

الباب السادس

تفاعلات التأكسد والاختزال

Oxidation Reduction Reactions

وتشمل هذه المجموعة التفاعلات التي تستخدم فيها العوامل المؤكسدة والعوامل المختزلة ، ويمكن توضيح تفاعلات التأكسد والاختزال بالأمثلة الآتية :

١ - الأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم ($KMnO_4$) كما في حالة أملاح الحديدوز ، وحمض الأكساليك والاكسالات والزرنيخيت .

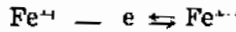
٢ - الأكسدة بواسطة بيكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) كما في حالة أملاح الحديدوز .

٣ - الأكسدة بواسطة اليود (I_2) كما في حالة ثيو كبريتات الصوديوم .

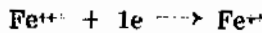
ويعرف التأكسد بأنه عملية كيميائية ينتج عنها اكتساب المادة للاكسجين أو فقدها للهيدروجين أو بمعنى آخر زيادة نسبة الشحنات الموجبة في المادة أو قلة الشحنات السالبة فيها .

أما عملية الاختزال فهي عكس عملية التأكسد ، وينتج عنها فقدان المادة للاكسجين أو اكتسابها للهيدروجين أو بمعنى آخر نقص عدد الشحنات الموجبة في المادة أو زيادة عدد الشحنات السالبة فيها فمثلا يقال للحديد أنه تأكسد عندما يتغير من حالة الحديدوز الى حالة الحديدك أو بعبارة

أخرى عندما تزداد الشحنات الموجبة عن طريق فقد الكترولونات ، ويمكن تمثيل ما يحدث بالمعادلة :



ومن ناحية أخرى يعتبر نقص الشحنة الموجبة باكتساب المادة للكترولونات عملية اختزال ويمكن تمثيلها بالمعادلة :



عملية التأكسد والاختزال اذن عملية تشتمل على اكتساب المادة المؤكسدة للكترولونات فتختزل، وفقدان المادة المختزلة للكترولونات فتتأكسد. وعمليتا التأكسد والاختزال متلازمتان ، اذ تكتسب المادة المؤكسدة الكترولونات التي تفقدها المادة المختزلة .

الأدلة المستخدمة في عمليات معايرة التأكسد والاختزال

Oxidation-Reduction Indicators

ستستخدم في عمليات معايرة التأكسد والاختزال أدلة لتحديد نقطة التكافؤ ويمكن الإشارة هنا الى بعض من هذه الأدلة :

١ - دليل ذاتي Self Indicator ، وفي هذه الحالة تقوم المادة المؤكسدة نظرا لما لها من لون مميز - بتحديد نهاية التفاعل ، فالرمنجانات مثلا تلون المحلول بلون وردي عند اضافة قطرة من محلولها بعد نقطة النهاية - ويمكن أيضا استخدام محلول السيريك واليود كدليل ذاتي الا ان اللون الاصفر ضعيف الى حد لا يمكن معه ملاحظته بسهولة في المحاليل المخففة .

٢- الأدلة الخارجية External indicators ، لقد أصبح استعمالها

في هذه الايام محدودا نظرا لوجود الآلة الداخلية المناسبة لعمليات التأكسد والاختزال بالبيكرومات - وتستعمل طريقة الأدلة الخارجية في عمليات معايرة الحديدوز .

ومن أمثلة الأدلة الخارجية محلول تركيزه ٠.١٪ من حديدي سيانيد البوتاسيوم ، وطريقة استعمالها هي أن تؤخذ قطرات منفصلة منه وتوضع على بلاطة من الصيني الأبيض بواسطة قضيب من الزجاج . ثم يعاير محلول الحديدوز الحمضي باستخدام محلول البيكرومات . وفي أثناء عملية المعايرة يكشف عن انتهاء التفاعل باستمرار وذلك بأخذ قطرة من الخليط بقضيب زجاجي نظيف يضاف الى قطرة من قطرات الدليل على البلاطة البيضاء فيلاحظ ظهور اللون الأزرق الخاص بحديدي سيانيد الحديدوز عند اختلاط القطرتين وذلك طالما كان هنالك قدر من الحديدوز في المحلول لم يتأكسد بعد الى حديديك . أما عند نقطة النهاية أي حينما يتأكسد كل الحديدوز الى حديديك فيظهر اللون الأخضر الفاتح .

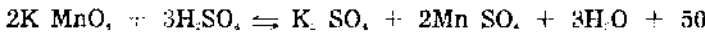
حديدي سيانيد البوتاسيوم + حديدوز - < لون أزرق (حديدي سيانيد الحديدوز) .



٢ - الأدلة الداخلية Internal Indicators : يعرف الدليل الداخلي في هذه الحالة بدليل التأكسد - اختزال وهو يختص بلون مختلف في كل من الوسط المؤكسد والوسط المختزل - هذا ويجب أن يكون تأكسد الدليل واختزاله عمليات انعكاسية ، وأول دليل داخلي استخدم هو ثنائي فينيل أمين diphenyl-amine ويحضر محلول هذا الدليل بإذابة جرام من المادة في ١٠٠ مل حمض الكبريتيك المركز ، ويضاف حمض الفوسفوريك عند المعايرة مع أملاح الحديدوز لأنه يكون أيونات متراكبة مع أيونات الحديديك الناتجة من التأكسد ، وبهذا يختفي اللون الأصفر الخاص بأيونات الحديديك من محيط التفاعل ، وهذا يساعد تبعاً لقاعدة لوشاتنييه وقانون فعل الكتلة على زيادة سرعة التفاعل . فيستمر التفاعل نحو تأكسد أيونات الحديدوز الى حديديك ، كما أن لأيون الحديديك القدرة على أكسدة الدليل معطياً لونا أخضر فاتماً بؤثر على نقطة النهاية ولا يحدث ذلك حال وجود حمض الفسفوريك ، ويعطى الدليل مع محلول الحديدوز لونا أخضر يتحول قبل نقطة التعادل بقليل الى اللون الأخضر المائل الى الزرقة - وعند نقطة التعادل يتكون لون أزرق بنفسجي ، وهذا اللون يستمر ظاهراً دون أن يتأثر بالرج أو بإضافة زيادة من البيكرومات .

التأكسد بواسطة برمنجنات البوتاسيوم

برمنجنات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوى ، فى كل من الوسط الحمضى والقلوى ، وتوضح المعادلة الآتية اختزال برمنجنات البوتاسيوم فى الوسط الحمضى :

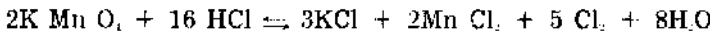


ومن هذا التفاعل يتضح أن الوزن المكافى لبرمنجنات البوتاسيوم = $\frac{1}{5}$ الوزن الجزيئى لها ذلك لان الجزيئين من برمنجنات البوتاسيوم ينتج عنها خمسة ذرات من الاكسجين النشط ، وهذا الاكسجين يعادل عشر مكافئات ، لأن الوزن الذرى للاكسوجين - ١٦ = ٢ مكافىء ، ومن ناحية أخرى فان تكافىء المنجنيز يتغير من السباعى الى الثنائى ، أى ٧ - ٢ = ٥

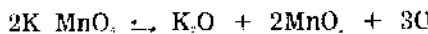
وتبعاً لتعريف المين فى صفحة ٢٢ فان الوزن المكافىء

$$\text{للبرمنجنات} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{5}$$

ويعتبر حمض الكبريتيك أنسب الأحماض المستخدمة كوسط للتفاعل وذلك لعدم تأثيره بالبرمنجنات أما حمض الهيدروكلوريك فلا يمكن استخدامه إلا تحت ظروف خاصة وذلك لتأكسده بالبرمنجنات ، متحولاً الى الكلور :



