الباب الأول

مقدمة فى التحليل الحجمى

تعتبر الكيمياء التحليلية من أهم فروع الكيمياء وخاصة لانها تتصل بالحياة العملية ، فهى الأساس الذى يعتمد عليه فى تحليل الخامات الطبيعية والمنتجات الصناعية والبحث الكيميائى ومواد التدريس • وتنقسم الكيمياء التحليلية الى قسمين رئيسيين :

١ ـ تحليل وصفى Qualitative Analysis

٢ ـ تحليل كمى Quantitative Analysis

ويبحث التحليل الوصفى فى معرفة العناصر المكونة لمركب أو مخلوط ، ولكنها لا تتعرض اطلاقا الى كميات أحد المكونات •

أما التحليل الكمى فيبحث فى تقدير كميات المكونات أو العناصر الداخلة فى تكوين المركب الكيميائى أو المخلوط • ويمكن اجراء ذلك بطرق مختلفة منها :

١ ـ طرق التحليل الحجمى Volumetric Analysis

٢ ـ طرق التحليل الوزنى Gravimetric Analysis

٣ ـ طرق التحليل الكهربائى Electrometric Analysis

ومن المعروف ان كلوريد الفضة شحيح الذوبان فى الماء ، تلك الحقيقة العلمية تعطينا أسس الاختبارات النوعية لكل من الفضة وأيون الكلوريد كما تمكننا من التقدير الكمى لكل من العنصرين •

وهناك طريقتان لاجراء ذلك ، فوزن كلوريد الفضة المترسب من وزن

معلوم من عينة ما يعطينا بيانا كافيا لتقدير نسبة أيون الكلوريد الموجود ومثل هذا التحليل يسمى « تحليلا وزنيا » اذ أن عملية التقدير مبنية على الأوزان ٠

ويعتمد التحليل الوزنى على ترسيب كمية من المادة المراد تقديرها على هيئة أحد مركباتها عديمة للذوبان ٠ بعد ذلك يغسل الراسب ثم يجفف وقد يوزن على الحالة التى ترسب عليها أو بعد أن يتحول بالأيراء الى صورة مناسبة يسهل وزنها ، ومن أمثلة الحالة الأولى ، الفضة التى ترسب على هيئة كلوريد الفضة ، والباريوم الذى يرسب على هيئة كبريتات الباريوم ٠ ومن أمثلة الحالة الثانية ، الحديد الثلاثى الذى يرسب على هيئة هيدروكسيد حديديك ثم يورى الى أكسيد حديديك ٠ ويوزن على هذه الصورة الأخيرة ٠

أما الطريقة الثانية لاجراء عملية التحليل فتعتمد على قياس حجم محلول نترات الفضة اللازم لترسيب كل أيون الكلوريد ٠ وهذه الطريقة تعرف « بالتحليل الحجمى » اذ أننا حصلنا على النتيجة النهائية بقياس الحجم ٠

ويعتمد التحليل الحجمى على تقدير حجم الكاشف ذى التركيز المعلوم اللازم للتفاعل على حجم معين من المحلول المجهول من المادة ٠ ويسمى الكاشف ذى التركيز المعلوم بالمحلول القياسى Standard Solution ويعرف المحلول القياسى بأنه ذلك المحلول الذى يحتوى على وزن معلوم من الكاشف فى حجم معين من المحلول ٠ وتسمى عملية اضافة المحلول القياسى حتى يتم التفاعل بالمعايرة او العيارية (titration) ويقال للمادة التى يراد تقديرها أنها تعاير وتسمى النقطة التى يحدث عندها انتهاء هذا التفاعل بنقطة التعادل أو التكافؤ End Point or Equivalence Point ويلزم التعرف على تمام عملية المعايرة باستخدام بعض الأدلة التى يعتريها تغيير فى اللون وقد يحدث التغيير عن طريق المحلول المعاير كما فى حالة المعايرة بالبرمنجنات ٠

