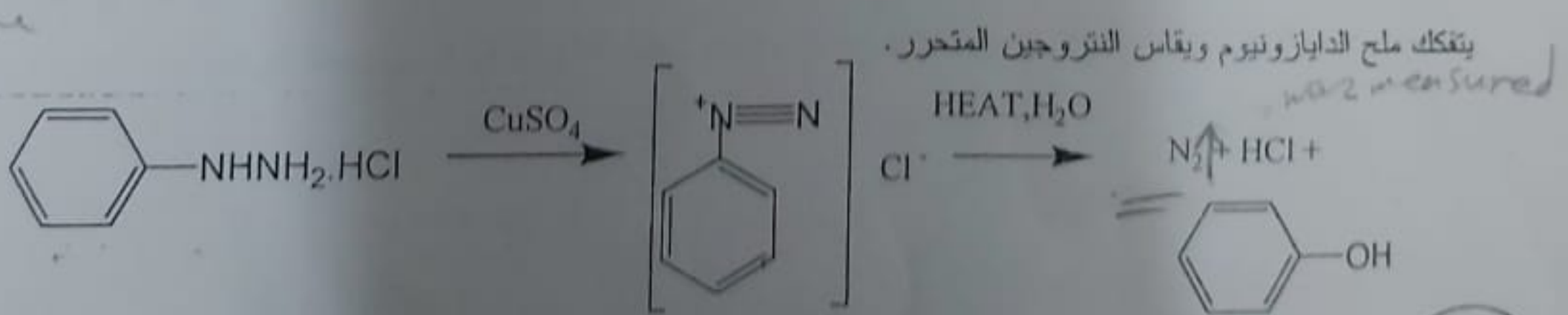
يمكن تسحيح الهيدرازين مباشرة مع محلول قياسي للأيودات (IO₃⁻) بوجود حامض HCl المركز (4N أو أعلى). ويجري التفاعل بخطوتين هما: أولاً: يختزل الأيودات إلى اليود I₂ بوساطة الهيدرازين. ثانياً: يتأكسد اليود I₂ إلى ICl بوساطة الأيودات الزيادة المضافة. ويجب أن يحافظ على عيارية الحامض ما بين (3-5N) يسحح الهيدرازين مع KIO₃ (0.1N) ويستدل على نقطة التكافؤ عن طريق اختفاء لون اليود الأصفر في طبقة CCl₄ المستخدم أثناء التسحيح.



ج - الأوكسدة بالبيريودات (Oxidation with periodate): تستخدم بيريودات البوتاسيوم (KIO₄) لأوكسدة مشتقات الهيدرازين لغرض تعيينها حجمياً وهي: Isonicotinic acid hydrazine, phenylhydrazine, semicarbazide, thiosemicarbazide

يجرى التفاعل في حامض الهيدروكلوريك (HCl) والذي وجد أنه يختزل البيريودات (IO₄⁻) إلى ICl ويعتمد التفاعل على تركيز حامض HCl والتفاعل هو: $\text{IO}_4^- + 6\text{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ عند إجراء التسحيح في وسط من 9N حامض HCl فإن 3 مولات من المشتق المقابل تتفاعل مع 2 مول من IO₄⁻ البيريودات.

د - الأوكسدة بأيون النحاسيك (Oxidation with cupric ion): طريقة عالية الحساسية من طرائق الأوكسدة السابقة إذ يقاس النتروجين المتحرر. العديد من المركبات العضوية يمكن أكسدتها ولكن القليل يحرق النتروجين. في طريقة التعيين هذه تؤكسد الهيدرازينات الأروماتية (aromatic hydrazing) إلى ملح للدايازونيوم المقابل، وعندما يتفكك ملح الدايازونيوم ويقاس النتروجين المتحرر.



3 - الكميات الضئيلة من الهيدرازينات (Traces of Hydrazines) أن الطريقة اللونية لتعيين مركبات الكربونيل باستعمال الكاشف 2,4-dinitrophenyl hydrazines يمكن عكسها وذلك بإضافة مركب الكربونيل لتعيين الهيدرازين ومن الكواشف المستخدمة المفيدة (أي كربونيل) هي:

cinnamaldehyde, P-dimethylamino benzaldehyde, p-nitrobenzaldehyde

وإذا كان المطلوب أن يكون ذائباً في الماء، Sulphonated aromatic aldehyde ومثاله:

Benzaldehyde - sulphonic acid, salicylaldehyde

R-NH-NH-R'
hydrazides

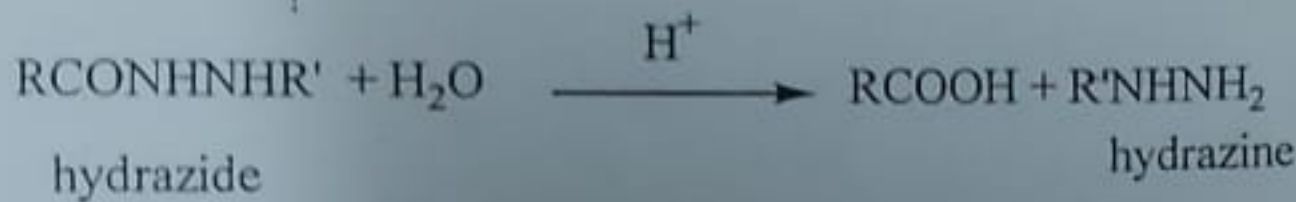
alkyl أو aryl group : يمكن أن تكون R₁ : **Hydrazides R - C - NHNR₁** الهيدرازيدات

group أو ذرة H طرائق تعيين الهيدرازيدات كالاتي:

1 - التسخين مع حامض قياسي (Titration with Standard acid) : كما في حالة الهيدرازينات، هنا يمكن أن يسح الهيدرازيدات ضد محلول حامضي قياسي، وأن قاعديتها أقل بكثير من الهيدرازينات.

2 - طرائق الأكسدة : (Oxidation methods) يمكن تعيين العديد من الهيدرازيدات بطرائق الأكسدة والتي ذكرت لتعيين الهيدرازين. لم يوثق أو يسجل استخدام اليود أو اليودات لتعيين الهيدرازيدات. طبقت طريقة البيريودات بنجاح لتعيين الآتي: **hydrazide of nicotinic acid, semicarbazide, thiosemicarbazide** أن طريقة الأكسدة

بكبريات النحاسيك طبقت بنجاح أيضاً لتعيين الهيدرازيدات وأن كانت diacyl type يمكن إجراء التحلل المائي الحامضي الهيدرازيد وتكوين الهيدرازين المقابل، ويمكن تعيين الهيدرازين المتكون بأحدى طرائق الأكسدة المذكورة كما يمكن تطبيق طريقة الاختزال بالتيتانيوم (Titanous) المستخدمة الهيدرازينات وبدون أي تغيرات أساسية ويمكن استخدامها أو تطبيقها على الهيدرازيد.