وفى الوسط المتعادل أو القلوى يختزل المنجنيز سباعى التكافىء الى منجنيز رباعى التكافىء ، ويسهل فهم التفاعل بكتابة المعادلة الافتراضية الآتية :



ومعنى ذلك أن الجزيئين من البرمنجنات يطلقان ثلاث ذرات أو ست

مكافئات من الاكسجين ومنها يتضح أن الوزن المكافئ للبرمنجانات فى الوسط القاعدى هو :

$$\frac{2 \times \text{الوزن الجزيئى}}{7} = \frac{1}{3} \text{ وزنها الجزيئى}$$

ومن ناحية أخرى ، فإن التغيير فى تكافؤ المنجنيز هو ٧ - ٤ = ٣

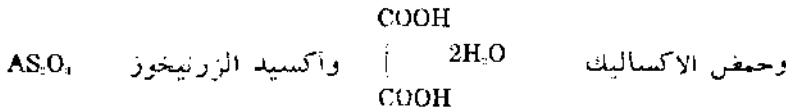
تعيين نقطة التعادل فى المعايرات البرمنجانات :

عند المعايرة بالبرمنجانات لا يستخدم أى دليل لأن لون البرمنجانات احمر قرمزى ، وتكفى قطرة واحدة حجمها ٠.٣ مل لكى تكسب ٢٥ مل من الماء أو المحلول الذى تحرى معايرته لونا ورديا واضحا وهذا يعرف بالدليل الذاتى .

تقييم عيارية برمنجانات البوتاسيوم :

Standardisation of permanganate Solution

البرمنجانات ليست مادة قياسية أولية ، وذلك لصعوبة الحصول عليها فى حالة نقية ، كما أنها لا يمكن أن تكون خالية من ثانى أكسيد المنجنيز ولذلك ترشح برمنجانات البوتاسيوم بعد اذابتها للتخلص من ثانى أكسيد المنجنيز خلال صوف زجاجى ، ولكن هذا الأخير لا يكفى للتخلص من فوق أو أكسيد المنجنيز ويستخدم فى هذه الحالة مرشحات من الزجاج المسحوق ذى الثقوب الضيقة . ثم تقييم عياريتها بمعايرتها بمادة قياسية أولية ، والمواد القياسية الأولية المعتاد استخدامها هى أكسلات الصوديوم Na₂C₂O₄

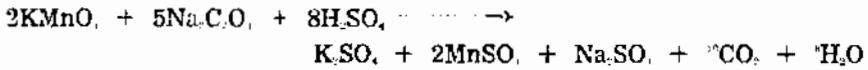


ولكن أفضل هذه المواد اكسلات الصوديوم ، وأكسيد الزرنيخوز لأن حمض الاكساليك قد يفقد جزء من ماء تبلوره ، كما أن كبريتات الحديدوز والأومونيووم قد تتأكسد جزئيا الى حديدك .

تقييم عيارية برمنجنات البوتاسيوم :

(١) باستخدام اكسالات الصوديوم :

اساس الطريقة : يتأكسد ايون الاكسالات بواسطة البرمنجنات تبعاً للمعادلة :

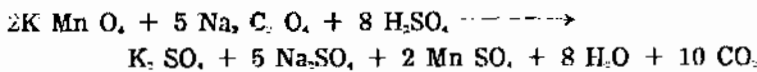


ويتضح من هذه المعادلة أن خمسة جزيئات من الاكسالات تتأكسد بجزيئين من البرمنجنات . ولما كان هذا الجزيئان يشتملان على عشرة مكافئات فان الوزن الجزيئي من الاكسالات يشتمل على مكافئين ويكون الوزن المكافئ للاكسالات (وكذلك الوزن المكافئ لحمض الاكساليك) يساوى نصف الوزن الجزيئي .

$$\text{الوزن المكافئ لأكسالات الصوديوم} = \frac{134}{2} = 67$$

$$\text{الوزن الجزيئي لحمض الاكساليك} = \frac{126}{2} = 63$$

وتجرى عملية المعايرة في وسط حمضي حيث تختزل البرمنجنات الى المنجنيز الثنائي ويلزم أن تكون كمية الحمض كافية (١ ح على الأقل) حتى يسير التفاعل الى ايون المنجنوز . حتى لا يتكون راسب أصفر من ثاني أكسيد المنجنيز يعمل على تعطيل التفاعل ويؤثر تأثيراً بالغا على نقطة النهاية . وعلى الرغم من أن حمض الاكساليك عامل مختزل الا أنه لا يمكن أن يسير التفاعل بسرعة معقولة الا اذا سخن المحلول الى درجة ٦٠ - ٨٠ م° الا أنه يمكن إجراء التفاعل عند درجة الحرارة العادية في وجود قدر كاف من أملاح المنجنوز وكبريتات النحاس .



خطوات التفاعل :

(أ) خذ ١٠ مل من محلول اكسالات الصوديوم القياسي $\frac{1}{10}$ ع مثلاً

في دوارق مخروطية وأضف إليها ١٠ مل من حمض الكبريتيك ثنائي العيارية ثم سخن الى درجة ٦٠ - ٨٠ م° .

(ب) عاير المحلول باضافة برمنجنات البوتاسيوم ولاحظ أن الجزء الذي يضاف أول الأمر من البرمنجنات يستغرق بعض الوقت (فترة تأثير) حتى يتم التفاعل والذي يعرف باختفاء لون البرمنجنات .

(ج) استمر في اضافة البرمنجنات حتى تحدث فطرة واحسدة لونا فرنفليا يؤكد الوصول الى نقطة النهاية .

(د) احسب عيارية برمنجنات البوتاسيوم بمعلومية عيارية اكسلات الصوديوم وحجمي كل من البرمنجنات والاكسلات .

اذا كان حجم برمنجنات البوتاسيوم ح وعيارية البرمنجنات ع

$$ح \times ع = ١٠ \times ١٠$$

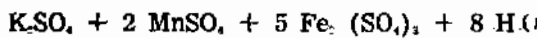
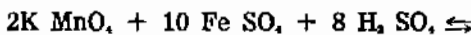
$$اذن ع = ١٠ \times ١٠ / ح$$

(ب) باستخدام كبريتات الحديدوز والأمونيوم :

كبريتات الحديدوز والأمونيوم :

ويمكن الحصول عليها في صورة نقية $Fe SO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$ جدا ، وهي تتفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم كما لو كانت كبريتات الحديدوز، وتحضر محاليلها في وسط حامضي ، بأذابة الوزن المطلوب في حمض الكبريتيك المخفف حتى لا تتأكسد جزئيا بأكسجين الهواء بعد تميؤها في الوسط ضعيف الحموضة .

ويحدث التفاعل مع البرمنجنات تبعا للمعادلة :



حيث يكون التغيير في تكافئ الحديد : ٣ - ٢ = ١

ومنه يكون الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز والأمينيوم مساويا لوزنها

$$\text{الجزيئي} = ٣٩٢ \cdot ١$$

الخطوات :

١ - خذ بالماصة ١٠ مل من كبريتات الحديدوز والأمينيوم وضعها في

الدورق المخروطي .

٢ - أضف ١٠ مل من حمض الكبريتيك المخفف (٢ ع) ثم عاير مع

برمنجنات البوتاسيوم حتى يظهر اللون القرمزي الأول الذي يستمر مدة

٣٠ ثانية .

