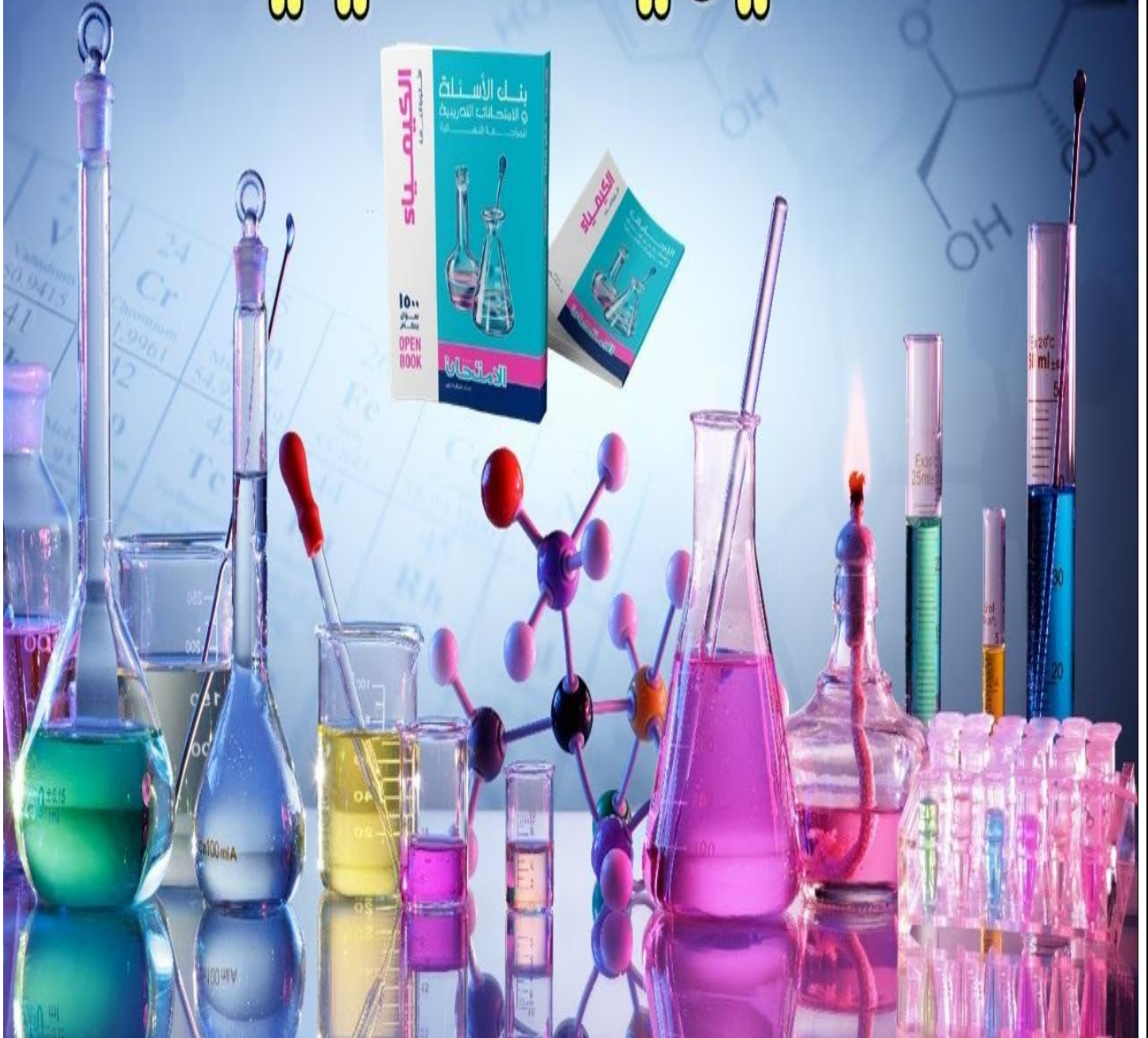




جامعة البصرة
كلية الزراعة

الكيمياء التحليلية



الكيمياء التحليلية Chemistry Analytical

هي فرع من علم الكيمياء يهتم بالتقدير الكمي والنوعي للعناصر او المركبات المكونة للمادة المراد تحليلها وينقسم هذا الفرع إلى عدة طرق واساليب يمكن استخدامها ولكل منها استخداماته وأهميته وهما

1- التحلي النوعي أو الوصفي Qualitative Analysis

مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد سواء أكانت في الحالة الصلبة أو محلول في مذيب معين ولا يتعرض هذا التحليل إطلاقاً إلى كميات هذه المكونات

2- التحليل الكمي Quantitative Analysis

يبحث في تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط، ويتبين من هذا أن التحليل النوعي لمادة مجهولة التركيب يسبق عادة التحليل الكمي لها لأنه لا يجوز تقدير مادة معينة تقديراً كمياً ما لم يتأكد من وجودها وصفيًا

يقسم التحليل الكمي على الأفرع التالية

أ- **التحليل الكمي الحجمي Volumetric Analysis** وهو موضوع دراستنا يعتمد على قياس حجم المحلول المعلوم التركيز (المحلول القياسي) اللازم للتفاعل مع كمية أو حجم محدد من المادة المجهولة التركيز (المراد دراستها)