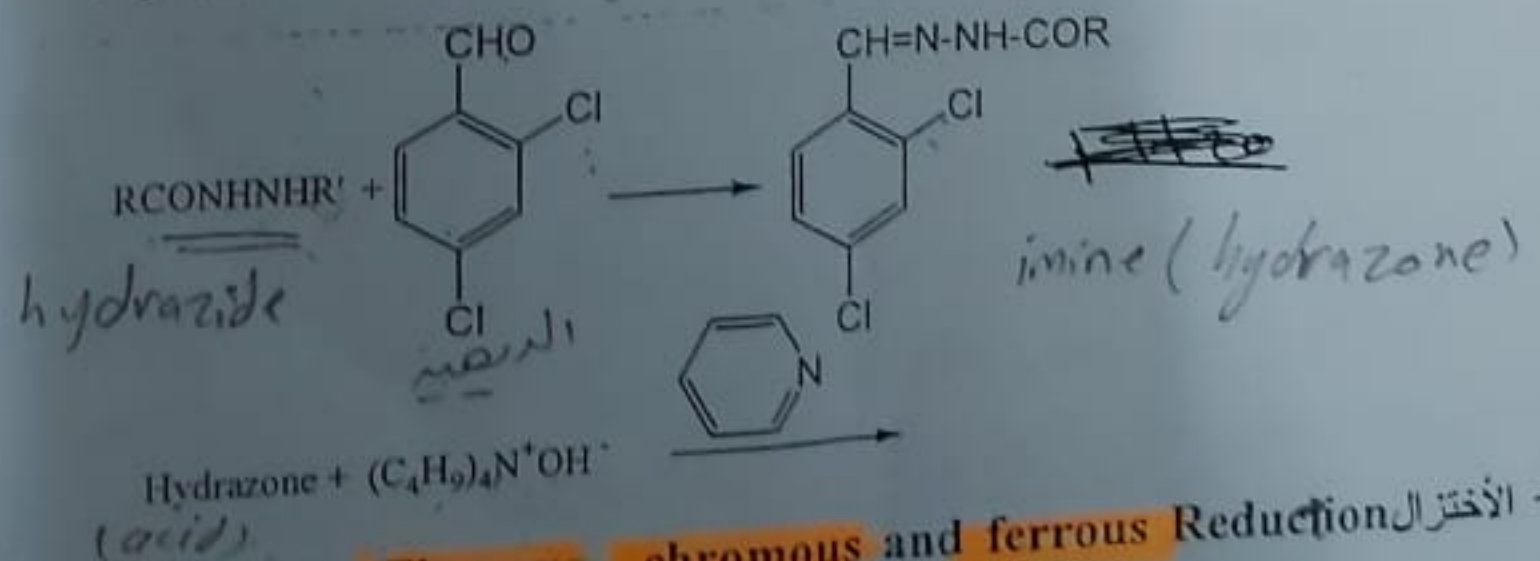


3 - تكوين الهيدرازون الحامض وتسحيحه مع 2 ، 4 ثنائي كلوروبنزالديهايد :

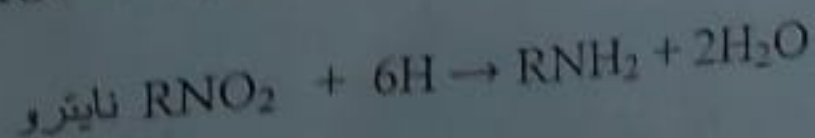
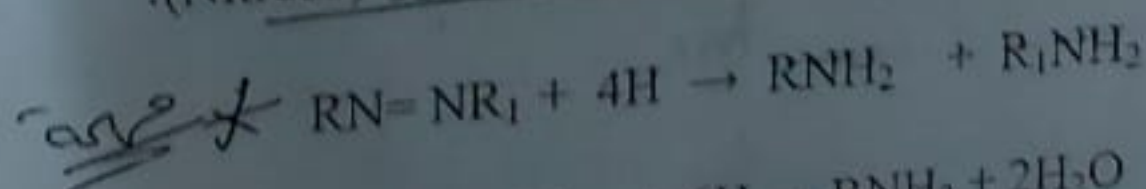
(Formation and Titⁿ. of acidic hydrazones with 2,4- dichlorobenzaldehyde)

يتفاعل الهيدرازيد مع 2,4 - dichlorobenzaldehyde ليعطي الهيدرازون (Anal. Chem. 36,2479 (1964))

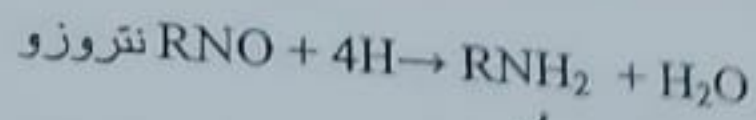
R : يمكن أن تكون مجموعة اليقاتية أو اروماتية. يسح الهيدرازون المتكون باعتباره حامضاً مع رباعي بيوتيل امونيوم هيدروكسيد (tetra butyl ammonium hydroxide) (C₄H₉)₄ N⁺ OH⁻ في وسط البردين.



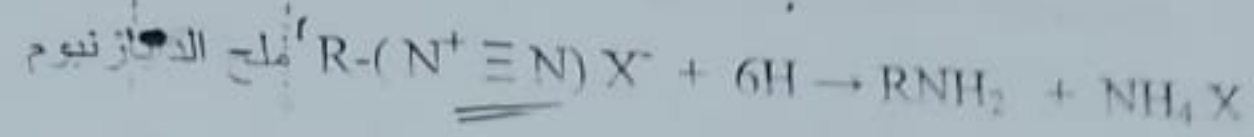
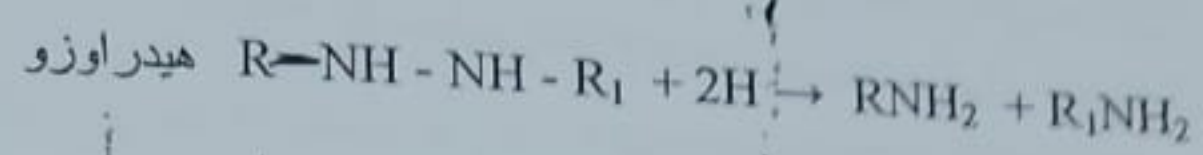
4 - الاختزال Titanous , chromous and ferrous Reduction : الاختزال بالتيتانيوم والكروم والحديد. ويعطي الاختزال بالحديدوز انتقائية مفيدة لمركبات النايثرو (Nitro) والنايتروزو (Nitroso).



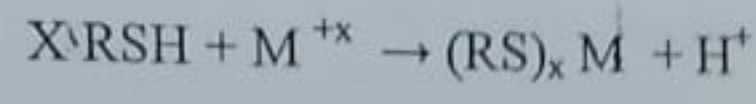
كلمة سمول في H₂



تستخدم



12 : **المركبتان** : (Mercaptans) RSH من الناحية التحليلية يمكن اعتبار المركبتان هو كبريتيد الهيدروجين احادي التعويض، ويكون لهذه المركبات نفس تفاعلات تلك المركبات على سبيل المثال، احلال الفلزات بدلاً من هيدروجين المركبتان كالاتي:



ويتم التحليل تسحيح المركبتان مع الأيون الفلزي مثل الفضة، كما ويمكن اوكسدة المركبتان إلى ثنائي الكبريتيد المقابل (R-S-S-R) المقابل باستعمال اليود أو أيون النحاسيك، وتتضمن طرائق تعيين المركبتان الآتي:

3 LOO-SH
Mercuric acetate acid
Cu²⁺
R-SH → R-S-S-R
Ag⁺

1. طريقة الفضة: (Silver method)

أ- التسحيح المباشر مع أيون الفضة (Ag⁺).

ب- اضافة زيادة من Ag⁺، يترسب المركبتيد (mercaptide) وتسحيح الزيادة من الفضة رجوعياً باستخدام طريقة فولهارد (التسحيح مع محلول قياسي من ثايوسيانات الامونيوم في وسط حامضي باستخدام شب الحديدك كدليل).

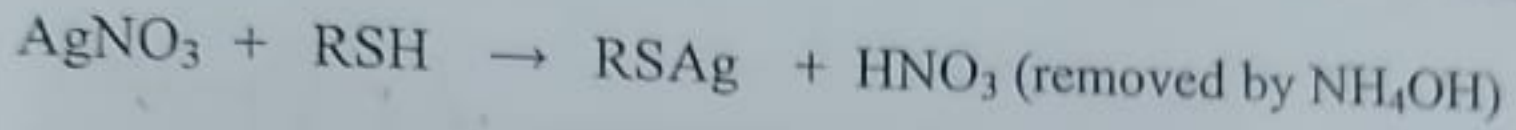
ج- اضافة زيادة من Ag⁺ ويسحح الحامض المتحرر من التفاعل: أن التسحيح الرجوعي للزيادة من الفضة هو الأقل طلباً من الطرائق الثلاث، إذ أن أي مادة تعطي راسب مع أيون الفضة Ag⁺ سوف تتداخل وغالباً ما تكون النتائج ذات قيم عالية بسبب أن راسب المركبتيد يميل إلى اشغال بعض من الزيادة من أيونات الفضة Ag⁺ والتي تبعاً لذلك أو لهذا لا تسحح رجوعياً.