٣ - كرر التجربة ثلاث مرات ، ثم احسب عيارية البرمنجنات :

$$١ \text{ مل من كبريتات الحديدوز والامينيوم العياري} = \frac{٣١٦}{١٠٠٠}$$

جم من برمنجنات البوتاسيوم

$$١ \text{ مل } \text{KMnO}_4 \text{ عشر العياري} \equiv \frac{٥٥٨٤}{١٠٠٠} \times \frac{١}{١٠} \text{ من الحديد}$$

ملحوظة :

تجرى عملية المعايرة عند درجة الحرارة العادية وذلك لأن التفاعل سريع

في حده ذاته تحت هذه الظروف ، ويؤدي التسخين الى أكسدة جزء

من الحديدوز بأكسجين الهواء ، مما يؤدي الى خطأ ملحوظ .

تحليل مخلوط من أملاح الحديدك والحديدوز

اساس التجربة :

١ - يمكن تقدير تركيز الحديدوز Fe^{2+} مباشرة بالمعايرة مع محلول

قياسي من برمنجنات البوتاسيوم ، وللتخلص من اللون الأصفر الذي يضيفه

مركب الحديدك الناتج على المحلول مما يعوق ملاحظة نقطة النهاية بدقة .
يضاف حمض الفسفوريك الذى يتفاعل مع أيونات الحديدك معطيا متراكبا
عديم اللون .

٢ - تختزل أيونات الحديدك Fe^{III} الى حالة الحديدوز Fe^{II}
ويقدر جميع الحديدوز الموجود بواسطة المحلول القياسى من البرمنجنات

اختزال الحديدك الى حديدوز :

تجرى عملية اختزال الحديدك الى حديدوز بأحدى الطرق الآتية :

١ - الاختزال بواسطة الهيدروجين حديث التولد Nascent Hydrogen
الذى يتكون عند معاملة الحارصين بحمض الكبريتيك .

٢ - الاختزال بواسطة كلوريد القصديروز .

٣ - الاختزال بواسطة كبريتور الهيدروجين أو حمض الكبريتوز .

الخطوات :

١ - خذ ١٠ مل من المحلول المراد تحليله وعابره بمحلول عشر عيارى من
برمنجنات البوتاسيوم بعد اضافة نفس الحجم من حمض الكبريتيك ، وكافى
حجم البرمنجنات المستنفد فى هذه الخطوة أيونات الحديدوز الموجودة فى
المحلول فقط .

٢ - ضع ١٠ مل أخرى من المحلول فى دورق مخروطى ، ثم خفف بما
يساوى نفس الحجم من الماء - أضف حوالى ٣ مل من حمض الكبريتيك المركز
وقطعة صغيرة من الحارصين النقى ، ولما كان الحارصين النقى يتفاعل ببطء شديد
مع حمض الكبريتيك فانه يمكن اسراع عملية الاختزال باضافة قطرتين أو
ثلاثة من محلول كبريتات النحاس - سخن تسخيننا هينا حتى يصير المحلول
عديم اللون (أو يتحول اللون الأخضر الباهت) ويلزم فى أثناء هذه العملية
وضع فم صغير ء فوهة الدورق لتلافى فقدان بالتناثر - اكشف عن وجود

أيونات الحديدك بأخذ قطرة صغيرة من المحلول على قضيب زجاجي رفيع وضعيا على ورقة ترشيح فوق قطرة أخرى من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم - وبعد التأكد من اختزال جميع الحديدك - سد فوهة الدورق بسداد ينفذ منه صمام بنزن ، ثم اغل المخلوط بإحتراس حتى يذوب جميع الحارصين (يحتوى صمام بنزن على أنبوبة زجاجية صغيرة مركب عليها أنبوبة من المطاط بها شق طولى صغير على هيئة صمام ، وطرف الأنبوبة المطاط الآخر مسدود بقضيب زجاجي . وصمام بنزن يسمح للغازات والأبخرة بالخروج من الدورق ، ولا يسمح بدخول الهواء لأن الضغط يعمل على اغلاقه) ، وبعد أن يتم ذوبان جميع الحارصين برد المحلول بسرعة بوضع الدورق تحت الصنبور، وبعد أن يبرد المحلول ، ارفع السدادة وعاير محتويات الدورق المخروطى باستخدام محلول برمنجنات البوتاسيوم القياسى السابق ، احسب نسبة الحديدوز والحديدك فى المخلوط .

١ مل من برمنجنات البوتاسيوم العيارى $\equiv 0.0084$ رجم من (الحديد) .

نعرض أن حجم البرمنجنات عشر العيارى المستنفذ فى المعايرة الأولى = س مل .

وحجم البرمنجنات عشر العيارى المستنفذ فى المعايرة الثانية = ص مل

، (ص - س) مل من محلول البرمنجنات يكافىء الحديدك الموجود

أما (ص - س) مل من محلول البرمنجنات يكافىء الحديدك الموجود

وزن الحديد الموجود على هيئة حديدوز = س $\times 0.0084$ رجم

وزن الحديد الموجود على هيئة حديدك = (ص - س) $\times 0.0084$ رجم

تحليل مخلوط من حمض الاكساليك واكسالات الصوديوم

تجربة :

اعطيت محلولا قوته ٠١ع من برمجنات البوتاسيوم ، وآخر قوته ٠١ع من الصودا الكاوية ، عين قوة حمض الاوكساليك واكسالات الصوديوم فى المحلول المعطى لك .

اساس الطريقة :

تقدر كمية حمض الاوكساليك بمعايرة المخلوط بمحلول عشر عيارى من الصودا الكاوية ، وتقدر كمية ايون الاكسالات الكلية بمعايرة المحلول بمحلول عشر عيارى من برمجنات البوتاسيوم .

الخطوات :

١ - خذ ١٠ مل من المخلوط وضعها فى دورق مخروطى ، ثم خففه بالماء المقطر - اضع قطرتين من الفينول فتالين كدليل ثم عاير بمحلول عشر عيارى من الصودا الكاوية .

احسب تركيز حمض الاوكساليك مقدرا بالجرام فى اللتر .

٢ - انقل ١٠ مل من المخلوط الى الدورق المخروطى واضع اليها نفس الحجم من حمض الكبريتيك المخفف ، ثم سخن حتى ٨٠ - ٩٠م عاير بمحلول عيارى من برمجنات البوتاسيوم حتى يظهر اللون الاحمر القرمزى .

٣ - احسب قوة تركيز اكسالات الصوديوم فى المحلول كما يأتى :

نفرض أن حجم محلول الصودا الكاوية عشر العيارى المستخدم فى المعايرة الأولى = س مل

واذا كانت عيارية الصودا الكاوية مساوية لعيارية برمجنات البوتاسيوم .

اذن س مل من الصودا الكاوية عشر العياري يكافئ، س مل برمنجنات البوتاسيوم عشر العياري .

نفرض أن حجم برمنجنات البوتاسيوم عشر العياري المستخدم في المعايرة الثانية والذي يتفاعل مع كل من حمض الاكساليك واكسالات الصوديوم = س م .

اذن ١ مل من الصودا الكاوية العياري = $\frac{63}{1000}$ جم من حمض الاكساليك

١ مل من برمنجنات البوتاسيوم العياري = $\frac{67}{1000}$ جم من اكسالات الصوديوم

تقدير الفلزات التي تعطى اكسالات عديدة الذوبان

أساس الطريقة :

يمكن تقدير الفلزات مثل الكالسيوم والنحاس وغيرها من الفلزات التي تعطى اكسالات عديدة الذوبان وذلك بترسيب اكسالات الفلز من حجم معلوم من محلول أيوناته . ثم اذابة الراسب المغسول في حمض الكبريتيك ومعايرته بمحلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم ، وتستخدم هذه الطريقة بكثرة لتقدير الكالسيوم .

الطريقة :

١ - خذ ٢٥ مل من محلول الكالسيوم في كأس ثم أضف اليه حوالي ٩٠ مل من حمض الهيدروكلوريك سداسي العياري .

