

بسم الله الرحمن الرحيم

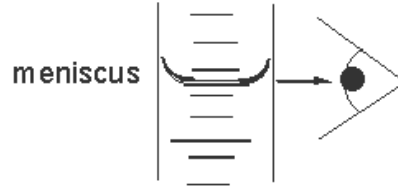
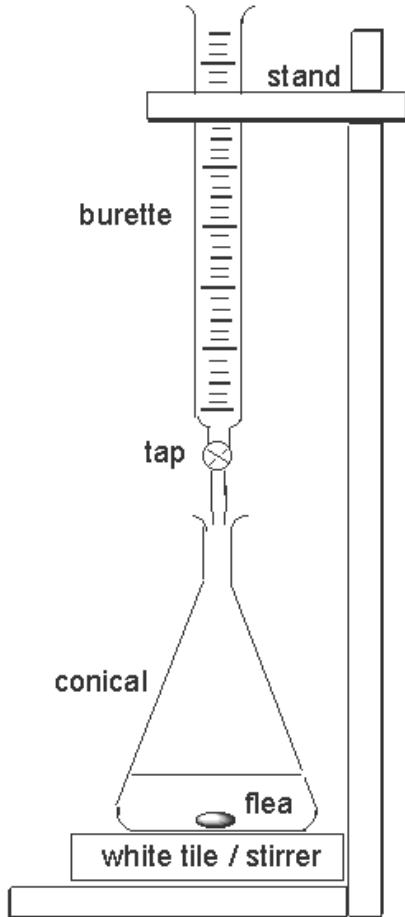
المملكة العربية السعودية
جامعة الملك عبد العزيز
كلية التربية للبنات بجدة
الأقسام العلمية
قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية الكمية

(التحليل الحجمي والوزني)

الجزء العملي للفصل الدراسي الثاني

للفرقة الثانية كيمياء



تحت إشراف

د.ريم محمد الغانمي

أستاذ الكيمياء التحليلية المساعد

فهرس المحتويات

| الصفحة | الموضوع |
|--------|--|
| ٢ | المقدمة |
| ٣ | إرشادات عامة |
| ٤ | أولاً: التحليل الحجمي |
| ٦ | - بعض التقنيات العملية في التحليل الحجمي |
| ٨ | - معايير التعادل |
| ١٣ | - معايير الترسيب |
| ١٨ | - معايير تكوين مترأكبات |
| ٢٤ | - معايير الأكسدة والاختزال |
| ٢٥ | • التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم |
| ٢٨ | • التأكسد بواسطة بيكرومات البوتاسيوم |
| ٢٩ | • الأكسدة والاختزال بواسطة اليود |
| ٣٣ | ثانياً: التحليل الوزني |
| ٣٦ | - تقدير الرصاص |
| ٣٧ | - تقدير ماء التبلى في كلوريد الباريوم المائي |
| ٣٨ | - تقدير الحديد |
| ٤٠ | - تقدير الفضة |
| ٤١ | - تقدير الكروم |
| ٤٢ | - تقدير الكالسيوم |
| ٤٣ | - تقدير النيكل |

المقدمة

تهدف الكيمياء التحليلية إلى الوصول لوصف كيميائي متكامل لعينة ما عن طريق تحليل موادها بقصد التعرف على مكوناتها وفصلها وتقدير كمياتها. ويمكن تقسيم الكيمياء التحليلية أو التحليل الكيميائي إلى قسمين رئيسيين:

التحليل الوصفي أو الكيفي Qualitative Analysis:

ويشتمل على مجموعه من الاختبارات التي تستخدم في الكشف عن هوية المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة دون التعرض لتقدير كمياتها أو حالة الاتحاد الكيميائي لها.

التحليل الكمي Quantitative Analysis:

ويشتمل على مجموعه من الاختبارات التي تستخدم في تقدير كميات المركبات والعناصر أو بعض منها في مقدار معلوم من العينة.

ويجب أن تجرى عمليات التحليل الكيفي أولاً للتعرف على مكونات المادة المختبرة حتى يمكن اختيار الطريقة المناسبة للتحليل الكمي.

وينقسم التحليل الكمي إلى:

١/ التحليل الكمي بالطرق التقليدية:

ويشتمل على التحليل الحجمي والتحليل الوزني.

٢/ التحليل الكمي بالطرق الحديثة:

حيث تستخدم الأجهزة الحديثة في هذا النوع من التحليل.

وسوف يتم دراسة التحليل الحجمي والتحليل الوزني في هذا الفصل بإذن الله.

الأدوات المطلوبة للمعمل

١/ بالطو أبيض.

٢/ دفتر لتدوين النتائج.

٣/ سحاحة حجم ٥٠ مل.

٤/ ورق مخروطي حجم ٢٥٠ مل.

٥/ قمع ترشيح حجم ٢٥٠ مل.

٦/ ماصة حجمية ١٠ ، ١٥ مل.

٧/ كأس زجاجي سعة ٤٠٠ مل.

٨/ كأس زجاجي سعة ١٠٠ مل.

٩/ ساق زجاجية.

١٠/ بوتقة حرق من الخزف سعة ١٠٠ مل.

١١/ بوتقة جوش مقاس ٤.

إرشادات عامة

- ✓ الالتزام بالحضور من بداية موعد المعمل .
- ✓ النظام والنظافة أساسيان فالمكان المخصص لكل طالبة يجب أن يكون نظيفاً.
- ✓ التواجد في المعمل بباطو نظيف وسليم ومقفول.
- ✓ تلقى الفضلات وقصاصات الورق في المكان المخصص لها ولا تلقى في الأحواض.
- ✓ يجب أن تكون الأدوات الزجاجية في التحليل الكيميائي نظيفة حتى لا تسبب الملوثات أخطاء في التحليل، ويتم تنظيف الأدوات بالماء العادي ثم ماء مذاب به صابون ثم يعاد الغسيل عدة مرات بالماء العادي ثم بالماء المقطر. بعد التنظيف توضع الأدوات مقلوبة على حامل للتصفية أو في دولاب التجفيف لتجف (أو في فرن التجفيف) ولا تستعمل الفوطة في التجفيف مطلقاً.
- ✓ تذكري دائماً عند غسل الأدوات أو استعمالها أنها زجاجية وأنها لا تتحمل الاستعمال السيء.
- ✓ لا يوضع في دوارق الغسيل غير الماء المقطر.
- ✓ الاقتصاد في الغاز والماء المقطر والكيموايات واجب على الجميع.
- ✓ عند استعمال مواد قابلة للاشتعال احترسي من وجود لهب قريب.
- ✓ عند تسخين محلول في أنابيب اختبار امسكي الأنبوبة بحيث لا تكون فتحتها موجهة إليك أو إلى زميلتك في العمل. ويجب الحذر عند التعامل مع أحماض أو قواعد مركزة.
- ✓ لا تميلي بوجهك على المحاليل عند تسخينها حتى لا تتعرض عينيك للرداذ وللأبخرة المتصاعدة.
- ✓ عند استخدام ورق الترشيح يستخدم الحجم المناسب من الورق بحيث يكون أقل من ارتفاع القمع بـ 1- 2 سم ويوضع بحيث لا توجد فراغات بينها وبين جدار القمع حتى لا يقلل ذلك من سرعة الترشيح. وحجم ورقة الترشيح يجب أن يتناسب مع حجم الراسب وليس مع حجم الراشح المار خلالها.
- ✓ الدوارق القياسية يجب أن لا تسخن بأي حال من الأحوال نظراً لأن حجمها محسوب على أساس درجة حرارة الغرفة.
- ✓ يجب قراءة خطوات العمل جيداً قبل بدء التنفيذ، كما يجب قراءة الأسماء المدونة على زجاجات المحاليل بدقة قبل استخدامها.
- ✓ استعملي كراسة خاصة لتدوين النتائج والحسابات منفصلة عن مذكرة العملي.
- ✓ عند ترك المعمل يجب أن يكون مكانك نظيفاً مع غسل جميع الأدوات التي استعملت بالماء.

التحليل الحجمي

Volumetric Analysis

وفيه يتم تعيين حجم محلول معلوم التركيز والذي يلزم للتفاعل كميًا مع محلول آخر مجهول التركيز. ويعرف المحلول المعلوم التركيز بالمحلول القياسي وهو يحتوي على عدد محدود من الجرامات الجزيئية في اللتر. وبمعرفة حجم المحلول القياسي الذي يتفاعل تمامًا مع محلول المادة الأخرى ذات التركيز المجهول أو بتطبيق قوانين التكافؤ الكيميائي يمكن حساب قوة المحلول المجهول.

بعض المصطلحات الشائعة في التحليل الحجمي:

المعايرة Titration:

هي العملية التي يتم بواسطتها تقدير كمية المادة (تركيزها) عن طريق قياس حجم محلول معروف التركيز لمادة أخرى تتفاعل معها تفاعل تام وسريع. وتتم المعايرة عادة بالإضافة التدريجية والمستمرة من المحلول المعيار بواسطة سحاحة إلى محلول العينة في وجود دليل معين حتى نهاية التفاعل.

نقطة التكافؤ Equivalent Point:

هي النقطة التي تتكافأ عندها كمية المحلول القياسي مع كمية المحلول المجهول التركيز أي يكون عندها التفاعل تامًا.

نقطة النهاية End Point:

هي النقطة التي يتغير فيها لون الدليل (نقطة النهاية = نقطة التكافؤ).

الدليل The Indicator:

يتم الكشف عن نقطة النهاية بطريقتين هي :

١- طريقة نظرية (الأدلة) : تغير مفاجئ يحدث في لون الدليل من وسط لآخر حسب طبيعة نوع التفاعل الذي يتم في المعايرة.

٢- طريقة آلية : مثل استخدام جهاز pH لقياس التغيير في الحمضية.

المحلول القياسي Standard Solution:

هو ذلك المحلول الذي يحتوي على وزن معلوم من المذاب في حجم معلوم من المحلول.

المحلول العياري Normal Solution:

هو ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن المكافئ الجرامي للمذاب في لتر من المحلول ويرمز له بالرمز N.

المحلول المولاري Molar Solution:

هو ذلك المحلول الذي يحتوي على الوزن الجزيئي الجرامي للمذاب في لتر من المحلول ويرمز له بالرمز M.

تحضير المحلول القياسي:

إذا وجدت المادة المراد استخدامها في عملية المعايرة في حاله نقيه فإنه يمكن استخدامها لتحضير محلول له تركيز معلوم وذلك بأخذ وزن دقيق ومعلوم من هذه المادة وإذابته في حجم معلوم من المذيب النقي والذي غالباً ما يكون الماء المقطر. وما يحدد تركيز المحلول المحضر بهذه الطريقة هو عدد الجرامات المأخوذة في اللتر.

التركيز بالمولار/ لتر = الوزن بالجرام / الوزن الجزيئي.

التركيز العياري / لتر = الوزن بالجرام / الوزن المكافئ.

ولتحضير محلول معلوم التركيز فإن :

عدد الجرامات المأخوذة = الوزن الجزيئي × التركيز المولاري × الحجم باللتر.

أو : عدد الجرامات المأخوذة = الوزن المكافئ × التركيز العياري × الحجم باللتر .

ومن المواد التي يمكن الحصول عليها في صورة نقية وبالتالي استخدامها لتحضير محاليل قياسية بتركيز عالي الدقة:

كربونات الصوديوم - فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية - حمض البنزويك - رابع بورات الصوديوم - ايودات البوتاسيوم الهيدروجينية - اكسالات الصوديوم - نترات الفضة - كلوريد الصوديوم - كلوريد البوتاسيوم - برومات البوتاسيوم - يودات البوتاسيوم - بيكرومات البوتاسيوم - اكسيد الزرنيخ (III) - حمض الاكساليك - كبريتات المغنيسيوم - الاديثا.

تعرف المواد السابقة بالمواد القياسية الأولية . وتكون المادة قياسية أولية إذا انطبقت عليها الشروط التالية:

١/ أن يكون من السهل الحصول عليها في حاله نقية وجافة ومن السهل المحافظة عليها في حالتها النقية.

٢/ أن لا تتغير عند تعرضها للهواء أثناء عمليات الوزن (أي أن تكون المادة غير قابلة للتأكسد بالهواء أو التأثر بثاني أكسيد الكربون)، وذلك ليبقى تركيب المحلول القياسي كما هو دون تغيير أثناء التخزين.

٣/ أن يكون للمادة وزن جزيئي كبير لتفادي أخطاء الوزن أو للتقليل منها.

٤/ أن تكون المادة قابلة للذوبان بسرعة في المذيب المراد تكوين محلول منه.

٥/ أن يكون تفاعل المادة القياسية مع المادة المراد تعيينها لحظي وتام للتقليل من أخطاء المعايرة.

وبصفة عامه يمكن تقسيم عمليات المعايرة إلى قسمين رئيسيين:

١/ تفاعلات لا يحدث فيها تغير في الحالة التاكسدية للمواد المتفاعلة وتشمل:

١/ تفاعلات التعادل.

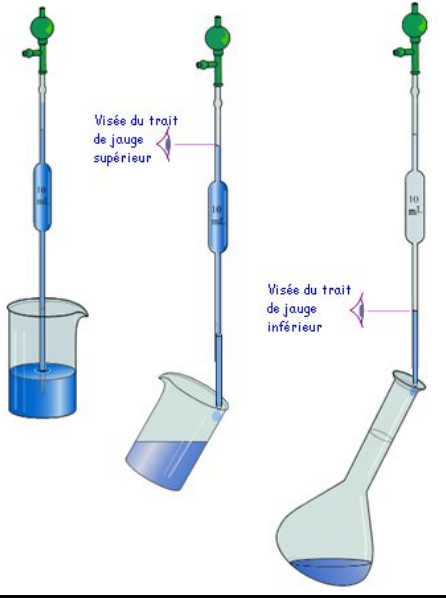
٢/ تفاعلات الترسيب.

٣/ تفاعلات تكوين المترابكات.

ب/ تفاعلات يحدث فيها تغير في الحالة التاكسدية للمواد المتفاعلة وتشمل تفاعلات الأكسدة والاختزال.

بعض التقنيات العملية المهمة في التحليل الحجمي

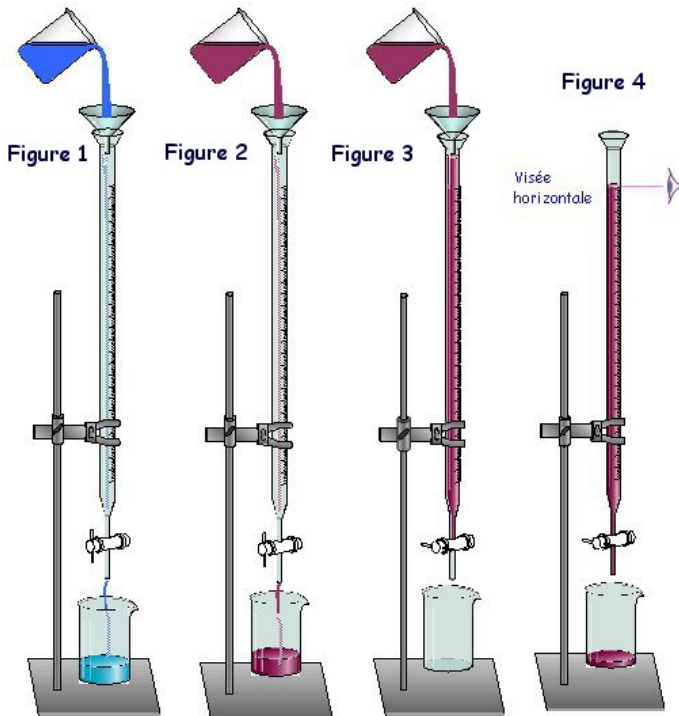
١/ أنواع الماصات والطريقة الصحيحة لاستخدامها:



- يجب أن تكون نظيفة ثم يعاد غسلها من الداخل بالمحلول.
- عند ضبط الحجم يجفف طرف الماص الذي كان مغمورا في المحلول بورقة ترشيح ثم يضغط سطح السائل عند العلامة المطلوبة.
- يجب ان تكون العلامة في مستوى العين .
- لا تفرغ الماصة بالنفخ أبدا وتترك بعد نزل المحلول منها لمدة ١٥ ثانية لتفريغ ما بقي منها.