ب- التحليل الوزني Gravimetric Analysis

يعتمد على فصل العنصر أو المادة المطلوب تقدير كميتها بإحدى الطرق الكيميائية اعتماداً على خواصها

ج- التحليل الآلي

يعتمد على الصفات الفيزيائية والكيميائية للمادة وعلى استعمال الآلات والاجهزة لتحديد نوع وكمية المادة بدقة عالية

فوائد التحليل الكيميائي

أ- التعرف على المواد الكيميائية العضوية وغير العضوية

ب- تحديد بنية المادة الكيميائية وصيغتها الكيميائية

ت- تحديد جودة وصلاحية المواد المختلفة المستخدمة في صناعة الغذاء، الدواء، المواد الزراعية

التحليل الحجمي : هو احدى طرق التحليل الكمي يعتمد اساسا على قياس الحجم الذي يستهلك في محلول الكاشف الكيماوي و تركيز معلوم عند تفاعله كميًا مع محلول المكون المراد تقديره و التركيز المجهول

المعايرة Titration :- هي عملية سريعة التي يتم فيها تحديد الحجم المستهلك من المحلول القياسي للوصول إلى التفاعل التام مع حجما محددًا من المحلول المجهول التركيز

تصنف المعايرة الحجمية الى

1. معايرة الحموضة والقلوية (معايرة التعادل) Acid and Base Titration
2. معايرة الاكسدة والاختزال Oxidation and Reduction Titration
3. معايرة الترسيب Precipitation Titration
4. معايرة تكوين المعقدات Complexometric Titration

نقطة التكافؤ و نقطة نهاية التفاعل

نقطة التكافؤ Equivalent pont

هي نقطة نظرية يصعب تحديدها بشكل عملي و هي تدل على لحظة التفاعل التام بين المحلول القياسي و المحلول المجهول ، أنها النقطة التي يتساوى عندها عدد المكافئات الغرامية للمحلول القياسي مع عدد المكافئات الغرامية للمحلول المجهول.

نقطة نهاية التفاعل End pont

فهي النقطة العملية التطبيقية التي تحدد لحظة نهاية المعايرة نتيجة لتغيير مفاجيء في إحدى الخصائص الفيزيائية أو الكيمائية للمحلول كظهور لون أو تشكل راسب أو ذوبانه تغير في قيمة pH أو الحرارة النوعية أو شدة التيار الكهربائي و هي قريبة من نقطة التكافؤ النظرية قبلها أو بعدها

الدليل Indicator :

الدليل عبارة عن مركب كيميائي عضوي ضعيف يتم إضافته أثناء المعايرة بكمية ضئيلة جدا تتسبب في إحداث تغيرا ملحوظ لإحدى الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية للمحلول ويساهم في تحديد نقطة نهاية المعايرة والتي يجب أن تتطابق مع نقطة التكافؤ أو أن تكون قريبة جدا منها ما أمكن وعمليا يوجد فارق ضئيل جدا بين النقطتين يعبر عنه بخطأ الدليل والدليل يختلف بحسب المعايرة كما سوف نرى ذلك لاحقا

المحلول القياسي :- هو محلول معلوم التركيز بدقة متناهية و لهذا يجب العمل بدقة أثناء تحضير

المحاليل القياسية ونها ستستخدم لاحقا لتحديد تراكيز المواد المجهولة (أو العينات)

مواصفات المادة القياسية :-

1- ثابتة لا يطرأ عليها أي تفكك أو تغير كيميائي مع الزمن

2- عالية النقاوة وأن تكون نسبة الشوائب فيها محددة بدقة

3- معروفة التركيب الكيميائي

4- ان تتفاعل بسرعة مع المادة المراد تقديرها

5- لا تتحلل بالحرارة بمدى (110-120) م⁰

6- سهلة الذوبان بالماء

7- ذات وزن جزئي عالي نسبياً

مبدأ التحليل الكمي الحجمي و قانون المعايرة :

يتم تحديد تركيز المادة المجهولة (معلومة الحجم) باستخدام مادة قياسية معلومة التركيز و الحجم ، و

بالاعتماد على قانون اوستوالد الذي ينص على أنه يتم الوصول إلى نقطة التكافؤ عندما يتساوى عدد

المكافئات الغرامية

$$\text{المحلول القياسي } N_1V_1 = N_2V_2 \text{ المحلول المجهول}$$

حيث أن :

$V1 =$ حجم المحلول المجهول بالملييلتر

$N1 =$ تركيز المحلول المجهول بالعياري (عدد المكافئات الغرامية في اللتر)

$V2 =$ حجم المحلول القياسي بالملييلتر

$N2 =$ تركيز المحلول القياسي بالعياري (عدد المكافئات الغرامية في اللتر)

طرق التعبير عن التركيز

يتم التعبير عن كمية المادة المذابة في المحلول بعدة طرق منها

أ - التركيز الجزيئي M (المولاري) : و هو عدد المولات من المادة المذابة في لتر واحد من المحلول،