٢ - خفف المحلول بالماء الى ٢٥٠ مل تقريبا ، ثم أضف قطرتين من دليل الميثيل الأحمر .

٣ - أضف محلول هيدروكسيد الأمونيوم المشبع ، فيرسب الكالسيوم على هيئة راسب أبيض من اكسالات الكالسيوم .

٥ - اختبر تمام الترسيب بترك الراسب يتجمع فى قاع الكأس ، ثم أضف قطرة من اكسالات الأمونيوم على المحلول المروق فلا يظهر أى تعكير .

٦ - رشح الراسب خلال ورقة ترشيح واغسله بالماء المقطر الساخن لكى تتخلص من الاكسالات الزائدة .

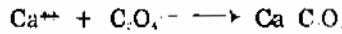
٧- اتق ورقة الترشيح وانقل الراسب كميًا الى الكأس الذى أجرى فيه الترسيب باستخدام الماء المقطر الساخن ، ثم اغسل ورقة الترشيح بحمض كبريتيك مخفف ثم اغسل بالماء وأضف ماء الغسيل الى الراسب .

٨- سخن المخلوط الى حوالى ٦٠°م حتى يذوب راسب الاكسالات ثم غاير المحلول بمرمجات البوتاسيوم القياسى حتى نقطة النهاية .

٩ - الق ورقة الترشيح فى الكأس ، فاذا زال اللون من البرمجات ، استمر فى عملية المعايرة حتى يظهر لون البرمجات الوردى .

الحساب :

يحدث التفاعل بين أيون الاكسالات وأيون الكالسيوم تبعًا للمعادلة .



ولما كان الوزن المكافئ للاكسالات = نصف الوزن الجزيئى

فيكون الوزن المكافئ للكالسيوم = نصف الوزن الجزيئى

وإذا كان حجم محلول الكالسيوم = ح

إذا كان حجم برمجات البوتاسيوم اللازمة لمعايرة اكسالات الكالسيوم

= ح٢ وعيارته ع٢

$$١ع = \frac{٢٤ \times ٢٢}{١٢} \text{ اذن عيارية محلول الكالسيوم}$$

$$\frac{٤٠٠٨}{٢} \times ١ع = \text{اذن تركيز الكالسيوم فى المحلول}$$

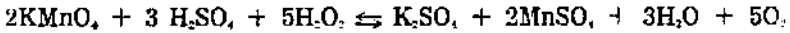
أو بمعنى آخر فان :

١ مل من برمنجنات البوتاسيوم العيارى \equiv ٠٠٢٠٠٤ جرام من الكالسيوم .

أو ١ مل برمنجنات البوتاسيوم عشر العيارى \equiv ٠٠٢٠٠٤ جرام من الكالسيوم

تحليل فوق أكسيد الهيدروجين

يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين مع برمنجنات البوتاسيوم طبقا للمعادلة :



الخطوات :

١ - انقل ١٠ مل من محلول فوق أكسيد الهيدروجين الى دورق مخروطى. ثم خفف بالماء وأضف ١٠ مل من حمض الكبريتيك المخفف ، ثم عاير على البارد بمحلول برمنجنات البوتاسيوم حتى يبدأ اللون الأحمر القرمزى فى الظهور .

٢ - كرر المعايرة مرتين أو ثلاثة حتى تحصل على نتائج متشابهة .

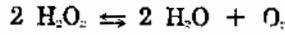
٣ - احسب قوة تركيز فوق أكسيد الهيدروجين فى المحلول .

الحساب :

١ مل من برمنجنات البوتاسيوم العيارى \equiv ٠١٧ ر جم من فوق أكسيد الهيدروجين

أو ١ مل من برمنجنات البوتاسيوم عشر العياري $\equiv 0.017$ جم من فوق أكسيد الهيدروجين

وحيث أن فوق أكسيد الهيدروجين يتفاعل تحت هذه الظروف طبقاً للمعادلة :



فان الوزن المكافئ لأكسيد الهيدروجين = $\frac{\text{الوزن الجزيئي}}{2}$

ذلك لأن كل جزيئين ينتج عنهما ٣٢ جم من الاكسجين أى ما يوازي ٤ مكافئات ، وهذه النتيجة يمكن الوصول اليها بالرجوع الى معادلة التفاعل مع البرمنجنات حيث تتفاعل ٥ جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين مع 2K MnO_4 وكان كل $2\text{K MnO}_4 = 10$ مكافئات .

الأكسدة بواسطة البيكرومات

مقارنة بين بيكرومات البوتاسيوم وبرمنجنات البوتاسيوم

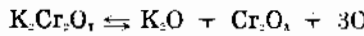
يبين الجدول الآتي مقارنة بين بيكرومات البوتاسيوم وبرمنجنات البوتاسيوم

بيكرومات البوتاسيوم	برمنجنات البوتاسيوم
١ - ليست في قوة البرمنجنات (جهد المجموعة $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{+6}$) = ١.٣٦ فولت) .	١ - عامل مؤكسد قوى (جهد المجموعة MnO_4^-/Mn^{+2}) ١.٥٥ فولت) .
٢ - تحضر منها محاليل قياسية ولية جيدة ويمكن الحصول عليها في صورة نقية ومعاليلها ثابتة دائما	٢ - لا تحضر منها محاليل قياسية أولية ، ولا يمكن الحصول عليها في صورة نقية خالية من ثاني أكسيد المنجنيز ، ومعاليلها تنحل بسهولة .
٣ - تستخدم مع حمض الكبريتيك كما يستخدم مع حمض الهيدروكلوريك على البارد دون أن تؤكسده .	٣ - تستخدم مع حمض الكبريتيك غالبا ، ولا تستخدم حال وجود حمض الهيدروكلوريك الا تحت ظروف خاصة لأنها تؤكسده معطية الكلور .
٤ - الوزن المكافئ (في الوزن $\frac{1}{6}$) = الوسط الحمضي) الجزئي = ٤٩.٠٣	٤ - الوزن المكافئ (في الوزن $\frac{1}{5}$) = الوسط الحمضي) الجزئي = ٣١.٦

نستخدم بيكرومات البوتاسيوم كعامل مؤكسد فى عمليات المعايرة فى الوسط الحمضى . وتحتزل البيكرومات تحت هذه الظروف الى ايوان كروميك أى أن الاختزال يحدث نتيجة لتحويل الكروم سداسى التكافؤ الى كروم ثلاثى التكافؤ ، وبذلك ينقص تكافؤ الكروم بمقدار ثلاث وحدات ، ونظرا لاحتواء جزيء البيكرومات على ذرتين ، فيكون الوزن مساويا

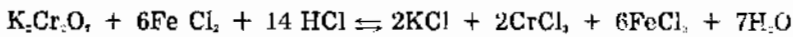
$$\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{3 \times 2}$$

$\frac{1}{6}$ الوزن الجزيئى هذا من ناحية ومن ناحية أخرى يمكن تمثيل انحلال البيكرومات أثناء التفاعل بالمعادلة التصويرية :



ومنها نلاحظ أن كل جزيء من البيكرومات تفسح عنه ثلاث ذرات من لأكسجين ، أى ما يوازي 6 تكافؤات .

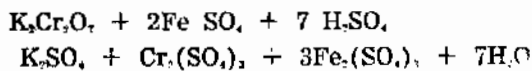
وتمثل المعادلة الآتية التفاعل الحادث بين بيكرومات البوتاسيوم وأملاح الحديدوز فى وجود حمض الهيدروكلوريك :



ومنها ينتج أن الجزيء الواحد من البيكرومات يكافئ ستة جزيئات من ملح الحديدوز أى ما يوازي ست مكافئات .