تقسيم تفاعلات التحليل الحجمى

يمكن تقسيم التفاعلات فى التحليل الحجمى الى ثلاثة أقسام :

١ ـ تفاعلات التعادل : Neutralization Reactions

وهذه تشمل معايرة حمض مع قاعدة ، أحدهما مجهول القوة والآخر معلوم وتعتمد هـــذه التفاعلات على اتحـاد أيون الهيدروجين مـــع أيون الهيدروكسيد لتكوين المـاء ٠

$$HCl + NaOH \leftrightharpoons NaCl + H_2O$$

أو بمعنى آخر $H^+ + OH^- \leftrightharpoons H_2O$

وذلك لان كلا من الحمض والقـــاعدة يتأين تأينـــا تاما فى المحلول ، ٠ يتضح من المعادلة أن جزيئا من حمض الهيدروكلوريك (٣٦ر٥ جم) ، وهو وزن الحمض المكافىء ، يتفاعل مع جزىء هيدروكسيد الصوديوم (٤٠ جم) وهو وزن القاعدة المكافئة ٠ ومعنى ذلك أننا اذا أذبنا ٣٦ر٥ جم من حمض الهيدروكلوريك فى لتر من المحلول ، وأذبنا كذلك ٤٠ جم من ص أيد فى لتر من المحلول ، فان كل واحد سم٣ من الحمض يتعادل تماما مع ١ سم٣ من القاعدة وما يقال عن الوزن المكافىء يقال أيضا عند اذابة عشر الوزن المكافىء أو أى كسر آخر من كل من الحمض والقاعدة ٠

٢ ـ تفاعلات التأكسد والاختزال : Oxidation Reduction Reactions

وتشتمل كل التفاعلات التى تنطوى على تأكسد أو اختزال أية مادة ٠ ومن أمثلة المواد المؤكســـدة التى غالبـــا ما تســـتخدم فى عملية الأكسدة برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) وبيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ وثانى اكسيد المنجنيز (MnO_2) واليود (I_2) ٠

ومن أمثلة المواد المختزلة الشائعة الاستعمال ، اكسالات الصـــوديوم $Na_2C_2O_4$ وحمض الاكساليك $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} 2H_2O$ وكبريتات الحديدوز

والأمونيـــوم $FeSO_4.(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ وثيوكبريتات الصـــوديوم $Na_2S_2O_3.5H_2O$ ومركبات القصـــديروز Sn^{++} والتيـــانوز Ti^{+++} والكروموز Cr^{+++} ... الخ ·

٣ ـ **تفاعلات الترسيب :** Precipitation Reactions

وهى تفاعلات يعتمد انتهاء التفاعل فيها على تمام ترسيب المادة ، وفى اغلب الأحيان يكون الراسب المتكون راسبا بسيطا . كما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع كلوريد الصوديوم ·

$$AgNO_3 + NaCl \leftrightarrows AgCl + NaNO_3$$

وقد يتفاعل الراسب بعـــد تكوينه مع المادة المرســـبة ، مكونا مواد متراكبة ، كما يحدث عند معايرة نترات الفضة مع سيانيد البوتاسيوم · وفى هذا التفاعل يرسب سيانيد الفضة أبيض اللون ، ولكن سرعان ما ينوب فى الزيادة من سيانيد البوتاسيوم معطيا سيانيد الفضة البوتاسيومى ·

$$KCN + AgNO_3 \leftrightarrows AgCN + KNO_3$$

$$AgCN + KCN \leftrightarrows K[Ag(CN)_2]$$

سيانيد الفضة البوتاسيومى (أرجنتو سيانيد البوتاسيوم)

وعندما يتم تفاعل سيانيد البوتاسيوم بأكمله فان اضافة نترات الفضة بعد ذلك تحدث تعكيرا يمكن بواسطته تحديد نقطة انتهاء المعايرة ·