2- التسحيح الجهدي: (Potential titration) : التسحيح الجهدي المباشر للمركبتان مع أيون الفضة Ag⁺ هي الطريقتين الأكثر تطبيقاً والأقل تداخلات، كما وأن طريقة قياس الحامض (acidimetric) هي الأخرى تستعمل بنطاق واسع. أن طريقة التسحيح الجهدي بسيطة جداً، مباشرة، وذات دقة وضبط. يتطلب بقياس (pH-meter) مجهز بقطب الفضة الدليل وقطب الكالوميل كقطب مرجعي (reference electrode)، يمكن استخدامها لتعيين كميات ضئيلة أقل من (10⁻³ mg) من المركبتان باستخدام محلول AgNO₃ (10⁻³ N). الكواشف القلوية كالامونيا (NH₄OH) أو خلات الصوديوم (CH₃COONa) تساعد على تعيين نقطة النهاية بسبب معادلتها للحامض المتكون في التفاعل. يمكن إنجاز التسحيح بإذابة النموذج في كمية كافية من الكحول والتسحيح مع محلول كحولي من نترات الفضة (AgNO₃).



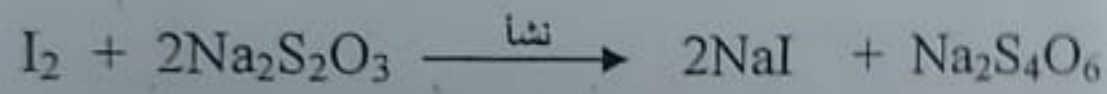
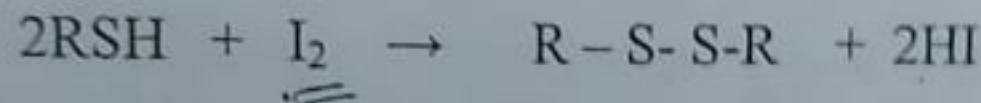
Examples: n-butyl mercaptan, ethyl mercaptan, isopropyl mercaptan, benzyl mercaptan, o-thiocresol.

3 - **التسحيح الامبيري (Amperometric titration)** إحدى فوائد طريقة التحليل هذه أنها أكثر حساسية من طريقة التسحيح الجهدي لنقطة النهاية في مدى التركيز الواضحة. في هذه الطريقة يستخدم قطب سلك البلاتين الدور كقطب دليل. يسحح المركبتان مع نترات الفضة، وعند إضافة زيادة من أيون الفضة Ag^+ يزداد التيار في مقياس التيار الدقيق (micro ammeter) الملاحظ.



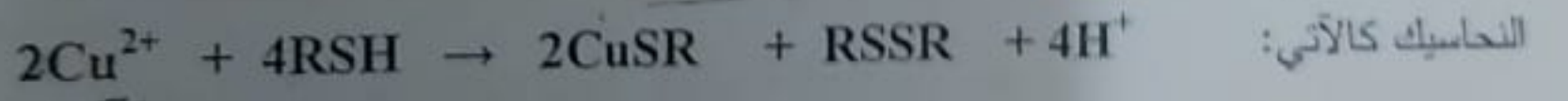
4 - **طرائق الاكسدة (Oxidation methods)** :

أ - **الاكسدة باليود** : تتم بإضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من اليود I_2 إلى المركبتان ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة مع محلول قياسي من ثايوكيرينات الصوديوم باستخدام النشا كدليل كالآتي:



Examples: propyl mercaptan, isobutyl mercaptan, isoamyl mercaptan, phenyl mercaptan, p-cresyl mercaptan, 2-naphthyl mercaptan

ب - **الاكسدة بأيون النحاسيك (Cupric ion Oxidation)** : تتضمن هذه الطريقة اكسدة المركبتان مع أيون النحاسيك كالآتي:



وتستخدم كل من Cupric butyl phthalate و Cupric octyl phthalate ككواشف للتسحيح المباشر للمركبتان.

هذه الطريقة تمتاز بالسرعة والدقة ولكنها أحياناً تكون أقل اتقاناً من طريقة الاكسدة باليود، وللهذه الطريقة فوائد منها أنها تكون فعالة بوجود عدة مواد والتي يمكن أن تتأكسد بطريقة اليود وبالتالي حدوث خطأ في النتائج (أي أنها طريقة انتقائية للمركبتان أكثر من طريقة الاكسدة باليود). ثم التسحيح الرجوعي للزيادة غير المتفاعلة من Cu^{2+} مع محلول قياسي من mercapto acetic acid ($HSCH_2COOH$). في هذه الطريقة تم التغلب على الصعوبات التي نواجهها لنقطة نهاية التسحيح بأسلوب التسحيح المباشر لبعض مركبات المركبتان ويمكننا من تعيينها بشكل شبه دقيق.

Talanta , 23 , 1976 , 725 - 726

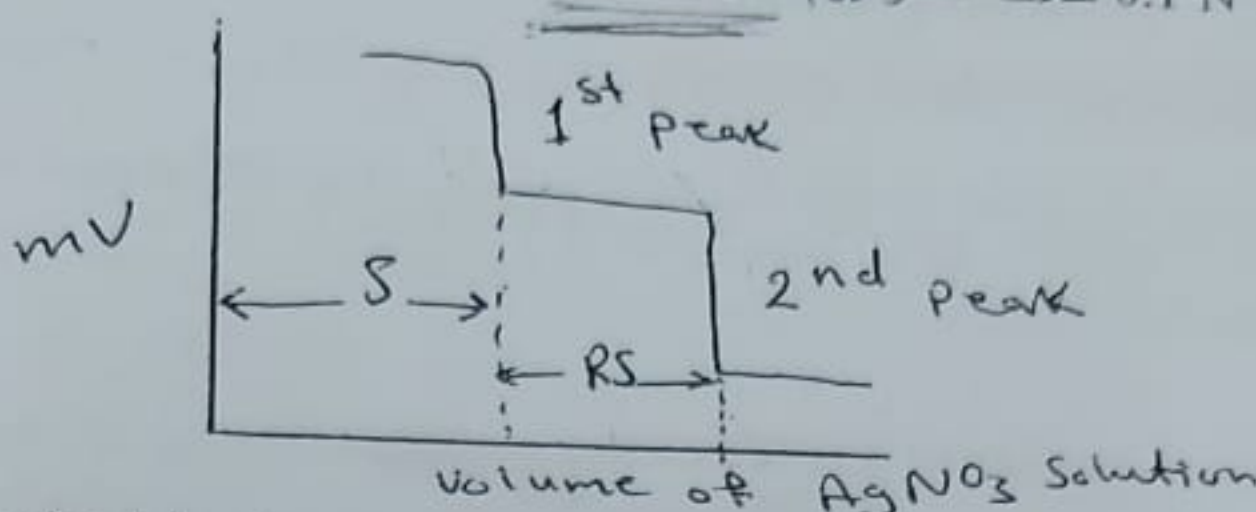
(sample dissolved in H_2O , MeOH, DMF, or ACN) + excess $CuSO_4 \rightarrow$

Examples: p-chlorobenzene thiol, p-toluene thiol, cyclohexanes thiol, 1-dodecane thiol, o-mercapto benzoic acid, allyl thiol.

S + SH

5 - تعيين خليط من المركبتان والكبريت الحر: (Mixture of mercaptan and free sulphur) : باتباع طريقة التسحيح الجهدي/مع محلول $AgNO_3$ ليعطي قمتين منفصلتين للكبريت الحر والمركبتان كالاتي:

الكحول - البنزين كمذيب ، 0.1 N خلات الصوديوم كبريتيد الفضة كقطب دليل والكالوميل كقطب المرجع



6 - تعيين الكميات الضئيلة للمركبتان (الطريقة اللونية) : (Colorimetric method for trace quantities of marcaptans) : يمكن اختزال المركبتان باستخدام كاشف phospho tungstic acid معطياً معقد أزرق اللون والذي يمكن قياسه بالطرائق اللونية (شدة اللون طيفياً). ويمكن تطبيق طرائق قياس التعكيرية (Turbidimetric methods) لقياس المركبتان وذلك لأن أغلب مركبات المركبتان تترسب فوراً في الماء عند إضافة أيون فلزي كالحديد، النحاس، الفضة، الزئبق، الرصاص والكالسيوم.