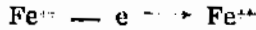
تقدير أملاح الحديدوز

تتأكسد أملاح الحديدوز فى وجود حمض الكبريتيك بواسطة البيكرومات تبعا للمعادلة :



وتبين لنا المعادلة كما سبق توضيحه فيما سبق أن الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز يساوى الوزن الجزيئى له ، هذا من ناحية ، ومن ناحية

أخرى فان التغير في التكافؤ قبل وبعد التفاعل يساوى واحد ، أى أن :



التجربة :

• عين قوة تركيز الحديدوز فى محلول كبريتات الحديدوز المعطى لك .

خطوات العمل :

باستخدام الدليل الخارجى :

١ - قس ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز بالماصة ثم انقلها الى دورق مخروطى ، أضف حجما مناسباً من حمض الكبريتيك المخفف ، ثم عاير باستخدام محلول بيكرومات البوتاسيوم .

٢ - انقل من آن لآخر قطرة من المحلول الموجود فى الدورق بواسطة قضيب زجاجى ، وضع هذه القطرة بجوار قطرة أخرى من محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم المحضر حديثاً موضوعة على سطح أبيض (كبلاطة من الصينى) واجعل القطرتين تتلامسان ، تلاحظ ظهور لون أزرق قاتم فى بداية المعايرة ، ولكن باستمرار اضافة البيكرومات يتحول اللون الى لون أخضر باهت . وتعتبر عملية المعايرة منتهية عندما يثبت اللون بالتلامس عند هذا الحد .

ومن الواضح أن هذه المعايرة تعتبر تقريبية لأن جزء غير قليل من المحلول قد استخدم فى عملية الكشف عن نقطة التعادل .

٣ - أضف البيكرومات ببطء الى محلول الحديدوز دون أى اختيار بواسطة الدليل حتى تصل الى نقطة تقع قبل نقطة التعادل السابقة بحوالى نصف مليلتر ، ثم أضف البيكرومات قطرة قطرة واختبر بالدليل بعد كل اضافة .

٤ - دون نتائجك فى جدول وأوجد قوة تركيز كبريتات الحديدوز ،
علما بأن :

١ مل من بيكرومات البوتاسيوم العيارى $\equiv 0.0008$ جم من
الحديد .

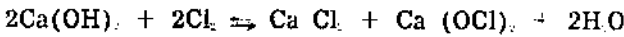
طريقة الدليل الداخلى :

١ - خذ ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز وضعها فى دورق
مخروطى ، ثم أضف اليها الكمية المناسبة من حمض الكبريتيك المخفف ،
٥ مل من حمض الفسفوريك ، ١٠ مل من ثنائى فينيل أمين كدليل .

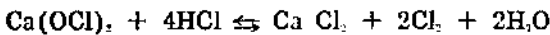
٢- عاير المخلوط بواسطة محلول بيكرومات البوتاسيوم من السحاحة
تلاحظ ظهور لون أخضر فى البداية وهذا اللون يتحول الى اللون الأخضر المائل
للزرق قبيل الوصول الى نقطة التعادل حيث يظهر لون أزرق بنفسجى قائم
لا يتغير بالرج أو باستمرار اضافة بيكرومات البوتاسيوم ، احسب قوة
تركيز محلول كبريتات الحديدوز كما سبق ذكره .

تقدير الكلور فى مسحوق ازالة الألوان

يحضر مسحوق ازالة الالوان بامرار الكلور على الجير المطفأ ويتم التفاعل
تبعاً لاحدى النظريات على النحو الآتى :



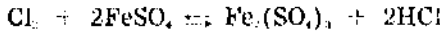
بمعنى أن مسحوق ازالة الألوان يتكون (من الناحية التحليلية) من
مخلوط هيبوكلوريت الكالسيوم Ca (OCl)_2 ومن كلوريد الكالسيوم Ca Cl_2
ويوجد عادة بعض الجير المطفأ $\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ والمكون الفعال هو
الهيبوكلوريت ، وهو الذى يقوم بعملية ازالة اللون نتيجة لما يحتويه من
الأكسوجين .



- وعند معالجة المسحوق بحمض ما بنفرد الكلور تبعاً للمعادلة السابقة .
- ويقصد بالكلور الفعال هو ذلك الكلور المنطلق عند إضافة الحمض المخفف ويعبر عنه بنسبته إلى وزن المسحوق الأصلي .

وهناك رأى آخر يقول بأن رمز المسحوق المزيل للألوان هو CaOCl_2 ويتضح من الرمز الكيميائي لهيبوكلووريت الكالسيوم أنه ينبغي انطلاق ذرتين من الكلور . وعلى ذلك فكل ١٤٣ جم من المسحوق تحتوي على ٧١ جم من الكلور . أو بعبارة أخرى فمقدار الكلور الفعال يجب أن يكون تقريباً ٥٠٪ ولكن المسحوق التجاري يحتوي على ٣٦ - ٣٨٪ . وهذا يرجع إلى الطريقة المستخدمة في صناعة المسحوق .

والطريقة التي نستخدمها هنا تعتمد على أن الكلور يؤكسد أيونات الحديدوز إلى الحديدك حال وجود حمض كما يبدو ذلك من المعادلة :



٧١ جم من الكلور تتفاعل مع $2 \times 558 = 1116$ جم من الحديد

٣٥٥ جم من الكلور : ٥٥٨ جم من الحديد

وهكذا يمكن إضافة زيادة معلومة من محلول الحديدوز إلى محلول مسحوق إزالة الألوان ، ثم تعاود معايرة الحديدوز الزائد بمحلول قياسي من بيكرومات البوتاسيوم وحساب النسبة المئوية للكلور .

الخطوات :

- ١ - زن مقداراً معلوماً من مسحوق إزالة الألوان ، ثم امزجه في دورق عياري مع الماء ، واكمل حتى العلامة (٢٥٠ مل مثلاً) .
- ٢ - رج المعلق من المسحوق في الماء جيداً .

٣ - انقل ١٠ مل من معلق المسحوق الى دورق مخروطى ، واضف اليها ١٠ مل من محلول كبريتات الحديدوز عياريته ٠.١ ع . وقمليلا من حمض الكبريتيك - امزج الخليط جيدا ، ثم عاير الزيادة من كبريتات الحديدوز بمحلول قياسي من بيكرومات البوتاسيوم عياريته ٠.١ ع .

٤ - كرر التجربة ٣ مرات باستخدام طريقة الدليل الخارجى .

٥ - احسب النسبة المئوية بالوزن للكولور فى المسحوق بالطريقة الآتية :

نفرض أن ١٠ مل من محلول مسحوق ازالة الالوان قد مزجت مع ح١ مل من كبريتات الحديدوز عياريته ٠.١ ع وأن الزيادة من كبريتات الحديدوز بعد التفاعل مع مسحوق ازالة الالوان تحتاج الى ح٢ مل من بيكرومات البوتاسيوم عياريته ٠.١ ع ، وحيث أن كبريتات الحديدوز وبيكرومات البوتاسيوم لهما نفس العيارية .

اذن ح١ - ح٢ مل من بيكرومات البوتاسيوم تكافىء حجم كبريتات الحديدوز الذى لا يتفاعل مع مسحوق ازالة الالوان .

اذن حجم كبريتات الحديدوز عشر العيارى الذى يتفاعل مع ١٠ مل من محلول المسحوق = ح١ - ح٢ مل .

اذن ٢٥٢ جم من كبريتات الحديدوز (الوزن المكافى) \equiv ٣٥٥ جم من الكلور .

$$\frac{355}{1000} \equiv \text{اذن ١ مل من محلول عيارى من كبريتات الحديدوز}$$

جم من الكلور .

$$\text{اذن ح١ - ح٢ من كبريتات الحديد عشر العيارى } \equiv \frac{355}{1000} \times ٠.١$$

(ح١ - ح٢) حجم من الكلور .