المولارية تعطى بالعلاقة التالية

$$M = \frac{W}{M.Wt} \times \frac{1000}{V}$$

حيث تمثل

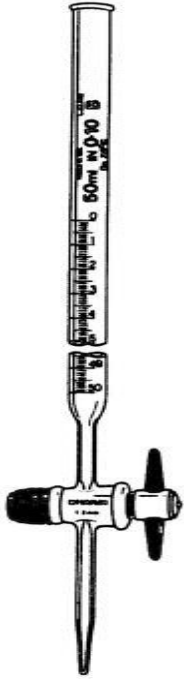
$V =$ حجم المحلول المطلوب تحضيره بوحدة الملييلتر

$W =$ الوزن

$M.wt =$ الوزن الجزيئي

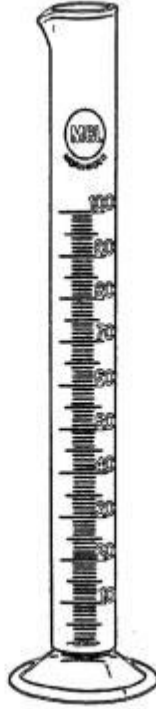
التركيز العياري N : عدد الاوزان المكافئة الغرامية من المادة المذابة في لتر من المحلول

$$N = \frac{W}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$



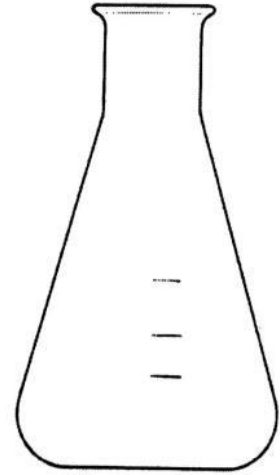
سحاحة

دورق مخروطي

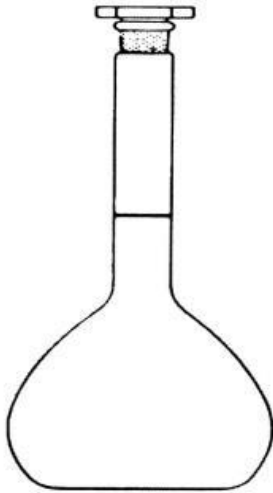


سحاحة

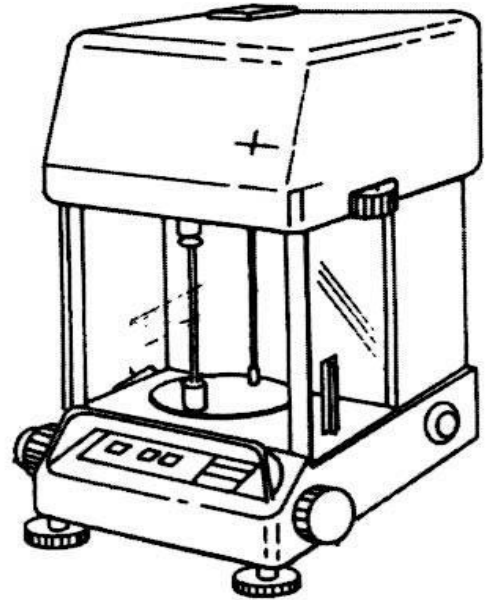
انبوبة مدرجة



دورق حجمي



قنينة حجمية



ميزان

تجربة رقم (1)

اسم التجربة تعيين تركيز حمض الهيدروكلوريك (HCl) باستخدام محلول قياسي من كربونات الصوديوم Na_2CO_3

لا يمكن تحضير محلول قياسي اولي من حامض الهيدروكلوريك مباشرة بتخفيف محلول حامض الهيدروكلوريك المركز المتوفر في المختبر نظرا لكونه مادة متطايرة . ولغرض تحضير محلول (0.1) نورمالي من HCL نعمل على تحضير محلول مخفف من الحامض المركز المعلوم كثافته النوعي (1.19) غم / مول مثلا والنسبة المئوية (37%) و عيارية التقريبية (12N) ومن ثم نحسب عيارية المضبوطة بتسحيحة مع محلول قاعدة قياسية اولية معلومة النورمالية هي كربونات الصوديوم النقية (Na_2CO_3)

أ - حساب الوزن الجزيئي لكربونات الصوديوم Na_2CO_3

$$106 = 23 \times 2 + 12 \times 1 + 16 \times 3$$

الوزن المكافئ يساوي الوزن الجزيئي على 2

$$53 = 106 / 2$$

لتحضير 0.1 N من كربونات الصوديوم في 1000 مل نحسب الوزن من العلاقة التالية

$$N = \frac{W}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$

الوزن اللازم = 5.3 غرام من كربونات الصوديوم

أي نأخذ 5.3 غرام من كربونات الصوديوم اللامائية و تحل بالماء المقطر داخل قنينة حجمية سعة

1000 مليلتر فنحصل على محلول تركيزه 0.1 مول / لتر

ب-تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك

نحسب نورمالية الحامض المركز من العلاقة التالية

$$N = \frac{SP.gr \times \% \times 1000}{Eq.Wt \times 100}$$

نحسب نورمالية الحامض المركز من المعلومات

ثم نطبق قانون التخفيف لمعرفة الحجم الحامض المركز الذي يسحب لتحضير 0.1N في 1000 مل من الماء المقطر