13 : ثنائي الاكسيل ثنائي الكبريتيد (RSSR) (Dialkyl Disulphides) : يمكن تعيين ثنائي الكيل ثنائي الكبريتيد من خلال طريقتين كيمائيتين:

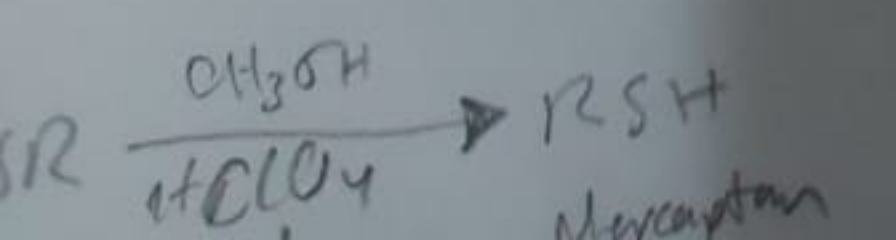
أ - الاختزال : يمكن اختزال ثنائي الكبريتيد إلى المركبتان المقابل والذي يمكن تعينه.

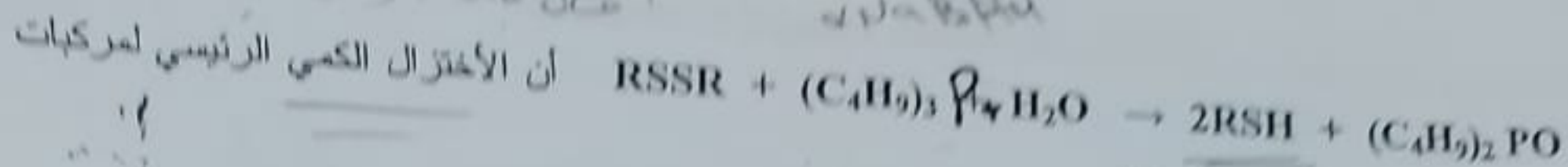
(ينجز بانتقائية عالية) $RSSR \xrightarrow{H_2} 2RSH$ ويمكن إجراء الاختزال باستعمال جونز (ملغم الزنك (Zinc amalgam) ، Sodium borohydride $(NaBH_4)$ ، tributyl phosphine $((C_4H_9)_3 P)$ ، butyl Lithium (C_4H_9Li) أو الزنك مع حامض الخليك (Zinc and acetic acid).

ب - الأكسدة: باستخدام البروم وتعاني هذه الطريقة من تداخلات كثيرة وذلك لأن البروم مع أنه عامل مؤكسد فإنه يدخل تفاعلات تعويض مع العديد من المركبات العضوية. أن طرائق الأكسدة هي الأسهل والأسرع.

1 - Tributyl phosphine: Reduction with tributyl phosphine: Anal. Chem. 37,164 (1965).

تختزل مركبات ثنائي الكبريتيد الأرومانية إلى thiols بواسطة tributyl phosphine or butyl triphenyl phosphine في درجة حرارة الغرفة وفي محلول مائي للميثانول يحتوي على حامض البيروكلوريك أن triphenyl phosphine له طبيعة قاعدية وهو كاشف باحث عن النواة (Nucleophilic) ويكون أكثر فعالية لأختزال مركبات disulphide الاكسيلية إلى thiols ويفترض حدوث التفاعل كالاتي:



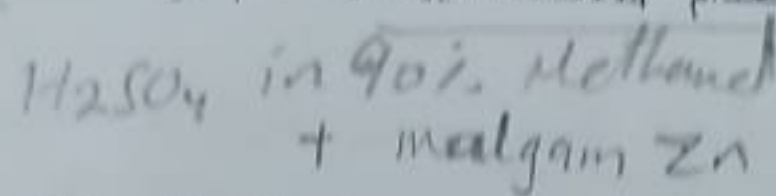


disulphide تتحقق خلال 5 إلى 6 دقائق.

2- اختزال جونز : (Jones type reduction) أن الاختزال بهذه الطريقة لا تعطي الدقة والضبط كما يحدث عند

الاختزال مع **Sodium borohydride (NaBH₄)** وتكون النتائج 5% مع دقة ± 2% ، ولكن اختزال جونز كطريقة

اختزال يمكن استعمالها في أوساط المحاليل التي يمكن استخدام NaBH₄ فيها. يستخدم في هذه الطريقة H₂SO₄ في



90% ميثانول وملغم الزنك (0.02% in Hg).

3- الأكسدة بالبروم : (Oxidation method Using bromine) تكون هذه الطريقة سهلة وسريعة مقارنة مع

طرائق الاختزال أعلاه، ولكن تتداخل هنا العديد من المركبات، ويمكن التعبير عن التفاعل كالاتي:



لمعظم حوامض ثنائية الكبريتيد يتطلب إنجاز تام للتفاعل (يمكن إجراء التفاعل بتحضير البروم أنياً ويتم ذلك بوضع

برومات الصوديوم أو البوتاسيوم بشكل محلول قياسي في السحاحة ويوضع في الدورق بروميد الصوديوم أو البوتاسيوم

مع حامض إضافة إلى المادة المراد تسحيحها وهي RSSR ويتم التفاعل بالتسحيح مع NaBr₃ فيتحرر البروم Br₂

الذي يتفاعل بدوره مع RSSR كما موضوع في المعادلة أعلاه). أن الزيادة من البروم تؤدي إلى تلون المحلول بلون

البروم الأصفر دلالة على الوصول إلى نهاية التفاعل.



4 - Mixtures of alkyl sulphides and alkyl disulphides

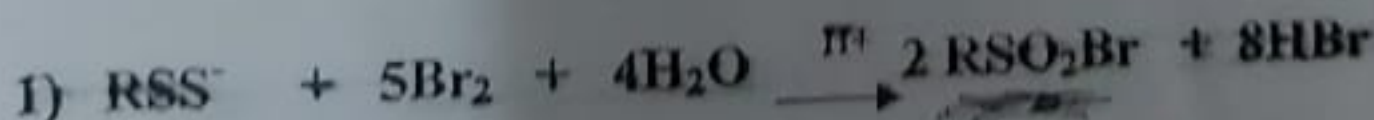


يقسم المحلول إلى قسمين:

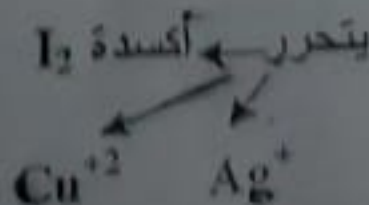
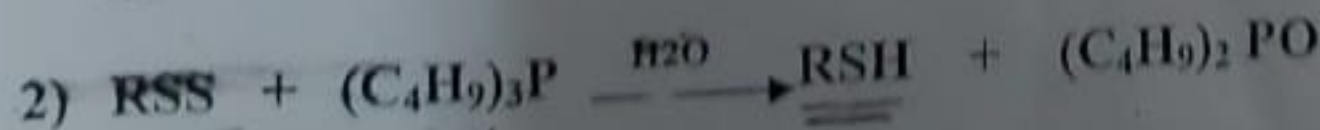
القسم الأول: يتم تعيين المحتوى الكلي للنوعين RS, RSS باستخدام طريقة الأكسدة بالبروم.

القسم الثاني: يتم تعيين الـ (RSS) alkyl disulphide بإحدى طرائق الاختزال. ومن الفرق بين قيمة كلا التعيينين

نحصل على مقدار الـ (RS) alkyl sulphide



RS

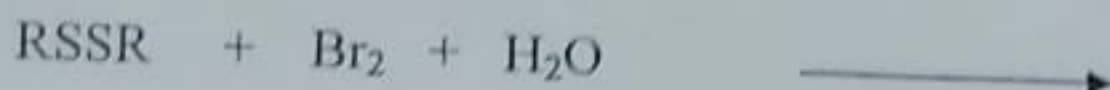


مقارياً للنقطة
4

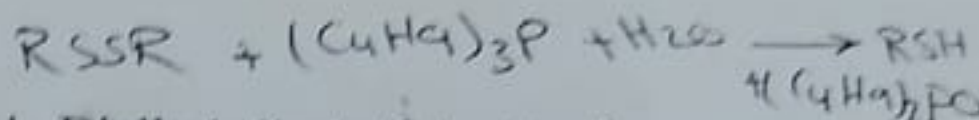
Mixtures of Dialkyl disulphides **RSSR** and **Dialkyl sulphides RSR** - 5

يتم الأجراء بقسم المحلول إلى قسمين:

القسم الأول: يتم أكسدة المزيج بإحدى طرائق الأكسدة وهي الأكسدة بالبروم.



RSR



القسم الثاني: يتم أختزال Dialkyl disulphide بإحدى طرائق الأختزال لتعيينه. ويكون الفرق بين النتيجتين هو

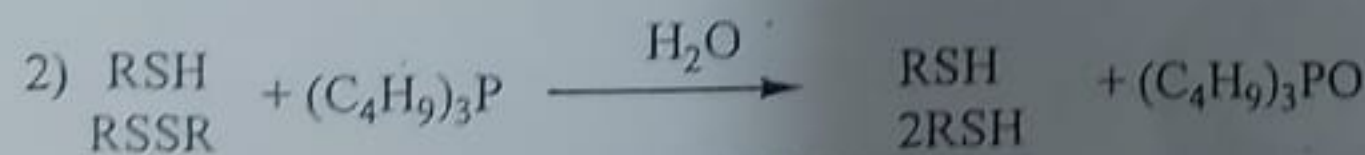
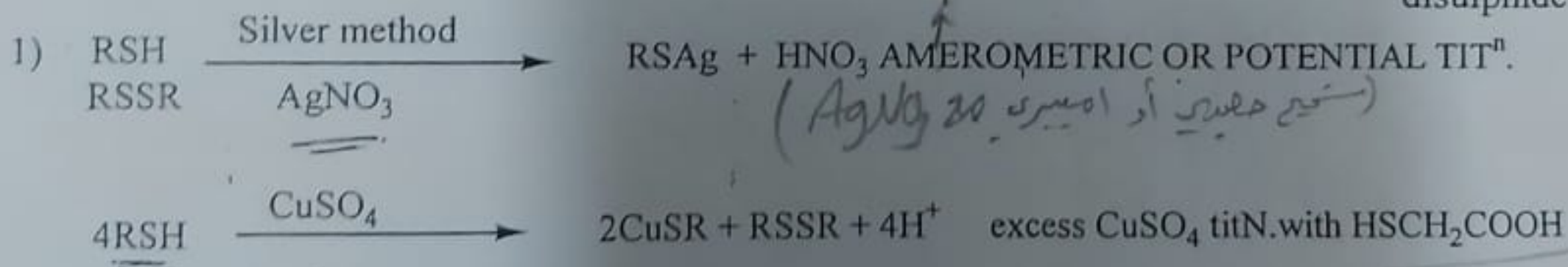
مقدار **Dialkyl sulphide**

Mixtures of dialkyl disulphide RSSR and mercaptan - 6

يقسم المزيج إلى قسمين:

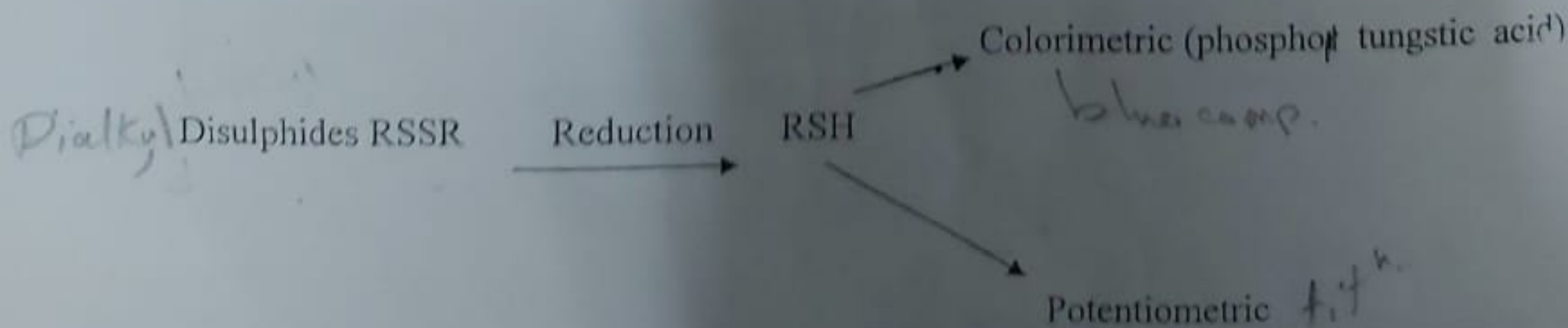
القسم الأول: يتم تعيين المركبتان (RSH) بإحدى الطرائق لتعيينه (طريقة الأكسدة أو طريقة الفضة).

القسم الثاني: يتم أختزال المزيج بإحدى طرائق الأختزال مثل $(C_4H_9)_3P$ ويتم تعيين كل من المركبين في المزيج إذ يتم تعيين المركبتان الكلي الناتج مع الموجود أصلاً في النموذج. وأن الفرق بين النتيجتين يتم تعيين dialkyl disulphide



7 - تعيين الكميات الضئيلة من **disulphides** Defⁿ. **Of traces of disulphides:**

يتم تعيين الكميات الضئيلة من **disulphides (RSSR)** عن طريق أختزالها إلى المركبتان ومن ثم تعيين الأخير أما عن طريق التسحيح الجهدى أو بطريقة لونية بعد إضافة phosphotungstic acid إذ يتكون معقد أزرق يقاس طيفياً.

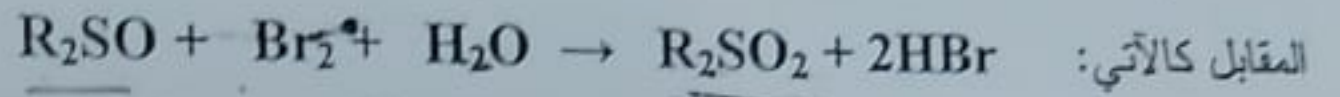


14 - ثنائي الكيل الكبريتيد (Dialkyl Sulfides) (RSR) يتم تعيين RSR بالطرائق الآتية:

1 - تعيين المركبات العضوية أحادية وثنائية الكبريتيد: Organic Sulphide and disulphide تتفاعل مركبات الـ sulphide مع البروم لتعطي السلفوكسيد (Sulphoxide) المقابل كالاتي:



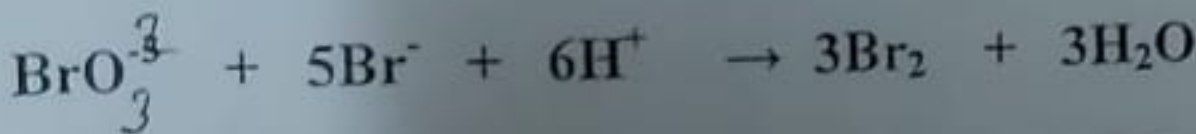
وبوجود زيادة من البروم، فإن السلفوكسيد (Sulphoxide) يتأكسد مرة ثانية وببطء ليعطي السلفون (Sulphone) المقابل كالاتي:



وتعاني مركبات ثنائية الكبريتيد (disulphide) العضوية تفاعل أكسدة مماثل مع البروم كالاتي:



ولضمان عدم حدوث تأكسد السلفوكسيد (Sulphoxide) إلى السلفون (Sulphone) نتيجة وجود زيادة من البروم Br_2 يتم تسحيح RSSR أو RSR مباشرة مع برومات البوتاسيوم بوجود البروميد والحامض اذ عند التسحيح ببرومات البوتاسيوم يتحرر البروم نتيجة التفاعل برومات البوتاسيوم مع البروميد البوتاسيوم في الوسط الحامضي كالاتي:



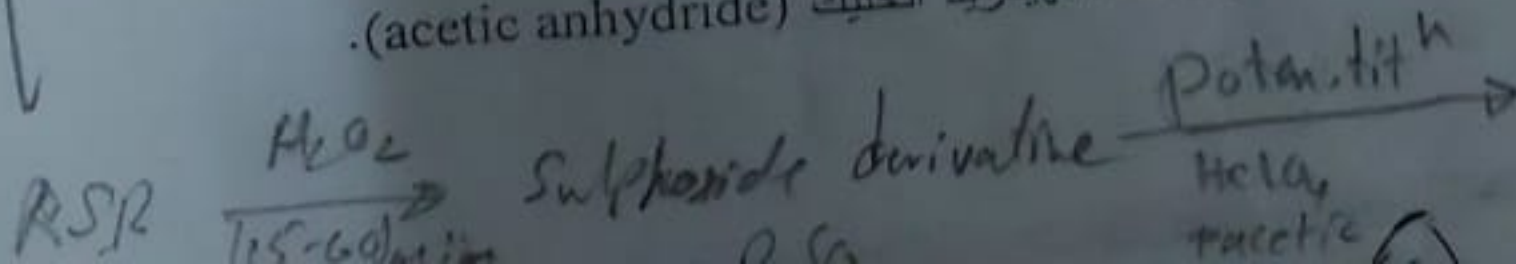
ومن ثم تفاعل مركبات RSSR أو RSR مع البروم الناتج ويستدل على نقطة نهاية التفاعل من خلال ظهور لون البروم الأصفر تستخدم هذه الطريقة في تعيين المركبات الآتية

Diethyl sulphide, di n-butyl sulphide, di-isobutyl sulphide, dibenzyl sulphide, **diethyl disulphide**, di n-butyl disulphide, diphenyl disulphide, cysteine.

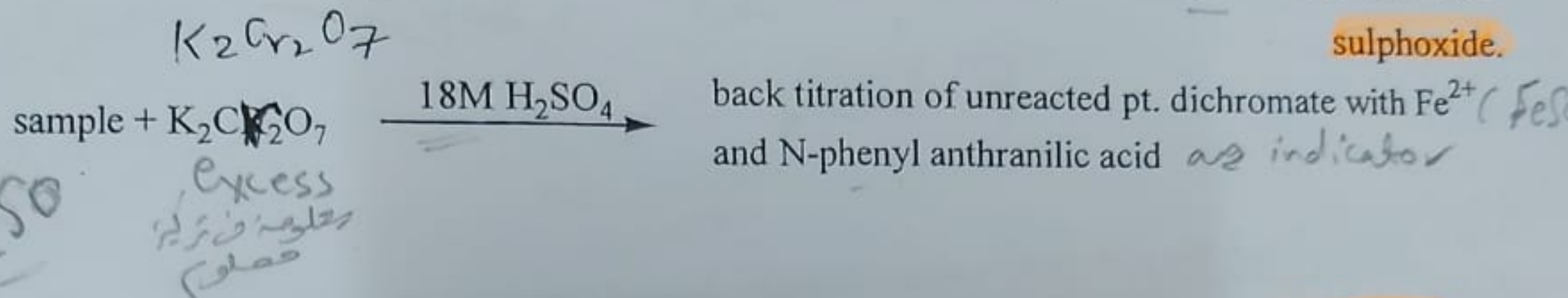
(2) - الأوكسدة بيروكسيد الهيدروجين : Hydrogen peroxide Oxidation أن طريقة البروميد - البرومات (bromide - bromated) لا يمكن استخدامها لتعيين المبيدات (fungicide) مثل:

(5 - Carboxanilide - 6 - methyl - 2, 3 - dihydro - 1, 4 oxanthin)

ويمكن تطبيق هذه الطريقة لمثل هذا المركب ولبقية مركبات الـ sulphides العضوية. تجري هذه الطريقة في درجة حرارة الغرفة ويتم أكسدة الـ Sulphide إلى Sulphoxide باستخدام بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) في وسط حامض الخليك لمدة 15 - 60 دقيقة. ويتم التخلص من حامض الخليك وبيروكسيد الهيدروجين بواسطة (Vacuum trapping in a rotary evaporator) يتم تسحيح مشتق السلفوكسيد (Sulphoxide derivative) جهدياً مع حامض البيركلوريك (perchloric acid) في وسط انهيدريد الخليك (acetic anhydride).



1 - الأوكسدة باستخدام ثنائي كرومات البوتاسيوم (Dichromate Oxidation of sulphoxides) يتم تعيين السلفوكسيد (R_2SO) من خلال أكسدته بثنائي كرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) تتضمن الطريقة إضافة زيادة معلومة من تركيز معلوم من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم القياسي إلى النموذج في وسط 18M من H_2SO_4 ثم تسحيح الزيادة غير المتفاعلة من ثنائي كرومات البوتاسيوم رجوعياً مع محلول قياسي من Fe^{2+} باستخدام N-phenyl anthranilic acid كدليل. تستخدم هذه الطريقة في تعيين المركبات **dimethyl sulphoxide, diphenyl sulphoxide.**

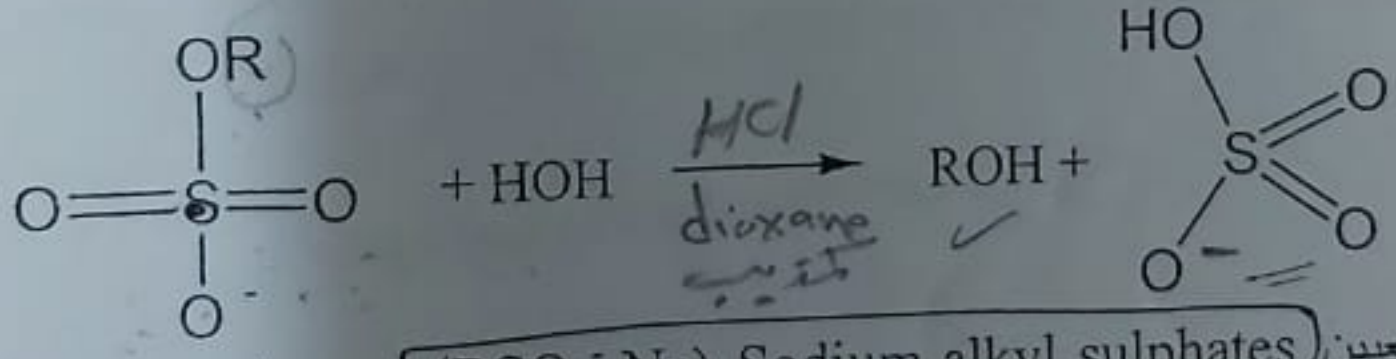


16 (Sulphonic acids - Sulphonate Salts and Sulphonamides)

السلفونات (Sulphonate) يتم تعيينها بالطرائق الآتية:

1 - التحلل المائي الحامضي لكبريتات الألكيل: (Acid hydrolysis of alkyl Sulphate RSO_4^-)

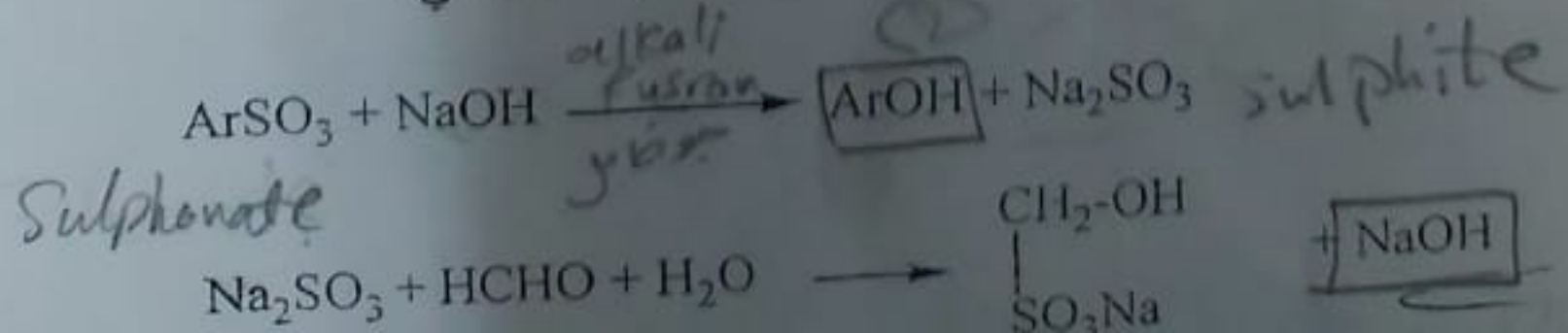
الأملاح الأحادية التعويض لأسترات حامض الكبريتيك الألكيلية (alkyl ester of sulphenic acid) ، يمكن تحللها مائياً بوجود حامض الهيدروكلوريك (HCl) إلى الكحول المقابل وآيون bisulphate (HSO_4^-) كالاتي:

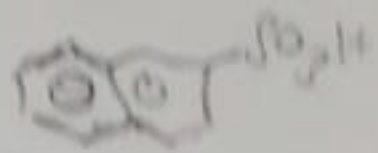


هذا المبدأ استخدام كأساس لتعيين Sodium alkyl sulphates ($RSO_4^- Na$) وهي مادة مهمة تستخدم كمواد فعالة سطحياً سيالة. (anionic surfactants). في هذه الطريقة يتم تحليل alkyl sulphate مائياً مع HCl باستخدام الداويكسان (dioxane) كذيب مساعد. وأن آيون البيكبريتات (HSO_4^-) المتكون يسحج مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم NaOH باستخدام مزيج من الدلائل هو: (alizarin red-S- National fast acid green B)

2 - الصهر القلوي : (Alkali fusion) السلفونات الأروماتية Aryl Sulphates ($ArSO_3^-$) تحول إلى

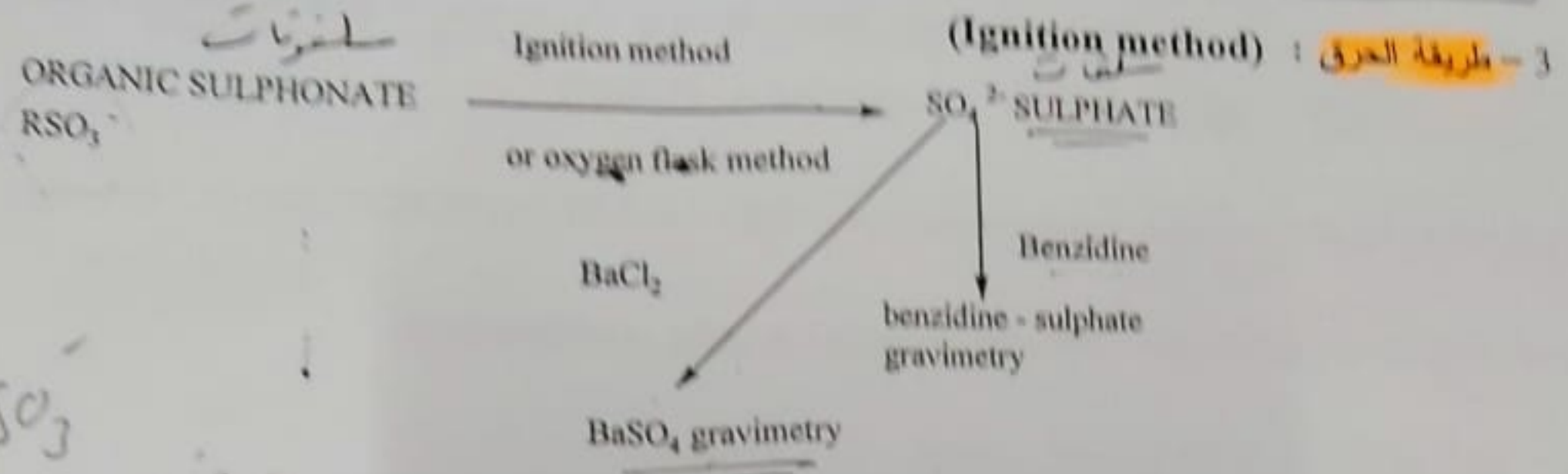
الكبريتيت (sulphite) والفينول المقابل بإستعمال الصهر القلوي (Alkali fusion) في جو خامل. ويتم تعيين السلفونات بقياس الفينول الناتج أو الكبريتيت بإحدى الطرائق لتحديد كمية السلفونات كالاتي:





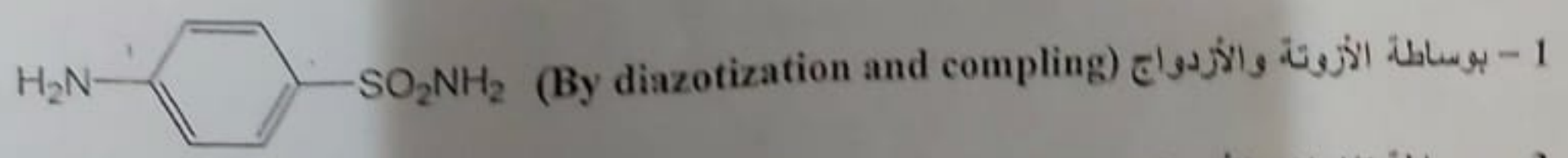
ثم تسخين القاعدة الناتجة مع حامض قياسي تسخيناً جهدياً مع محلول قياسي من $(0.1N) H_2SO_4$ أو يتم تعيق الفينول طيفياً بعد أزواج أو أقرانه بملح الدايازونيوم وتستخدم هذه الطريقة لتحديد

benzene sulphonic acid, p-toluene sulphonic acid, 2-naphthlene sulphonic acid sodium salt



4 - الطريقة اللونية للكبريتات الفعالة سطحياً والسلفونات العضوية: يتفاعل methylene blue المثيلين الأزرق مع (RSO_3^-) alkyl sulphate ليكون معقد ذائب في الكلورفورم يمكن قياس شدة اللون له ويمكن اعتبار ذلك أساساً للطريقة اللونية. أن المركب الفعال سطحياً (Surface active comp.) يضاف إلى نظام ثنائي الطور مكون من الكلورفورم كطور عضوي ومحلول مائي من المثيلين الأزرق، إذ تنتقل المعقدات الملونة المتكونة إلى طبقة الكلورفورم وأن شدة اللون تتناسب مع كمية (Surface active Comp) أو (Sulphonate) الموجودة.

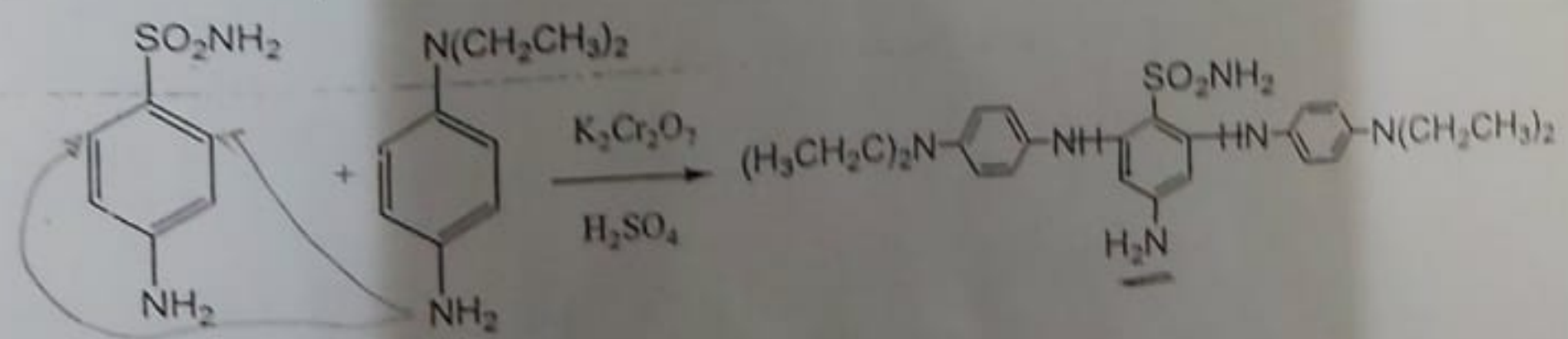
السلفوناميدات : RSO_2NH_2 (Sulphonamides) : يتم تعيينها بواسطة الطرائق الآتية:



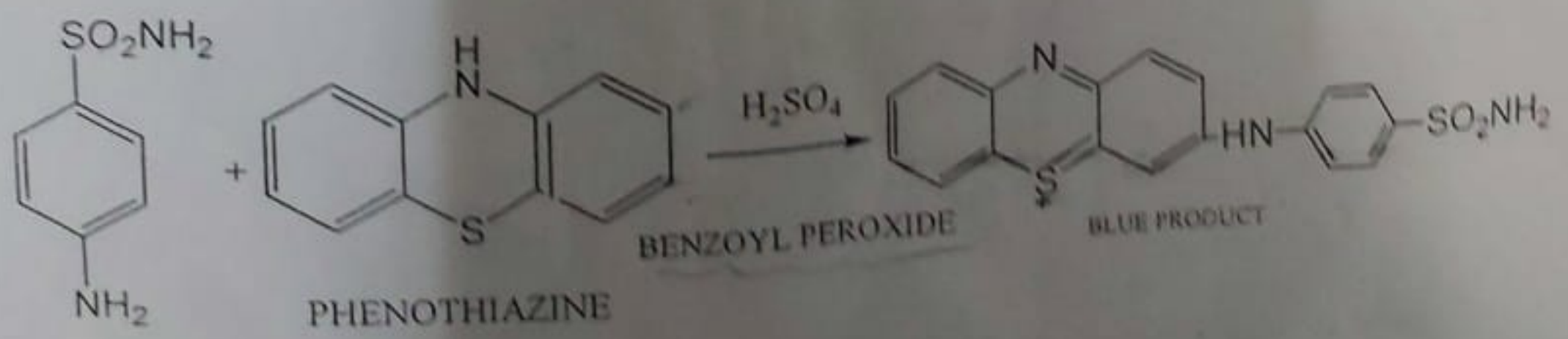
2 - بواسطة تفاعلات الأكسدة والإزدواج (By Oxidative coupling reactions)

p-(N,N-diethyl) aniline

Ref.: J. ED. & Sci.23 (1995)

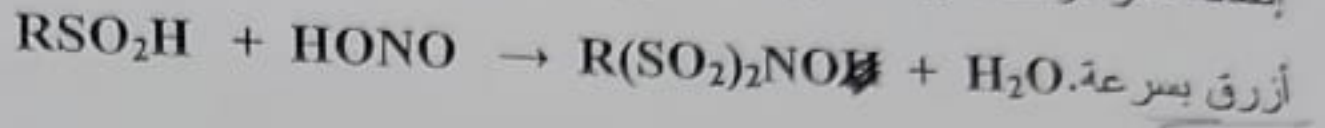


Ref.: J. ED. & Sci.23 (1993)

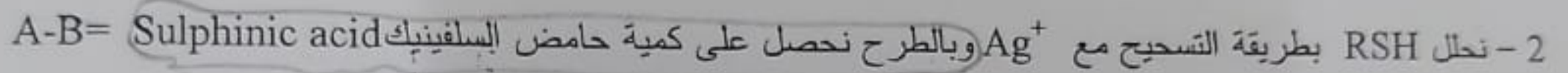
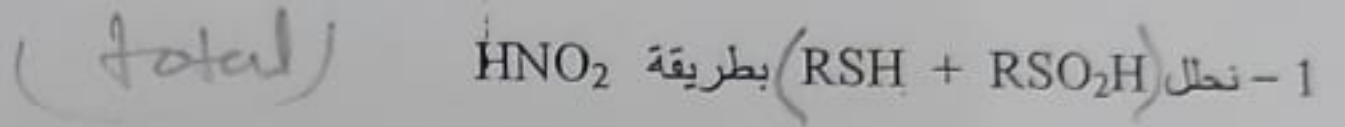


(Sulphinic acid) RSO_2H حامض السلفينيك

يتم تعيين حامض السلفينيك وذلك بواسطة تسحيحه مع حامض النتروز HNO_2 ويمكن الكشف عن نقطة النهاية عند إضافة قطرة واحدة من المحلول المسح إلى ورق التسحيح المحتوي على محلول نشأ يوديد البوتاسيوم اذ يعطي لون أزرق بسرعة.

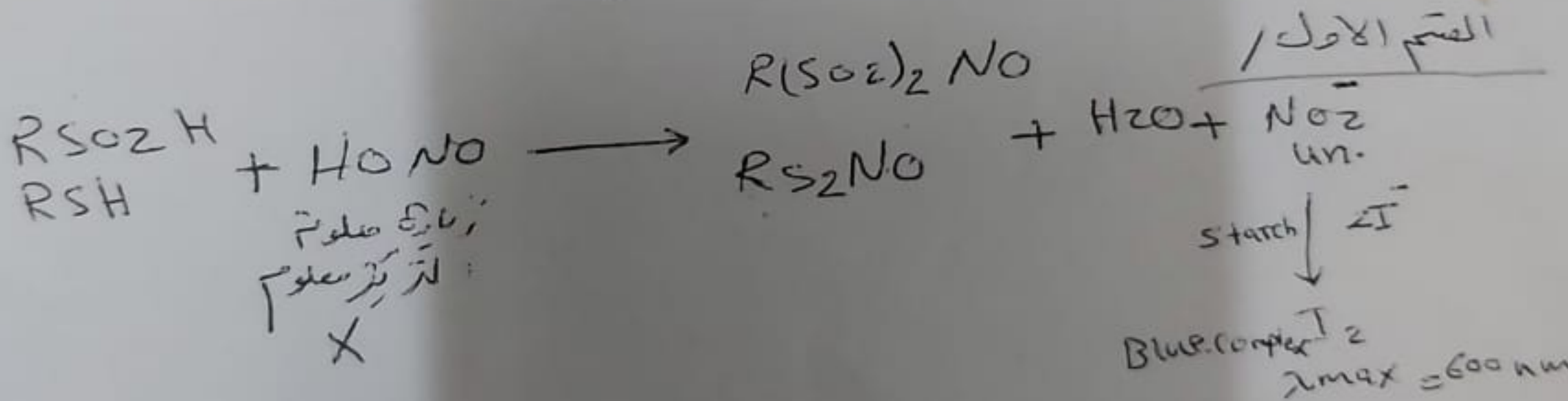


يمكن تطبيق الطريقة أيضاً لتعيين (mercaptans) تحليل مزيج من حامض السلفينيك (Sulphinic acid) والمركبتان (mercaptans)



مزيج السلفينيك والمركبتان

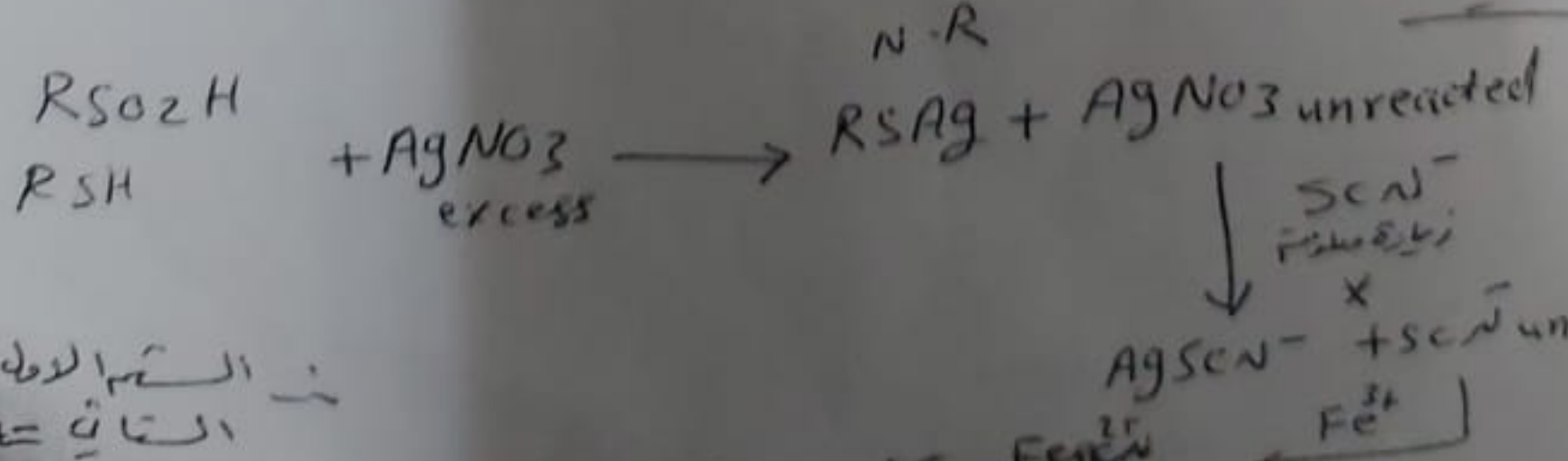
لقيم المحلول كالتالي



$$y \approx NO_2^- \text{ unreacted}$$

$$x - y = NO_2^- \text{ reacted} \approx RSO_2H, RSH$$

القياس الثاني



من القياس الأول - القياس الثاني = RSO_2H

5200 Fe^{3+} عند امر اللون

$$A = SCN^- \text{ un} = 4$$

(64)