وهو وزن الكلور الذي يتصاعد من ١٠ مل من محلول المسحوق

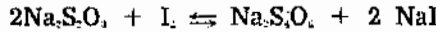
$$\text{اذن النسبة المئوية بالوزن للكلور} = \frac{\text{وزن المسحوق في ١٠ مل}}{\text{وزن الكلور في ١٠ مل}} \times 100$$

التأكسد بواسطة اليود

نشتمل طرق التأكسد بواسطة اليود على طريقتين أساسيتين :

١ - الطريقة المباشرة : وتسمى اليوديمترية Iodimetry

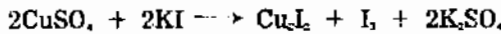
وتشمل هذه الطريقة كل التفاعلات التي يستعمل فيها محلول معلوم قياسي من اليود يمكنه أن يتفاعل مع المادة المختزلة ، ويحدث التفاعل مع ثيوكبريتات الصوديوم تبعاً لما يأتي :



رباعي ثيونات الصوديوم ثيوكبريتات الصوديوم

٢ - الطريقة غير المباشرة : وتسمى اليودومتريّة Iodometry

وهذه تشمل عمليات المعايرة التي يتطلق فيها اليود نتيجة للتفاعلات الكيميائية ، مثال ذلك : تفاعل كبريتات النحاس مع يوديد البوتاسيوم حيث يتم التفاعل تبعاً للمعادلة الآتية :

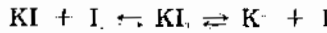


ويمكن حينئذ معايرة اليود المنطلق بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم ، وحساب تركيز كبريتات النحاس مثلاً .

هذا ومن الجدير بالذكر أنه لا يمكن عمل محلول قياسي من اليود على الرغم من أنه يمكن الحصول على اليود في درجة عالية من النقاء لأنه يتسامى

من المحلول ، ولذلك فإن محاليله تتغير قوتها باستمرار ، ومن ثم يجب تقييم عيارية محاليله قبل استخدامها بواسطة محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم .

وبحضر محلول اليود بإذابة اليود في يوديد البوتاسيوم ، وكلما كان تركيز المحلول ليوديد البوتاسيوم كبيرا كانت درجة الذوبان أكثر ، وهذا يرجع إلى تكوين ثالث يوديد البوتاسيوم .



وهذا المركب الأخير يتفاعل تماما كما لو كان محلولاً من اليود ، ولكنه أكثر ثباتاً نظراً لأن ضغط بخار محلول هذا المركب منخفض جداً بالنسبة لضغط بخار محلول اليود في الماء المقطر . واليود الموجود في هذا المركب يتفاعل مع ثيوكبريتات الصوديوم أو مع أوكسيد الزرنيحوز تماماً كما لو كان محلول يود منفرد .

تعيين نقطة التعادل :

يمكن أن يستخدم اليود كدليل ذاتي مثل البرمنجانات لأنه عند الاختزال يخفى لونه البني نتيجة لتكوين أيونات اليوديد شديدة اللون .



عديم اللون بني

ولكن هذا التغير في اللون لا يكفي لتحديد نقطة التعادل تحديداً ، ومن أجل هذا يستخدم محلول النشا كدليل في التجارب المشتملة على اليود . والنشا يتلون باللون الأزرق الفاتح مع اليود حتى ولو وجدت منه آثار طفيفة ، وتجرى عملية المعايرة بأحدى الطريقتين الآتيتين :

١ - يضاف محلول الثيوكبريتات من السحاحة إلى محلول اليود حتى يصبح اللون أصفر باهتا وذلك عندما يتحول معظم اليود إلى يوديد ،

وحينئذ يضاف محلول النشا فيتلون المحلول باللون الأزرق ، ثم تستمر المعايرة بإضافة الثيوكبرينات حتى يزول اللون الأزرق .

٢ - تعتمد الطريقة الثانية على معايرة محلول الثيوكبرينات التي سبق أن أضيف إليها ١ مل من محلول النشا ، ويستمر في إضافة محلول اليود حتى تحدث قطرة من محلول اليود لونا أزرق . موضحة نقطة النهاية .

تقييم عيارية محلول اليود

التجربة :

اعطيت محلولاً قوته ٠١ ر غ من ثيوكبرينات الصوديوم احسب قوة تركيز محلول اليود .

تفاعل ثيوكبرينات الصوديوم مع اليود طبقاً للمعادلة الآتية :



ومن المعادلة يضح أن :

٢ جزيء من ثيوكبرينات الصوديوم . . . جزيء واحد من اليود

جزيء واحد من ثيوكبرينات الصوديوم . . . ذرة واحدة من اليود

رحبت أن الوزن المكافئ لليود = وزن الذرة لأن الوزن الذري يكافئ الوزن الذري للهيدروجين .

اذن الوزن المكافئ للثيوكبرينات = وزنه الجزيئي .

الخطوات : الطريقة الأولى :

١ - خذ بالماصة ١٠ مل من محلول اليود وضعها في دورق مخروطي .
ثم أضف ١٠ مل من الماء المقطر .

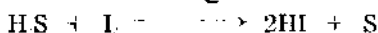
- ٢ - أضف بواسطة السحاحة محلول الثيوكبريتات حتى يصبح اللون أصفر باهتا ، ثم أضف ١ مل من محلول النشا .
- ٣ - أكمل المعايرة بإضافة محلول الثيوكبريتات حتى يختفي اللون .
- ٤ - كرر التجربة ثلاث مرات .
- ٥ - احسب عيارية وتركيز اليود بمعرفة أن :
- ١ مل من ثيوكبريتات الصوديوم العياري $\equiv ١٢٧$ جم من اليود .

الطريقة الثانية :

- ١ - أنقل بالخاصة ١٠ مل من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وضعها في دراق مخروطي ثم أضف إليها ١ مل من محلول النشا .
- ٢ - عاير بإضافة محلول اليود حتى يظهر لون أزرق .

تحليل محلول كبريتور الهيدروجين

يتفاعل كبريتور الهيدروجين مع اليود طبقا للمعادلة :



وتعتمد طريقة التحليل هذه على تفاعل محلول كبريتور الهيدروجين مع زيادة معلومة من محلول قياسي من اليود ومعايرة الزيادة من اليود مع محلول قياسي من الثيوكبريتات .

ومن المعادلة ينضح أن الوزن المكافئ لكبريتور الهيدروجين

$$= \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{٢} = ١٧ \text{ تقريبا}$$

الخطوات :

- ١ - خذ بالخاصة ١٠ مل من محلول كبريتور الهيدروجين وضعها في دراق مخروطي .

٢ - أضف كمية معلومة الحجم (٢٠ مل) من محلول اليود عشر العيارى وحمضه بواسطة ٣ مل من حمض الهيدروكلوريك المخفف .

٢ - قدر الزيادة من اليود بمعيارتها بواسطة محلول قياسي من الثيوكبريتات حتى يصبح اللون أصفر باهتا ، ثم أضف ١ مل من محلول النشا ، واستمر فى المعايرة حتى يزول اللون .

٤ - كرر التجربة ثلاث مرات .

٥ - احسب تركيز محلول كبريتور الهيدروجين بالطريقة الآتية :

نفرض أن حجم محلول الثيوكبريتات عشر العيارى الذى لمعايرة اليود الزائد = ح مل .

الحجم المأخوذ من محلول اليود عشر العيارى = ٢٠ مل .

وإذا فرض أن محلول اليود ومحلول الثيوكبريتات عباريتهما واحدة .

اذن ح = حجم اليود الزائد .