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

المخفف مركز

$$N \times V_{ml} = 0.1 \times 1000ml$$

يتفاعل حمض الهيدروكلوريك (HCl) مع كربونات الصوديوم (Na₂CO₃) كما يلي:



طريقة العمل

- 1- أملاً السحاحة مستخدماً قمع بمحلول حمض الهيدروكلوريك مجهول التركيز حتى يصل الحمض أعلاها ثم افتح صمام التحكم السفلي بالسحاحة لإنزال مستوى القاعدة بالسحاحة حتى العلامة صفر .
- 2- اغسل دورقاً مخروطياً سعته (250ml) بالماء العادي ثم بالماء المقطر .
- 3- اسحب (10ml) من محلول كربونات الصوديوم بالماصة ثم ضعها بالكامل في الدورق المخروطي
- 4- أضف قطرتين أو ثلاثاً من دليل المثل البرتقالي إلى محلول كربونات الصوديوم فيصبح لونه اصفر
- 5- ابدأ المعايرة بإضافة محلول حمض الهيدروكلوريك الموجود بالسحاحة تدريجياً إلى محلول كربونات الصوديوم الموجود بالدورق المخروطي مع الرج باستمرار أثناء المعايرة وعند نقطة النهاية (end point –e.p) والتي فيها تتحول جميع كربونات الصوديوم إلى بيكربونات الصوديوم يتغير لون الدليل الى اللون الأحمر البرتقالي .
- 6- سجل حجم محلول حمض الهيدروكلوريك النازل من السحاحة
- 7- كرر الخطوات السابقة ثلاث مرات ثم سجل حجم الحامض لأخذ معدل القراءات الثلاث

الحسابات

$$N1 V1 = N2 V2$$

الحامض القاعدة

من الواضح هنا ان المجهول الوحيد هما هو عيارية الحامض

اسئلة للمناقشة

- 1- لماذا لايعتبر حامض HCl مادة قياسية اولية بينما تعتبر مادة Na_2CO_3 مادة قياسية اولية
- 2- لماذا يستخدم دليل MO وليس دليل اخر
- 3- ماالفرق بين نقطة انتهاء التفاعل ونقطة التكافؤ
- 4- لماذا تكرر عملية التسحيح ثلاث مرات
- 5- كيف يتم تحضير محلول حامض HCl المخفف بصورة تقريبيه التركيز
- 6- ماالغاية من احراء التجربة ومااهميتها في التجارب اللاحقة

تجربة رقم (2)

اسم التجربة : تحضير ومعايرة محلول (0.1 N) من محلول هيدروكسيد الصوديوم

يستخدم هيدروكسيد وما يشابهه من القواعد القوية الذائبة في الماء للحصول على محاليل قياسية ولكن لا يمكن تحضير هذه المحاليل القياسية بأذابة الهيدروكسيدات الصلبة مباشرة في حجم معين من الماء نظراً لعدم امكانية الحصول عليها بصورة نقية جداً من جهة ولتأثيرها بالمحيط من جهة ثانية حيث انها تمتص الرطوبة من الجو وعندئذ تحتوي دائماً على الكربونات لتفاعلها مع ثاني اوكسيد الكربون CO2 الجوي او الموجود في الجو .

طريقة العمل :

1- لتحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم يلزمنا معرفة صيغته الكيميائية و نقاوة المادة و الوزن الجزيئي و كل تلك المعلومات يمكن الحصول عليها مباشرة من على الملصق الموجود على عبوة الهيدروكسيد المستعملة لهذا لا بد لنا في البداية من حساب الوزن الجزيئي لهيدروكسيد الصوديوم NaOH = 23×1 + 16×1 + 1×1 = 40 غرام / مول

لتحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه 0.1 مول/لتر في 1000مل من الماء المقطر فإنه يلزمنا 4 غرام من هيدروكسيد الصوديوم النقي وبصورة أبسط يمكننا تطبيق العلاقة التالية لتحضير أي محلول من مادة صلبة

$$N = \frac{W}{Eq.wt} \times \frac{1000}{V}$$

إذا نأخذ 4 غرام من هيدروكسيد الصوديوم الصلب بكأس صغير ثم ننقل الحبيبات إلى الدورق الحجمي سعة 1000 مليلتر أضف الماء المقطر مع التحريك حتى الوصول إلى الذوبان كمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة أغلق الدورق بالسدادة الخاصة به و امزج المحلول بشكل جيد حتى التجانس

2- املا السحاحة بمحلول HCl القياسي المحضر في تجربة رقم (1)

3- أنقل بالماصة 10 مليلتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى الدورق المخروطي

4- أضف ثلاث قطرات من الدليل المناسب (الفينونفثالين)

5- أضف الحامض من السحاحة تدريجياً حتى نقطة النهاية

6- أعد الخطوات السابقة ثلاث مرات

الحسابات :

نحسب التركيز النورمالي (العيارية) لهيدروكسيد الصوديوم من العلاقة التالية

$$N1 V1 = N2 V2$$

قاعدة NaOH حامض HCl

نحسب من هذه العلاقة نورمالية هيدروكسيد الصوديوم المضبوطة

تجربة رقم (3)