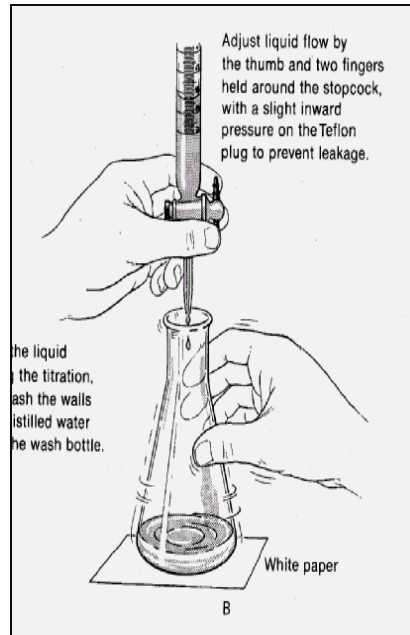
٢/ الطريقة الصحيحة لتنظيف السحاحة وملئها:



- ١- غسل السحاحة جيدا بالماء المقطر.
- ٢- غسل السحاحة بالمحلول المراد ملئها به.
- ٣- ملء السحاحة بالمحلول باستخدام قمع صغير والصنبور مغلق، ويفرغ السائل ببطء حتى يسيل على الجدار وبذلك يتجنب ظهور فقائيع هواء .
- ٤- بعد ملء السحاحة يجب إبعاد القمع ثم تقوم بفتح الصنبور حتى يملأ الجزء الموجود أسفله بالمحلول مع ملاحظة عدم وجود فقائيع هواء، وضبط مستوى المحلول عند الصفر مع مراعاة أن يكون النظر على نفس مستوى المحلول كما في الشكل.

ملاحظة: السائل يجب أن يسيل من السحاحة دون ترك أثر على الجدار فإذا وجدت قطرات من السائل على الجدار دل ذلك على عدم نظافة السحاحة.

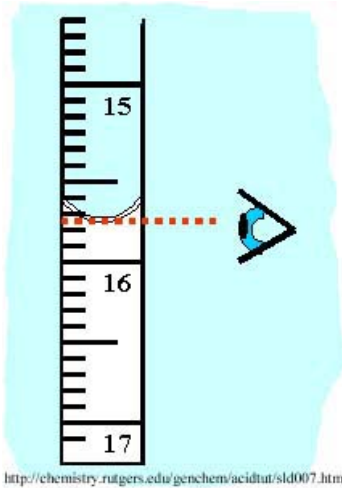
٣ / الطريقة الصحيحة للامساك بالدورق والسحاحة معا أثناء المعايرة



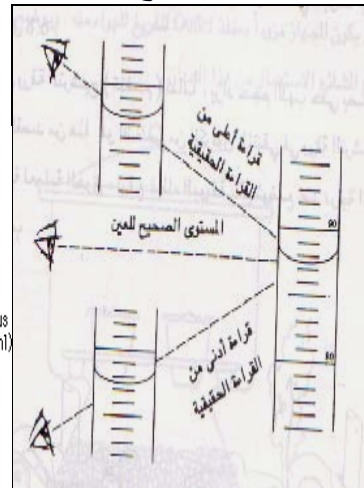
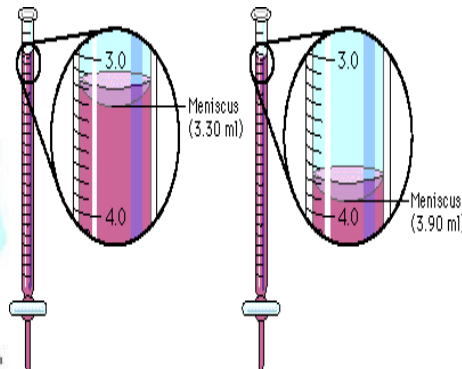
٤ / الطريقة الصحيحة لقراءة السحاحة

عند قراءة التدريجات في السحاحة يجب أن تكون عين الناظر في مستوى سطح السائل وذلك لتجنب خطأ اختلاف القراءة، حتى أن سماكة الخطوط المطبوعة على السحاحة تلعب دوراً في ذلك. القراءة الصحيحة تتم بأن يكون أسفل تقعر السائل ملامساً أعلى خط التدريجة التي تريد قياسها كما في الصورة المقابلة في حالة المحاليل الشفافة. أما في حالة المحاليل الملونة تلوينا شديداً حيث يصعب القراءة عند التقعر يقرأ عند السطح العلوي.

ويجب أن توضع السحاحة عمودياً عند القراءة حيث يوضع الحامل على سطح مستوي ثابت، وتوضع ورقة بيضاء وراء التدريج لدقة القراءة.



<http://chemistry.rutgers.edu/genchem/acidtut/sld007.htm>



أولاً: معايرات التعادل

Neutralization Titration

هذه المعايرات تسمى أيضا معايرات أحماض – قواعد وهي تلك المعايرات التي يكون التفاعل الكيميائي فيها بين حمض وقاعدة، وتضمن اتحاد أيونات الهيدروجين مع أيونات الهيدروكسيد لتكوين الماء. فالمواد الحمضية يمكن تقدير تركيزها بمعايرتها بمحلول قياسي من قاعدة، أما المواد القاعدية فتتم معايرتها بمحلول قياسي من حمض. ويمكن الكشف عن نقطة النهاية في هذه المعايرات باستخدام دليل حساس للتغير في الرقم الهيدروجيني.

الأوزان المكافئة في معايرات التعادل :

١/ الوزن المكافئ لحمض هو ذلك الوزن الذي يحتوي على ذرة واحدة من الهيدروجين البدول.

الوزن المكافئ لحمض = الوزن الجزيئي / قاعدية الحمض.

٢/الوزن المكافئ لقاعدة هو ذلك الوزن الذي يحتوي على مجموعه واحده من الهيدروكسيل البدول.
الوزن المكافئ لقاعدة = الوزن الجزيئي / حامضية القاعدة.

٣/الوزن المكافئ لملاح هو ذلك الوزن من الملح الذي يحتوي على الوزن المكافئ لأحد شقيه، أو هو الوزن الناتج من تعادل الوزن المكافئ لحمض مع الوزن المكافئ لقاعدة.

الوزن المكافئ لملاح = الوزن الجزيئي / (تكافؤ الشق الأنيوني أو الكاتيوني × عدده)

الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل :

عند معايرة حمض مع قاعدة يلزم دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية (التكافؤ)، والأدلة المستخدمة في معايرات التعادل إما أن تكون أحماض عضوية ضعيفة أو قواعد عضوية ضعيفة ، وفي حالتها المتفككة يصبح لها لون يختلف عن لونها في حالتها غير المفككة. ولكل دليل مدى معين من الرقم الهيدروجيني يتغير لونه خلال هذا المدى.

من أهم الأدلة المستخدمة في معايرات التعادل :

١/ دليل الميثيل البرتقالي ويرمز له بالرمز M.O. وهو يعمل في مدى pH من ٣,١ إلى ٤,٤ ولونه في الوسط الحمضي أحمر باهت (وردي) وفي الوسط القاعدي أصفر.

٢/دليل الفينولفثالين ويرمز له بالرمز Ph.Ph. ويعمل في مدى pH من ٨,٣ إلى ١٠,٠ ولونه في الوسط الحمضي عديم اللون وفي الوسط القاعدي أحمر وردي.

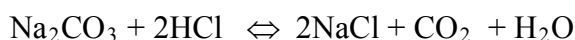
٣/ دليل الميثيل الأحمر ويرمز له بالرمز M.R. وهو يعمل في مدى pH من ٤,٢ إلى ٦,٣ ولونه في الوسط الحمضي أحمر وفي الوسط القاعدي أصفر.

تجارب على معايرات التعادل

التجربة الأولى: تعيين قوة وعيارية محلول حمض الهيدروكلوريك باستخدام محلول قياسي من كربونات الصوديوم.

الأساس النظري:

تتفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك طبقاً للمعادلة التالية:



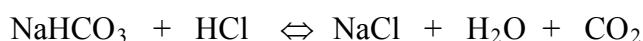
ولذلك فإنه لمعادلة كل الكربونات يلزم وزنان مكافآن من الحمض أي أن:

الوزن المكافئ لكربونات الصوديوم = الوزن الجزيئي / ٢ .

وقد وجد أنه عند إضافة مكافئ واحد من حمض الهيدروكلوريك إلى كربونات الصوديوم فإن الكربونات تتحول إلى البيكربونات:



وعندئذ يتغير الرقم الهيدروجيني للمحلول من حوالي ١١,٥ إلى ٨,٣ أقل قلوية فلو استخدم دليل الفينولفثالين فإن لونه الأحمر يتغير إلى عديم اللون في نهاية هذه المرحلة وذلك لأن التغير في الرقم الهيدروجيني للمحلول أثناء هذه المعايرة يقع في نفس المدى الذي يتغير فيه الدليل (من ٨,٣ إلى ١٠,٠). أما إذا أضيف مكافئ آخر من الحمض إلى المحلول فإن البيكربونات تتحول إلى كلوريد الصوديوم ويتصاعد ثاني أكسيد الكربون:



ويتغير حينئذ الرقم الهيدروجيني من ٨,٣ إلى ٣,٨ وهو يطابق مدى الرقم الهيدروجيني للميثيل البرتقالي بحيث أنه عند استخدام الميثيل البرتقالي فإن لون الدليل يتغير من الأصفر إلى الأحمر الباهت (الوردي) في نهاية هذه المرحلة.

ويتبع ذلك أنه إذا استخدم الفينولفثالين فإن حجم الحمض المأخوذ يكافئ نصف الكربونات. أما إذا استخدم الميثيل البرتقالي كدليل فإن حجم الحمض يكافئ كل الكربونات ونظراً لحساسية الفينولفثالين لثاني أكسيد الكربون فإنه يفضل استخدام الميثيل البرتقالي كدليل.

المواد اللازمة:

محلول حمض الهيدروكلوريك مجهول العيارية - محلول كربونات الصوديوم معلوم العيارية - دليل الميثيل البرتقالي - دليل الفينولفثالين.

خطوات العمل:

١ / تحضير المحلول القياسي:

بما أن كربونات الصوديوم مادة قياسية أولية فإنه يمكن تحضير محلول قياسي أولي منها لاستخدامه في المعايرة ويتم هذا كما يلي:

لتحديد عدد الجرامات اللازمة لتحضير محلول كربونات الصوديوم 0.1 N فإنه يلزم:

- معرفة الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم وهذا يتم أخذه مباشرة من على عبوة الكربونات ومنه يحسب الوزن المكافئ.
- معرفة الحجم اللازم تحضيره وهذا يتحدد حسب الاحتياج.
- يطبق القانون:

عدد الجرامات المأخوذة = الوزن المكافئ × العيارية × الحجم بالتر

طريقة التحضير:



• اوزني في كأس صغير الكمية المطلوبة من كربونات الصوديوم على ميزان

حساس يقيس لثالث رقم عشري.

• اذبي الكربونات في قليل من الماء المقطر بمساعدة ساق زجاجية ثم انقلها إلى

الدورق القياسي.



• استخدم المزيد من الماء المقطر لنقل ما قد يكون بقي من آثار الكربونات

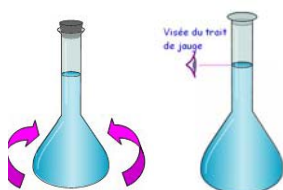
في الكأس وكرري ذلك حتى انتهاء آثار الكربونات كلها من الكأس.

• أكمل الدورق إلى العلامة بواسطة الماء المقطر مع مراعاة أن الإضافة قرب

العلامة تكون نقطة نقطة بواسطة قارورة الغسيل البلاستيكية وأن يكون تقعر

السائل فوق العلامة.

• غطي الدورق ورجي جيدا.



٢/ انقلي بالماصة ٥ مل من محلول كربونات الصوديوم إلى دورق مخروطي ثم أضيفي قطرة أو اثنتين من دليل الميثيل البرتقالي.

٣/ أضيفي الحمض من السحاحة تدريجيا مع الرج المستمر وعند القرب من نقطة التكافؤ أضيفي الحمض قطرة قطرة ويستدل على اقتراب نقطة التكافؤ من ملاحظة أن اللون الأحمر الذي يتكون حول قطرات الحمض المتساقطة من السحاحة لا يختفي بسرعة عند رج المحلول كما كان يحدث في بدء عملية المعايرة.

٤/ استمري في إضافة الحمض حتى يتغير لون الدليل من الأصفر إلى الأحمر الباهت.

٥/ كرري التجربة مرتين أو ثلاث ودوني النتائج في جدول ثم خذي متوسط القراءات.

٦/ أعيدي التجربة باستخدام دليل الفينولفثالين الذي يتغير لونه عند نقطة التكافؤ من الأحمر إلى عديم اللون وقارني هذه النتيجة بنتيجة الميثيل البرتقالي.

٧/ احسبي عيارية وقوة حمض الهيدروكلوريك.

طريقة الحساب:

١/ إذا فرض أن حجم HCl الذي استخدم لإتمام عملية التعادل في وجود الميثيل البرتقالي هو V وأن عياريته المجهولة هي N في حين أن \bar{N} و \bar{V} هي عيارية وحجم الكربونات فإن:

$$(\text{Na}_2\text{CO}_3) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \quad (\text{HCl})$$

ومنها فإن عيارية حمض HCl هي

$$N = \frac{\bar{N} \times \bar{V}}{V}$$

وحيث أن قوة HCl بالجرام / لتر = العيارية × الوزن المكافئ .

التجربة الثانية: تعيين قوة وعيارية كل من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم في مخلوط منهما باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي.

الأساس النظري:

تعتمد طريقة تقدير قوة وعيارية مكونات هذا المخلوط على أن حمض الهيدروكلوريك يتفاعل مع الكربونات على مرحلتين والمرحلة الأولى يتم تحديدها باستخدام دليل الفينولفثالين وفيها يستخدم مكافئ واحد من الحمض ليحول الكربونات إلى البيكربونات في المخلوط.

أما في وجود دليل الميثيل البرتقالي فإن الكربونات في المخلوط تتفاعل تماما ويلزمها مكافئ من الحمض. أي أن حجم الحمض الذي تستهلكه الكربونات في وجود الميثيل البرتقالي هو ضعف الحجم الذي تستهلكه في وجود الفينولفثالين.

المواد اللازمة:

مخلوط من كربونات وبيكربونات الصوديوم مجهول التركيز - حمض الهيدروكلوريك معلوم التركيز - دليل الفينولفثالين - دليل الميثيل البرتقالي.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من المخلوط إلى الدورق المخروطي وأضيفي قطره أو قطرتين من دليل الفينولفثالين ثم عابري المخلوط بواسطة حمض الهيدروكلوريك حتى يختفي اللون الأحمر من المحلول فيكون الحجم هو V_1 مكافئاً لنصف الكربونات والحجم الذي يكافئ كل الكربونات $2V_1$.

٢/ أضيفي دليل الميثيل البرتقالي ثم أكلمي المعايرة بواسطة حمض الهيدروكلوريك حتى يتحول اللون الأصفر إلى الأحمر الباهت فيكون هذا الحجم V_2 مكافئاً لنصف الكربونات وكل البيكربونات ويكون الحجم الذي يكافئ البيكربونات $V_2 - V_1 =$

٤/ كرري التجربة مرتين مدونة نتائجك في جدول وخذي المتوسط.

٥/ احسبي عيارية وقوة كل من كربونات وبيكربونات الصوديوم.

طريقة الحساب:

١/ يتم حساب العيارية من العلاقة:

$$N \times V = \bar{N} \times \bar{V}$$

مع العلم أن حجم الحمض المكافئ للكربونات $2V_1$

وحجم الحمض المكافئ للبيكربونات $V_2 - V_1$

٢/ تحسب قوة كل من الكربونات والبيكربونات من العلاقة:

القوة جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الثالثة: تعيين قوة و عيارية كل من كربونات الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في مخلوط منهما باستخدام محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي.

الأساس النظري:

١/ عند معايرة حجم معلوم من المخلوط بالحمض في وجود دليل الفينولفيثالين حتى يزول لونه فإن الحمض يتفاعل مع كل هيدروكسيد الصوديوم ولكن التفاعل هنا يحدث مع الكربونات حتى المرحلة الأولى فقط حينما تتحول إلى بيكربونات وبذلك فإن حجم الحمض المستخدم $V_1 =$ كل الهيدروكسيد + نصف الكربونات.

٢/ عند إكمال معايرة نفس الكمية من المخلوط بالحمض في وجود دليل الميثيل البرتقالي فإن الحمض يتفاعل مع كل النصف الثاني من الكربونات وبذلك فإن حجم الحمض المستخدم $V_2 \equiv \frac{1}{2}$ حجم الكربونات.

إذا حجم الحمض الذي يكافئ كل الكربونات هو $2 V_2$ وحجم الحمض الذي يكافئ كل الهيدروكسيد هو $V_1 - V_2$

المواد اللازمة:

محلول حمض الهيدروكلوريك القياسي - مخلوط من كربونات وهيدروكسيد الصوديوم مجهول التركيز - دليل الفينولفيثالين - دليل الميثيل البرتقالي.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من المخلوط إلى دورق مخروطي ثم أضيفي نقطتين من دليل الفينولفيثالين فيصبح لون المحلول وردي.

٢/ أضيفي الحمض من السحاحة حتى يزول لون الفينولفيثالين ويكون حجم الحمض V_1 ويكافئ كل الهيدروكسيد ونصف الكربونات.

٣/ أضيفي نقطتين من دليل الميثيل البرتقالي استمري في إضافة الحمض حتى يتغير لون الدليل من الأصفر إلى الأحمر الباهت. ويكون حجم الحمض المأخوذ V_2 مكافئ لنصف الكربونات المتبقي.

٤/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذ المتوسط.

طريقة الحساب:

١/ يتم استخدام العلاقة التالية لإيجاد العيارية لكل من كربونات وهيدروكسيد الصوديوم: $N \times V = \bar{N} \times \bar{V}$

حيث يعوض عن حجم الحمض المأخوذ والمكافئ لكل الكربونات بالحجم $2 V_2$

ويعوض عنه في حالة الهيدروكسيد بالحجم $V_1 - V_2$

٢/ يتم حساب القوة لكربونات وهيدروكسيد الصوديوم من العلاقة:

القوة جم/لتر = العيارية \times الوزن المكافئ.

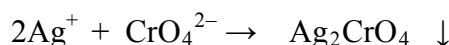
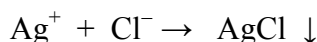
ثانياً: معايير الترسيب.

Precipitation Titration

في هذه التفاعلات تتحد الأيونات مكونة أملاحاً عديمة أو شحيحة الذوبان في الماء ويلاحظ أن معظم تجارب التحليل الحجمي في تفاعلات الترسيب تجرى باستخدام نترات الفضة لمعايرة الهاليدات وشبيهات الهاليدات مثل السيانيد والثيوسيانات. وللكشف عن نقطة التكافؤ في تفاعلات الترسيب يتم إتباع إحدى الطرق التالية:

١/ طريقة تكوين راسب ملون (طريقة مور):

يتم ذلك باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل. فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول يحتوي على أيونات الكلوريد المضاف إليه نقطتين أو ثلاث من محلول كرومات البوتاسيوم فإن أيون الفضة يتفاعل مع أيون الكلوريد مكوناً راسب أبيض من كلوريد الفضة ويتفاعل مع أيون الكرومات مكوناً راسب أحمر من كرومات الفضة.

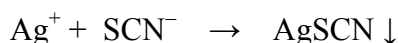


ولكن كلوريد الفضة أقل ذوبان من كرومات الفضة وعلى هذا فكلوريد الفضة يترسب أولاً وعند نقطة التكافؤ أي عندما يترسب كل الكلوريد في صورة كلوريد الفضة فإن الزيادة من محلول نترات الفضة (عند إضافة قطرة أخرى منه) تتفاعل مع أيون الكرومات مكونة كرومات الفضة ويتلون المحلول باللون الأحمر أو البني الباهت.

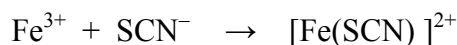
وهذه الطريقة لا تستخدم إلا في حالة المحاليل المتعادلة أو ضعيفة القاعدية نظراً لكون كرومات الفضة تذوب في الأحماض كما أن الوسط القلوي يؤدي إلى ترسيب هيدروكسيد الفضة قبل كرومات الفضة. علاوة على أن الراسب الذي يتكون من أكسيد الفضة بالإضافة إلى كلوريد الفضة يؤدي إلى نتائج خاطئة في كلتا الحالتين.

٢/ طريقة تكوين مركب ملون (طريقة فولهارد):

تستخدم هذه الطريقة في تقدير الكلوريدات في وسط حمضي. وفيها يضاف إلى المحلول زيادة من محلول قياسي من نترات الفضة والزيادة منها تقدر في وسط حمضي بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم مع استخدام محلول شب الحديد كدليل فعند إضافة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم إلى نترات الفضة في وجود الدليل يتكون أولاً راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



وعند نقطة التكافؤ بعد ترسيب الفضة تتفاعل أقل زيادة من الثيوسيانات مع أيون الحديد المستخدم كدليل ، ويتكون مركب ذائب ذو لون أحمر مميز من ثيوسيانات الحديد.



وفي هذه الطريقة تضاف الثيوسيانات من السحاحة إلى نترات الفضة في الدورق المخروطي وليس العكس.

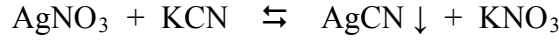
٣/ طريقة أدلة الإمتزاز (طريقة فاجان):

أدلة الإمتزاز عبارة عن أصباغ عضوية تمتز عند نقطة التكافؤ على سطح الراسب مكونة لون مميز ومن أمثلتها دليل الفلورسين. فعند إضافة نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم مثلاً في وجود الفلورسين فإن كلوريد الفضة المتكون يظل أبيض حتى نقطة التكافؤ وعندها يصبح لون الراسب مشابهاً بحمرة خفيفة. أي أن التغيير في اللون يحدث على سطح الراسب نفسه.

٤/ طريقة التعكير:

تحدد نقطة التعادل في هذه الطريقة بحدوث تعكير بعد نقطة التعادل مباشرة ومن أمثلتها معايرة محلول سيانيد البوتاسيوم بمحلول نترات الفضة. وعند إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد قلوي يتكون مترابك شديد الثبات يسمى ارجنتو

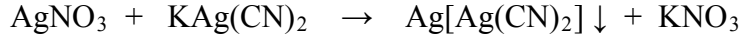
سيانيد القلوي وهذا المترابك يتكون نتيجة لذوبان سيانيد الفضة المتكون أولا في زيادة من سيانيد القلوي.



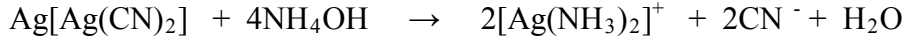
ولكن سيانيد الفضة المتكون لا يترسب ما دامت هناك زيادة من سيانيد البوتاسيوم إذ أنه يذوب طبقا للمعادلة التالية:



هذا ولما كان التفاعل يشتمل على إضافة نترات الفضة إلى محلول سيانيد البوتاسيوم فإن المترابك يتكون في الحال ولا يحدث أي راسب. وعندما يتم التفاعل السابق أي عند الوصول إلى نقطة التكافؤ فإن إضافة زيادة من محلول نترات الفضة ينتج راسب أبيض من سيانيد الفضة ويتعكر المحلول تعكيرا خفيفا.



وهكذا تتميز نقطة التكافؤ بظهور التعكير وتنحصر الصعوبة الوحيدة في كيفية الحصول على نقطة التعادل بالدقة والسهولة المطلوبتين إلا أنه يمكن التغلب على هذه الصعوبة بإضافة محلول النشادر الذي يذوب فيه سيانيد الفضة.



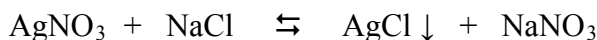
وإذا أضيف قليل من يوديد البوتاسيوم فإن الفضة عديمة الذوبان في محلول النشادر تتفاعل مع اليوديد ويتعكر المحلول بلون أصفر باهت لتكوين يوديد الفضة عديم الذوبان.

التجربة الأولى : تعيين عيارية وقوة محلول نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم.

أ/ معايرة محلول نترات الفضة باستخدام كرومات البوتاسيوم كدليل (طريقة مور):

الأساس النظري:

يتفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة حسب المعادلة التالية:



وفي وجود كرومات البوتاسيوم كدليل فإن أي زيادة من نترات الفضة تضاف تكون راسب أحمر باهت من كرومات الفضة وتكون نقطة التعادل هي النقطة التي قبل تلون المحلول مباشرة.

المواد اللازمة:

محلول نترات الفضة مجهول العيارية - محلول كلوريد الصوديوم معلوم العيارية - دليل كرومات البوتاسيوم.

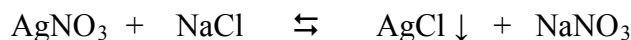
خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول كلوريد الصوديوم معلوم العيارية إلى ورق مخروطي نظيف ثم خفي بالماء المقطر إلى حوالي ٥٠ مل وأضيفي حوالي أربع قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم.
- ٢/ أضيفي محلول نترات الفضة تدريجياً من السحاحة مع رج المحلول باستمرار حيث يتكون في الحال راسب أبيض من كلوريد الفضة وراسب أحمر باهت من كرومات الفضة.
- ٣/ رجي المحلول لتتجمع جزيئات الراسب على بعضها وفي نفس الوقت يزول الراسب من كرومات الفضة بسرعة.
- ٤/ استمري في إضافة نترات الفضة حتى يبدأ زوال اللون المتكون ببطء وعندئذ تقترب نقطة التكافؤ التي يستدل عليها عند أول قطرة تعطي لون باهت ضارب للحمرة وهذا اللون لا يزول بالرج.
- ٥/ كرري التجربة مرتين ثم احسبي عيارية وقوة محلول نترات الفضة.

ب/ معايرة محلول نترات الفضة باستخدام أدلة الإدمصاص (طريقة فاجان):

الأساس النظري :

يتفاعل كلوريد الصوديوم مع نترات الفضة ليعطي راسب أبيض من كلوريد الفضة تبعاً للمعادلة التالية:



وقبل نقطة التعادل وبعد بدء المعايرة يتكون كلوريد الفضة وهو راسب غروي وفي وجود نترات الفضة التي لم تتفاعل يتكون حول الدقيقة الغروية طبقات أيونية من الكلور والصوديوم تمنع إمتزاز الفلورسين حول الدقيقة ويكون لون الدليل أخضر مصفر وعند نقطة التكافؤ فإن الطبقات تختفي ويحدث إمتزاز للفلورسين حول دقيقة كلوريد الفضة ويتلون الراسب باللون الأحمر.

المواد اللازمة:

محلول نترات الفضة مجهول التركيز - محلول كلوريد الصوديوم معلوم التركيز - دليل الفلورسين.

خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من كلوريد الصوديوم إلى ورق مخروطي وأضيفي إليه ١٠ نقاط من دليل الفلورسين.
- ٢/ عايري بإضافة محلول نترات الفضة مع استمرار التحريك حتى يتلون الراسب من كلوريد الفضة باللون الأحمر

الباهت.

٣/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذ المتوسط.

٤/ احسبي عيارية وقوة محلول نترات الفضة.

طريقة الحساب:

يمكن حساب عيارية وقوة محلول نترات الفضة باستخدام العلاقات التالية:

(NaCl)

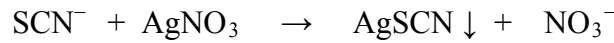
$$N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \text{ (AgNO}_3\text{)}$$

القوة جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

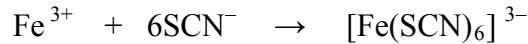
التجربة الثانية: تعيين عيارية وقوة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة.

الأساس النظري:

تتفاعل نترات الفضة مع الثيوسيانات لتعطي راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة.



وفي وجود دليل شب الحديدك الذي يحتوي على أيونات الحديدك فإن أيون الثيوسيانات يتفاعل مع أيونات الحديدك ليعطي لون أحمر دموي من مترابك ثيوسيانات الحديدك.



ولكن ميل أيون الثيوسيانات للتفاعل مع أيون الفضة أكبر من ميله للتفاعل مع أيون الحديدك لذلك فإنه بإضافة الثيوسيانات فإن ثيوسيانات الفضة تتكون أولاً وعند انتهاء كل أيونات الفضة فإن أي زيادة من الثيوسيانات سوف تتفاعل مع أيونات الحديدك ويتلون المحلول مباشرة باللون الأحمر الباهت (أي أن نقطة التكافؤ هي النقطة التي بعدها مباشرة يتلون المحلول باللون الأحمر الباهت).

المواد اللازمة:

محلول نترات الفضة معلوم التركيز - محلول ثيوسيانات البوتاسيوم مجهول التركيز - دليل شب الحديدك - حمض نيتريك بتركيز 6N.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول نترات الفضة إلى دورق مخروطي نظيف.

٢/ أضيفي ١,٥ مل من حمض النيتريك 6N ثم أضيفي قطرتين من دليل شب الحديدك.

٣/ أضيفي الثيوسيانات من السحاحة حتى ظهور لون بني ضارب للحمرة ويزول هذا اللون سريعاً بالرج وقرب نقطة التكافؤ يصبح الراسب متبلراً ويترسب بسهولة وعند نقطة التكافؤ فإن اللون لا يزول بالرج (أي أن نقطة التكافؤ هي النقطة التي يتلون بعدها المحلول باللون الأحمر الباهت).

٤/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذ المتوسط. ٥/ احسبي عيارية وقوة محلول الثيوسيانات.

طريقة الحساب:

يتم حساب عيارية وقوة محلول الثيوسيانات من العلاقات التالية :

$$N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \text{ (KSCN) (AgNO}_3\text{)}$$

القوة جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الثالثة: تعيين عيارية وقوة كل من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم في مخلوط منهما باستخدام محلول قياسي من نترات الفضة.

الأساس النظري:

يقدر كل أيونات الكلوريد في الخليط بإضافة زيادة معلومة من محلول معلوم التركيز من نترات الفضة حيث تترسب على هيئة كلوريد الفضة. وتقدر الزيادة من نترات الفضة بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم مع استخدام دليل شب الحديدك. وتقدر كمية حمض الهيدروكلوريك في المخلوط مباشرة بالمعايرة مع محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم.

المواد اللازمة:

محلول قياسي من نترات الفضة - محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم - مخلوط مجهول التركيز من كلوريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك - دليل شب الحديدك - حمض النيتريك المخفف - دليل الميثيل البرتقالي.

خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من المخلوط إلى ورق مخروطي نظيف ثم أضيفي حوالي ١٠ مل من حمض النيتريك المخفف، وأضيفي ٣٠ مل من نترات الفضة ثم سخني بدون غليان لتتجمع جزيئات الراسب من كلوريد الفضة.
- ٢/ أضيفي ١ مل من دليل شب الحديدك ثم عابري الزيادة من نترات الفضة مع محلول الثيوسيانات حتى يظهر اللون البني الباهت وليكن حجم الثيوسيانات = V_1 مل.
- ٣/ كرري التجربة مرتين وخذي المتوسط.
- ٤/ خذي ١٠ مل أخرى من المخلوط وعابريها بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم باستخدام دليل الميثيل البرتقالي وليكن حجم الهيدروكسيد = V_2 مل وهو يكافئ حمض الهيدروكلوريك.
- ٥/ احسبي عيارية وقوة كل من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم.

طريقة الحساب:

١/ يتم حساب عيارية حمض الهيدروكلوريك مباشرة باستخدام حجم الهيدروكسيد من السحاحة V_2 وبالتطبيق المباشر في العلاقات التالية:

$$(HCl) \quad N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \quad (NaOH)$$

قوة الحمض جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

٢ / يتم حساب عيارية وقوة كلوريد الصوديوم من العلاقات التالية:

$$(AgNO_3) \quad N \times V = (KSCN) \quad N_1 \times V_1 + (HCl) \quad N_2 \times V_2 + (NaCl) \quad N_3 \times V_3$$

القوة جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

حيث أن :

N تركيز نترات الفضة (معلوم)

N_1 تركيز الثيوسانات (معلوم)

N_2 تركيز الحمض وتم حسابه في الفقرة السابقة

N_3 تركيز كلوريد الصوديوم مجهول وهو المطلوب حسابه.

V_1 حجم الثيوسانات من السحاحة (الخطوة ٢)

V حجم نترات الفضة المضافة = ٣٠ مل

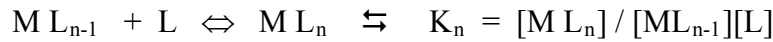
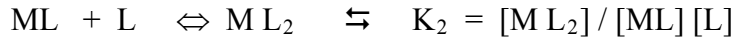
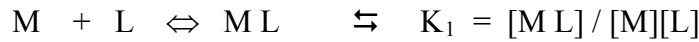
V_2 حجم الحمض = ١٠ مل

V_3 حجم كلوريد الصوديوم = ١٠ مل

ثالثا: معايير تكوين مترابطات .

Complexing Titration

وفيها يتم تفاعل حجم معلوم التركيز من جزئ أو أيون قابل لتكوين مركبات معقدة (مترابطات) مع حجم معين من أيون فلزي بطريقة تعتمد على طبيعة الجزئ القابل للتراكب ، فلو كان هذا الجزئ أو الأيون أحادي الترابط أي قادر على تكوين رابطة تناسقية واحدة فقط مثل أيون الكلور فإن التفاعل في المحلول يتم تبعا للمعادلات التالية:



حيث أن K_1, K_2, \dots, K_n ثابت الاتزان لكل خطوة من خطوات التفاعل السابق، n أقصى عدد تناسق يصل إليه الفلز وهو غالبا = 4 أو 6.

وتسمى الثوابت K_1, K_2, \dots, K_n ثابت التكوين لكل خطوة هذا إلى جانب الثابت الآخر الذي يعبر عن الاتزان المؤدي للنواتج الأخير وهو ما يسمى الثابت الكلي .

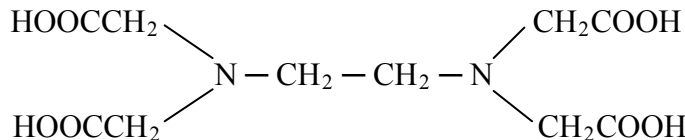
ولتطبيق عملية تكوين المترابطات في المعايير فإنه من الواجب مراعاة الشروط الآتية:

١/ أن يتم التفاعل بطريقة يمكن فيها إيقاف المعايرة عند تكون ناتج معين.

٢/ أن يكون لهذا الناتج (المترابك) درجة ثبات معقولة أي أكبر من المترابطات الأخرى التي تتكون في خطوات سابقة أو لاحقة.

وحيث أنه من الناحية العملية يصعب جدا إيقاف المعايرة عند نقطة متوسطة فإنه يجب أن تكمل المعايرة حتى يتكون آخر مترابك و الذي هو بالضرورة أكثر المترابطات ثباتا.

وإذا كان من الممكن تكوين هذا المترابك في تفاعل أحادي الخطوة فإن عملية المعايرة تصبح سهلة وهذا يمكن تحقيقه إذا تم استخدام جزئ أو أيون قابل للتراكب وقادر على تكوين أكثر من رابطة تناسقيه كما في حالة الأحماض الأمينية عديدة الكربوكسيل التي تمتاز بكونها عوامل ممتازة لتكوين مترابطات في المحاليل. ومن أمثلتها الايثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك (Ethylene Diamine Tetracetic Acid) والذي يسمى اختصارا الايديتا EDTA والذي له الصيغة الجزيئية التالية:



كما يتضح من الصيغة الجزيئية للايديتا فإن الجزئ يحتوي على ستة مراكز قابلة لتكوين روابط تناسقية مما يمكنه من تكوين مترابطات مع معظم الفلزات بالترابط معها في ستة مواقع ليكون مركبات معقدة للفلز بعدد تناسقي = 6 وهو العدد الشائع بالنسبة للفلزات في الدورات الثانية والثالثة والرابعة. ولهذه المركبات المعقدة شكل ثماني الأوجه إلى جانب ثباتها العالي.

إذا رمزنا لجزئ الايديتا بالرمز H_4Y وبالتالي فإن ملحه ثنائي الصوديوم هو Na_2H_2Y وعليه فإن الأيون المكون للمترابك في المحاليل المائية هو H_2Y^{2-} . وترجع أهمية الايديتا كعامل معيار إلى قدرتها على التصرف كعامل مخلبي رباعي أو سداسي حسب طبيعة كاتيون الفلز بحيث يكون حلقتين أو ثلاث حلقات خماسية على التوالي مما يؤدي إلى

تكوين مترابك بنسبة ١ : ١ وكل جرام أيوني واحد من H_4Y يحتاج إلى جرام أيوني واحد أيضا من كاتيون الفلز بغض النظر عن تكافؤه و هذا التفاعل يؤدي إلى تحرر جرامين أيونين من الهيدروجين أي أن عملية تكوين المترابك هي عملية معتمدة على الرقم الهيدروجيني لوسط التفاعل.

أنواع المعايرات بالاديتا:

١ / المعايرة المباشرة:

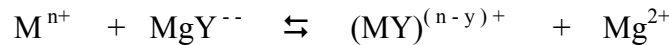
وفيها يتم تنظيم الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يجب أن يحتوي على أيون الفلز المراد تعيينه إلى الرقم الهيدروجيني المناسب. ثم تتم المعايرة المباشرة مع محلول EDTA القياسي. وخلال عملية المعايرة يتناقص تركيز أيونات الفلز تدريجيا حتى تختفي تماما عند نقطة النهاية وهذه النقطة يمكن تعيينها باستخدام دليل مناسب للكشف عن قيمة pM (طريقة الدلائل الفلزية) أو تتم عن طريق قياس قيمة pH للمحلول بالطرق البوتنشومترية.

٢ / المعايرة الراجعة:

يستحيل في كثير من الأحيان تعيين بعض الفلزات بشكل مباشر حيث أنها قد تترسب في المحلول عند الرقم الهيدروجيني المستخدم أو أنها تكون مترابكات مع الاديتا ببطء أو لعدم توفر الدليل الفلزي المناسب. في هذه الحالات يضاف زيادة من محلول قياسي من الاديتا إلى أيونات الفلز المراد تعيينه ثم ينظم الرقم الهيدروجيني للمحلول الناتج وتعاير الزيادة من الاديتا بواسطة محلول قياسي لأيون فلزي مناسب يتفاعل مباشرة مع الاديتا وتعين نقطة النهاية بواسطة دليل فلزي مناسب للأيون الذي تجري به المعايرة الراجعة.

٣ / معايرات الإحلال أو الاستبدال:

يستخدم هذا النوع من المعايرات لتعيين أيونات الفلزات التي لا تتفاعل مع الأدلة الفلزية أو لتعيين أيونات الفلزات التي تكون مع الاديتا مترابكات أكثر ثباتا من مترابكات الاديتا مع أيونات Mg أو Zn وفي هذه الحالات يمكن معايرة الأيون الفلزي المراد تعيينه مع مترابك $EDTA - Mg$ حيث يتم التفاعل التالي:



الذي يعني أن الفلز M^{n+} يحل محل المغنيسيوم في مترابكه مطلقا عدد من أيونات Mg^{2+} مكافئا لعدد أيونات الفلز التي حلت محلها وبالتالي يمكن إجراء معايرة لأيونات Mg^{2+} بشكل مباشر ومنه يتم تعيين تركيز M^{n+} .

الدلائل الفلزية : Metal Indicators

يعتمد نجاح عملية المعايرة بالاديتا على التحديد الدقيق لنقطة النهاية. وأحد أكثر هذه الطرق انتشارا طريقة الدلائل الفلزية التي هي عبارة عن صبغات عضوية لها القدرة على تكوين مترابكات مع العديد من أيونات الفلزات. ومن أمثلتها دليل الايروكروم الأسود T (EBT) الذي يستخدم للمعايرة المباشرة لأيونات Mg , Zn , Mn . ودليل الميروكسيد الذي يستخدم للمعايرة المباشرة لأيونات Ni , Cu , Ca . ودليل الزيلنول البرتقالي الذي يستخدم للمعايرة المباشرة لأيونات Th , Co , Bi وغيرها.

ومن أهم الشروط الواجب توفرها في الدليل الفلزي ما يلي:

- ١/ أن يبقى لون مترابك (الدليل - الفلز) قويا وواضحا حتى قرب نقطة النهاية أي حتى يصبح معظم أيونات الفلز مرتبطة مع الاديتا.
- ٢/ أن التغيير اللوني يجب أن يكون محددًا أو على الأقل اختياري.
- ٣/ أن يكون مترابك (الدليل - الفلز) أقل ثباتا من مترابك (الاديتا - الفلز) حتى تحل الاديتا محل الدليل في مترابكه مع الفلز.
- ٤/ يجب أن يكون هناك فارق لوني واضح بين لون جزيئات الدليل الحرة في المحلول ولون مترابك (الدليل - الفلز) حتى يمكن ملاحظتها بسرعة.

٥/ يجب أن تتحقق كل الشروط السابقة عند مدى الرقم الهيدروجيني الذي تجري عنده المعايرة.

بعض الملاحظات الهامة في معايرات الاديئا

١/ ضبط الرقم الهيدروجيني:

من المهم التأكد من أن المحلول له رقم هيدروجيني مطابق للرقم المطلوب في التجربة ويتم هذا عن طريق استخدام جهاز قياس الرقم الهيدروجيني pH - meter أو باستخدام ورق pH .

٢/ كمية الدليل المستخدم:

لأن إضافة كمية كبيرة من الدليل يمكن أن تؤدي إلى الكثير من الأخطاء في الكشف عن نقطة النهاية لذلك يجب الحذر عند إضافة الدليل بحيث لا تتجاوز الكمية الموصى بها.

٣/ كشف نقطة النهاية:

في الكثير من معايرات الاديئا يجب الحذر الشديد عند الإضافة قرب نقطة النهاية لأنه ربما يكون التغير اللوني بطئ وفي بعض الأحيان يلزم إلى جانب الرج المستمر والسريع أن نعمل على تدفئة المحلول إلى حوالي ٤٠ درجة مئوية

٤/ تركيز أيون الفلز المعايير:

في كثير من الأحيان لا يجب أن يتجاوز تركيز أيون الفلز مدى ٠,٢٥ مل مول في حجم قدره ٥٠ - ١٥٠ مل من المحلول حتى يمكن كشف نقطة النهاية بسهولة.

تعيين عيارية محلول الاديئا:

يتم هذا عن طريق معايرة محلول الاديئا بمحلول قياسي من كبريتات أو كلوريد المغنيسيوم أو أكسيد الزنك وتتم المعايرة بشكل مباشر مع وجود دليل الايروكروم الأسود T.

تطبيقات على معايرات الاديئا

التجربة الأولى: تعيين تركيز وقوة محلول الاديئا باستخدام محلول قياسي من كبريتات المغنيسيوم

ويتم ذلك باستخدام محلول قياسي من الملح ثنائي الصوديوم للاديئا (لأن الاديئا الحمض شحيحة الذوبان في الماء) والدليل المستخدم في هذه المعايرة هو الايروكروم الأسود Eriochrome Black T أو اختصارا EBT

المواد اللازمة:

كبريتات مغنيسيوم مائية Analar معلومة التركيز - محلول الاديئا مجهول التركيز - محلول منظم pH 10 - دليل الايروكروم الأسود EBT

خطوات العمل:

أولا تحضير محلول كبريتات المغنيسيوم القياسي:

لتحديد عدد الجرامات اللازمة لتحضير المحلول القياسي فإنه يلزم الآتي:

معرفة الوزن الجزيئي للكبريتات من العبوة، حيث يصعب حسابها إذا لم نعرف عدد جزيئات ماء التبلر وهذه تتحدد من الصيغة المكتوبة على العبوة.

معرفة الحجم اللازم تحضيره و هذا يتحدد حسب الدورق القياسي المستخدم.

تطبيق القانون: $\text{عدد الجرامات المأخوذة} = \text{الوزن الجزيئي} \times \text{التركيز (مولاري)} \times \text{الحجم باللتر}$

طريقة التحضير:



• اوزني في كأس صغير سعة ١٠٠ مل الكمية المطلوبة من كبريتات

الماغنسيوم (وفقا لما تم حسابه من القانون السابق) وذلك على ميزان حساس يقيس لثالث رقم عشري.

• اذبيب الكبريتات في قليل من الماء المقطر بمساعدة ساق زجاجية ثم انقلها إلى الدورق القياسي (٢٥٠ مل).

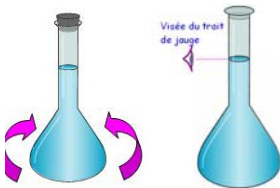
• استخدم المزيد من الماء المقطر لنقل ما قد يكون بقي من آثار المادة في الكأس وكرري ذلك حتى انتهاء آثار الكبريتات كلها من الكأس.

• أكمل الدورق إلى العلامة في رقبة الدورق بواسطة الماء المقطر، مع

مراعاة أن الإضافة قرب العلامة تكون نقطة نقطة بواسطة قارورة الغسيل

البلاستيكية وأن يكون تقعر السائل عند العلامة.

• غطي الدورق جيدا ثم رجي المحلول.



ثانيا تعيين تركيز محلول الاديئا

١ / بواسطة ماصة حجمية اسحبي ١٠ مل من محلول كبريتات المغنيسيوم المحضر وانقلها إلى الدورق المخروطي النظيف ثم خففي بإضافة ١٠ ماء مقطر.

٢ / أضيفي (بواسطة المخبار) ٥ مل محلول منظم pH 10 ثم قليل من الدليل الصلب.

٣ / املئي السحاحة بمحلول الاديتا المراد تعيين تركيزه ثم عايري حتى يتغير اللون من الأحمر الخمري إلى الأزرق.

٤ / كرري التجربة حتى تحسلي على ٣ قراءات متقاربة (بفارق لا يزيد عن ٠,١ مل).

٥ / دوني النتائج في جدول و خذي متوسط القراءات لحساب التركيز و قوة المحلول.

طريقة الحساب:

يتم حساب تركيز محلول الاديتا من العلاقات التالية:

$$(EDTA) \quad M \times V = \bar{M} \times \bar{V} \quad (MgSO_4)$$

التجربة الثانية: تقدير النيكل.

الأساس النظري:

يمكن تقدير النيكل بواسطة EDTA بطريقة المعايرة المباشرة باستخدام دليل الميروكسيد عند pH=7 . كما يمكن استخدام دليل البروموبيروجالول للتقدير عند ضبط الرقم الهيدروجيني بواسطة محلول منظم من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم ، كما يمكن تقدير النيكل بطريقة المعايرة الراجعة باستخدام دليل الإيروكروم الأسود T (EBT).

المواد اللازمة:

محلول نيكل مجهول التركيز - محلول منظم (كلوريد أمونيوم - هيدروكسيد أمونيوم) - دليل الميروكسيد - محلول قياسي من الاديتا.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول النيكل إلى دورق مخروطي وخفي بالماء المقطر إلى ١٠٠ مل.

٢/ أضيفي حوالي ٥٠ ملجم من الدليل و ١٠ مل من كلوريد الأمونيوم ثم نقطة نقطة من الأمونيا المركزة حتى يصبح المحلول متعادل عند الرقم الهيدروجيني ٧ ويتحول إلى اللون الأصفر.

٣/ عايري بواسطة محلول الاديتا القياسي حتى قرب نقطة النهاية ثم اجعلي المحلول قلوي بإضافة ١٠ مل من محلول الأمونيا واستمري في المعايرة حتى يتغير اللون من الأصفر إلى البنفسجي.

ملاحظة: إذا لم يكن الرقم الهيدروجيني للمحلول عند نقطة النهاية مساويا ١٠ فإن لون المحلول سيكون أصفر يرتقالي مما يعوق ملاحظة التغير اللوني لنقطة النهاية لذلك يجب وضع المزيد من الأمونيا حتى نحصل على لون أصفر واضح.

٤/ احسبي تركيز وقوة محلول النيكل.

طريقة الحساب:

يمكن إيجاد تركيز محلول النيكل (بالمولار) من العلاقة :

$$(EDTA) \quad M \times V = \bar{M} \times \bar{V} \quad (Ni \text{ solution})$$

قوة محلول النيكل جم/لتر = المولارية × الوزن الجزيئي لمخ النيكل.

التجربة الثالثة: تقدير عسر الماء باستخدام محلول قياسي من الايديتا.

عسر الماء:

يعرف عسر الماء أو الماء العسر بأنه الماء الذي يعمل على ترسيب الصابون. وعلميا يترسب الصابون بفعل معظم الكاتيونات عديدة الشحنة وحيث أن المياه الطبيعية عادة ما تحتوي على أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم بتركيز يفوق كثيرا تركيز الأيونات الأخرى لذلك فقد اعتبر أن السبب في عسر الماء هو وجود أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم ويقاس مقدار العسر على أساس مكافئات كربونات الكالسيوم. وينقسم عسر الماء إلى قسمين:

١/ عسر الكربونات أو العسر المؤقت:

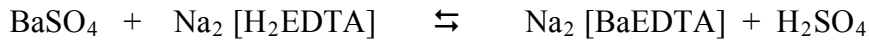
وهو ناتج عن وجود بيكربونات الكالسيوم والمغنيسيوم والتي يمكن التخلص منها عن طريق غلي الماء مدة كافية لتحويل البيكربونات الذائبة إلى كربونات غير ذائبة والتي يتخلص منها بالترشيح العادي وبذلك يزال عسر الماء المؤقت (وهذه الأملاح هي المسؤولة عن الرواسب في الغلايات والبرادات).

٢/ العسر الدائم:

وهو ناتج عن وجود أملاح ذائبة أخرى للكالسيوم والمغنيسيوم وعادة ما تكون الكبريتات. وهذا العسر الدائم لا يزال بالغليان ومجموع عسر الماء المؤقت والدائم يساوي العسر الكلي للماء - العسر الكلي للماء = العسر المؤقت + العسر الدائم ويقاس عسر الماء بواسطة عدد المليلجرامات المكافئة من الكالسيوم والمغنيسيوم الذائبة في الماء.

الأساس النظري لتقدير العسر الكلي عمليا:

يتفاعل الملح الصوديومي للاديتا مع أملاح الكالسيوم والباريوم مكونة معقد ثابت:



وهذا التفاعل يميل إلى الجهة اليمنى وذلك بإضافة مادة قلوية تتفاعل مع حامض الكبريتيك المتكون أما عند pH حامضية فسيسير التفاعل إلى الجهة اليسرى. ولذلك يستخدم محلول منظم عند pH = 10 وهو مخلوط من $[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}]$.

وهذه الطريقة مناسبة ودقيقة، وفيها يتم أخذ عينة المياه ويضاف إليها المحلول المنظم لجعل الوسط قلوي ثم تعابير بمحلول الايديتا في وجود دليل الايروكروم الأسود T الذي يعطي لون أحمر عنابي في وجود الكالسيوم والمغنيسيوم لتكوينه معقد مع أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم ونظرا لكون هذا المعقد أقل ثباتا من معقد الايديتا مع هذه الأيونات لذلك فإنه عند المعايرة يتكون معقد الايديتا مع الكالسيوم والمغنيسيوم تاركة الدليل الذي يصبح لونه أزرق.

المواد اللازمة:

ماء صنبور - محلول قياسي للاديتا - دليل الايروكروم الأسود T - محلول منظم (pH = 10).

خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ٥٠ مل من ماء الصنبور إلى دورق مخروطي وخففي هذه الكمية إلى ١٠٠ مل بالماء المقطر.
- ٢/ أضيفي ٥ مل من المحلول المنظم ثم أضيفي ٠,١ جم من دليل الايروكروم الأسود T وقلبي حتى يذوب الدليل.
- ٣/ عايري بواسطة محلول الايديتا حتى يتحول اللون الأحمر إلى اللون الأزرق. 4 / احسبي كمية عسر الماء.

طريقة الحساب:

بفرض أن حجم محلول الايديتا المستهلك = V وتركيزه = M

$$\text{فإن عسر الماء} = \frac{1000}{50} \times M \times V$$

رابعاً: معايير الأكسدة والاختزال

Oxidation - Reduction Titration

تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هي تلك التفاعلات التي يصاحبها انتقال إلكترون واحد أو أكثر من ذرة أو أيون أو جزيء إلى ذرة أو أيون أو جزيء آخر.

عملية الأكسدة Oxidation:

هي العملية التي تفقد فيها الذرة أو الأيون إلكترون واحد أو أكثر.

عملية الاختزال Reduction:

هي العملية التي تكتسب فيها الذرة أو الأيون إلكترون واحد أو أكثر.

العامل المؤكسد Oxidizing Agent:

هو تلك المادة التي لديها ميل لاكتساب الإلكترونات وتتحول تبعاً لذلك إلى حالة تأكسديه أكثر سالبية.

العامل المختزل Reducing Agent:

هو تلك المادة التي لديها ميل لفقد الإلكترونات وتتحول تبعاً لذلك إلى حالة تأكسديه أكثر إيجابية.

الوزن المكافئ لعامل مؤكسد أو مختزل:

هو عبارة عن الوزن الجزيئي مقسوماً على عدد الإلكترونات التي يكتسبها أو يفقدها جزيء واحد من تلك المادة أثناء التفاعل.

الوزن المكافئ = الوزن الجزيئي / (التغير في التكافؤ × عدد الذرات التي شملها التغيير).

الأدلة المستخدمة في تفاعلات الأكسدة والاختزال:

هناك ثلاثة أنواع من الأدلة وهي الدليل الذاتي - الدليل الداخلي - الدليل الخارجي.

أولا : التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم

تعتبر برمنجنات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوي خصوصا في الوسط الحمضي. وعادة يستخدم حمض الكبريتيك لأنه لا يتأثر ببرمنجنات البوتاسيوم ولا يمكن استخدام حمض الهيدروكلوريك لأنه يتأكسد بواسطة البرمنجنات إلى الكلور تبعاً للمعادلة التالية:



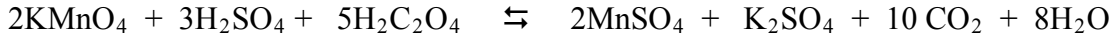
وبرمنجنات البوتاسيوم ليست مادة قياسية أولية لأنه يصعب الحصول عليها في حالة نقية وتكون دائما محتوية على ثاني أكسيد المنجنيز ولذلك فإنه بعد إذابتها ترشح لفصل ثاني أكسيد المنجنيز خلال الصوف الزجاجي ثم تعابير بمادة قياسية أولية مثل حمض الأكساليك أو أكسالات الصوديوم.

وتعمل برمنجنات البوتاسيوم كدليل ذاتي نظرا لكونها بنفسجية اللون وعند اختزالها تصبح عديمة اللون.

التجربة الأولى : تعيين عيارية وقوة محلول برمنجنات البوتاسيوم باستخدام محلول قياسي من حمض الأكساليك.

الأساس النظري:

تؤكسد برمنجنات البوتاسيوم حمض الأكساليك في وسط حمضي إلى ثاني أكسيد الكربون طبقاً للمعادلة التالية:



ويكون التفاعل تاماً عند درجة حرارة 60 إلى 90 °م.

المواد اللازمة:

محلول قياسي لحمض الأكساليك - محلول برمنجنات البوتاسيوم مجهول العيارية - حمض كبريتيك مخفف.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من حمض الأكساليك إلى دورق مخروطي وأضيفي كمية مماثلة من حمض الكبريتيك المخفف.

٢/ سخني المحلول إلى حوالي 60-90 درجة مئوية (قبل الغليان) وأضيفي البرمنجنات ببطء من السحاحة والمحلول ساخن حتى يبدأ ظهور اللون الوردي الفاتح.

وإذا تكون راسب بني أثناء المعايرة فإن ذلك يرجع إلى إحدى العوامل التالية:

أ / أن درجة الحرارة قد تكون أقل من 60 درجة مئوية ولذلك سخني دائما حتى تظل درجة الحرارة مناسبة.

ب / أن إضافة البرمنجنات قد حدثت بسرعة.

ج / أن كمية حمض الكبريتك غير كافية.

٣/ كرري التجربة مرتين وخذي المتوسط.

٤/ احسبي عيارية وقوة محلول برمنجنات البوتاسيوم

طريقة الحساب:

تحسب عيارية محلول برمنجنات البوتاسيوم كالتالي:

١/ من العلاقة :

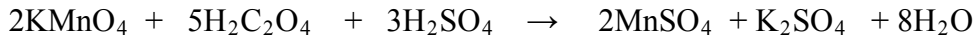
$$(\text{KMnO}_4) \quad N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \quad (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

قوة البرمنجنات جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الثانية: تعيين قوة وعيارية كل من حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم في مخلوط منهما باستخدام محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم.

الأساس النظري:

يعتمد تقدير عيارية وقوة كل من حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم على أن كلا من المادتين تتفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي تبعاً للمعادلات التالية:



بينما يتفاعل حمض الأكساليك فقط مع هيدروكسيد الصوديوم في وجود دليل الفينولفيثالين (تفاعل حمض ضعيف مع قاعدة قوية). ومن حساب عيارية حمض الأكساليك باستخدام هيدروكسيد الصوديوم يمكن تعيين حجم برمنجنات البوتاسيوم المتفاعلة مع حمض الأكساليك وبالتالي يمكن تعيين حجم برمنجنات البوتاسيوم المتفاعلة مع أكسالات الصوديوم.

المواد اللازمة:

محلول برمنجنات البوتاسيوم القياسي - محلول هيدروكسيد الصوديوم قياسي- مخلوط من حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم مجهول التركيز- دليل الفينولفيثالين.

خطوات العمل:

أ / حساب عيارية وقوة حمض الأكساليك:

١/ انقلي ١٠ مل من المخلوط بالماصة إلى دورق مخروطي وخففي بالماء المقطر ثم أضيفي قطرتين من الفينولفيثالين.

٢/ عايري باستخدام هيدروكسيد الصوديوم.

٣/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول.

٤/ احسبي عيارية وقوة حمض الأكساليك في المخلوط.

ب / حساب عيارية وقوة أكسالات الصوديوم:

١/ انقلي ١٠ مل أخرى بالماصة من المخلوط إلى الدورق المخروطي ثم أضيفي ٢٠ مل من حمض الكبريتيك المخفف .

٢/ سخني حتى ٦٠ درجة مئوية ثم عايري باستخدام برمنجنات البوتاسيوم حتى يتكون اللون الوردي الفاتح.

٣/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول.

٤/ احسبي عيارية وقوة أكسالات الصوديوم في المخلوط .

طريقة الحساب:

نفرض أن V_1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم قد استخدم في المعايرة الأولى

تحسب عيارية حمض الأكساليك من العلاقة:

$$(\text{NaOH}) N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2 (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$$

وقوة حمض الأكساليك = العيارية N_2 × الوزن المكافئ لحمض الأكساليك

وبمعرفة عيارية حمض الأكساليك في المخلوط N_2 يمكن حساب عيارية أكسالات الصوديوم N_3 من العلاقة:

$$(\text{KMnO}_4) N \times V = (\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) N_2 \times V_1 + (\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) N_3 \times V_1$$

حيث أن V_1 حجم المخلول المعيار = ١٠ مل * V و N حجم و عيارية البرمنجنات.

في حالة تساوي عيارية البرمنجنات وهيدروكسيد الصوديوم فإن :

V_1 مل من هيدروكسيد الصوديوم = V_1 مل من محلول البرمنجنات

نفرض أن V_2 من برمنجنات البوتاسيوم قد استخدمت في المعايرة الثانية ليتفاعل مع حمض الأكساليك وأكسالات الصوديوم .

إذا حجم البرمنجنات المكافئ لأكسالات الصوديوم فقط هو $V = (V_2 - V_1)$ ثم تحسب عيارية الأكسالات من العلاقة :

$$(KMnO_4) \quad N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \quad (Na_2C_2O_4)$$

وقوة أكسالات الصوديوم جم/لتر = العيارية $\bar{N} \times$ الوزن المكافئ لأكسالات الصوديوم

التجربة الثالثة: تعيين عيارية وقوة محلول النيتريت بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم.

الأساس النظري:

يتفاعل النيتريت مع برمنجنات البوتاسيوم عند درجة ٤٠ درجة مئوية طبقاً للمعادلة التالية:



ولا تصلح طريقة إضافة البرمنجنات إلى محلول النيتريت بالطريقة العادية أي أنه عند إضافة محلول البرمنجنات من السحاحة إلى محلول النيتريت الحمضي في الدورق المخروطي فإنه يفقد جزءاً من النيتروز المتطاير ولا يدخل في التفاعل مع البرمنجنات .

ولكن يمكن الحصول على نتائج دقيقة إذا أضيف محلول النيتريت من السحاحة إلى حجم معين من البرمنجنات المحمضة بحمض الكبريتيك المخفف حتى يزول لون البرمنجنات.

المواد اللازمة:

محلول برمنجنات البوتاسيوم معلوم التركيز - محلول نيتريت الصوديوم مجهول التركيز - حمض كبريتيك مخفف.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم إلى دورق مخروطي ثم أضيفي كمية مساوية من حمض الكبريتيك المخفف ثم خففي بالماء المقطر حتى ١٥٠ مل وسخني إلى درجة ٤٠ درجة مئوية.

٢/ أضيفي محلول النيتريت من السحاحة ببطء حتى اختفاء لون البرمنجنات مع ملاحظة أن يكون طرف السحاحة قريب من سطح البرمنجنات في الدورق المخروطي.

٣/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذي متوسط الحجم.

٤/ احسبي عيارية وقوة النيتريت في العينة.

طريقة الحساب:

تحسب عيارية وقوة النيتريت من العلاقات:

$$(NaNO_2) \quad N \times V = \bar{N} \times \bar{V} \quad (KMnO_4)$$

قوة محلول النيتريت جم/لتر = العيارية \times الوزن المكافئ.

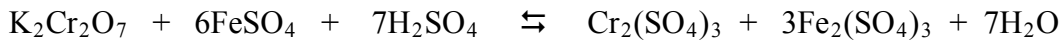
ثانيا : التأكسد بواسطة بيكرومات البوتاسيوم

تتميز بيكرومات البوتاسيوم بأنه يمكن الحصول عليها في صورة نقية كما أن محاليلها ثابتة دائما ولذلك يمكن استخدامها لتحضير محاليل قياسية أولية منها. كما أنه يمكن استخدامها بأمان في وجود حمض الهيدروكلوريك دون أن يتأكسد بشرط أن يكون الحمض باردا ولا يزيد تركيزه عن ١ أو ٢ عياري.

التجربة الأولى: تعيين عيارية وقوة الحديدوز في محلول كبريتات الحديدوز بواسطة محلول قياسي من بيكرومات البوتاسيوم.

الأساس النظري:

يتأكسد الحديدوز إلى حديدك بواسطة البيكرومات تبعا للمعادلة التالية:



المواد اللازمة:

محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي - محلول كبريتات الحديدوز مجهول التركيز - حمض الكبريتيك المخفف - دليل ثنائي فينيل الأمين - محلول حديدي سيانو البوتاسيوم - حمض الفوسفوريك.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز إلى الدورق المخروطي.

٢/ أضيفي ١٠ مل من حمض الكبريتيك المخفف و أضيفي ٥ مل من حمض الفوسفوريك و ١ مل من دليل ثنائي فينيل الأمين.

٣/ عايري بواسطة البيكرومات حيث يتكون أولا لون أخضر وبقم اللون إلى الأخضر المائل إلى الزرقة قبل نقطة التكافؤ يظهر لون أزرق بنفسجي زاه لا يتغير بالرج أو بإضافة كميات أخرى من البيكرومات.

٤/ احسبي عيارية وقوة الحديد في كبريتات الحديدوز.

يمكن إيجاد عيارية الحديدوز من العلاقة:

$$(K_2Cr_2O_7) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} (FeSO_4)$$

وقوة محلول الحديدوز جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

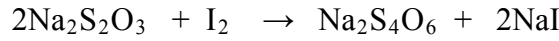
ثالثا : عمليات الأكسدة والاختزال بواسطة اليود.

Iodimetry and Iodometry

تنقسم عمليات الأكسدة بواسطة اليود إلى قسمين:

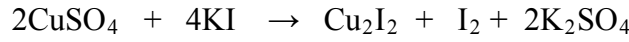
أ / الطريقة المباشرة Iodimetry :

وتشتمل على عمليات المعايرة المستخدم فيها محلول معلوم القوة من اليود.



ب / الطريقة غير المباشرة Iodometry :

وتشتمل على عمليات المعايرة التي ينفرد فيها اليود نتيجة حدوث تفاعل كيميائي.



ويعاير اليود المنفرد بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم .

ولا يمكن تحضير محلول قياسي أولي من اليود لأنه سهل التطاير ولذلك فإن محلوله في الماء يتغير تركيزه باستمرار. وفي عمليات التأكسد المباشر يذاب اليود في يوديد البوتاسيوم وكلما زاد تركيز يوديد البوتاسيوم كلما زادت قابلية ذوبان اليود وذلك لتكون ثالث يوديد البوتاسيوم.

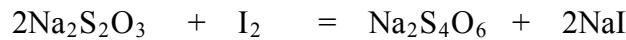
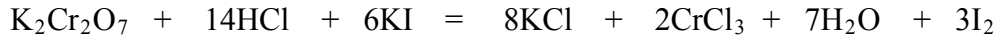
ويتفاعل ثالث يوديد البوتاسيوم بنفس الطريقة تماما مثل محلول اليود فالضغط البخاري لمحلول ثالث يوديد البوتاسيوم أقل من الضغط البخاري لمحلول اليود في الماء النقي ولذلك يقل تطاير اليود في محلول ثالث يوديد البوتاسيوم ويعاير اليود هذا مع ثيوكبريتات الصوديوم.

ويمكن أن يعمل اليود كدليل ذاتي لأنه عند الاختزال يختفي اللون البني لليود وتتكون أيونات اليوديد عديمة اللون. وبالرغم من ذلك فإن تحول اللون من البني إلى عديم اللون غير كاف لاكتشاف نقطة التكافؤ لذلك يستخدم محلول النشا كدليل حيث يعطي اللون الأزرق مع اليود.

التجربة الأولى: تعيين عيارية وقوة محلول ثيوكبريتات الصوديوم باستخدام محلول قياسي من بيكرومات البوتاسيوم.

الأساس النظري:

تتفاعل بيكرومات البوتاسيوم مع يوديد البوتاسيوم في وسط حمضي وينطلق اليود الذي يعاير بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم وفق المعادلات التالية:



المواد اللازمة:

محلول ثيوكبريتات الصوديوم مجهول التركيز - محلول قياسي من بيكرومات البوتاسيوم - يوديد البوتاسيوم الصلب - بيكرونات الصوديوم الصلب - حمض هيدروكلوريك مركز - محلول النشا.

خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ١٠٠ مل من الماء إلى دورق مخروطي نظيف.
- ٢/ أضيفي حوالي ١ جم من يوديد البوتاسيوم ثم ١ جم من بيكربونات الصوديوم لمعادلة الزيادة من حمض الهيدروكلوريك.
- ٣/ رجي المحلول جيدا حتى يذوب الملح ثم أضيفي بالماصة ١٠ مل من محلول البيكرومات القياسي.
- ٤/ أضيفي بعد ذلك و ببطء ٣ مل من حمض الهيدروكلوريك المركز مع التقليب المستمر.
- ٥/ رجي المخلوط جيدا ثم عايري اليود المنطلق باستخدام محلول الثيوكبريتات.
- ٦/ عندما يكتسب المحلول لونا أخضر مصفر أضيفي حوالي ١ مل من محلول النشا.
- ٧/ استمري في إضافة محلول الثيوكبريتات نقطة نقطة حتى بدء تحول اللون من الأزرق المخضر إلى الأخضر الفاتح.
- ٨/ احسبي عيارية وقوة محلول ثيوكبريتات الصوديوم.

طريقة الحساب:

يمكن حساب عيارية محلول الثيوكبريتات من العلاقة:

$$(K_2Cr_2O_7) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} (Na_2S_2O_3)$$

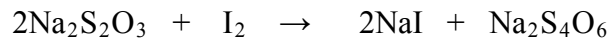
وقوة الثيوكبريتات تحسب من العلاقة:

القوة جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الثانية: تعيين عيارية وقوة محلول اليود بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم.

الأساس النظري:

يجري التفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم واليود طبقا للمعادلة التالية:



المواد اللازمة:

محلول اليود مجهول العيارية - محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم التركيز - محلول النشا .

خطوات العمل:

- ١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول اليود إلى دورق مخروطي وأضيفي إليه حوالي ١٠ مل من الماء المقطر.
- ٢/ أضيفي من السحاحة ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصير اللون أصفر باهت ثم أضيفي إلى الدورق ١ مل من محلول النشا.
- ٣/ أكمل المعايير بالاستمرار في إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق.
- ٤/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذي متوسط الحجم.
- ٥/ احسبي عيارية وقوة محلول اليود.

طريقة الحساب:

يمكن حساب عيارية محلول اليود من العلاقة:

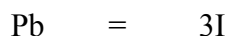
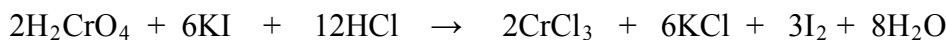
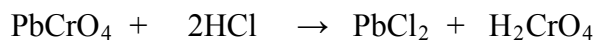
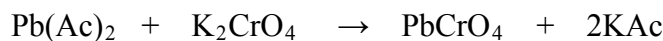
$$(I_2) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} (Na_2S_2O_3)$$

وقوة محلول اليود جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الثالثة: تقدير الرصاص.

الأساس النظري:

يترسب الرصاص على هيئة كرومات الرصاص بواسطة إضافة كرومات أو بيكرومات البوتاسيوم إلى محلول الرصاص في وجود محلول منظم من حمض الخليك وخلات الصوديوم أو الأمونيوم، يغسل الراسب بالماء ويذاب في حمض الهيدروكلوريك المخفف ويعامل بمحلول يوديد البوتاسيوم ثم يعاير اليود المنفرد بواسطة محلول معلوم القوة من ثيوكبريتات الصوديوم.



الوزن المكافئ للرصاص = الوزن الذري / 3

يمكن تقدير الرصاص بطريقة أخرى وفيها يضاف زيادة معلومة من محلول بيكرومات البوتاسيوم ويرشح الراسب المتكون وتقدر الزيادة من البيكرومات بإضافة يوديد البوتاسيوم ويعاير اليود المنفرد بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم القوة.

المواد اللازمة:

محلول خلات الرصاص مجهول التركيز - محلول معلوم القوة من ثيوكبريتات الصوديوم - حمض الهيدروكلوريك المخفف - محلول بيكرومات البوتاسيوم - محلول يوديد البوتاسيوم 10% - حمض الخليك - دليل النشا.

خطوات العمل:

1/ انقلي بالماصة 10 مل من محلول خلات الرصاص إلى ورق مخروطي وخففي بحوالي 80 مل من الماء المقطر ثم سخني للغيان ثم أضيفي 5 مل من محلول بيكرومات البوتاسيوم الساخن ونقطتين من حمض الخليك وأغلي بلطف مدة 5 دقائق.

2/ رشحي الراسب (كرومات الرصاص) واغسلي بالماء البارد.

3/ انقلي الراسب إلى ورق مخروطي وأذيبه في حمض الهيدروكلوريك المخفف ثم أضيفي 10 مل من يوديد البوتاسيوم.

4/ عايري اليود المنفرد بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح اللون أصفر باهت ثم أضيفي 2 مل من محلول النشا وأستمري في إضافة الثيوكبريتات حتى يصبح لون المحلول أخضر رائق وتكون نقطة التكافؤ أكثر وضوحاً بالتخفيف بالماء.

5/ احسبي قوة وتركيز الرصاص في المحلول.

طريقة الحساب:

يتم حساب عيارية محلول خلات الرصاص من العلاقة:

$$(\text{Pb}(\text{Ac})_2) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

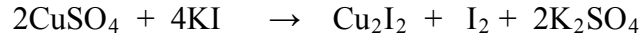
ومن ثم يمكن حساب قوة تركيز الرصاص من العلاقة:

قوة محلول الرصاص جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

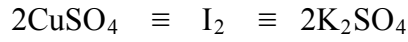
التجربة الرابعة: تقدير النحاس في كبريتات النحاس.

الأساس النظري:

تتفاعل كبريتات النحاس مع يوديد البوتاسيوم حسب المعادلة التالية:



ويتضح من هذه المعادلة أن:



مكافئ النحاس = الوزن الذري = 63,5 جم

المواد اللازمة:

محلول ثيوكبريتات الصوديوم معلوم التركيز - محلول كبريتات النحاس مجهول التركيز - محلول النشا.

خطوات العمل:

١/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول كبريتات النحاس إلى ورق مخروطي وأضيفي ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم.

٢/ عايري اليود المنفرد بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يصبح لون المحلول أصفر باهت.

٣/ أضيفي ١ مل من محلول النشا واستمري في إضافة الثيوكبريتات حتى يزول اللون الأزرق. (يبقى راسب أبيض من يوديد النحاسوز).

٤/ كرري التجربة مرتين ودوني النتائج في جدول وخذي متوسط الحجم.

٥/ احسبي عيارية وقوة النحاس في كبريتات النحاس.

طريقة الحساب:

تحسب العيارية من العلاقة:

$$(\text{CuSO}_4) N \times V = \bar{N} \times \bar{V} (\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

وتحسب القوة من العلاقة:

قوة محلول النحاس جم/لتر = العيارية × الوزن المكافئ.

التحليل الوزني

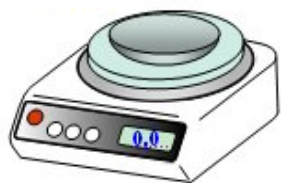
Gravimetric Analysis

طرق التحليل الوزني هي إحدى الطرق التقليدية للتحليل الكمي والتي تعتمد على استخدام الميزان الحساس في تقدير المكونات. وتتم عملية التحليل الوزني باستخدام الترسيب الكيميائي على عدة خطوات هي: إذابة العينة – المعالجة الأولية للعينة – الترسيب- الهضم – الترشيح – الغسيل – التجفيف أو الحرق – الوزن – الحسابات.

ومن أهم الأدوات المستخدمة في عمليات التحليل الوزني:

١/ الميزان Balance:

بما أن الأساس في عملية التحليل الوزني هو معرفة الوزن فالوزن الصحيح هو البداية السليمة للتحليل الكيميائي. ومعظم الموازين المتوفرة حاليا هي موازين إلكترونية تعطي الوزن مباشرة، ويراعى ما يلي عند استخدام الموازين:

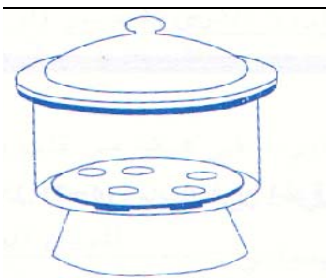


- وضع الميزان على رف ثابت حتى لا يتأثر بأي اهتزازات ويراعى أن يكون الميزان أفقياً.
- يراعى أن يكون الميزان نظيفاً من الداخل والخارج ويتم ذلك باستخدام فرشاة خاصة.
- يجب أن لا توضع أي وزنة ساخنة أو رطبة في الميزان بأن تنتظر أن تبرد الوزنة في المجفف لمدة لا تقل عن ربع ساعة، ويتم وزن المواد الكيماوية الصلبة في زجاجة ساعة.
- يفضل أن يتم الوزن بسرعة حتى لا تبرد الوزنة أكثر من اللازم وحتى لا تمتص رطوبة من الجو فيزيد وزنها. مع مراعاة التعامل مع المادة الموزونة بحرص شديد حتى لا يفقد منها شيء خلال عملية الوزن.
- يفضل استعمال نفس الميزان طوال التحليل.



٢/ المجفف Desiccator:

هو عبارة عن وعاء مصنوع من زجاج سميك وله غطاء محكم وقاع مصمم بشكل يسمح بوضع المادة المجففة (النازعة للماء) وهي عادة كلوريد كالسيوم لامائي أو خامس أكسيد الفسفور أو جل السليكا. ويستخدم المجفف عادة لتوفير جو خال من بخار الماء لتخزين العينات لفترات طويلة. وهناك نوع من المجففات له في أعلى الغطاء منفذ يمكن وصلة بمضخة تفريغ مما يسمح بحفظ العينات في جو خال من الهواء وتحت ضغط مخلخل.

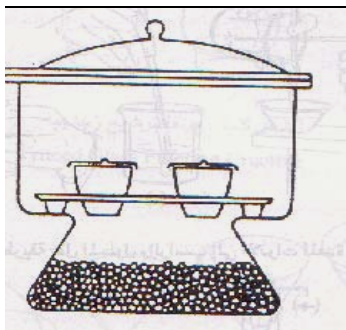


ومن الاحتياطات الواجب مراعاتها في استخدام المجفف:

أ / التأكد من أن المادة الماصة للماء جافة بقدر كبير لأنها لو كانت رطبة فإن المجفف سوف لا يقوم بتجفيف العينة بكفاءة.

ب / عدم الإكثار من فتح المجفف حتى لا يتلوث جوه.

ج / الحرص على وضع مادة الفازلين على مكان التصاق الغطاء بجسم المجفف حتى لا يلتصق الغطاء بالمجفف بشكل يصعب بعدة فتح الغطاء.



٣/ بواتق الحرق Crucibles:

وهي بواتق مصنوعة من السيلكا أو من البلاتين أو من الخزف وهذه الأخيرة هي الأكثر شيوعا والأرخص ثمنا. وتستخدم بواتق الخزف عندما يكون المطلوب حرق العينة على لهب بنزن، وتستخدم بواتق السيلكا لحرق العينات في أفران الحرق. وطريقة إشعال البوتقة لعملية الحرق تختلف حسب طبيعة الراسب المستخدم.

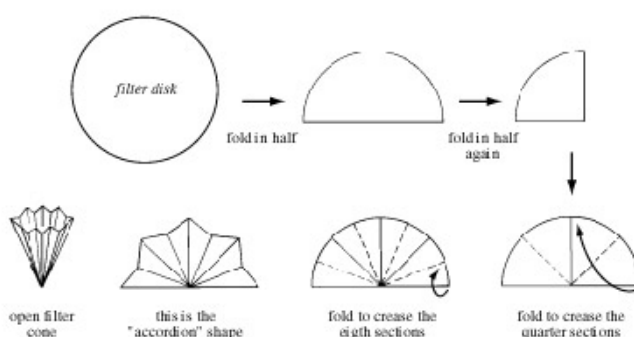
ومن الجدير بالذكر أن عملية تقدير الوزن بطريقة الحرق تستخدم في حالة الرواسب غير النسبية (التي لا يعرف تركيبها بالضبط) حيث يتم تحويلها بالحرق لمادة معلومة التركيب مما يسهل وزنها حسب الصيغة المعلومة وبالتالي يتم تقديرها.



٤/ ورق الترشيح عديم الرماد Ashless Filter Paper:

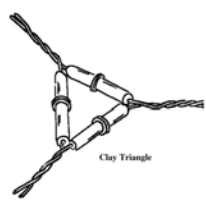
هو نوع من أوراق الترشيح تتميز بأنة عند حرقها لا يتبقى أي آثار من رماد يمكن كشفها بالميزان التحليلي حسب درجة الدقة المطلوبة. وعند استخدام ورق الترشيح يستخدم الحجم المناسب من الورق بحيث يكون أقل من ارتفاع القمع ب ١-٢ سم ويوضع بحيث لا توجد فراغات بينها وبين جدار القمع حتى لا يقلل ذلك من سرعة الترشيح. وحجم ورقة الترشيح يجب أن يتناسب مع حجم الراسب وليس مع حجم الراشح المار خلالها.

• طريقة تجهيز ورقة الترشيح لوضعها في قمع الترشيح



٥/ مثلثات الخزف:

وهي عبارة عن حوامل على شكل مثلث مصنوع من الخزف أو السيلكا وتستخدم لتثبيت البوتقة فوق اللهب أثناء عملية الحرق. ومن الواجب تثبيت المثلث على الحامل الدائري أو حامل اللهب بشكل ثابت بحيث لا تهتز البوتقة عند وضعها عليه.



٦/ المواقد (بنزن- ميكرو) Burners:

وهي المواقد التي تستخدم في حرق البواتق ومن المهم في الموقد الشروط التالية:
أ/ أن يعطي لهب أزرق جاف ولا يسبب وجود أي آثار لرماد على البوتقة لأن هذا الرماد يسبب أخطاء في الوزن.
ب / أن تثبت البوتقة عليه بالشكل الصحيح كما يتضح من الشكل.



٧/ بواتق جوش Gooch Crucible:

وهي بواتق تحتوي على قرص خزفي مسامي مثبت في جسم البوتقة المصنوع من مادة زجاجية عالية المقاومة مثل زجاج البيركس، ويمكن الحصول على هذا النوع من البواتق بدرجات متفاوتة من المسامية حيث تأخذ المسامية أرقام مثل ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ وكلما كبر الرقم كلما صغر قطر المسام، وتعتبر البواتق التي لها مسام بالأرقام ٣ و ٤ هي الأكثر استخداماً لأنها ملائمة لمعظم الرواسب.

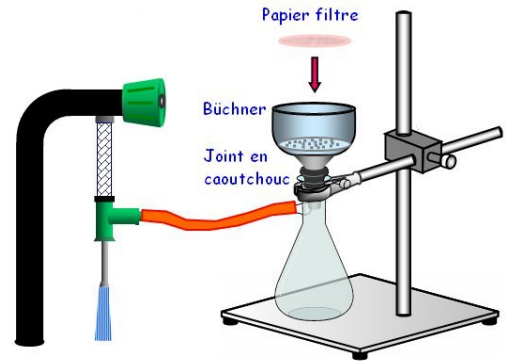
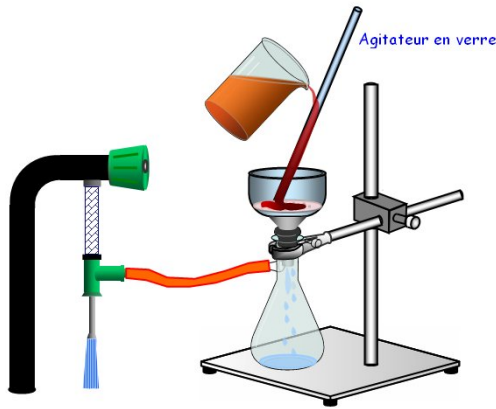
ومن أهم مميزات هذا النوع من البواتق:

أ / أنها مصنوعة من الزجاج مما يجعلها لا تتأثر بمعظم الكيماويات ما عدا حمض الهيدروكلوريك والقلويات المركزة الساخنة.
ب / أنه يمكن تجفيفها عند درجة حرارة ١٥٠ درجة مئوية إلى وزن ثابت ولكنها لا تتحمل درجات أعلى من ٣٠٠ درجة مئوية.



ج / من السهل تنظيفها بحمض الكروميك في حالة الأوساخ الشديدة أو باستخدام محلول ساخن من EDTA

٨/ دورق الترشيح وطريقة الترشيح الصحيحة:



التجربة الأولى: تقدير الرصاص وزنياً.

الأساس النظري:

يتم ترسيب الرصاص من محلول ملح الرصاص في وسط حمضي بإضافة كرومات البوتاسيوم ٤ % .

المواد اللازمة:

محلول نترات الرصاص - حمض خليك مخفف - محلول كرومات البوتاسيوم ٤% - محلول خلاص الصوديوم - بوتقة جوش.

خطوات العمل:

١/ اغسلي بوتقة الترشيح (بوتقة جوش) جيداً بالماء المقطر ثم جفها عند درجة حرارة ١٢٠ درجة مئوية لمدة ٢٠ دقيقة ثم برديها في المجفف وعيني وزنها وتأكدي من ثبات الوزن.

٢/ انقلي ١٠ مل من محلول الرصاص إلى كأس زجاجي سعة ٤٠٠ مل وخففي المحلول بالماء إلى ١٠٠ مل ثم أضيفي حمض الخليك المخفف حتى الحموضة وسخني حتى الغليان.

٣/ أضيفي بالمصاصة ١٠ مل من كرومات البوتاسيوم بالتدريج مع إضافة زيادة طفيفة من الكرومات بحدود ٠,٥ مل.

٤/ اغلي المحلول بهدوء لمدة تتراوح من ٥ إلى ١٠ دقائق أو حتى يتم ترسيب الراسب ويكون لون المحلول أصفر.

٥/ رشحي في بوتقة الترشيح التي سبق غسلها وتجفيفها وتعيين وزنها باستخدام مضخة ترشيح مائية أو كهربائية، ثم اغسلي الراسب بواسطة محلول ساخن من خلاص الصوديوم أو الماء الساخن.

٦/ جففي الراسب إلى درجة حرارة ١٢٠ درجة مئوية حتى الوصول إلى وزن ثابت من كرومات الرصاص (الراسب).

٧/ اوزني راسب كرومات الرصاص $PbCrO_4$.

٨/ احسبي النسبة المئوية للرصاص في العينة.

طريقة الحساب:

١- سجلي ما يلي:

• وزن البوتقة فارغة

• وزن البوتقة مع الراسب

٢- وزن الراسب = وزن البوتقة وبها الراسب - وزنها فارغة.

٣- احسبي معامل التحويل والذي يعطي من المعادلة:

معامل التحويل = (الوزن الذري للعنصر × عدد ذراته في الراسب) ÷ الوزن الجزيئي للراسب الموزون.

٤- وزن العنصر = وزن الراسب × معامل التحويل .

٥- النسبة المئوية للعنصر % = (وزن العنصر / وزن الراسب) × ١٠٠

التجربة الثانية: تقدير ماء التبلر في كلوريد الباريوم المائي.

الأساس النظري :

يتميز كلوريد الباريوم التجاري الذي له الصيغة $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ بفقد ماء التبلر الذي يوجد في تركيبه البللوري عند تسخينه إلى درجة حرارة ١٠٠ درجة مئوية. وحيث أن هذا الملح غير متطاير فإن عملية فقد الماء يمكن أن تجرى عند درجات حرارة عالية حوالي ٨٠٠ ، ٩٠٠ درجة مئوية.

المواد اللازمة

كلوريد باريوم مائي - بوتقة حرق.

خطوات العمل :

١/ أحرق بوتقة الحرق وغطائها حتى الاحمرار لعدة دقائق ثم اتركها في المجفف لمدة ٢٠ دقيقة ثم اوزنها.

٢/ اوزني بدقة ١ جم من كلوريد الباريوم في نفس البوتقة وعيني الوزن.

٣/ ثبتي البوتقة المغطاة على مثلث الحرق بشكل مستقيم على شعلة صغيرة، وبعد عدة دقائق زيدي اللهب بالتدرج على فترات حتى تصلي للمرحلة التي يحيط فيها اللهب قعر البوتقة وتحمر ثم اتركها في هذا الوضع لمدة ١٠ دقائق.

٤/ باستخدام الملقط انقلي البوتقة إلى المجفف واطريها لمدة ٢٠ دقيقة ثم اوزنها وسجلي الوزن.

٥/ كرري عملية الحرق مرة أخرى ثم أعيدي الوزن واستمري في عملية الحرق حتى تحسلي على وزن ثابت.

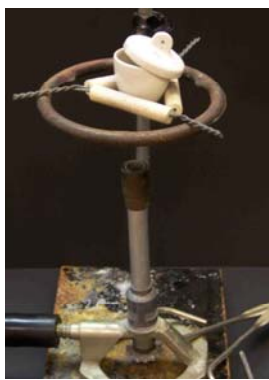
٦/ احسبي نسبة ماء التبلر في كلوريد الباريوم.

طريقة الحساب:

١- وزن كلوريد الباريوم اللامائي = وزن البوتقة قبل التجفيف - وزن البوتقة بعد التجفيف.

٢- وزن ماء التبلر = وزن كلوريد الباريوم المائي - وزن كلوريد الباريوم اللامائي.

٣- النسبة المئوية لماء التبلر (Y) = (وزن الماء × ١٠٠) ÷ وزن كلوريد الباريوم المائي



٤- عدد جزيئات ماء التبلىر في كلوريد الباريوم

النسبة المئوية للماء النسبة المئوية لكلوريد الباريوم

Y 100 - Y

وزن ماء التبلىر الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم المائي

Z 208,246

∴ وزن ماء التبلىر Z = (النسبة المئوية للماء × الوزن المكافئ لكلوريد الباريوم المائي) ÷ (100 - النسبة المئوية للماء)

١ جزئ ماء يزن ١٨ جم

؟ جزئ ماء يزن Z جم

∴ عدد جزيئات ماء التبلىر = وزن ماء التبلىر Z ÷ الوزن الجزيئي للماء (١٨ جم)

التجربة الثالثة: تقدير الحديد وزنياً على هيئة أكسيد الحديدك.

الأساس النظري:

عند معالجة محلول من أيونات الحديدك بزيادة قليلة من محلول مائي من الأمونيا فإنه يتكون راسب عبارة عن هيدروكسيد الحديدك المائي الذي له الصيغة $Fe(OH)_3 \cdot X H_2O$ ، ولا يمكن تحديد صيغة محددة لهذا الراسب الذي يحتوي على كميات مختلفة من جزيئات الماء يرتبط جزء منها برابط كيميائي والجزء الآخر عن طريق الإدمصاص.

وبتسخين هذا الراسب في وجود الالكتروليتات فإنه يتجمع على هيئة كتلة جيلاتينية تتفصل بسهولة عن المعلق ولذا فإن عملية الترسيب يفضل إجراءها عند أو بالقرب من درجة غليان المحلول مع إبقاء المحلول عند هذه الدرجة حتى تمام الترسيب.

ولتقدير الحديد فإنه من الواجب تحويل هيدروكسيد الحديدك ذو الهيئة الجيلاتينية التي لها قابلية عالية لإدمصاص الأيونات الموجودة في المحلول إلى أكسيد الحديدك اللامائي ذو الصيغة Fe_2O_3 وذلك بحرق هيدروكسيد الحديدك المائي إلى درجة ٥٠٠ درجة مئوية في ظروف مؤكسدة خاصة أثناء إشعال ورق الترشيح وذلك لمنع التأكسد الجزئي والتحول للأكسيد المغناطيسي أو إلى معدن الحديد.

المواد اللازمة:

محلول كبريتات الحديدك والأمونيوم (شب الحديدك) أو كلوريد الحديدك مجهول التركيز - حمض هيدروكلوريك - محلول امونيا - حمض نيتريك مركز - محلول نترات أمونيوم 1%

خطوات العمل:

١/ نظفي بوتقة الحرق جيداً وسخنيها على اللهب إلى الاحمرار باستخدام مثلث الخزف، ثم برديها في المجفف لمدة ٢٠ دقيقة ثم عيني وزنها وسجليه وتأكدي من ثبات الوزن.

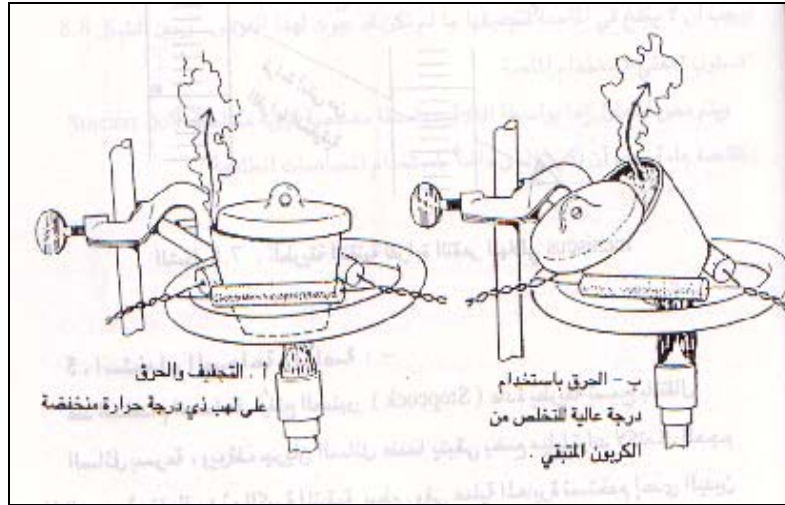
٢/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول الحديدك إلى كأس سعته ٤٠٠ مل.

٣/ أضيفي ١ - ٢ مل من حمض النيتريك المركز ودفي المحلول بلطف حتى يصبح لون المحلول أصفر رائق.

٤/ خففي المحلول إلى ٢٠٠ مل ودفي وببطء أضيفي تيار بطيء من محلول الامونيا ١ : ١ استخدم كاس صغير لعملية الإضافة، واستمري في الإضافة حتى تتكون زيادة قليلة من الأمونيا تظهر على هيئة رائحة أعلى الكأس.

٥/ اغلي المحلول بلطف لمدة دقيقة واتركي الراسب يستقر ويصبح السائل الأعلى عديم اللون.

- ٦/ تخلصي من السائل العلوي بسكبه بحرص خلال قمع مجهز بورقة ترشيح عديمة الرماد مع مراعاة عدم سكب الراسب.
- ٧/ أضيفي 75 مل من محلول نترات الأمونيوم الساخن لدرجة الغليان وذلك إلى الراسب المتبقي في الكأس وقلبي جيدا واتركي الراسب يستقر.
- ٨/ تخلصي من السائل العلوي مرة أخرى بسكبه خلال القمع وورقة الترشيح.
- ٩/ رشحي الراسب خلال ورقة الترشيح باستخدام ساق زجاجية مناسبة وماء ساخن لتجميع الراسب الموجود في الكأس وعلى الساق الزجاجية.
- ١٠/ اغسلي الراسب على ورقة الترشيح عدة مرات بمحلول ساخن من نترات الأمونيوم مع مراعاة عدم إضافة أي كمية زيادة من محلول الغسيل قبل التخلص تماما من المحلول الذي سبق إضافته.
- ١١/ بعد التخلص من آثار السائل الموجودة على ورقة الترشيح طبقي أطرافها وانقلها إلى البوتقة التي سبق تعيين وزنها.
- ١٢/ ابدئي عملية الحرق بالتسخين المتدرج للبوتقة المثبتة بوضع مائل على مثلث الخزف وذلك حتى تجف الورقة مع مراعاة تثبيت الغطاء بالقرب من البوتقة بدون أن يغطيها (انظري الشكل).
- ١٣/ لتفحيم الورقة اعلمي على زيادة الشعلة حتى تتفحم الورقة وتتصاعد الغازات الناتجة عن هذه العملية ولكن دون أن تسمح للورقة بالاشتعال وإذا حدث واشتعلت الورقة سارعي إلى إطفاء النار بتغطية البوتقة كما في الشكل.
- ١٤/ بعد إكمال عملية تفحيم الورقة عدلي وضع البوتقة على المثلث وغطيها جيدا وابدئي عملية الإشتعال حتى الاحمرار لمدة ٢٠ دقيقة ثم بردي البوتقة وعيني وزنها.



- ١٥/ كرري عملية الحرق والوزن حتى تحسلي على وزن ثابت.
- ١٦/ يمكن إجراء اتمام عملية الحرق باستخدام فرن الحرق.
- ١٧/ احسبي النسبة المئوية للحديد في العينة.

طريقة الحساب:

- وزن الراسب = وزن البوتقة وبها الراسب - وزنها فارغة.
- وزن العنصر = وزن الراسب × معامل التحويل .
- معامل التحويل = (الوزن الذري للعنصر × عدد ذراته في الراسب) ÷ الوزن الجزيئي للراسب الموزون.

النسبة المئوية للعنصر = (وزن العنصر ÷ وزن الراسب) × ١٠٠
عيارية المحلول = وزن العنصر بالجرام ÷ (الوزن الذري × الحجم باللتر)
قوة محلول الحديد = العيارية × الوزن المكافئ.

التجربة الرابعة : تقدير الفضة وزنياً على هيئة كلوريد الفضة.

الأساس النظري:

يتم ترسيب الفضة من محلول نترات الفضة على هيئة كلوريد الفضة عن طريق استخدام حمض الهيدروكلوريك. وأنسب تركيز لنترات الفضة هو ٠,٠٥ جم / لتر، ويغسل الراسب المتكون بالماء حتى يصبح خالياً من أيونات الكلوريد لذلك يجب استخدام ماء غسيل محتوي على الكتروليت مثل حمض النيتريك بتركيز لا يتعدى ٠,٠١ مولار. وكلوريد الفضة حساس للضوء حيث يتحلل إلى الفضة والكلور وتعطي الفضة اللون البنفسجي للراسب.

المواد اللازمة:

قطعة معدنية من الفضة (قطعة نقود فضية) - حمض الهيدروكلوريك القياسي ٠,٢ عياري - حمض نيتريك مخفف - بوتقة جوش.

خطوات العمل:

١/ نظفي بوتقة جوش جيداً ثم جففيها عند درجة حرارة ١٥٠ درجة مئوية لمدة ٣٠ دقيقة ثم برديها في المجفف وعيني وزنها وتأكدي من ثبات وزنها.

٢/ أذبي القطعة الفضية في ٢٠٠ مل من حمض النيتريك.

٣/ سخني المحلول السابق إلى درجة ٧٠ درجة مئوية ثم أضيفي حمض الهيدروكلوريك ببطء مع التقليب المستمر حتى تنرسب الفضة كلياً.

٤/ اتركي الراسب ليستقر ثم اختبري تمام الترسيب وذلك بإضافة نقطتين من حمض الهيدروكلوريك.

٥/ اتركي الراسب يستقر مرة أخرى في مكان مظلم ثم اسكبي المحلول ببطء خلال بوتقة جوش التي سبق تجفيفها وتعيين وزنها.

٦/ أضيفي للراسب حمض نيتريك ثم رشحي خلال بوتقة الترشيح واغسلي الراسب مرة أخرى بواسطة حمض النيتريك حتى يصبح خالياً من أيونات الكلور والتي يكشف عنها بمحلول نترات الفضة ثم جففي الراسب إلى درجة ١٠٠ درجة مئوية ثم إلى ١٥٠ درجة مئوية لمدة ٣٠ دقيقة ثم بردي البوتقة في المجفف ثم عيني وزنها وتأكدي من ثبات الوزن.

٧/ عيني وزن الراسب (كلوريد الفضة) ومنة عيني وزن الفضة.

طريقة الحساب:

وزن الراسب = وزن البوتقة وبها الراسب - وزنها خالية.

وزن الفضة = وزن الراسب × معامل التحويل.

معامل التحويل = (وزن العنصر × عدد ذراته في الراسب) / الوزن الجزيئي للراسب.

النسبة المئوية للفضة في العينة = (وزن الفضة / وزن العينة) × ١٠٠

التجربة الخامسة: تقدير الكروم وزنيا على هيئة كرومات الرصاص

الأساس النظري:

يتم ترسيب الكروم على هيئة كرومات الرصاص بأكسدة محلول الكروم لإنتاج أيون الكروم في وجود زيادة من محلول نترات الرصاص ويمتاز راسب كرومات الرصاص بأنه عبارة عن كريستالات كبيرة سهلة الترشيح.

المواد اللازمة:

محلول الكروميك مجهول التركيز - محلول نترات الرصاص معلوم التركيز - محلول هيدروكسيد الصوديوم - محلول الخللات المنظم (٦ مولار من حمض الخليك + ٠,٦ مولار خللات الصوديوم) - محلول برومات البوتاسيوم ٢ % - حمض نيتريك ٠,١ %.

خطوات العمل:

- ١/ اغسلي بوتقة الترشيح (بوتقة جوش) جيدا ثم جففيها عند درجة حرارة ١٢٠ درجة مئوية لمدة ٢٠ دقيقة ثم برديها في المجفف و عيني وزنها وتأكدي من ثبات الوزن.
- ٢/ انقلي ١٠ مل من محلول الكروميك إلى كأس زجاجي سعة ٤٠٠ مل وخففي المحلول بالماء إلى ١٠٠ مل ثم أضيفي هيدروكسيد الصوديوم حتى يبدأ تكون الراسب.
- ٣/ أضيفي ١٠ مل من محلول الخللات المنظم ثم أضيفي ١٠ مل من محلول نترات الرصاص و ١٠ مل من محلول برومات البوتاسيوم .
- ٤/ سخني المحلول بهدوء لمدة ٤٥ دقيقة عند درجة حرارة ٩٠ - ٩٥ درجة مئوية تكتمل عملية الترسيب ويستقر الراسب أسفل الكأس ثم بردي المحلول.
- ٥/ رشحي في بوتقة الترشيح التي سبق غسلها وتجفيفها وتعيين وزنها ثم اغسلي الراسب بواسطة محلول من حمض النيتريك ٠,١ %.
- ٦/ جففي الراسب إلى درجة حرارة ١٢٠ درجة مئوية حتى الوصول إلى وزن ثابت من كرومات الرصاص (الراسب).
- ٧/ اوزني راسب كرومات الرصاص $PbCrO_4$.
- ٨/ احسبي النسبة المئوية للكروم في العينة.

التجربة السادسة: تقدير الكالسيوم.

الأساس النظري:

يتم تقدير الكالسيوم على هيئة أكسالات الكالسيوم المائية $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بواسطة محلول ساخن من أكسالات الأمونيوم وحمض الهيدروكلوريك ثم معادلته بواسطة محلول الأمونيا ومن الممكن حرق الراسب ووزنه على هيئة أكسيد الكالسيوم.

المواد اللازمة:

محلول نترات الكالسيوم مجهول العيارية - محلول أكسالات الأمونيوم - محلول الأمونيا - حمض كبريتيك مخفف - محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم - دليل الميثيل الأحمر.

خطوات العمل:

١/ انقلي ١٠ مل بالماصة من محلول نترات الكالسيوم إلى كأس سعته ٤٠٠ مل ثم أضيفي قطرتين من دليل الميثيل الأحمر فيصبح المحلول أحمر اللون (دليل حمضية الوسط) وخففي بالماء المقطر حتى ١٥٠ مل مع ملاحظة وضوح لون الدليل.

٢/ سخني المحلول حتى الغليان ثم أضيفي ببطء محلول دافئ من أكسالات الأمونيوم مع المحافظة على المحلول عند درجة ٨٠ درجة مئوية مع ملاحظة إضافة المزيد من الدليل في حالة اختفاء لونه.

٣/ أضيفي نقطة نقطة من محلول الأمونيا المخفف مع التقليب المستمر حتى يصبح المحلول متعادل أو قلوي ضعيف (يصبح المحلول أصفر اللون).

٤/ اتركي المحلول يستقر لمدة ساعة وعندما يستقر الراسب اختبري تمام الترسيب بواسطة محلول أكسالات الأمونيوم

٥/ رشحي المحلول على ورقة واتمان ٤٤ واستقبلي الراشح في دورق نظيف.

٦/ اغسلي الراسب عدة مرات بواسطة تيار خفيف من الماء المقطر البارد.

٧/ انقلي الراسب الموجود على ورقة الترشيح إلى الكأس الأصلية ثم أذبي الراسب في ٥٠ مل من حمض الكبريتيك المخفف الساخن.

٨/ ضعي المحلول في دورق قياسي سعة ١٠٠ مل وأكملي المحلول إلى العلامة بالماء المقطر ورجي المحلول جيدا .

٩/ خذي ١٠ مل من المحلول الناتج وعايري بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم القياسي حتى ظهور اللون

الوردي مع المحافظة على المحلول عند درجة ٦٠ درجة مئوية.

١٠/ كرري الخطوة التاسعة ثلاث مرات وخذي المتوسط.

١١/ احسبي وزن الكالسيوم الموجود في ١٠ مل ثم وزنه الموجود في العينة.

طريقة الحساب:

يمكن إيجاد وزن الكالسيوم من العلاقة:

وزن المادة = العيارية × الوزن المكافئ × الحجم بالتر.

وتحسب العيارية من العلاقة:

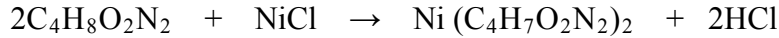
$$N \times V = \bar{N} \times \bar{V}$$

(CaNO_3) (KMnO_4)

التجربة السابعة: تقدير النيكل وزنيا باستخدام ثنائي ميثيل الجليكوزيم.

الأساس النظري:

يترسب النيكل بإضافة محلول كحولي من ثنائي ميثيل الجليكوزيم وذلك من المحاليل الأميومية الساخنة حيث يتكون المتراسب الأحمر اللون ذو الشكل الفراغي المربع المسطح.



ومن العناصر التي يمكن أن تتداخل في هذا التقدير السيليكون والتنجستين إذا وجدت بكميات أكبر من ١ ملجم. ويمكن منع تداخل الحديد الثلاثي والألومنيوم والكروم وذلك بإضافة أيونات الطرطرات أو السترات حيث تكون هذه الأيونات مترابكات مع هذه العناصر وتمنع تفاعلها مع ثنائي ميثيل الجليكوزيم.

المواد اللازمة:

محلول ثنائي ميثيل الجليكوزيم - محلول كلوريد النيكل مجهول التركيز - حمض الهيدروكلوريك - محلول امونيا مخفف - محلول نترات الفضة - بوتقة جوش.

خطوات العمل:

- ١/ جهزي بوتقة جوش وذلك بتجفيفها عند درجة ١٢٠ درجة مئوية واوزنيها حتى تحسلي على وزن ثابت.
- ٢/ انقلي بالماصة ١٠ مل من محلول النيكل إلى كأس زجاجي سعة ٤٠٠ مل مجهز بساق زجاجية.
- ٣/ أضيفي ٥ مل من حمض الهيدروكلوريك وخففي إلى ٢٠٠ مل بالماء المقطر.
- ٤/ سخني المحلول إلى ٧٠ - ٨٠ درجة مئوية ثم أضيفي زيادة قليلة من محلول كحولي لثنائي ميثيل الجليكوزيم حوالي ١٥ مل.
- ٥/ أضيفي مباشرة محلول الأمونيا المخفف نقطة نقطة وذلك مباشرة إلى المحلول وليس على جدار الكأس مع التقليب المستمر حتى يبدأ تكون الراسب ثم أضيفي زيادة بسيطة من محلول الامونيا.
- ٦/ اتركي الراسب على حمام مائي مغلي لمدة ٢٠ - ٣٠ دقيقة ثم اختبري المحلول لتمام الترسيب.
- ٧/ اتركي الراسب ليبرد ويستقر لمدة ساعة.
- ٨/ رشحي الراسب خلال البوتقة باستخدام مضخة ضغط مع غسل الراسب بالماء البارد حتى يصبح ماء الغسيل خال من الكلوريد (اكشفي بنترات الفضة).
- ٩/ جففي الراسب في الفرن عند درجة ١١٠ - ١٢٠ درجة مئوية لمدة ٤٥ - ٥٠ دقيقة ثم اتركيه ليبرد في المجفف واوزني البوتقة. ثم كرري عملية التجفيف حتى تحسلي على وزن ثابت.
- ١٠/ احسبي وزن النيكل في المحلول.

طريقة الحساب:

- وزن الراسب = وزن البوتقة وبها الراسب - وزنها فارغة.
- وزن النيكل = وزن الراسب × معامل التحويل.
- وزن الراسب بالجرام = عيارية المحلول × الوزن الذري للنيكل × الحجم بالتر.
- معامل التحويل = (الوزن الذري للعنصر × عدد ذراته في الراسب) ÷ الوزن الجزيئي للراسب.