اذن حجم اليود المتفاعل مع ٢٠ مل من محلول كبريتور الهيدروجين =

(٢٠ - ح) مل .

، ١ مل من محلول اليود العيارى \equiv ٠.١٧ رجم من كبريتور

الهيدروجين

اذن (٢٠ - ح) مل من محلول اليود عشر العيارى \equiv ٠.١٧ رجم ×

(٢٠ - ح) رجم من كبريتور الهيدروجين .

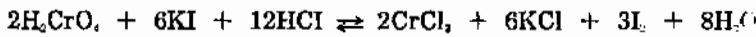
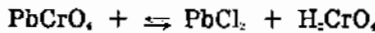
اذن تركيز محلول كبريتور الهيدروجين = ٠.١٧ رجم × (٢٠ - ح)

$\frac{١٠٠٠}{١٠}$ رجم/لتر .

تقدير الرصاص

أساس الطريقة :

يرسب الرصاص على هيئة كرومات الرصاص وذلك بإضافة كرومات أو بيكرومات البوتاسيوم الى محلول الرصاص فى وجود خليط من حمض الخليك وخلات الصوديوم أو الأمونيوم ، يغسل الراسب بواسطة الماء ويذاب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ، يعالج محلول البيكرومات بمحلول يوديد البوتاسيوم وبعد ذلك يعاير اليود المنطلق باستخدام محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم . والتفاعلات الآتية توضح ما يحدث من تفاعلات :



من هذه المعادلات يتضح أن كل ذرة من Pb = جزئنا من الكرومات ،

كل جزء من الكرومات = ٣ ذرات يود

اذن الوزن الذرى للرصاص = ٣ ذرات من اليود

أو ١ مل من محلول اليود العيارى = ١ مل من محلول الثيوكبريتات

$$\text{لعيارى} = \frac{1}{3} \times \frac{307}{1000} \text{ جم من الرصاص}$$

ويمكن تقدير الرصاص بطريقة أخرى حيث يضاف كمية فائضة معلومة الحجم والعيارية من بيكرومات البوتاسيوم ويرشح الراسب المتكون ، وتقدر الزيادة من البيكرومات فى الترشيح ، وذلك بإضافة محلول يوديد البوتاسيوم ومعايرة اليود المنطلق مع محلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم .

خطوات العمل :

١ - خذ ١٠ مل من محلول خلاات الرصاص ثم خففها بحوالي ٨٠ مل من الماء ، أضف ١٥ مل من حمض الخليك المركز ، ٢ جم من خلاات الصوديوم . سخن المحلول حتى درجة الغليان ، ثم أضف ٥ مل من مخلوط بيكرومات البوتاسيوم الساخن - اغل المحلول بلطف لمدة ١٠ دقائق ، ورشح كرومات الرصاص المترسبة ، ثم اغسلها بمحلول خلاات الصوديوم . انقل الراسب الى دورق مخروطي سعته ٢٥٠ مل بالطريقة التي سبق وصفها في حالة الكالسيوم (صفحة ٩٧) ثم اذبه في حمض الهيدروكلوريك المخفف بنسبة ١ : ١ . أضف ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم تركيزه ١٠٪ .

٢ - غاير اليود المنطلق بسرعة بواسطة محلول ثيوكبريتات الصوديوم عشر العبارى حتى يزول اللون تقريبا ، أضف ٢ مل من محلول النشا ، ثم واصل اجراء المعايرة حتى يتحول المحلول الى اللون الأخضر ، ويكون ذلك اللون أكثر وضوحا عند التخفيف بالماء وهذه هي نقطة التعادل .

٢ - احسب تركيز الرصاص في المحلول ، كما سبق شرحه .

وصف الطريقة الثانية :

١ - خذ ١٠ مل من محلول خلاات الرصاص كما سبق ، ثم رسب كرومات الرصاص باضافة كمية فائضة (٢٠ مل مثلا) من محلول بيكرومات البوتاسيوم القياسي (عشر العبارى) .

٢ - بعد أن يتم تجمع الراسب ، رشح خلال ورقة ترشيح ، واجمع الرشيع المحتوي على الكرومات التي لم تتفاعل .

٣ - اغسل الراسب عدة مرات بمحلول خلاات الصوديوم ، ثم بالماء .

٤ - أضف الى الرشيع ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم تركيزه

٥ - عاير المنطلق من اليود بسرعة باستخدام محلول ثيوكبريتات
الصوديوم عشر العياري حتى يزول لون اليود تقريبا ، أضف دليل النشا ،
ثم أكمل حتى يزول اللون الأزرق بنفس الطريقة التي سبق شرحها .

الحساب :

نفرض أن حجم محلول الرصاص « ح » وأن عياريته « ع٤ »

نفرض أن حجم البيكرومات المضافة الى محلول خلات الرصاص =
ح١ وكانت عياريته = ع٤

نفرض أن حجم محلول ثيوكبريتات الصوديوم عشر العياري اللازمة
لمعايرة اليود المنطلق من البيكرومات الزائدة = ح٢ وعيارية الثيوكبريتات
= ع٤ .

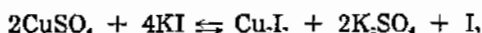
اذن حجم البيكرومات المكافئ للرصاص = ح١ - ح٢ = ح٣

اذن عيارية محلول الرصاص = ح٣ × ع٤ / ح = ع٤

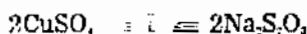
تركيز الرصاص في اللتر من المحلول = $\frac{307}{3} \times ع٤$ جم .

تقدير النحاس في كبريتات النحاس

تفاعل كبريتات النحاس مع يوديد البوتاسيوم طبقا للمعادلة :



وفيهما ينطلق جزئ من اليود نتيجة لتفاعل جزئين من كبريتات
النحاس مع يوديد البوتاسيوم . ومن هذه المعادلة يتضح ان :



اذن ١ مل من ثيوكبريتات الصوديوم العياري = $\frac{63.5}{1000}$

جم من النحاس

اذن ١ مل من ثيوكبريتات الصوديوم عشر العياري = ٠.٠٦٣٥ ر

جم من النحاس .

الخطوات :

١ - انقل ١٠ مل من محلول كبريتات النحاس في دورق مخروطي ،
أضف ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم ، ثم عاير اليود المنطلق بواسطة
محلول ثيوكبريتات الصوديوم عشر العياري حتى يتغير لون اليود البني
الى اللون الأصفر الباهت .

٢ - أضف ١ مل من محلول النشا ، ثم واصل المعايرة باضافة
الثيوكبريتات ، حتى يزول اللون .

٣ - كرر التجربة ثلاث مرات .

٤ - احسب تركيز النحاس في محلول كبريتات النحاس .

تقدير أكسيد الزرنيخور

يتفاعل أكسيد الزرنيخور مع اليود طبقا للمعادلة الآتية :



يتبين لنا من هذه المعادلة أن جزيئا واحدا من أكسيد الزرنيخور يتفاعل
مع جزيئين من اليود (٤ مكافئات) وعلى ذلك فالوزن المكافئ لأكسيد
الزرنيخور يساوي $\frac{1}{2}$ وزنه الجزيئي .

والتفاعل السابق الذكر انعكاسي ، ولكنه يصبح غير انعكاسي بالتخلص
من يوديد الهيدروجين من وسط التفاعل بمجرد تكوينه ، ويمكن اجراء ذلك

بإضافة بيكربونات الصوديوم ولا يصح استخدام كربونات الصوديوم أو الصودا الكاوية ، وذلك لتفاعلها مع اليود منتجين اليودات ذات التأثير المؤكسد الذى يفوق القوة المؤكسدة لليود .