اسم التجربة : تعيين مزيج من الكربونات والبيكربونات

يتم تقدير كل من الكربونات والبيكربونات في مزيج لهما وذلك بتسحيحها مقابل محلول حامض الهيدروكلوريك القياسي المخفف على مرحلتين باستعمال دليلين مختلفين , أي نستعمل دليلاً واحداً لكل مرحلة من المرحلتين , وذلك استناداً الى الحقيقة المعلومة لدينا بأن كل دليل يتغير لونه في مدى معين من PH تختلف عن المدى الذي يتغير عنده لون دليل آخر ومعنى ذلك ان هنالك نقطتين انتهاء تفاعل

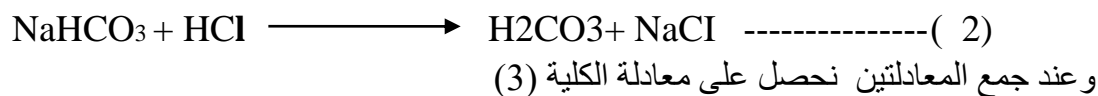
نقطة انتهاء التفاعل الاولى تتم بوجود دليل الفينولفثالين (لونه احمر وردي في القاعدة) حيث يتحول الى عديم اللون وليكن حجم حامض HCl النازل V1 والذي يمثل حجم حامض اللازم لتسحيح نصف الكربونات لذا فانه (2V1) تمثل حجم الحامض اللازم (المكافئ) لجميع الكربونات

Ph.ph

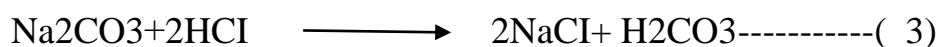


اما نقطة انتهاء التفاعل الثانية فتتم بعد اضافة قطرتين من دليل الميثيل البرتقالي الى نفس المحلول واعادة تسحيحه مع نفس الحامض حتى تتبدل اللون من الاصفر الى البرتقالي وليكن حجم الحامض النازل (V2) حيث يمثل حجم الحامض اللازم او المكافئ لكل البيكربونات (الاصلية + المتحولة من الكربونات)

M.O



M.O



اذا كان V2 يمثل حجم HCl المكافئ لكل البيكربونات فكيف يتم حساب حجم الحامض المكافئ للبيكربونات الاصلية فقط

حجم الحامض المكافئ للبيكربونات الاصلية = V1 - V2 وليكن V3

طريقة العمل :

- 1- زن بدقة 1.5 – 1 من النموذج (خليط الكربونات والبيكربونات) وانقله الى قنينة حجمية سعة 250مل بعد اذابتها بقليل من الماء المقطر ثم اكمل الحجم الى العلامة بالماء المقطر وامزج المحلول جيدا
- 2- اسحب بواسطة الماصة (10 ml) من المزيج وتضاف له قطرتين من دليل الفينولفثالين فيتلون المحلول باللون الوردي
- 3- نسح ضد حامض HCl الى ان يصبح المحلول عديم اللون ثم نسجل الحجم النازل من السحاحة (V1)
- 4- نضيف الى المحلول السابق قطرتين من دليل المثيل البرتقالي ثم يستمر بالتسحيح ضد حامض HCl الى ان يتغير لون المحلول من الاصفر الى الأحمر البرتقالي وتقرأ السحاحة وليكن V2
- 5- نوجد $V1 - V2 = V3$ والتي تمثل حجم الحامض اللازم المكافئ البيكربونات الاصلية في المزيج
- 6- نجد $2V1 = V1 \times 2$ والتي تمثل حجم الحامض اللازم لمكافئ الكربونات

الحسابات :

V1 حجم الحامض النازل الذي يكافئ نصف الكربونات

2V1 حجم الحامض النازل الذي يكافئ كل من الكربونات

V2 حجم الحامض النازل الذي يكافئ كل من الكربونات والبيكربونات

V2- 2V1 حجم الحامض النازل يكافئ كل البيكربونات

نجد عدد مليغرامات (Na₂CO₃)

$$\text{mg (Na}_2\text{CO}_3) = N_{\text{HCl}} \times \text{ml}_{\text{HCl}} \times \text{Eq. Wt}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

ثم نحسب النسبة المئوية الوزنية للكربونات في المزيج

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{N_{\text{HCl}} \times 2V_1 \times 0.053 \times 250/10}{\text{Wt. of sample}} \times 100$$

ولحساب عدد مليغرامات للبيكربونات الصوديوم في المزيج

$$\text{mg (NaHCO}_3) = N_{\text{HCl}} \times \text{ml}_{\text{HCl}} \times \text{Eq.wt (NaHCO}_3)$$

ثم نحسب النسبة المئوية للبيكربونات الصوديوم في المزيج

$$\% \text{NaHco}_3 = \frac{V_3 \times N_{\text{HCl}} \times 0.084 \times 250/10}{\text{Wt. of sample}} \times 100$$

0.053 الوزن الملي مكافئ للكربونات لان وزنة المكافئ 53

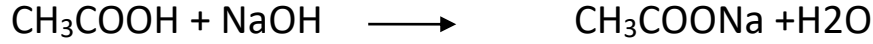
0.084 الوزن الملي مكافئ للبيكربونات لان وزنها المكافئ 84

250/10 عامل التخفيف لان الحجم المأخوذ 10 من 250 .

تجربة رقم (4)

اسم التجربة: تعيين حامضية الخل

في هذه التجربة سنعين تركيز حمض ضعيف (هو حمض الخل) بمعايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) ذو التركيز (N 0.1) وتكون معادلة التفاعل على الصورة التالية



يجب ان يكون الخل رائق شفاف خالي من الرواسب الصلبة أو الأغشية العالقة أو الطافية أو المحتوية على بكتريا يحتوي الخل على كمية حامض الخليك تقرب (5- 2.5) % وزنا ويستعمل لتعين نسبة الحامض في الخل قاعدة قوية كمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي المحضر سابقاً في تجربة (2) وذلك بتسحيحة بوجود دليل الفينولفثالين استنادا الى المعادلة السابقة

طريقة العمل

- 1- يوزن بدقة 20 غم من الخل وينقل الى قنينة حجمية سعة 100 مل ويكمل الحجم بالماء المقطر
- 2- اسحب 5 مل من الخل المخفف بواسطة الماصة وتنقل الى الدورق المخروطي
- 3- تملأ السحاحة بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي تركيزة (0.1N) عياري المحضر سابقاً وتجرى عملية التسحيح بعد اضافة قطرتين من الدليل الى الدورق
- 4- يعاد التسحيح ثلاث مرات بنفس الطريقة ويؤخذ معدل القراءات

الحسابات :

$$N_{\text{NaOH}} \times \text{ml}_{\text{NaOH}} = \frac{W_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{0.06005}$$

وزن حامض الخليك

اي ان حجم القاعدة \times التركيز النورمالي =

وزن الملي مكافئ

وزن الحامض

$$100 \times \frac{\text{وزن الحامض}}{\text{وزن الخل}} = \text{النسبة المئوية}$$

تجربة رقم (5)

التسحيح الترسيبي :

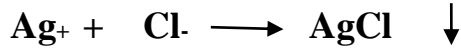
هي المعايير التي تحدث لتفاعلات او ايونات في المحلول لتكون أملاح عديمة أو شحيحة الذوبان. معظم تجارب التحليل الحجمي في تفاعلات الترسيب تجري باستخدام نترات الفضة النقية درجة نقاوتها 99.9 % . اذ يجب حفظ محاليل الفضة النقية في زجاجات بنية أو معتمة اللون ويغطي سطحها بطبقة سوداء حتى لا تتحلل الفضة وتوجد طريقتين لتعين الكلورايد تسحيحاً وهما

1- طريقة موهر Mohr method

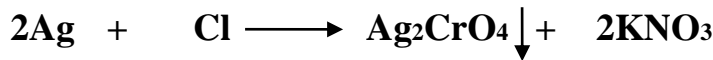
2- طريقة فولهارد Volhard method

طريقة موهر:

يسح الكلورايد مباشرة بمحلول نترات الفضة القياسي وتكوين راسب من كلوريد الفضة في محيط متعادل وهذا الراسب قليل الذوبان في الماء اذ ان حاصل اذابته 1×10^{-10} ويستدل في هذه الطريقة على نقطة انتهاء التفاعل باستخدام محلول كرومات البوتاسيوم كدليل K_2CrO_4 الذي يكون في نقطة انتهاء التفاعل راسب برتقالي اللون هو كرومات الفضة كما في الفاعل



راسب ابيض



راسب برتقالي

(بني محمر)

طريقة العمل :

- 1- يوزن حوالي 1 غم من ملح الطعام NaCl ويذوب في 50 مل من الماء المقطر في بيكر ثم ينقل الى قنينه حجمية سعة 250 مل
- 2- يؤخذ 10 مل من المحلول السابق بواسطة ماصة وتوضع في ورق مخروطي , تضاف 1 مل من كرومات البوتاسيوم او محلول الدايكلوروفلوريسين ويجرى التسحيح مع نترات الفضة القياسي حتى انتهاء التفاعل وظهور راسب برتقالي او بني
- 3- يسجل حجم النترات وتعاد التجربة ثلاث مرات
- 4- نحسب النسبة المئوية للكوريد في العينة من العلاقة الرياضية التالية

$$\%Cl = \frac{V \times N \times 0.0355}{W_s} \times 100$$

حيث ان V , N لنترات الفضة

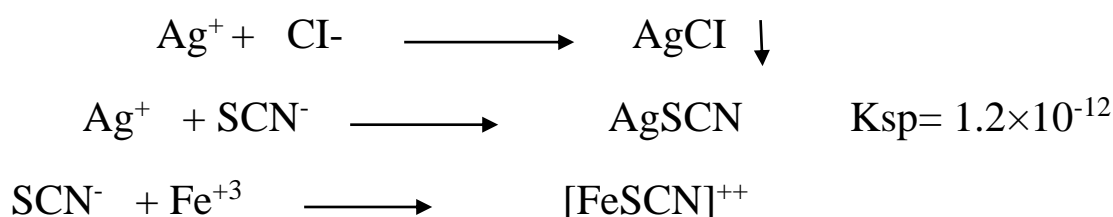
0.0355 الوزن المكافئ ل Cl^-

W_s وزن العينة 1 غم

تجربة رقم (6)

تعيين الكلورايد بطريقة فولهارد Volhard Method

وتتلخص باضافة حجم معلوم من نترات الفضة القياسي الى محلول الكلوريد وترسيبة على شكل كلوريد الفضة ومن ثم تسحيح نترات الفضة الزائدة عن الحاجة بمحلول ثايوسيانات الامونيوم او البوتاسيوم بوجود ايون الحديدك حيث يتلون المحلول بلون احمر في نقطة انتهاء التفاعل



ان اجراء هذا التسحيح في محيط حامضي مثل حامض النتريك المخفف يعطية افضلية كبيرة على الطرق السابقة لتعيين الكلوريدات وامثالها حيث يمكن اجراء التسحيح بوجود الايونات السالبة Anions التي تكون مركباتها مع ايونات الفضة غير ذائبة في المحيط المتعادل ولكنها ذائبة في المحيط الحامض

طريقة العمل :

- 1- توزن بدقة 0.2 غم من المادة الحاوية على الكلوريد وتنقل الى دورق مخروطي سعنة 250 مل . تذوب العينة في 50 مل من الماء المفطر الخالي من الكلوريد وتضاف لة (5-6) قطرات من حامض النتريك و 2 مل من النايتروبنزين
- 2- تضاف من السحاحة زيادة من نترات الفضة حتى يتكون راسب ابيض (عكرة) ثم تضاف كمية زائدة لاكمال الترسيب ويسجل حجم النترات المضافة
- 3- يضاف 2 مل من محلول كبريتات الامونيوم الحديدية ويسحح المحلول مع ثايوسيانات الامونيوم او البوتاسيوم المحضر سابقا الى ان يظهر لون احمر خفيف الى ان يثبت اللون الاحمر ويسجل حجم الثايوسيانات المستهلكة يتم تعيين حجم نترات الفضة الزائدة عن الحاجة لترسيب الكلوريد (خطوة 2) من العلاقة التالية

$$N_{\text{AgNO}_3} \times \underset{\downarrow \text{مجهول}}{V_{\text{AgNO}_3}} = N_{\text{SCN}} \times V_{\text{SCN}}$$

وبعد تعين الحجم يطرح من حجم نترات الفضة المضافة الى الدورق فينتج حجم نترات الفضة القياسي اللازم لترسيب الكلوريد في العينة وعندئذ يمكن حساب النسبة المئوية للكلور في العينة

$$\%CI = \frac{V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3} \times 0.0355}{W_s} \times 100$$

حيث V_{AgNO_3} يمثل الفرق بين نترات الفضة الزائدة (خطوة 2) مطروحاً من حجم نترات الفضة المحسوب (خطوة 3) الناتجة من تسحيحها مع الثايوسيانات

ملاحظات :-

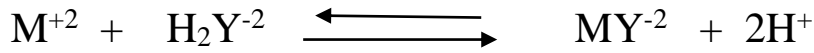
- 1- يجب ان تكون نورمالية حامض النتريك (0.5 – 1.5) اذ ان اي زيادة تركيز الحامض يعطل تكون معقد الثايوسيانات مع ايون الحديدك (FeSCN) كما يجب ان لاتزيد درجة الحرارة عن 25°
- 2- ان اضافة 2 مل من النايتروبنزين الى الراسب قبل التسحيح بمحلول الثايوسيانات هو لمنع تماس المحلول العلوي مع راسب كلوريد الفضة لتقليل ذوبان الاخير في المحلول ومن ثم تقلل نسبة خطأ التسحيح
- 3- يمكن تجنب اضافة النتروبنزين (سام جداً) وذلك بالتخلص من راسب كلوريد الفضة بالترشيح واخذ الراشح الحاوي على نترات الفضة الزائدة عن الحاجة $AgNO_3$ وتسحيحه بواسطة محلول الثايوسيانات القياسية
- 4- قد تحصل نقطة نهاية زائفة False end point نتيجة عدم الرج الكافي بعد كل عملية اضافة .

تجربة رقم (7)

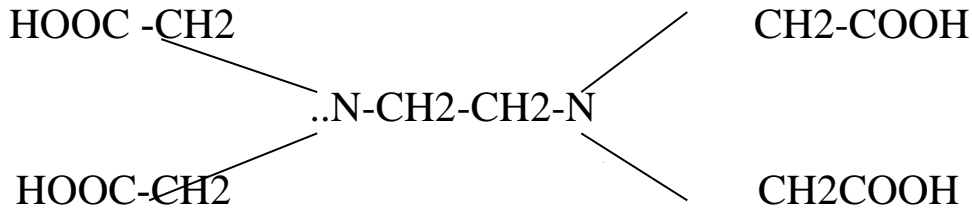
طرق التسحيح بتكوين المعقدات المخلبية

اسم التجربة : التسحيح برباعي حامض الخليك ثنائي الامين اثلين EDTA

يعتبر EDTA (Ethylen diamine tetra actic acide) من صنف الحوامض العضوية الامينية . والتي تكون معقدات ذائبة مع العديد من الايونات الفلزية وذات درجة عالية من الانتقائية وذلك بسبب الفروق بين ثوابت الاستقرار لهذه المعقدات . فعند تسحيح محلول يحتوي على ايونات فلز ثنائي M^{+2} فإن التفاعل الحاصل يمكن ان يمثل بالمعادلة



ومن الممكن تطبيق هذه المعادلة لايونات الفلزات الاحادية والثنائية والثلاثية والرباعية لكون المركب يمتلك اربعة ذرات هيدروجين حامضية



وان فقدان بروتونين اسهل مع ان المركب يحتوي على ستة مواقع جاهزة للارتباط بالفلز وهي (اربعة هيدروجين غلى الحامض وزوجين الكترولونين على كل من ذرتي النتروجين) لذا فإن المركب لا يستعمل كحامض حر (H_4Y) وانما بشكل ملح Na_2H_2Y فهو اكثر فائدة لاغراض التحليل يستخدم هذا المركب لتعيين عسرة الماء (وجود ايوني Mg^{+2} , Ca^{+2}) في PH تساوي 10فإن هذين الايونين يتفاعلان كل على حده .

- ❖ يعد ملح EDTA ثنائي الصوديوم مادة قياسية ذائبة بالماء بينما EDTA احادي الصوديوم غير ذائب بالماء.
- ❖ لايمكن حفظ EDTA في علبات زجاجية اذ يحفظ في اواني بلاستيكية لتجنب حدوث تفاعل مع الزجاج (تفاعل مع الكايتونات الداخلة في تركيب الزجاج).
- ❖ ان عملية المعايرة حساسة جدا للرقم الهيدروجيني لذلك تكون جميع التجارب التي تستعمل EDTA كمادة معايرة تتضمن محلول منظم

طريقة العمل :

- 1- ينقل 100 مل من ماء الاسالة الى دورق التسحيح ويضاف لة 2 مل من محلول منظم ذو PH = 10 ثم (3-5) قطرات من دليل الايروكروم الاسود (EBT) Eriochrome black T
- 2- تملأ السحاحة بمحلول 0.2 N من EDTA ويسحح الى ان يختفي اي اثر للون الاحمر
- 3- تحسب العسرة الكلية لنموذج الماء على شكل $MgCO_3$, $CaCO_3$ كوححدات الجزء بالمليون

$$PPm = \frac{V_{EDTA} \times 2000}{V_s}$$

حيث V_{EDTA} = حجم EDTA المستهلك

V_s , حجم النموذج

وان EDTA = 2 ملغم من $CaCO_3$

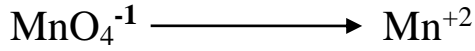
دليل الايروكروم الاسود (EBT) Eriochrome black T: مادة عضوية معقدة التركيب لها القابلية على التفاعل مع ايونات الفلزات وتكون معقدات مخلبية ملونه وهو من الدلائل الأكثر استعمالا

تجربة رقم (8)

طرق التسحيح التأكسدي الاختزالي

اسم التجربة : تحضير ومعايرة محلول برمنكنات البوتاسيوم 0.1 N Preparation and standardization of $KMnO_4$

تعتبر برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ من المواد المؤكسدة القوية الا انها ليست مادة قياسية اولية لذا فأنه الحصول على تركيز مضبوط لها يتطلب دائماً معايرتها مع محلول مادة قياسية مختزلة حيث تختزل مادة برمنكنات البوتاسيوم في المحلول الحامضي وكذلك في المحلول القلوي اذ تتحول



1

في المحلول الحامضي لذا فأنه الوزن المكافئ = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{5}$

اما في المحيط المتعادل $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2$ لذا فأنه

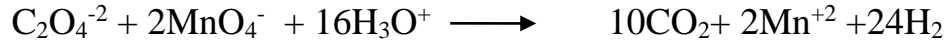
1

الوزن المكافئ = $\frac{\text{من الوزن الجزيئي}}{3}$

طريقة العمل :

- 1- لتحضير محلول 0.1 نورمالي تقريبي , نوزن 3.2 غم من برمنكنات البوتاسيوم في لتر من الماء المقطر
- 2- يسخن المحلول لمدة ساعة لدرجة قريبة من الغليان
- 3- يرشح المحلول خلال صوف الزجاج
- 4- ينقل المحلول الى قنينة معتمة ويحفظ بعيداً عن الضوء والابخرة المختزلة
- 5- يحضر محلول قياسي من اوكلات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ النقية المجففة بوزن 0.25 غم واذابتها في 60 مل من الماء المقطر
- 6- يضاف 15 مل من حامض H_2SO_4 المخفف (8:1) ثم يسحق المحلول ببطئ ضد محلول برمنكنات البوتاسيوم بعد ان يكون الدورق قد سخن الى (60 – 80) درجة مئوية

7- يرج جيداً مع التسحيح الى ان يثبت لون المحلول عند البنفسجي المحمر يحدث التفاعل التالي



8 - تحسب عيارية المحلول من المعادلة التالية.

$W_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

$V \times N =$

0.0670

حيث ان V , N لبرمونات البوتاسيوم