التجربة :

أعطيت محلولاً عشر عيارى من اليود ، اوجد تركيز محلول أكسيد الزرنيخور المعطى لك .

الخطوات :

١ - خذ بالسحاحة ١٠ مل من محلول الأكسيد فى الصودا الكاوية ثم خففه بحوالى ١٠ مل من الماء ، أضف ١٠ مل من محلول بيكربونات الصوديوم ، ٢ مل من محلول النشا .

١ - عاير ببطء بإضافة محلول اليود حتى يبدأ ظهور اللون الأزرق .

:

٢ - أعد التجربة ثلاث مرات .

٣ - احسب قوة تركيز أكسيد الزرنيخور فى المحلول بمعلومية أن :

$$\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{الوزن المكافئ، لأكسيد الزرنيخور}} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{الوزن المكافئ، لأكسيد الزرنيخور}}$$

$$1978 = \frac{4945}{4} \text{ جم}$$

$$1 \text{ مل من محلول اليود العيارى} = \frac{4945}{1000} \text{ جم من أكسيد الزرنيخور}$$

$$1 \text{ مل من محلول عشر عيارى من اليود} = 0.04945 \text{ جم أكسيد}$$

الزرنيخور .

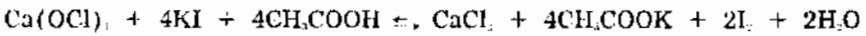
ملحوظة :

يمكن اجراء المعايرة بوضع محلول أكسيد الزرنيخور (أو زونيخيت
الصوديوم) ، بعد اذابته في هيدروكسيد الصوديوم ومعادلته بحمض
الهيدروكلوريك في السحاحة ، ووضع محلول اليود القياسي في الدورق
المخروطي ، وفي هذه الحالة لا يضاف محلول النشا الا عندما يتحول لون اليود
الى اللون الاصفر الباهت .

تقدير الكلور الفعال في مسحوق ازالة الالوان

سبق ان ذكرنا ان المادة الفعالة في مسحوق ازالة الالوان هي
هيبوكلوريت الكالسيوم ، وتتوقف طريقة تحليل هذه المادة بالطرق
اليودومترية على قدرة الكلور على ان يحل محل اليود في أملاحه ، ويحدث
انطلاق اليود نتيجة معالجة المسحوق بزيادة من محلول يوديد البوتاسيوم
المحمض بحمض الخليك .

ثم يعاير اليود المنطلق بمحلول قياسي من ثيوكبريتات الصوديوم .



الخطوات :

خذ ١٠ مل من معلق مسحوق ازالة الالوان ، ثم وضعها في دورق
مخروطي وخففها بالماء المقطر . أضف ١٠ مل من محلول يوديد البوتاسيوم ،
٥ مل من حمض الخليك ، ثم عاير اليود المنطلق بواسطة محلول ثيوكبريتات
الصوديوم عشر العياري ، حتى يصبح لون المحلول أصفر باهتا . أضف ٢مل
من محلول النشا ثم استمر في اضافة محلول الثيوكبريتات حتى يزول اللون
الازرق .

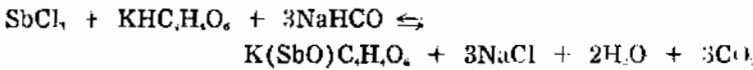
تقدير الانتيومون

يتفاعل ثالث أكسيد الانتيومون مع اليود طبقا للمعادلة :

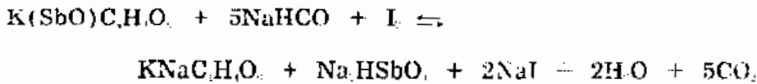


ولا بد في هذه الحالة ، كما في حالة أكسيد الزرنيخور ، من التخلص من يوديد الهيدروجين من وسط التفاعل ، وذلك بإضافة كمية فائضة من محلول بيكربونات الصوديوم .

ولكى نمنع تكوين راسب من هيدروكسيد الانتيومونوز عند تخفيف أو معادلة المحلول الحمضي يضاف طرطرات البوتاسسيوم الهيدروجينية التي تكون مع الانتيومون متراكبا صلبته $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ تبعاً للمعادلة :



ويتأكسد هذا المتراكب بواسطة اليود هكذا :



وطرطرات الانتيومونيل والبوتاسيوم $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ تعرف عادة بمقيء الطرطر ونبعا للمعادلة السابقة نرى أن :

الجزء الواحد من محلول الطرطر المقيء ٢ ذرة من اليود .

ومعنى هذا أن ذرة واحدة من الانتيومون ٢ ذرة من اليود .

اذن ذرة واحدة من الانتيومون (وزنه الذري ١٢١) = ٢ × ١٢٧ جم من اليود .

١/٢ ذرة جرامية من الانتيومون ١٢٧ جم من اليود .

== ١٠٠٠ مل من محلول اليود العياري

اذن $\frac{121}{2} = 60.5$ جم من الانتيمون == ١٠٠٠ مل من محلول اليود

العياري .

أو ١ مل من محلول اليود العياري = ٠.٦٠٥ جم من الانتيمون

ويمكن حساب الوزن المكافىء للانتيمون بطريقة أخرى مؤداها أن الزيادة في التكافؤ أثناء عملية الأكسدة من حالة الانتيمون الثلاثي ، (الانتيمونوز) إلى الانتيمون الخماسي (الانتيمونيك) هو ٥ - ٣ = ٢ ، وعلى

ذلك فالوزن المكافىء للانتيمون = $\frac{\text{الوزن الذري}}{2}$

تجربة :

أعطيت محلولاً من اليود عياريته $\frac{1}{4}$ ع ، استخدم هذا المحلول في تقدير تركيز الانتيمون في محلول الطرطر المقيء المعطى لك .

١ - خذ بواسطة سحاحة ١٠ مل من محلول الطرطر المقيء (لأنه سام)

٢ - خفف بقليل من الماء المقطر ، ثم أضف ١٠ مل من محلول مركز بإرد من بيكربونات الصوديوم ثم ١ مل من محلول النشا .

٣ - عاير مع محلول اليود حتى يبدأ ظهور اللون الأزرق .

ملحوظة :

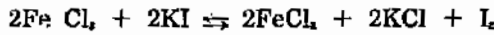
تبدأ المعايرة في الحال بعد إضافة بيكربونات الصوديوم ، والا ترسب جزء من الفلز على هيئة هيدروكسيد الانتيمونوز الذي يتفاعل مع اليود ببطء شديد .

٤ - كرر المعايرة ثلاث مرات .

٥ - احسب تركيز الانتيمون وعياريته في المحلول .

تقدير الحديدك بطريقة غير مباشرة

إذا عولج محلول حمضى للمح حديدك بيوديد البوتاسيوم ، انطلق اليود ونتج ملىح حديدوز ، وذلك طبقا للمعادلة الآتية :



وبعد ذلك يقدر اليود المنطلق بمعابرته بمحلول قياسى من ثيوكبريتات الصوديوم ويجب أن يتم التفاعل حال غياب حمض النيتريك ، أو أى عامل مؤكسد آخر يودى الى انطلاق كمية أخرى من اليود أو يودى الى تأكسد الحديدوز ثانية الى حديدك . ولذلك يجب أن يحمض المحلول بحمض الهيدروكلوريك المخفف . وفى هذا التفاعل ينفرد اليود ببطء ، ولكن يمكن اسراع التفاعل باضافة يوديد النحاسون كعامل مساعد .

ولتحضير هذا العامل المساعد ، يعالج محلول يوديد ابوتاسيوم بقليل من كبريتات النحاس والنشا ، يزال اللون الأزرق باضافة ثيوكبريتات الصوديوم . يضاف هذا المخلوط الى محلول الحديدك ، ثم يعاير اليود المنطلق مباشرة بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم .