

الباب السادس

المحليل العيارية والكواشف



obeikandi.com

الباب السادس

المحاليل العيارية والكواشفالتقديرات العملية في الكيمياء التحليلية

تعتمد طرق التحليل الكمي بالحجم على كثير من التفاعلات الكيميائية المختلفة ولكنها تشترك جميعاً في بعض النقط الرئيسية التي تتعلق بطريقة العمل المتبعة لتقدير مكونات عينة ما . ويلزم في التقدير الكمي بالطرق الحجمية بوجه عام ملاحظة الآتي :-

أ) تحضير محلول أو أكثر تركيزه معروف على درجة كبيرة من الدقة وتعرف هذه المحاليل بالمحاليل القياسية ولا شك أن المحاليل القياسية التي تستعمل في تفاعلات الحموضة والقلوية تختلف عادة عن المحاليل القياسية المستعملة في تفاعلات التأكسد والاختزال أو الترسيب وتعرف المادة التي تستعمل في تحضير المحلول القياسي بالمادة القياسية .

ب) تستعمل أدوات خاصة تشير إلى الحجم المستعملة والمتفاعلة ومن أهم هذه الأدوات السحاحة Burette والماصة Pipette والدورق المعياري Volumetric Flask .

ج) يجب أن تستعمل مواد لها القدرة على تحديد النقطة التي يتم عندها التفاعل وتعرف هذه المواد بالدلائل Indicators .

(١) تحضير المحاليل القياسية

تحضر هذه المحاليل بإحدى طريقتين الأولى هي الطريقة المباشرة Direct method تتلخص في إذابة الوزن المكافئ من المادة القياسية أو وزن معلوم منها في الماء ثم يخفف المحلول بالماء حتى يصير الحجم الكلي للمحلول معروفاً بدقة . وبذلك يمكن معرفة حجم المحلول والكمية الذائبة فيه من المادة القياسية وبالتالي يمكن التعبير عن التركيز بإحدى الطرق مثل النسبة المئوية والتركيز المولر والتركيز العياري .

(أ) فالنسبة المئوية : تعتبر من أبسط الوسائل لتوضيح تركيز مادة ما وذلك بالتعبير عن كمية المادة المذابة بالجرام في ١٠٠ جم من المحلول فيحضر محلول كلوريد الصوديوم الذي يبلغ تركيزه ٥% بإذابة ٥ جم من ملح الطعام النقي في ٩٥ جم من الماء المقطر وبذلك يصبح وزن المحلول ١٠٠ جم أي أن التركيز (٥ جم مذاب / ١٠٠ جم محلول).

وبنفس الطريقة يحتوى المحلول المائي لحمض الكبريتيك الذي يكون تركيزه (٢٨%) بالوزن على ٧٢% بالوزن من الماء . أو بعبارة أخرى يحتوي ١٠٠ جرام من المحلول المذكور على ٢٨ جرام من حامض الكبريتيك و ٧٢ جرام من الماء ويمكن الاستفادة من النسبة المئوية الوزنية للحصول على تركيز المذاب بالجرام في ١٠٠ جم أو ١٠٠٠ جم من المذيب. وبذلك يحتوى محلول حمض الكبريتيك الذي سبق ذكره على كمية قدرها ٣٨٨,٩ جم من حامض الكبريتيك في كل ١٠٠٠ جرام من الماء كما يتضح من العملية الحسابية التالية : $١٠٠٠ \times (٧٢ \div ٢٨) = ٣٨٨,٩$ جم يد ٢ كب أ ٤ ومن السهل تحويل التركيز من النسبة المئوية الوزنية إلى التركيز بالجرام في وحدة الحجم من المحلول (الملييلتر أو اللتر) . ويلزم لإجراء هذه العملية معرفة الكثافة التي يعبر عنها بالجرام في الملييلتر أو (جم/سم^٣) ويعطي خارج قسمة وزن المحلول (بالجرام) على كثافة المحلول (بالجرام في الملييلتر) حجم المحلول بالملييلتر . وبذلك يمكن التعبير عن تركيز محلول حمض الكبريتيك ٢٨% بما يقابله من تركيز بالجرام في اللتر إذا علمنا بأن كثافة المحلول ١,٢٠٢ جم/سم^٣ بالتالي وزن اللتر من محلول يد ٢ كب أ ٤ = $١,٢٠٢ \times ١٠٠٠ = ١٢٠٢$ جم وزن حمض الكبريتيك النقي = $١٢٠٢ \times ٠,٢٨ = ٣٣٦,٥٦$ جم أي أن المحلول ٢٨% يد ٢ كب أ ٤ ما هو الا محلول تركيزه ٣٣٦,٦ جم/لتر

(ب) يعبر أحيانا عن تركيز المواد خصوصا عندما يكون المذاب مادة سائلة بطريقة أخرى تعرف بالنسبة المئوية الحجمية (حجمية - حجمية) التي تشير إلى المذاب بوحدات الحجم وإلى المحلول بنفس الوحدات الحجمية وتستعمل هذه الطريقة أيضا عندما يكون المذابة غازية ويمكن تحويل النسبة المئوية الوزنية (وزنية - وزنية) إلى النسبة المئوية (حجمية - حجمية) أو العكس بعمليات حسابية بسيطة نستعمل فيها كثافة المحلول وكثافة كل من المذيب والمذاب تبعا للمطلوب وقد يعبر عن تركيز المحاليل بالنسبة المئوية الوزنية - الحجمية التي تدل على كمية المذاب بوحدات الوزن وكمية المحلول بوحدات الحجم (١٠٠ ملليمتر أو ١٠٠ لتر إلخ) وهناك النسبة المئوية الحجمية الوزنية التي تشير إلى كمية المذاب بوحدات الحجم وكمية المحلول بوحدات الوزن (١٠٠ جم أو ١٠٠ كيلو جرام) وفيما يلي المعادلات والطرق الحسابية التي يمكن استعمالها للتعبير عن التركيز المئوي بالطرق المذكورة علما بأن وزن المذاب أو المذيب أو المحلول بالجرام وحجم المذاب أو المذيب أو المحلول بالملليمتر والكثافة بالجرام في الملليمتر :

أضيف ٥ جم من سائل عضوي (كثافته ١,٥ جم / ملليمتر) إلى ٤٥ جم من الماء . كثافة المحلول الناتج (١,١ جم / ملليمتر) .

احسب التركيز بالنسبة المئوية الوزنية - الوزنية ، الوزنية - الحجمية ، الحجمية - الوزنية ، الحجمية - الحجمية

$$\text{وزن المحلول} = ٤٥ + ٥ = ٥٠ \text{ جم}$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية} = (١٠٠ \div ٥٠) \div ٥ = ١٠ \%$$

ولحساب النسبة المئوية الوزنية الحجمية يلزم معرفة حجم المحلول ثم ينسب هذا الحجم إلى ١٠٠ وحدة حجمية .

$$\text{حجم المحلول} = ١٠٠ \div ١,١ = ٩٠,٩ \text{ ملليمتر}$$

النسبة المئوية الوزنية - الحجمية = $10 = (90,9 \div 100) \div 11 = 11\%$
 أما النسبة المئوية الحجمية - الوزنية فنحتاج إلى معرفة حجم المذاب في
 100 وحدة وزنية من المحلول

$$\text{حجم المذاب} = 10 \div 1,5 = 6,66 \text{ ملليمتر}$$

$$\text{النسبة المئوية الحجمية الوزنية} = 6,66\%$$

أما النسبة المئوية الحجمية - الحجمية فتساوي حجم المذاب على حجم
 المحلول منسوبا إلى 100 وحدة حجمية .

$$\text{النسبة المئوية الحجمية - الحجمية} = 6,66 \div (90,9 \div 100) = 7,3\%$$

ب- التركيز المولر : وتستعمل هذه الطريقة بكثرة في الأوساط العلمية
 الكيميائية للتعبير عن درجة تركيز المحاليل ونظرا لأهمية هذه الطريقة فإنه
 يجب أن نشير إلى النقط الرئيسية التي تستند إليها وهي أن كمية المادة المذابة
 تحسب بالمول أما حجم المحلول فيكون لتر واحد وبذلك يتضح أن حساب
 التركيز بالمول يتلخص في معرفة كم مول من المادة الذائبة رجد في لتر
 واحد من المحلول وتفسر الأمثلة التالية المعلومات السابقة .

المحلول الذي يكون تركيزه 1 مولر في مادة ما عبارة عن محلول يحتوي
 اللتر منه على كمية من المذاب قدرها 1 مول أي 1 جم - جزئي ويلاحظ أن
 إذابة 1 مول من مادة في لتر من المذيب لا يعطي محلول تركيزه 1 مولر
 وذلك لأن حجم المحلول الناتج لا يساوي لترا واحدا . وأيضا يكون المحلول
 الذي يبلغ تركيزه 0,25 مولر في حمض الكبريتيك بارة عن محلول يحتوي
 اللتر منه على 0,25 مول من حمض الكبريتيك النقي .

(يدكب أ) 1 مولر يحتوي على (1 مول / لتر) أي 98,08 جم / لتر
 من المحلول .

(ص أيد) 0,5 مولر (0,5 مر) يحتوي على (0,5 مول / لتر) أي 20
 جم / لتر من المحلول .

ولحساب تركيز مادة ما في محلول يجب معرفة كمية المادة المذابة بالمول ثم تنسب هذه الكمية إلى الحجم الذي توجد فيه هذه الكمية مع مراعاة التعبير عن الحجم باللتر .

التركيز المولر = الكمية بالمول ÷ حجم المحلول باللتر .

التركيز المولر = الكمية بالمليمول ÷ حجم المحلول بالمليمتتر .

فإذا كان هناك محلول حجمه ١٠٠ ملليمتر يحتوي على كمية من أيروكسيد الصوديوم وزنها ١ جم . ما هو التركيز المولر .

يتضح من التعريف المميز للتركيز المولر أنه يجب أن تحسب كمية المذاب بالمول وتنسب إلى حجم المحلول باللتر .

كمية ص أ يد بالمول = ١ ÷ ٤٠ = ٠,٢٥ . ومول .

تركيز المحلول بالمولر = $0,25 \times 1000 = 250$ مولر .

ج- التركيز العياري : تعتمد جميع العمليات الحسابية الخاصة بالتفاعلات الكيميائية في الكيمياء التحليلية الكمية وزنية كانت أو حجمية - على التركيز العياري . والحقيقة أنه لا يمكن القيام بأي عملية تحليلية دون معرفة وثيقة بالتركيز العياري وعلاقته بالتركيز المولر .

و يلاحظ أن التركيز العياري مشابه للتركيز المولر في اتخاذ اللتر كوحدة حجمية للمحلول أما الوزن فيعبر عنه بالمكافئ (أي حجم - مكافئ في حالة التركيز العياري وبالمول (أي حجم / جزئي) في حالة التركيز المولر . ويتبع ذلك أن المحلول العياري (أي ١ ع) هو المحلول الذي

يحتوي اللتر منه على مكافئ واحد (أي ١ مم - مكافئ) من المادة المذابة أي أن المليمتر من المحلول العياري (١ ع) يحتوي على كمية من المادة المذابة قدرها مليمكافئ واحد ونوضح ذلك بالمثال التالي .

محلول حجمه ١٠٠ ملليمتر ويحتوي على ١,١١ جم كلوريد كالسيوم ما هو التركيز المولر العياري .

علما بأن الوزن المكافئ للمادة المذكورة يساوي نصف وزنها الجزيئي حيث

$$\text{أن الوزن الجزيئي} = 111 \text{ جم فيكون الوزن المكافئ} = 55,5 \text{ جم}$$

$$\text{كمية المذاب بالمول} = 1,11 = 111 \div 0,1 \text{ مول}$$

$$\text{كمية المذاب بالمكافئ} = 1,11 = 55,5 \div 0,02 \text{ مكافئ}$$

$$\text{التركيز بالمولر} = \frac{1000 \times 0,1}{100} = 0,1 \text{ مولر}$$

$$\text{التركيز العياري} = \frac{1000 \times 0,02}{100} = 0,2 \text{ عياري}$$

ما سبق يعتبر الطريقة المباشرة لتحضير المحاليل القياسية وكما ذكرنا يعبر عنها بالنسبة المئوية أو التركيز المولر أو التركيز العياري.

أما الطريقة الثانية فتعتمد على تحضير محلول تركيزه معلوم بطريقة تقريبية ثم يعادل هذا المحلول مع محلول قياسي تركيزه معروف بدقة وبعد إجراء التعادل والعمليات الحسابية المناسبة يمكن الحصول على تركيز المحلول بالضبط . ويلاحظ أن كل من الطريقتين يستلزم استعمال مادة قياسية نقيّة تعرف بالمادة القياسية الأولية وجدير بالذكر أن الطريقة المباشرة لتحضير المحاليل القياسية ليست ممكنة في جميع الأحوال لأن بعض المواد لا يمكن الحصول عليها في حالة نقيّة مثل أيدروكسيدات القلويات والأحماض غير العضوية وفي هذه الحالات تستعمل الطريقة الغير مباشرة .

أما المواد التي تستعمل مباشرة لتحضير المحاليل القياسية فكثيرة ومن أمثلتها بوتاسيوم هيدروجين فيثالات و كربونات الصوديوم وكلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم .

الشروط التي يجب توافرها في المادة القياسية الأولية :

(أ) يجب أن تكون المادة القياسية نقيّة وجافة كما يمكن الحصول عليها بسهولة وفي حالة نقيّة ويفضل تجفيفها في درجة 100-105 م دون أن يطرأ على تركيبها الكيميائي أي تغير ويلاحظ أن المواد التي تحتوي على ماء تبلور لا تفقد ما تحتويه من الماء عند تسخينها لتلك الدرجة من الحرارة .

ب) يجب أن تكون الاختبارات الوصفية للكشف عن الشوائب التي قد تلوث المادة القياسية معروفة وسهلة وعلى درجة كبيرة من الحساسية .

ج) يجب ألا تتأثر المادة القياسية الأولية عند تعرضها للجو أثناء عمليات الوزن ويفضل المواد التي لا تتأثر عند تعرضها للجو لمدة طويلة من الزمن أي أنها غير هيجروسكوبية ولا تتأكسد بالهواء الجوي ولا يتغير تركيبها نتيجة تفاعلها مع ثاني أكسيد الكربون .

د) يفضل أن يكون الوزن المكافئ للمادة القياسية الأولية كبيرا حتى يكون الخطأ الناتج عند وزن العينات ضئيلا .

هـ) يجب أن تتفاعل هذه المواد تفاعلا كاملا ويجب أن يحدث ذلك بسرعة وطبقا لمعادلة كيميائية معروفة أي يحدث التفاعل بطريقة كمية معروفة وسريعة ومن أمثلة المواد القياسية الأولية الشائعة الاستعمال كربونات الصوديوم وحمض السلفاميك (ن يد٧ - كب أيد) وفيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية في الحموضة والقلوية وبيكربونات الصوديوم وبرومات البوتاسيوم واليود كعوامل مؤكسدة واكسالات الصوديوم كعامل مختزل ونترات الفضة في الترسيب .. إلخ

١- تحضير محلول عياري من حامض الكبريتيك

الوزن المكافئ لحامض الكبريتيك = ٤٩ معنى ذلك أن اللتر من المحلول العياري يحتوي على ٤٩ جرام من حامض الكبريتيك المركز ولما كان الحامض في حالة سائلة لذلك يتعين أخذ ما يكافئ ٤٩ جرام بواسطة الحجم حتى يمكن تحضير المحلول بسهولة ودون التعرض لعملية الوزن وامتصاص الرطوبة ولذلك يجب أن يكون معلوم لدينا كثافة الحامض وعلى فرض أن كثافة الحامض ١,٨ جم / سم^٣ فيكون حجم ٤٩ جرام من الحامض = $\frac{49}{1,8}$ = ٢٧,٢ سم^٣ ولكن هذا الحجم ليس حامض خالص . لذلك تزيد هذا الحجم إلى ٣٠ سم لتعويض امتصاص الرطوبة وأي شوائب أخرى إلى هنا نكون قد

حددنا الحجم الذي يمكن اذابته وتكلمته إلى لتر بالماء المقطر لعمل محلول عياري تقريبا

خطوات التحضير :

١- نأخذ باستخدام مخبار ٣٠ سم^٣ من الحامض المركز الذي كثافته ١,٨ ثم نضع في كأس سعة ٢٥٠ سم يحتوي على ١٥٠ سم ماء مقطر ثم يترك المحلول ليبرد ثم ينقل إلى دورق معياري سعة ١٠٠٠ سم^٣ ويغسل الكأس عدة مرات بالماء المقطر وينقل ناتج الغسيل إلى الدورق المعياري ثم يكمل بعد ذلك الدورق بالماء المقطر حتى العلامة ويرج جيدا لتجانس المحلول وبذلك يكون المحلول قد تم تحضيره لنأتي الى طريقة ضبطه .

٢- تؤخذ كمية كربونات الصوديوم النقية في زجاجة وزن (تعادل الكمية ٥ جم) ثم توضع في فرن كهربائي مضبوط على درجة ٣٠٠ و لمدة ساعة ثم تخرج من الفرن وتغطى بغطائها وتوضع في مجفف لتبرد ثم يوزن دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ويوزن به ٠,٥٣ جرام من كربونات الصوديوم النقية والمجففة وتذاب هذه الوزنة في ١٠٠ سم ماء مقطر مغلي ومبرد ثم تضاف ٢ - ٣ نقطة دليل ميثيل أورانج وبعد تمام الذوبان تعابر محتويات الدورق المخروطي بالحامض المحضر والذي يتم استخدامه بواسطة سحاحة حيث يتم التنقيط من السحاحة حتى يتحول اللون من الأصفر إلى البصلي المائل للاحمرار عند ذلك توقف المعايرة وتدون القراءة وتكرر هذه العملية في دورق مخروطي آخر ثم دورق ثالث وتدون القراءة في جميع الحالات .

كيفية حساب العيارية = $\frac{1000 \times \text{و}}{53 \times \text{س}}$
 حيث أن س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة حتى الوصول لنقطة التعادل .

و = وزن كربونات الصوديوم النقية التي تم معايرتها بالحامض .

طريقة أخرى لضبط عيارية الحامض باستخدام البوراكس .

يتم وزن ١٥ جرام من مادة البوراكس في كأس وتذاب في ٥٠ سم ماء مقطر وتقلب بساق زجاجية نظيفة ثم تسخن حتى درجة ٥٥ م ويجب ألا تزيد درجة الحرارة عن ذلك ويرفع الكأس ويغطى ثم يترك ليبرد حتى درجة حرارة الغرفة . ثم يؤخذ البوراكس المتبلور ويغسل بالماء المقطر البارد وقد يغسل بالكحول النقي والايثير ثم يوضع البوراكس بعد الغسيل على ورقة ترشيح لمدة ١٢ - ١٨ ساعة بعدها يكون البوراكس معد للاستخدام .

الطريقة

نأخذ ورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ويوزن ثم يوضع به ٠,٧٥٠٠٠ جرام من مادة البوراكس وتذاب في ٧٥ سم ماء مقطر مغلي ومبرد ثم يضاف ٢-٣ نقطة من دليل ميثيل رد حيث يتحول اللون إلى أصفر وتعابير بالحامض المحضر والموجود بالسحاحة حتى يتحول اللون إلى أحمر فتدون القراءة وتكرر العملية في ورق ثاني وثالث باستخدام نفس الاسلوب في المعايرة وتدون القراءة .

طريقة الحساب عيارية حامض الكبريتيك باستخدام البوراكس = $\frac{1000 \times s}{190,72}$ حيث أن و = وزن البوراكس الذي تم معايرته بالدورق المخروطي .
س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة للوصول لنقطة التعادل .

٢- تحضير محلول عيارى من حامض الكبريتيك

يحضر المحلول عيارى طبقاً للنظام السابق لتحضير المحلول العيارى لنفس الحامض مع اختلاف حجم الحامض المركز الذي يذاب في لتر ماء فقد علمنا أننا نذيب ٣٠ سم^٢ في لتر للحصول على محلول ١ عيارى وللحصول على محلول عيارى نضرب ٣٠ × ٠,١ = ٣ سم^٢ طبعاً موضوع قسمة الوزن المكافئ ٤٩ ÷ الكثافة ١,٨ تم شرحه ولا داعي لشرحه مرة أخرى أي أننا سنأخذ بالمخبار ٣ سم^٢ من الحامض المركز توضع في دورق

معياري سعة لتر يحتوي على ١٠٠ سم ماء ثم يذاب الحامض في الماء ويكمل للعلامة بالماء المقطر ويكون التحضير قد انتهى ويتم بعد ذلك ضبط عيارية المحلول باستخدام كربونات الصوديوم النقية أو البوراكس كما سبق بالضبط مع اختلاف وزنة الكربونات الموزونة بالدورق والتي سيجري معايرتها .

حيث أن الكربونات يكون وزنها في الدورق المخروطي $٠,٠٥٣ - ٠,١٠٦$ جرام .

$$\text{طريقة الحساب هي} = \frac{١٠٠٠ \times \text{و}}{٥٣}$$

حيث أن و = وزنة الكربونات ($٠,٠٥٣ - ٠,١٠٦$ جرام)

س = عدد سم الحامض المستخدم في المعايرة للوصول لنقطة التعادل .

وبذلك نكون قد انتهينا من كيفية تحضير محلول ١ عياري ، ١ عياري من حامض الكبريتيك ولتحضير محلول نصف عياري أو ٠,٢ عياري أو ٠,٠٥ عياري يتم كما سبق حساب عدد السنتمرات من الحامض المركز ثم يوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر للعلامة حيث يقسم الوزن المكافئ ٤٩ ÷ الكثافة التي قد تزيد قليلا أو تقل عن ١,٨ جم / سم^٣ فنحصل على الحجم الذي يضرب × العيارية المطلوبة تحضيرها . فينتج عدد السنتمرات التي تذاب في الماء وتوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة ثم يضبط المحلول باحدى الطريقتين التي سبق شرحها أما كربونات الصوديوم أو البوراكس .

٣- تحضير محلول عياري من حامض الأيدروكلوريك

يحتوي المحلول العياري من حمض الأيدروكلوريك على ٣٦,٥ جرام من كلوريد الأيدروجين في اللتر والمحلول المركز لحامض الأيدروكلوريك يحتوي على ٢٨ - ٣٠% من وزنة كلوريد هيدروجين فإذا أمكننا الحساب على متوسط التركيز وهو ٢٩% مثلاً فيكون الوزن المكافئ للحامض (٣٦,٥) موجود في ١٢٥,٨٦ جم من الحامض الذي تركيزه ٢٩% وبما أن كثافة الحامض هي ١,١٤ جم / سم^٣ فيكون حجم ١٢٥,٨٦ جم = $\frac{\text{الوزن}}{\text{الكثافة}} = \frac{125,86}{1,14} = 110,4$ سم^٣ ومعنى ذلك أن ٣٦,٥ جم كلوريد هيدروجين توجد في ١١٠,٤ سم^٣ من الحامض الذي تركيزه ٢٩% وكثافته ١,١٤ جم / سم^٣ فيؤخذ ١١٠,٤ سم^٣ من هذا الحامض وتوضع في دورق معياري لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة وترج جيداً ثم تضبط وملخص ما ذكر أنه لتحضير محلول حامض أيدروكلوريك واحد عياري يتعين معرفة تركيز الحامض وكثافته ووزنه المكافئ ثم يقدر عدد السنتيمترات من هذا الحامض .. كما ذكر بالمثل السابق ويؤخذ هذا الحجم ويوضع في دورق ويكمل للعلامة ويجرى بعد ذلك ضبطه بطريقة كربونات الصوديوم أو البوراكس كما ذكر في طريقة ضبط المحاليل العيارية لحامض الكبريتيك .

١. تحضير محلول عياري من حامض الأيدروكلوريك

ذكرنا في المثال السابق كيف وصلنا للحجم الذي يمكن إضافته من الحامض المركز وهو (١١٠,٤ سم^٣) إلى دورق معياري لتر وتكملته للعلامة بالماء المقطر فنتج محلول قوته واحد عياري تقريباً . هذا الحجم ١١٠,٤ سم^٣ يضرب × العيارية المطلوب تحضيرها وهي ٠,١ عياري ينتج عدد السم من الحامض المركز الذي يكمل إلى لتر بالماء المقطر فينتج محلول ١ عياري وهذا الحجم هو ١١٠,٤ × ٠,١ = ١١,٠٤ سم^٣ لذلك نأخذ ١١ سم من الحامض المركز وتوضع في دورق معياري سعة لتر وتكمل بالماء المقطر

للعلامة فيكون المحلول — عياري تقريبا ثم يضبط بالطريقة التي تم ضبط محلول حامض الكبريتيك^{١٠} عياري سواء باستخدام كربونات الصوديوم أو البوراكس .

ولتحضير محاليل بعيارية مختلفة ٠,٠٥ ، ٠,٠٢ ، ٠,٠٥ ، عياري يضرب العيارية المطلوبة في الحجم الذي يمكن الحصول عليه لتحضير محلول واحد عياري . طبقا للتركيز والكثافة كما سبق في المثال الأول ثم يؤخذ الحجم الناتج ويوضع في دورق معياري سعة لتر ويكمل بالماء المقطر حتى العلامة ثم يضبط كما سبق .

أما إذا طلب تحضير محلول حامض أييدروكلوريك ٠,٠١ كما هو مستخدم في تقدير النسبة المئوية للصابون كأولويات صوديوم في الزيوت المكررة فيمكن تحضير هذا المحلول من محلول حامض أييدروكلوريك ٠,١ عياري حديث التحضير وذلك حسب المعادلة الآتية :

$$ح \times ع = ح^- \times ع^-$$

حيث أن ح = حجم محلول الحامض المركز

ع = عيارية المحلول المركز

ح- = حجم محلول الحامض المخفف المراد تحضيره .

ع- = عيارية الحامض المخفف المراد تحضيره .

مثال ذلك محلول حامض يد كل ٠,١ عياري يراد تحضير محلول مخفف منه

قيمة ٠,٠١ عياري وحجمه ٠,٥ لتر حجم المحلول المركز \times عياريته أو قوته

= حجم المحلول المخفف \times قوته .

$$ح \times ع = ح^- \times ع^-$$

$$٠,٠١ \times ٥٠٠ = ٠,١ \times س$$

$$إذن حجم المحلول المركز (س) = \frac{٠,٠١ \times ٥٠٠}{٠,١} = ٥٠ \text{ سم}$$

وعلى ذلك يؤخذ بواسطة السحاحة أو الماصة ٥٠ سم بالضبط من محلول حامض يد كل ٠,١ عياري وتوضع في ورق معياري سعة ٥٠٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة وترج ويصبح المحلول جاهز للعمل وعياريته ٠,٠١

ملحوظة :

تم استخدام طريقة ضبط محلول حامض الكبريتيك والأيدروكلوريك باستخدام كربونات الصوديوم والبوراكس إلا أنه من المفضل استخدام البوراكس في الضبط للأسباب الآتية :

١- أن الوزن المكافئ للبوراكس يمتاز بأنه كبير (١٩٠,٧٢) بينما كربونات الصوديوم (٥٢,٩٨) وبالتالي يكون الخطأ الناتج عند وزن العينات ضئيلاً عند استخدام البوراكس .

٢- أن نقطة التعادل عند استخدام البوراكس تظهر بوضوح عند استخدام دليل ميثيل رد بعكس كربونات الصوديوم عند استخدام دليل ميثيل أورانج .

٥- تحضير محلول عياري من ايدروكسيد الصوديوم

الوزن المكافئ لايديروكسيد الصوديوم هو ٤٠

لذلك فالمحلول المعياري لايديروكسيد الصوديوم يحتوى اللتر منه على ٤٠ جم بالوزن من ص أ يد ولما كانت الصودا الكاوية لها خاصية امتصاص الرطوبة وتحول جزء منها الى كربونات صوديوم في الجو العادي لذلك يكون من الافضل اخذ وزنه اكبر قليلا من ٤٠ وتذاب في لتر للحصول على محلول قوته ١ عياري تقريبا ثم يجرى ضبطه بمادة قياسية بعد ذلك الا انه كما ذكرنا ان ايدروكسيد الصوديوم يتحول جزء منها الى كربونات صوديوم في الجو العادي . حيث يلاحظ في كثير من الاحيان وجود قشرة بيضاء على سطح ايدروكسيد الصوديوم هذه القشرة هي مادة كربونات الصوديوم وحتى لا تؤثر هذه المادة في كفاءة المحاليل المضبوطة امكن الاستفادة بخاصة عدم

ذوبان كربونات الصوديوم فى المحاليل المركزة من ايدروكسيد الصوديوم فى تحضير محاليل (ص أ يد) الخاليه من الكربونات وللحصول على ص أ يد خالية من الكربونات .

يتم التالى:-

يذاب ٥٠ جم من ص أ يد فى ٥٠ سم ماء مقطر ثم يترك المحلول حتى ترسب (ص ٢ ك ٣ أ) كليه ثم يرشح المحلول خلال قمع يحتوى على صوف زجاجى منقى ويجب اجراء ذلك بعيدا عن الهواء حتى لا يتلوث المحلول بثانى اكسيد الكربون الجوى ثم يحفظ المحلول المركز فى اوانى زجاجيه للاستخدام .

١- بعد ان نحصل على محلول ص أ يد المركز بالطريقة السابقه نأخذ ٤,٣ سم^٣ وتوضع فى دورق معيارى سعة ١٠٠٠ سم^٣ وتكمل بالماء المقطر الذى سبق غليه وتبريده حتى العلامه بعد ذلك يتم ضبط المحلول لتعين قوته بالضبط .

٢- يتم ضبط عيارية محلول ص أ يد المحضر باستخدام مادة فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينيه (حيث اللون المكافىء المرتفع ٢٢,٢٠٤) . يتم تجهيز هذه المادة عن طريق تجفيف ٣ جم فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية بوضع الوزنه فى زجاجة وزن ثم وضعها فى فرن كهربائى على درجة حرارة ١٢٠ م لمدة ساعتين ثم تخرج من الفرن وتبرد فى مجفف .

٣- نحضر ٣ دوارق مخروطيه نظيفه ونزن فى كل دورق على حدة وزنه تتراوح بين (٠,٦ - ٠,٨) جم من مادة فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية وتذاب الوزنه الاولى فى ٧٥ سم ماء مقطر مغلى وتبرد ثم يضاف ٢-٣ نقطة من دليل الفينول فيثالين ثم تعابر بمحلول ص أ يد الموجود بالسحاحة حتى ظهور لون وردى دليل على الوصول الى نقطة التعادل ويلاحظ هنا ان

التغير في اللون حاد ويبقى لمدة لا تقل عن ٥ دقائق ثم تدون قراءة السحاحة ويعاير الدورق الثانى والثالث بنفس الطريقة ثم تحسب العيارية ويجب الا يزيد الفرق بين اقرب عياريتين عن ٠,٠٠٠١٥ ثم يحسب المتوسط .

طريقة الحساب للحصول على عيارية محلول ص أيد = $\frac{و \times ١٠٠٠}{ح \times ٢٠٤,٢٢}$
حيث ان و = وزن فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية

ح = عدد سم محلول ص ايد المستخدم فى المعايرة

ولتحضير محلول ٠,٠١ أو ٠,٠٢ عيارى يحضر من هذا المحلول بأخذ سنتيمترات معينه تكمل الى لتر من الماء المقطر المغلى والمبرد حسب المعادلة الاتيه .

حجم المحلول المركز \times قوته = حجم المحلول المخفف \times قوته

فمثلا نريد تحضير محلول ٠,٠١ عيارى بحجم ٥٠٠ سم^٣ من محلول قوته ٠,١ عيارى

يمكن حساب عدد السنتيمترات من المحلول الذى قوته ٠,١ عيارى والتى تكمل الى ٥٠٠ سم^٣ للحصول على محلول قوته ٠,٠١ عيارى . كما يلى :-

$$٠,٠١ \times ٥٠٠ = ٠,١ \times س$$

فيكون قيمة (س) وهى عدد السنتيمترات = $\frac{٠,٠١ \times ٥٠٠}{٠,١}$ = ٥٠ سم

فيؤخذ ٥٠ سم بالسحاحة فى دورق معيارى سعة نصف لتر وتكمل بالماء المقطر حتى العلامه .

٦- تحضير محلول ص أيد قوته ٠,١٢٥ عيارى

لتحضير هذا المحلول نأخذ ٥,٥ سم من محلول ص أيد المركز وتكمل الى لتر بالماء المقطر المغلى والمبرد وترج محتويات الدورق جيدا ثم يضبط المحلول باستخدام فيثالات البوتاسيوم الهيدروجينية كما سبق شرحه فى محلول ص أيد ٠,١ عيارى .

٧-تحضير محلول عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم

الوزن المكافىء لثيوكبريتات الصوديوم يساوى وزنها الجزيئى وهذا يساوى ١٥٨,١١ عندما تكون على صورة غير بلورية وغير محتوية على جزيئات ماء اما اذا كانت فى صوره بلوريه ومحتوية على بلورات ماء فإنها فى هذه الحالة تحتوى على ٥ جزيئات ماء ويكون رمزها ص ٢كب ٢ أ ٣-٥يد٢. ووزنها الجزيئى = ٢٤٨,١٩ وفى الحالتين يظهر الوزن الجزيئى على عبوات هذه المادة موضحا احتواء المادة على جزيئات ماء او عدم احتوائها وعلى ذلك نأخذ ١٥,٨ جم وتذاب فى لتر ماء مقطر اذا كانت عبارة عن بودرة غير متبلورة أو ٢٤,٨ جم تذاب فى لتر ماء مقطر اذا كانت فى صورة متبلورة ومحتوية على ٥ جزيئات ماء بعد ذلك يتم ضبط المحلول لتقدير القوة بالضبط .

١- يتم ضبط المحلول بواسطة مادة بيكرومات البوتاسيوم بو ٢ كر ٢ أ ٧ وذلك عن طريق وضع ٢,٥ جم من بيكرومات البوتاسيوم فى فرن كهربائى على درجة ١٥٠ م لمدة ساعة ثم نزن ٢ جم بالضبط من المادة الجففة بعد تبريدها فى مجفف ثم تنقل الى دورق معيارى سعة ٥٠٠ سم وتكمل بالماء المقطر بعد اذابتها تماما حتى العلامة .

٢- احضر دورق مخروطى بغطاء سعة ٥٠٠ سم ضع به ١١٠ سم ماء مقطر مغلى ومبرد + ١٠ سم يوديد بوتاسيوم ١٠ % + ٥٠ سم من محلول بيكرومات البوتاسيوم المحضر سابقا + ٧ سم حامض ايدروكلوريك مركز ثم غطى الدورق بغطائه ورج ثم اتركه لمدة ٣ دقائق ثم برد الدورق تحت مياة الصنبور ثم اغسل الغطاء داخل الدورق وعابر بواسطة (ص ٢كب ٢ أ ٣) الذى تم تحضيره مستخدما من ٢-٣ سم محلول نشا ١% حيث يتغير اللون من الازرق الداكن الى الاخضر الفاتح أو الشاحب بنقطه واحدة .

$$\frac{4,0787}{ح} = \text{طريقة الحساب}$$

حيث ان ح = عدد سم من محلول ثيوكبريتات الصوديوم المستخدم في المعايرة حتى نقطة النهاية او نقطة التعادل .

ملاحظات :-

١- المحاليل المائية لثيوكبريتات الصوديوم لا تكون ثابتة وقد يطرأ عليها تغيير في التركيز العياري بالزيادة او النقصان عندما تترك محاليلها المائية فترة من الزمن ويعتبر التأكسد بالاكسجين الجوى سببا لانخفاض التركيز العياري للمحلول أما الزيادة التي تطرأ على عياريه محلول ثيوكبريتات الصوديوم فتعزى الى الحموضه فى المحلول التى تنتج من حمض الكربونيك (ك أ ٢ من الجو)

٢- يستعمل ماء مقطر سبق غليانه عند تحضير محاليل الثيوكبريتات كما يضاف ١ سم كلوروفورم لكل لتر من المحلول للاقلال من تأثير البكتريا على المحلول فضلا عن تقدير عيارية المحلول اكثر من مرة للتأكد من ثبات عيارية المحلول .

كيفية تحضير محلول ص ٢ ك ب ٢ أ (٠,٠٠٢ عيارى)

بعد تحضير المحلول $\frac{1}{10}$ عيارى من ثيوكبريتات الصوديوم يمكن تحضير عدة تركيزات كثيرة من هذا المحلول والاكثر شيوعا تحضير محلول ص ٢ ك ب ٢ أ ٠,٠٠٢ عيارى والمستخدم فى تقدير رقم البيروكسيد الذى يجرى على الزيوت والدهون ويمكن الحصول على عدد سم اللازمه للتخفيف حتى نحصل على محلول ٠,٠٠٢ عيارى حسب القانون التالى :-

$$\text{حجم المحلول المركز} \times \text{قوته} = \text{حجم المحلول المخفف} \times \text{قوته}$$

$$\text{أى ح} \times \text{ع} = \text{ح} \times \text{ع}^-$$

وعلى افتراض ان المحلول المركز ٠,١ عيارى والمحلول المطلوب

تحضيره من هذا المحلول قوته ٠,٠٠٢ والحجم المطلوب تحضيره من هذا

المحلول المخفف هو 500×0.002 سم يكون عدد السنتمرات المطلوبه من المحلول المركز هي = $\frac{10}{1000} = 10$ سم

لذلك نأخذ من المحلول الذى قوته 0,1 عيارى 10 سم وتوضع فى دورق معيارى سعة 500 سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامه وترج محتويات الدورق جيدا . وبذلك يكون المحلول المحضر من ص 2 ك ب 2 أ قوته 0,002 عيارى فيحفظ فى زجاجة غامقة ويستخدم فى العمل

٩- تحضير محلول حامض بيرايوديك

١- نزن 2,8 جم من حامض البيرايوديك وتذاب فى 50 سم ماء مقطر ثم تنقل المادة المذابة الى دورق معيارى لتر ثم تكمل الى العلامه بحامض الخليك الثلجى وتخلط جيدا ثم تحفظ فى زجاجة بنية اللون ثم يضبط التركيز.

٢- يضبط تركيز المحلول السابق بحيث يأخذ البلائك ٤٧ - ٤٩ سم من محلول ص 2 ك ب 2 أ عيارى .

وطريقة الضبط تنحصر فى أخذ 50 سم من المحلول المحضر ($H_5I O_6$) بواسطة ماصة توضع فى دورق مخروطى سعة 500 سم ثم يضاف اليه 10 سم من محلول يوديد البوتاسيوم 10 % ويغلق الدورق بغطائه ويرج لمدة 30 ثانيه ثم يضاف 100 سم ماء مقطر يستخدم جزء منه لغسيل الغطاء وجدران الدورق ثم تعابير بواسطة محلول ص 2 ك ب 2 أ عيارى حتى قرب اختفاء اللون البنى وظهور اللون الاصفر فيضاف 2 سم من محلول النشا 10 % حيث يتحول اللون الى ازرق فيستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللون الازرق وتؤخذ قراءة السحاحه بحيث الاتقل كميته المحلول المستخدم من ص 2 ك ب 2 أ عن 47 سم ولا تزيد عن 49 سم فإذا زادت عن 49 سم يضاف حامض خليك للمحلول المحضر حتى يقل التركيز واذا قلت كمية

المحلول المستخدم من ص₂ ك ب₂ أ₃ — عيارى عن ٤٧ يضاف حامض بيرايوديك بكميه تكفى لرفع التركيز حتى ٤٧ سم

١٠- تحضير محلول — عيارى من نترات الفضة

الوزن الجزئى لنترات الفضة (١٦٩,٨٩) لذلك لتحضير محلول ٠,١ عيارى منها يذاب (١٧ جم) فى لتر من الماء المقطر حيث تنقل وزنه ١٧ جم الى دورق معيارى سعة لتر وتذاب فى قليل من الماء المقطر ثم يكمل الدورق حتى العلامة بالماء المقطر ثم يجرى بعد ذلك تقدير عيارية المحلول بالضبط وطريقة ضبط عياريه محلول نترات الفضة تجرى بواسطة محلول

— عيارى من كلوريد الصوديوم والتي سيتم ذكرها فى التحضير التالي :-

١١- تحضير محلول — عيارى من كلوريد الصوديوم

الوزن الجزئى لكلوريد الصوديوم (٥٨,٤٦) ولتحضير محلول — عيارى نأخذ ٦,٥ جرام من الملح فى زجاجة وزن بغطاء ثم توضع فى فرن كهربائي على درجة ٢٥٠ م لمدة ساعة ثم تخرج زجاجة الوزن وتغطى بغطائها وتوضع فى مجفف لتبرد .

نزن من الملح المجفف والمبرد ٥,٨٤٦ جرام بالضبط من الملح وتنقل إلى دورق معيارى سعة لتر وتذاب فى قليل من الماء ثم يكمل الدورق المعيارى حتى العلامة بالماء المقطر ويكون المحلول المحضر — عيارى بالضبط . ومن هذا المحلول المضبوط تماما يتم ضبط عيارية محلول نترات

الفضة التي سبق تحضيرها وذلك كما يلي :-

١- نأخذ ٢٥ سم من محلول كلوريد صوديوم المضبوط باستعمال ماصة أو سحاحة فى دورق مخروطي سعة ٢٥٠ سم ثم يغسل جدران الدورق باستعمال ٢٥ سم من الماء المقطر ويضاف ١ سم من دليل كرومات البوتاسيوم ٥% .

٢- نضع محلول نترات الفضة المحضر في سحاحة سعة ٥٠ سم ينقط من السحاحة على الدورق المحتوي على محلول كلوريد الصوديوم ٢٥ سم بالتدريج حتى بداية تغير لون المحلول في الدورق المخروطي من اللون الأصفر حتى اللون الأحمر (أحمر طوبي) عند هذا توقف المعايرة وتدون القراءة .

طريقة الحساب العيارية = حجم محلول كلوريد الصوديوم × عياريته = حجم نترات الفضة × عياريته .

فالفرض أن ٢٥ سم من محلول كلوريد الصوديوم الذي عياريته ٠,١ تعادل مع ٢٤ سم من محلول نترات الفضة المجهول العيارية فتكون عيارية محلول نترات الفضة هي $٠,١ \times ٢٥ = ٢٤ \times \text{س}$
 قيمة (س) عيارية نترات الفضة $= \frac{٠,١ \times ٢٥}{٢٤} = ٠,١٠٤١٦٦٦$
 عياري

١٢ - تحضير محلول بيكرومات البوتاسيوم

المستخدم في تحليل مياه الجلسرين بطريقة بيكرومات البوتاسيوم

أذب ٧٥ جرام من بيكرومات البوتاسيوم في نصف لتر ماء بعد وضع الوزنة في كأس سعة لتر ثم أضف ١٥٠ سم حامض كبريتيك مركز حيث يضاف تدريجياً وببطأ مع التقليب المستمر ويجب أن يكون الكأس مغمور في ماء بارد لامتصاص حرارة الحامض مع الماء بعد ذلك ينقل محتويات الكأس إلى دورق معياري سعة لتر ثم يكمل الدورق بالماء المقطر للعلامة و ينقل لزجاجة غامقة ويعاير بعد ذلك بمحلول حديدو كبريتات الأمونيوم .

١٣ - تحضير محلول حديدو كبريتات الأمونيوم

نزن ٢٤٠ جرام من حديدو كبريتات الأمونيوم وتنقل لكأس سعة لتر وتذاب في نصف لتر ماء مقطر ويضاف تدريجياً وببطأ ١٠٠ سم حامض

كبريتيك مركز حتى تمام زوبان الملح وينقل محتويات الكأس إلى دورق معياري سعة لتر ويكمل بالماء المقطر للعلامة ثم ينقل لزجاجة غامقة اللون طريقة ضبط بيكرومات البوتاسيوم مع محلول حديدو كبريتات الأمونيوم :
 نأخذ ١٠ سم من محول بيكرومات البوتاسيوم في كأس سعة ٢٥٠ سم يكمل إلى ١٠٠ سم بالماء المقطر وتعابير بمحول حديدو كبريتات الأمونيوم باستخدام قصاصات ورق ترشيح مع دليل فري سيانيد البوتاسيوم ٠,١ % حيث يظهر خط أزرق بروسيا بين الدليل والمحول على ورقة الترشيح ولنفرض أن نقطة التعادل (أي الخط الأزرق الفاصل بين المحلول والدليل) وصلت بعد ٢٥ سم من محلول حديدو كبريتات الأمونيوم يكون الرقم الثابت هو $٠,٤ = ٢٥ \div ١٠$

١٤- تحضير محلول ويجز المستخدم في تقدير الرقم اليودي

(١) يذاب ٩ جرام من ثالث كلوريد اليود في لتر من مزيج مكون من (٧٠٠ سم حامض خليك ثلجي + ٣٠٠ سم من رابع كلوريد الكربون) ثم تقدر درجة تركيز الهالوجين :-

يؤخذ ٥ سم من المحلول في دورق بواسطة ماصة ثم يضاف لها ٥ سم من محلول يوديد اليوتاسيوم ١٠% + ٣٠ سم ماء مقطر ثم تجرى المعايرة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم ٠,١ عياري مع استخدام محول النشا ١% كدليل و يجب أن تكون عدد السنتمرات التي استخدمت في معايرة ٥ سم بين ٦,٨ - ٧,٤ سم من محلول ص ٢كـب ٣٢٢ عياري فإذا كان غير ذلك يضاف اما ثالث كلوريد اليود لرفع التركيز إلى ٦,٨ أو اضافة مخلوط الاذابة السابقة للتخفيف إلى ٧,٤ سم .

(٢) بعد تقدير ما يحتويه محلول ثالث كلوريد اليود من الهالوجين يضاف ١٠ جرام من اليود ويرج حتى تصبح كمية اليود المذابة كافية لرفع درجة تركيز الهالوجين الذي سبق تقديره إلى أكثر قليلا من مرة ونصف من الرقم السابق

وذلك لضمان عدم وجود أي أثر من ثالث كلوريد البود الذي يتسبب عنه عدم ثبات المحلول وحدوث تفاعلات ثانوية .

٣) يرشح المحلول أو يؤخذ السائل الرائق ويخفف بحامض الخليك الثلجي أو بمزيج من حامض الخليك ورابع كلوريد الكربون حتى تصبح ٥ سم من المحلول معادلة تماما لـ ١٠ سم من محلول ثيوكبريتات الصوديوم — عياري .
ملحوظة :- هذا المحلول اذا حضر بعناية وحفظ في الظلام في زجاجات محكمة الغلق فانه يحتفظ بصلاحيته لسنوات .

يجب أن يكون حامض الخليك ورابع كلوريد الكربون خاليان من المواد القابلة للتأكسد وللتأكد من ذلك يجرى الاختبار التالي .

نأخذ ١٠ سم حامض خليك ثلجي + ١٠ سم حامض كبريتيك مركز يحتوى على ٠,٠٥ سم من محلول مشبع من بيكرومات البوتاسيوم يجب ألا يتكون على الفور لون أخضر اذا كان الحامض خالي من المواد القابلة للتأكسد

١٥ - محلول صوديوم ميتابيرايدوات

طريقة التحضير :- نزن ٦٠ جرام من الصوديوم ميتابيرايدوات في كأس سعة ١٠٠ سم وتذاب في نصف لتر ماء مقطر ثم يضاف ١٢٠ سم من محلول حامض الكبريتيك — عياري ويكمل المحلول إلى لتر بالماء المقطر بعد نقله إلى دورق معياري سعة لتر ملحوظة لا يسخن المحلول عند اذابة الملح في الماء ويرشح المحلول اذا كان محتوي على شوائب ثم يحفظ في زجاجة ملونة ويحكم غطائها وتوضع في الظلام .

١٦ - محلول هالفن

نزن ١ جرام من الكبريت وتذاب في ١٠٠ سم^٣ من ثاني كبريتور الكربون ويضاف إليه حجم مساوي من كحول الأيميل ويمزج المحلول جيدا ثم يستخدم في الكشف عن زيت بذرة القطن في الزيوت .

١٧- محلول فلوروجليسينول

يحضر هذا المحلول بإذابة ٠,١ جرام فلوروجليسينول في ١٠٠ سم من الأثير الايثيلي ويستخدم هذا المحلول في الكشف عن الترنج الابتدائي .

١٨- محلول أيروكسيد البوتاسيوم الكحولي نصف عياري

طريقة التحضير

- ١- يذاب ٣٢ جرام من أيروكسيد البوتاسيوم في ٢٠ سم ماء مقطر في دورق معياري سعة لتر ثم يكمل للعلامة باستخدام كحول الاثيل النقي .
- ٢- يخزن المحلول لمدة ٢٤ ساعة ثم يرشح المحلول في زجاجة .
- ٣- تقدر عيارية المحلول باستخدام يد كل نصف عياري حديث التحضير باستخدام القانون التالي :-

$$ح \times ع = ع \times ح$$

حيث أن ح = عدد سم محلول يد كل المستخدم في المعايير .

ع = عيارية محلول يد كل المستخدم في المعايير .

ح = عدد سم محلول البوتاس الكحولية المستخدم في المعايرة .

ع = (س) وهي العيارية المطلوب تحديدها لمحلول

البوتاسا .

لو فرض أن حجم يد كل الذي عاير ٥٠ سم من البوتاسا كان ٥٠ سم من محلول يد كل وكان عيارية الحامض ٠,٥ فان عيارية محلول البوتاسا الكحولية بتطبيق القانون .

$$س \times ٥٠ = ٠,٥ \times ٥٠$$

$$س (عيارية البوتاسا) = \frac{٠,٥ \times ٥٠}{٥٠} = ٠,٥ عياري$$

الدلائل ومنحنيات التعادل

تدعو الطرق العملية المختلفة في التحليل الكمي بالحجم الى استعمال مواد معينة يطرأ عليها تغير واضح عند الانتهاء من عملية التقيط أي عندما يتفاعل عدد من مكافآت المادة الأولى مع نفس العدد من مكافآت المادة الأخرى وتعرف هذه المواد بالدلائل وبذلك تعتبر الدلائل الوسيلة العملية التي يمكن الاستفادة بها لمعرفة النقطة النهائية للتعادل وبما أن عمليات التحليل الكمي

بالحجم تنقسم إلى تفاعلات الحموضة والقلوية وعمليات التأكسد والاختزال وتفاعلات الترسيب فانه يتضح أن الدلائل المستعملة في نوع معين من التفاعلات (الحموضة والقلوية) لا يمكن أن تستعمل في نوع آخر من التفاعلات (التأكسد والاختزال مثلا) ولذلك تستعمل الاصطلاحات دلائل الأحماض والقواعد ، دلائل التأكسد والاختزال ، دلائل الادمصاص

١- دلائل الأحماض والقواعد

تستعمل هذه الدلائل في عمليات التعادل بين الأحماض والقواعد وهي عبارة عن مواد تمتاز بتغير لونها في حدود معينة تبعا لتركيز أيونات الأيدروجين الموجودة في الوسط المحيط بها وتمتاز دلائل الأحماض والقواعد بأن جزيئاتها غير المتأينه ذات لون يخالف لون أيوناتها وبذلك يصبح للدليل لون مميز في الوسط الحامضي ولون آخر واضح في الوسط القلوي .

ويجب أن نشير إلى مدى الدليل في تفاعلات الحموضة والقلوية فاذا أضيفت كمية قليلة من الدليل ميثيل أورنج إلى محلول مائي لحمض قوي حيث $S(يد) = ٢$ فان المحلول الناتج يكتسب اللون القرنفلي أو المحمر . وإذا ارتفعت قيمة $S(يد)$ نتيجة اضافة قلوي على دفعات قليلة فانه يلاحظ تغير تدريجي في اللون من القرنفلي المحمر إلى اللون البرتقالي . وإذا أوقفت اضافة القاعدة عندما يبدأ تغير لون المحلول فانه يمكن ايجاد قيمة $S(يد)$ عند هذه النقطة وهي تساوي ٣,١ وإذا اضيفت القاعدة بعد ذلك يستمر التغير في اللون من قرنفلي إلى برتقالي إلى أصفر وتكون قيمة $S(يد)$ في المحلول عند ظهور اللون الأصفر حوالي ٤,٤ ولا يؤدي استمرار اضافة القاعدة إلى حدوث أي تغير في اللون . يستنتج من ذلك أن مدى الدليل ميثيل أورنج من ٣,١ إلى ٤,٤ .

٢- الدلائل المستعملة في تفاعلات التأكسد والاختزال

ان الدلائل المستعملة في عمليات التأكسد والاختزال تخالف الدلائل المعروفة في الحموضة والقلوية في تركيبها الجزيئي وفي طريقة عملها وهي عبارة عن مركبات تتأكسد أو تختزل إلى مادة ذات لون واضح مميز

ويشترط في الدلائل التي تستعمل لتحديد النقطة النهائية لعمليات التعادل بين عامل مؤكسد وعامل مختزل ما يلي :-
 أ) يجب أن يكون تفاعل الدليل عكسيا حتى يمكن اجراء عمليات التعادل الرجعي .

ب) أن يكون التغير في اللون حاد ومميز .

ج) ألا يتفاعل الدليل مع الأيونات الأخرى في المحلول حتى يسهل تحديد النقطة النهائية للتعادل .

د) أن يقاوم الدليل عمليات التأكسد بواسطة الهواء الجوي .

هـ) يجب أن يستعمل الدليل بقلّة حتى تقل درجة الخطأ في التثقيط .

و) يجب أن يكون الدليل قابلا للزوبان في الماء أو الاحماض المخففة .

ويلاحظ في تفاعلات التأكسد والاختزال النقط التالية :-

أ) قد يعمل العامل المؤكسد أو المختزل كدليل في تفاعلاته ومن أمثلة ذلك العامل المؤكسد برمنجنات البوتاسيوم (لونها قرنفلي أو وردي) التي تتفاعل مع المواد المختزلة في وسط حامضي فيتحول أيون البرمنجنات الوردي اللون إلى أيون المنجنوز (عديم اللون) أي أن لون البرمنجنات يختفي ما دامت هناك كمية من العامل المختزل . وعندما يستهلك العامل المختزل كلية فإن النقطة التي تضاف من البرمنجنات عندئذ تؤدي إلى اكتساب المحلول للون الوردي الفاتح وتعتبر هذه النقطة النهائية للتعادل .

ب) عندما تستعمل بيكرومات البوتاسيوم كعامل مؤكسد (المحلول برتقالي اللون) فإن تفاعلها مع العامل المختزل يؤدي إلى تحويل أيون البيكرومات (كر ٢ أ ٧) إلى أيون الكروميك (كر +++) التي تمتاز باللون الأخضر ولذلك يجب استعمال دليل لتحديد النقطة النهائية للتعادل .

٣- الدلائل المستعملة في عمليات الترسيب

تختلف طريقة عمل هذه الدلائل عما جاء ذكره عن الدلائل المستعملة في عمليات الحموضة والقلوية والتأكسد والاختزال وفيما يلي طريقة عمل هذه الدلائل :-

أ) يعطي بعض الدلائل مركبا قابل للزوبان وذو لون مميز ومن أمثلة ذلك طريقة فولهارد لتقدير الفضة .

ب) تعتمد بعض تفاعلات الترسيب على استعمال دليل يعطي راسبا ثانيا ذو لون مميز . ومثال ذلك طريقة موهر ففي تقدير الكلوريد تضاف نترات الفضة فيرسب كلوريد الفضة وبعد تمام الترسيب يبدأ تفاعل أيونات الفضة مع دليل الكرومات ويتكون راسب من كرومات الفضة (لونه محمر وبذلك يكتسب المحلول اللون البني المحمر عند النقطة النهائية .

ج) تستعمل دلائل الامصاص مثل الفلوروسين في تفاعلات الترسيب المتعلقة بتقدير الهاليدات ويلاحظ ان التغير في اللون عند نقطة التعادل يعزى إلى ادمصاص أيونات الدليل على سطح الراسب (هاليد الفضة) .

منحيات التعادل

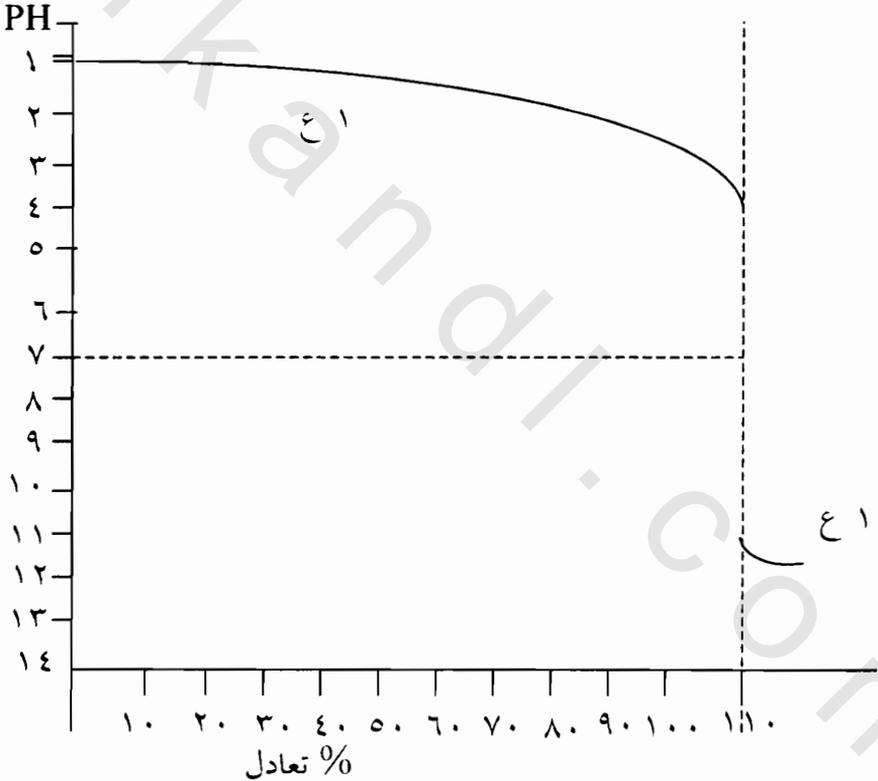
تمتاز الاحماض والقواعد القوية بالتاين الكامل وبذلك يصبح من السهل حساب التغير في تركيز ايونات الايدروجين وقيمة س (يد) اثناء عملية التعادل

بين حمض قوى وقاعدة قوية أو العكس

فاذا بدأت تجربه بكميه قدرها ١٠٠ ملليمتر من (يد كل) ١ عيارى واضيف اليها ٩٠ ملليمتر من محلول ايدروكسيد الصوديوم ١ عيارى فانه يتبقى ١٠ ملليمتر من الحمض ١ عيارى في حجم قدرة ٩٠ ملليلتر ويكون س (يد) ١,٣ وعند اضافة ١٠٠ مللى من محلول (ص أ يد) ١ عيارى فان ذلك يعنى الوصول الى نقطة المكافىء او نقطة التعادل النظرية و عندها تكون قيمه س (يد) = ٧ لان الملح (ص كل) الناتج من التفاعل لا يتحلل تحليلا مائيا .

ويلاحظ انه بعد اضافة ٩٩,٨ مللى من (ص أ يد) ١ عيارى ان س (يد) = ٣ ولكن مازال الدليل ميثيل اورانج عند استعماله موجودا فى الصورة ذات اللون الاحمر وعند اضافة ٩٩,٩ ملليلتر من (ص أ يد) فان س (يد) تصل الى ٣,٣ وبذلك يصبح معظم الدليل موجودا فى الصورة الحامضية . وعندما تضاف الكمية الاخيرة من ص أ يد وهى ٠,١ ملليلتر فان س (يد) تتغير فجأة من ٣,٣ الى ٧ وتبعاً لذلك يحدث تغير حاد وفجائى فى حالة الدليل المذكور فاذا ما اضيف من ايدروكسيد الصوديوم ما يكفى فقط للحصول على لون

الدليل فى الصورة القلوية فانه يتبع ذلك عدم وجود خطأ فى التتقيط .
 ويلاحظ انه لو استعمل الدليل فينولفتالين فانه يوجد فى الصورة الحامضية
 عند نقطه التعادل فى هذا المثال ولكن تودى اضافة كمية قليلة جدا من
 (ص أ يد) ١ ع الى تغير فجائى فى قيمه س(يد) نحو الجانب القلوى وبذلك
 ينشأ عند اضافة ٠,١ مليلتر من (ص أ يد) تغير فى قيمه س (يد) من ٧
 الى ١٠,٧ وعند هذه النقطه اى س(يد) = ١٠,٧ يوجد فى الصورة القلويه .
 ويمكن تلخيص ما سبق فى انه عند تعادل (يد كل) ١ ع مع (ص أ يد) ١ ع يمكن
 استعمال اى دليل يتغير لونه فى المنطقة الواقعه بين ميثيل اورانج و فينولفتالين أو
 حتى تيمولفتالين ويكون التغير فى اللون فجائيا وواضحا



منحنى تعادل محلول أيروكسيد صوديوم مع

حامض أيروكلوريك ١ عياري

١٩- محلول الزرنيخ القياسي

طريقة التحضير :-

١- يذاب وزنه ٠,١٣٢ بالضبطن ثلاثى اكسيد الزرنيخ فى ٥ سم من محلول ص أيد تركيز ٢٠ % ثم يعادل بمحلول حامض الكبريتيك تركيز ٥ % ثم يضاف ١٠ سم زيادة من الحامض ويكمل بالماء المقطر حتى العلامه وذلك فى دورق معيارى سعة لتر .

٢- نأخذ باستخدام ماصة ١٠ سم من هذا المحلول وتنقل لدورق معيارى سعة لتر ثم يضاف ١٠ سم من حامض الكبريتيك ٠,١ عيارى ويكمل حتى العلامه .

يلاحظ ان كل ١ سم من هذا المحلول يحتوى على ٠,٠٠٠٠٠٠١ جم من الزرنيخ .

٢٠- دليل فينولفتالين

أ- يحضر باذابه ١ جم من الفينول فتالين فى ٢٠٠ سم كحول ايثللى ٩٥ % .
ب- وهناك طريقة اخرى للتحضير باذابه ٥ جم من الفينول فتالين فى ٥٠٠ سم كحول ٩٥ % + ٥٠٠ سم ماء مقطر .

٢١- دليل ميثيل اورانج

يحضر باذابه ٥ جم من الميثيل اورانج فى ٢٠٠ سم كحول ايثيل + ٨٠٠ سم ماء مقطر اى بنسبه ٠,٠٥ %

٢٢- دليل كرومات البوتاسيوم

ويحضر باذابه ٥ جم من كرومات البوتاسيوم فى ١٠٠ سم ماء مقطر

٢٣- ميثيل رد

أ) يحضر باذابه ١ جم فى ١٠٠٠ سم^٣ ماء مقطر ساخن
ب) طريقة اخرى لتحضير الميثيل رد حيث يذاب ١ جم من احمر الميثيل فى ٦٠٠ سم كحول ايثيل + ٤٠٠ سم ماء مقطر .

٢٤- دليل النشا

يحضر باذابة ١ جم من النشا فى ٢ سم ماء مقطر بارد ثم يسخن ٩٨ سم ماء مقطر حتى الغليان ثم يضاف وزنه النشا المذابه فى الماء البارد الى الماء المغلى ويترك ليغلي لمدة ٣ دقائق ثم يبرد ويرشح وقد لا يرشح ويستحسن اضافة ١ سم من الكلورفورم للحفظ من البيكتريا .

٢٥- دليل فرى سيانيد البوتاسيوم

ويحضر باضافة ٠,١ جم من فرى سيانيد البوتاسيوم فى ١٠٠ سم ماء مقطر اى انه يحضر بنسبه ٠,١ % .

٢٦- دليل أحمر الفينول (الفينول رد)

طريقة التحضير :-

- ١- نزن ٠,٠٥ جم من دليل الفينول رد.
- ٢- نضع ٢,٨٥ سم ص أيد $\frac{2.85}{20}$ (٠,٠٥ ع) .
- ٣- يضاف ٥ سم من كحول ايثايل نقى .
- ٤- تضاف الوزنه +٢,٨٥ سم ص أيد +٥ سم كحول ايثايل ويسخن تسخين هين لدرجة الدفيان .
- ٥- يضاف الدليل المذاب فى الكميات السابقة فى دورق معيارى ٢٥٠ سم ويكمل بمحلول كحول ٢٠ % فى الماء حتى العلامه اى ان كل (١٠٠ سم من المحلول تحتوى على ٢٠ سم كحول +٨٠ سم ماء مقطر) .

بعض التقديرات الكميائيه

١- تقدير فوق اكسيد الهيدروجين

١- خفف محلول فوق اكسيد الهيدروجين الى ٢ اقوه حجمية ($ca.0.6\% H_2O_2$) وهكذا فانه لو استخدم ٢٠ حجم فوق اكسيد الهيدروجين انقل ١٠ سم

باستخدام ماصة أوسحاحه الى دورق معيارى ٢٥٠ سم واكمل حتى العلامه
ثم رج جيدا .

٢- خذ ٢٥ سم من هذا المحلول المخفف واطف بالتدريج الى دورق يحتوى
على ١ جم يوديد بوتاسيوم + ١٠٠٠ سم حامض كبريتيك ٢ عيارى (1:20)
وغطى الدورق او الزجاجه ذو الغطاء عند عدم استخدام الدورق ثم اسمح
للخليط ان يهدأ لمدة ١٥ دقيقه.

٣- عاير اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{1}{11}$ عيارى ثم اضف
٢ سم^٣ من محلول النشا ١ % واستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللون ثم
اجرى بلانك فى نفس الوقت.

وهناك نتائج افضل نحصل عليها بنقل ٢٥ سم^٣ من محلول مخفف من
محلول فوق اكسيد الهيدروجين الى دورق مخروطى ثم اضف ١٠٠ سم^٣ من
محلول حامض كبريتيك ٢ عيارى (١ : ٢٠) ومرر تيار بطيىء من CO_2
خلال الدورق واطف ١٠ سم من محلول ١٠ % يوديد بوتاسيوم يتبعه ٣ نقط
من محلول ٣ % موليبيدات امونيوم .

عاير اليود المنفرد فورا مع محلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{1}{11}$ عيارى
بالطريقة العادية ثم تكرر المعايرة مع ٢٥ سم^٣ اخرى من محلول فوق اكسيد
الهيدروجين ثم احسب وزن H_2O_2 فى ١٠٠٠ سم



ملحوظه: هذه الطريقة صالحة لكل الاملاح الفوقيه.

٢- تقدير الكلور فى الهيبوكلوريت

أو فى محاليل الكلور

١- نزن ٥ جم من العينه فى دورق معيارى ٥٠٠ سم^٣ ويكمل بالماء حتى
العلامه .

٢- يؤخذ بماصة ٥٠ سم من المحلول بعد الرج الجيد وتوضع فى ورق مخروطى سعة ٢٥٠ سم .

٣- اصف ٢٥ سم ماء مقطر على العينه + ٢ جم يويد البوتاسيوم + ١٠ جم حامض خليك .

٤- عاير اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم $\frac{1}{10}$ عيارى مع استخدام النشا كدليل واستمر فى المعايرة حتى اختفاء اللون الازرق وكرر التجربه مرتين حتى تتفق النتائج

$1\text{m-N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \equiv 0.03546\text{gramchlorine}$

٣-تقدير العسر فى المياه

يتم تقدير العسر فى المياه فى صورة كربونات كالسيوم وذلك باستخدام E.DTA ethylenedi amin tetra-acetic-acid-disodium-salt

تحضير وضبط محلول الـ E.D.T.A

أ-تحضير محلول 0.01m E.D.T.A

جفف E.D.T.A فى الفرن على درجة ٨٠ م لمدة ساعة ثم اوزنها بعد أن تبرد فى مجفف ٣,٧٢٢٥ جم انقل الوزن الى ورق معياري لتر وضع المياه المقطرة بالكأس الذي تم به الوزن واغسله أكثر من مرة وانقل ناتج الغسيل الى الدورق المعياري ورجه جيداً بمحتوياته حتى تمام الذوبان وأكمل بالماء المقطر حتى العلامة وغطي الدورق واستمر فى الرج حتى تمام الذوبان والامتزاج ويجب أن يكون الماء المقطر معاد تقطيره مرتين قبل الاستخدام والمحلول المحضر بهذه الطريقة يكون مضبوط ويستخدم فى العمل مباشرة.

ب-تحضير كربونات الكالسيوم

اوزن ١ جم من كربونات الكالسيوم فى ورق ٥٠٠ سم واصف حامض يدكل مخفف (١ : ١) حتى تذوب كل كربونات الكالسيوم ثم اصف ٢٠ سم ماء مقطر واغلى لمدة ٥ دقائق لطرد ك ٢أ ثم برده. واصف بضع نقط من دليل ميثيل رد ثم اضبط اللون على البرتقالى وذلك باضافة ايدروكسيد

امونيوم ٣ عيارى أو حمض يد كل مخفف (١ : ١) حسب الحاجة من حيث الحموضة أو القلوية وانقل الجميع الى دورق معيارى لتر اكمله بالماء المقطر هذا المحلول المحضر محلول قياسي يكافئ ١ ملليجرام كربونات كالسيوم لكل ١ سم .

ج-المحاليل المنظمة

(أ) المحلول الأول يتكون من كلوريد أمونيوم (١٦,٩ جم) + أيديروكسيد أمونيوم (١٤٣ سم + ملح ماغنسيوم + E. D. T. A ١,٢٥ جم) هذه الكميات تنقل لدورق معياري ٢٥٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة .

(ب)المحلول الثاني : ١,١٧٩ E. D. T. A + ٧٨٠ ملليجرام سلفات ماغنسيوم (٧ جزء ماء) أو ٦٤٤ ملليجرام كلوريد ماغنسيوم (٦ جزء ماء) +أيديروكسيد امونيوم + كلوريد امونيوم .

(ج) المحلول الثالث وهو المستخدم ١٤٢ سم أيديروكسيد امونيوم + ١٧,٥ جم كلوريد امونيوم تنقل الى دورق معيارى ٢٥٠ سم وتكمل بالماء المقطر حتى العلامة

٤-الكاشف (الدليل)

يحضر كما يلى :

اوزن ٤,٥ جم هيدروكسيل اميل هيدروكلوريد + ١٠٠ سم كحول ايثيلى أو ايزوبروبايلى + نصف جم من الصبغه ERIO CHROME BLACK.T بعد تحضير المحاليل السابقة يجرى تقدير العسر فى الماء كما يلى :-

١- نأخذ ٢٥ سم من العينه وتخفف بحوالى ٢٥ سم ماء مقطر وبذلك يصبح الحجم الكلى ٥٠ سم

٢- أضف ١-٢ سم من المحلول المنظم للعينه (عادة ١ سم كافي لرفع رقم الـ PH الى ١٠ ثم اضف ١-٢ نقطه من الدليل .

٣- عاير بمحلول الـ E.D.T.A ببطيء مع استمرار التقليب حتى اختفاء اللون الاحمر ثم اصف النقطة الاخيرة ببطيء بحيث يكون بينها وبين النقطة السابقه من ٣-٥ ثانيه حتى يتحول اللون الى ازرق طريقه الحساب $1\text{ML}0.01\text{M}-\text{E.D.T.A} \equiv 1.000\text{mg Ca co}_3$ عدد السم الناتجه من المعايير $\times 40 =$ الاملاح فى اللتر

ملاحظات : لا يستخدم الضوء العادى عند اجراء التجربه بل يستخدم ضوء النهار أو الفلورسنت

لا تتم المعايرة بالـ E. D. T. A إلا إذا كان رقم الـ PH ١٠ لسبيين :

١- أن الدليل ER10 CHROME BLACK.T لا يعمل إلا في PH مرتفع .

٢- حتى تكون نقطة النهاية حادة وواضحة .

٤- تركيز حامض الخليك

يتم تقدير تركيز حامض الخليك بأخذ وزنة نصف جرام وتخفف بحوالي ٥٠ سم ماء مقطر ثم تعاير بمحلول قياسي من أيروكسيد الصوديوم مع استخدام الفينوفثالين كدليل حتى ظهور لون التعادل وتقدر حموضة عينات الخل النقية Pure Vinegar باعتبار الحمض الداخلى فى تركيبها هو حمض الخليك وتوجد عادة فى عينات الخل أحماضا أخرى إلا أن الحموضة تحسب على أساس حامض خليك (acetic acid) فى عينات الخل حيث تتراوح النسبة بين ٤ / ٥% .

وتجرى عملية التعادل والتحليل كما يلي :

١- يؤخذ ٢٥ سم من المحلول ويخفف بإضافة ٥٠ سم ماء مقطر .

٢- يضاف من ٢ - ٣ نقطة من دليل فينوفثالين ويعادل المحلول باستخدام

محلول قياسي من أيروكسيد الصوديوم حتى ظهور لون التعادل .

وتحسب النسبة أو التركيز :

عدد سم محلول أيديروكسيد الصوديوم \times عيارية المحلول $\times 60,05 \times 100$
 $\times 1000$ وزن العينة (الحجم المأخوذ)

٥- تقدير نسبة الكربونات وأيديروكسيد البوتاسيوم في محاليل البوتاسا

١- نأخذ بماصة نظيفة ١٠ سم من محلول البوتاسا وتنقل لدورق معياري سعة ٢٥٠ سم وتكمل للعلامة ويغطي الدورق بغطائه ويرج جيدا .

٢- نأخذ باستخدام ماصة ١٠ سم من المحلول المحضر وتنقل لدورق مخروطي ثم نضع من ٢-٣ نقطة من دليل الفينوفثالين وتجري المعايرة بمحلول حامض يد كل ٠,١ عياري وتؤخذ القراءة عند اختفاء اللون القرمزي وظهور لون وردي فاتح عندئذ يضاف من ١-٢ نقطة من دليل ميثيل أورانج ويستمر في المعايرة بالحامض حتى ظهور لون أحمر (بصلي) وتدون القراءة .

في الحالة الأولى عند استخدام دليل الفينوفثالين تكون القراءة الناتجة ممثلة لعدد السنتمرات المستهلكة في معادلة كل الأيديروكسيد + نصف كمية الكربونات

وفي الحالة الثانية عند استخدام دليل ميثيل أورانج تكون القراءة الناتجة ممثلة لعدد السنتمرات المستهلكة في معادلة كل كمية الأيديروكسيد + كل الكربونات بطرح الرقمين ينتج نصف الكربونات وعند ضرب هذا الرقم $\times 2$ تنتج كل الكربونات .

بطرح كل الكربونات من عدد السنتمرات المستهلكة حتى نقطة نهاية المعايرة باستخدام دليل ميثيل أورانج نكون قد حصلنا على رقمين الرقم الأول هو عدد السنتمرات المستهلكة في معايرة الكربونات .

والرقم الثاني هو عدد السنتمرات المستهلكة في معايرة الأيديروكسيد ثم نأتي لحساب النسبة كما يلي .

$$\text{أ- نسبة كربونات البوتاسيوم في المحلول} = \frac{\text{عدد سم الحامض} \times \text{عياريته} \times 69 \times 250 \times 100}{1000 \times 10 \times 1000}$$

$$\text{ب- نسبة أيدروكسيد البوتاسيوم في المحلول} = \frac{\text{عدد سم الحامض} \times \text{عياريته} \times 56 \times 250 \times 100}{1000 \times 10 \times 1000}$$

٦- تقدير نسبة المواد الدهنية في المياه الناتجة

من عملية تكرير الزيوت (المعاملة بالقلوي) .

نظرا لما تتطلبه المواصفات القياسية من انخفاض في نسبة الأحماض الدهنية الحرة بالزيوت المعدة للاستهلاك الغذائي للإنسان بحيث لا تزيد عن ٠,٢ % فعند عملية تصنيع هذه الزيوت يلزم التخلص من هذه الحموضة الزائدة ففي هذه الزيوت والتخلص من ذلك يتم عن طريق معادلة هذه الحموضة الزائدة بعملية التكرير بالقلوي فيتم اتحاد هذه الأحماض بالقلوي مكونه صابون هذه الاحماض التي يتم التخلص منه بعملية الغسيل بالمياه فيرسب الصابون ويفصل عن الزيت في تنك الفصل ويجرى تقدير نسبه المواد الدهنيه باستخدام الحامض المعدني تمهيدا لنقل وسحب هذه المياه لحلل خشبي خاصة حيث يضاف لها حامض كبريتيك لفصل الاحماض الدهنيه عن المياه التي كانت ذائبه فيها في صوره صابون وتؤخذ هذه الاحماض حيث يتم استخدامها في صناعة الصابون وبذلك يمكن تقليل الفاقد الناتج عن عملية تكرير الزيوت المرتفعه الحموضه .

ويتم تقدير المواد الدهنيه بأخذ وزنه من المياه ثم تسخينها وتحميضها بحامض يد كل ١ : ١ وتسخن حتى تتكون طبقة زيتيه وتنقل الى قمع فصل محتوي على ٥٠ سم بتروليم إثير وتغسل طبقة المذيب المحتويه على الاحماض الدهنيه اكثر من مرة بالماء الساخن وتفصل ماء الغسيل ثم تستقبل طبقة المذيب المحتويه على الماد الدهنيه داخل دورق معلوم الوزن ويخزر

المذيب ويجفف الدورق وما به من احماض ثم يبرد ويوزن وتحسب النسبة

$$\frac{أ - ب \times 100}{و}$$

حيث ان أ = وزن الدورق + الاحماض الدهنيه

ب = وزن الدورق فارغ

و = وزن عينه المياة

٧- اليود IODINE

١- ترسيب اليوديد في صورة (ف ي) وزن الراسب .

٢- ترسيب اليوديد في صورة يوديد البالاديوم (بدي ٢) ووزنه يلاحظ أن بر⁻ أ ، كل⁻ لا يرسب .

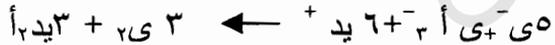
٣- يقدر اليوديد بطريقة فولهارد حيث يضاف كميته معلومه من (ف ن أ^٣) وتعادل الزيادة من الفضة بمحلول معلوم القوة من (بو ك ن كب)



٤- يقدر اليوديد باضافة زيادة من كبريتات الحديدك ح^٢ (كب أ ؛ ٣) ويعامل اليود المنفرد بمحلول (بو ي) ويعادل بمحلول معلوم القوة (ص ٢ كب ٢ ٣أ)

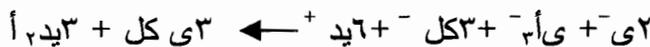


٥- يقدر اليوديد باضافة (بو ي أ^٣) في وجود الحمض ويغلى المحلول لطرد اليود المنفرد ثم تعادل الزيادة من (ي أ^٣-) باضافة (بو ي) ومعادلة اليود المنفرد بنثوكبريتات الصوديوم .



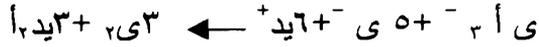
٦- يعادل اليود بمحلول معلوم القوة من (بو ي أ^٣) في وجود حمض (يد كل) مركز باستعمال الكلوروفورم كدليل . فينفرد اليود اولا ويلون الكلوروفورم

بلون بنفسجي ويلاحظ زوال اللون عند النقطة النهائية . أى أن



٧- يعادل اليوديد مباشرة بمحلول معلوم القوة من (ف ن أ) فى وجود الايوسين .

٨- تقدر اليودات باضافة زيادة من (يو ي) ويعادل اليود المنفرد بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم .



٨- الأزوت NITROGEN

١- يقدر النيتروجين العضوى بطريقة كداهل وتتخلص فى هضم العينة بواسطة (يد ٢ كب أ) مركز فى وجود عامل مساعد ثم تضاف زيادة من (ص أ يد) وتقطر الأمونيا الناتجة فى حجم معلوم من حمض (يد كل) معلوم القوة ثم تعادل الزيادة من الحمض بمحلول معلوم القوة (ص أ يد) باستعمال الدليل ميثل رد .

٢- يقدر الأزوت فى الأمونيوم باضافة زيادة من (ص أ يد) وتقطر الأمونيا الناتجة فى كمية معلومة من حمض معلوم القوة ثم تعادل الزيادة بواسطة (ص أ يد) فى وجود الدليل ميثل رد .

يقدر الأزوت فى الأمونيوم بالترسيب فى صورة [(ن يد) ، ٢ بت كل ٦] كلوروبلاتينات الامونيوم ثم الاحتراق وزن البلاينيوم (بت)

٣- يقدر الأزوت فى النترات باختزالها بواسطة الخارصين الى امونيوم او باستعمال سبيكه ديفاردا Devarda ثم تجرى عليه كداهل بعد ذلك

٤- يقدر الأزوت فى النيتريت بمعادلته بمحلول معلوم القوة من البرمنجانات



٥- يقدر الأزوت فى السيانيد بطريقة فولهارد باضافة حجم معلوم من نترات الفضة ثم تعادل الزيادة من (ف +) بمحلول (يو ك ن كب) معلوم القوة فى

وجود الدليل شب الحديد



٦- يقدر الازوت فى السيانيد بطريقة لبينج حيث تعادل (ك ن⁻) بواسطة
(ف ن أ^٣) حتى نقطه التعكير الخفيف لتكوين ف_٢ (ك ن⁻)_٢.
ف_٢ك ن⁻ + ف⁺ ← ف (ك ن⁻)_٢

APPENDIX

INTERNATIONAL ATOMIC WEIGHTS, 1959

Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight
Actinium	Ac	89	-	Mercury	Hg	80	200.61
Aluminium	Al	13	26.98	Molybdenum	Mo	42	95.95
Americium	Am	95	-	Neodymium	Nd	60	144.27
Antimony	Sb	51	121.76	Neon	Ne	10	20.183
Argon	Ar	18	39.944	Neptunium	Np	93	-
Arsenic	As	33	74.91	Nickel	Ni	28	58.71
Astatine	At	85	-	Niobium	Nb	41	92.91
Barium	Ba	56	137.36	Nitrogen	N	7	14.008
Berkelium	Bk	97	-	Nobelium	No	102	-
Beryllium	Be	4	9.013	Osmium	Os	76	190.2
Bismuth	Bi	83	209.00	Oxygen	O	8	16.0000
Boron	B	5	10.82	Palladium	Pd	46	106.4
Bromine	Br	35	79.916	Phosphorus	P	15	30.975
Cadmium	Cd	48	112.41	Platinum	Pt	78	195.09
Caesium	Cs	55	132.91	Plutonium	Pu	94	-
Calcium	Ca	20	40.80	Polonium	Po	84	-
Californium	Cf	98	-	Potassium	K	19	39.100
Carbon	C	6	12.011	Praseodymium	Pr	59	140.92
Cerium	Ce	58	140.13	Promethium	Pm	61	-
Chlorine	Cl	17	35.457	Protactinium	Pa	91	-
Chromium	Cr	24	52.01	Radium	Ra	88	-
Cobalt	Co	27	58.94	Radon	Rn	86	-
Copper	Cu	29	63.54	Rhenium	Re	75	186.22
Curium	Cm	96	-	Rhodium	Rh	45	102.91
Dysprosium	Dy	66	162.51	Rubidium	Rb	37	85.48
Einsteinium	Es	99	-	Ruthenium	Ru	44	101.1
Erbium	Er	68	167.27	Samarium	Sm	62	150.35
Europium	Eu	63	152.0	Scandium	Sc	21	44.96
Fermium	Fm	100	-	Selenium	Se	34	78.96
Fluorine	F	9	19	Silicon	Si	14	28.09
Francium	Fr	87	-	Silver	Ag	47	107.880
Gadolinium	Gd	64	157.26	Sodium	Na	11	22.991
Gallium	Ga	31	69.72	Strontium	Sr	38	87.63
Germanium	Ge	32	72.60	Sulphur	S	16	32.066
Gold	Au	79	197.0	Tantalum	Ta	73	180.95
Hafnium	Hf	72	178.50	Technetium	Tc	43	-
Helium	He	2	4.003	Tellurium	Te	52	127.61

Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight	Element	Symbol	Atomic No	Atomic Weight
Holmium	Ho	67	164.94	Terbium	Tb	65	158.93
Hydrogen	H	1	1.0080	Thallium	Tl	81	204.39
Indium	In	49	114.82	Thorium	Th	90	232.05
Iodine	I	53	126.91	Thulium	Tm	69	168.94
Iridium	Ir	77	192.2	Tin	Sn	50	118.70
Iron	Fe	26	55.85	Titanium	Ti	22	47.90
Kreypton	Kr	36	83.80	Tungsten	W	74	183.86
Lanthanum	La	57	138.92	Uranium	U	92	238.07
Lead	Pb	82	207.21	Vanadium	V	23	50.95
Lithium	Li	3	6.940	Xenon	Xe	54	131.30
Lutetium	Lu	71	174.99	Ytterbium	Yb	70	173.04
Magnesium	Mg	12	24.32	Yttrium	Y	39	88.92
Manganese	Mn	25	54.94	Zinc	Zn	30	65.38
Mend Evium	Md	101	---	Zirconium	Zr	40	91.22

Quantitative Inorganic Analysis
A, 4 Densities of Acids At 20 C .

Densities And PERCENTAGES BY WEIGHT Are
Based on Weights in Vacuo And The Percentage By
Weight REFERS TO THE Formula (Given)

Percent by Weight	Density				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	CH ₃ COOH	H ₃ PO ₄	HCL
1	1.0051	1.0036	0.9996	1.0038	1.0032
2	1.0118	1.0091	1.0012	1.0092	1.0082
3	1.0184	1.0146	1.0025	-	-
4	1.0250	1.0201	1.0040	1.0200	1.0181
5	1.0317	1.0256	1.0055	-	-
6	1.0385	1.0312	1.0069	1.0309	1.0279
7	1.0453	1.0369	1.0083	-	-
8	1.0522	1.0427	1.0097	1.0420	1.0376
9	1.0591	1.0485	1.0111	-	-
10	1.0661	1.0543	1.0125	1.0532	1.0474
11	1.0731	1.0602	1.0139	-	-
12	1.0802	1.0661	1.0154	1.0647	1.0574
13	1.0874	1.0721	1.0168	-	-
14	1.0947	1.0781	1.0182	1.0764	1.0675
15	1.1020	1.0842	1.0195	-	-
16	1.1094	1.0903	1.0209	1.0884	1.0776
17	1.1168	1.0964	1.0223	-	-
18	1.1243	1.1026	1.0236	1.1008	1.0878
19	1.1318	1.1088	1.0250	-	-
20	1.1394	1.1150	1.0263	1.1134	1.0980
21	1.1471	1.1213	1.0276	-	-
22	1.1548	1.1276	1.0288	1.1263	1.1083
23	1.1626	1.1340	1.0301	-	-
24	1.1704	1.1404	1.0313	1.1395	1.1187
25	1.1783	1.1469	1.0326	-	-
26	1.1862	1.1534	1.0338	1.1529	1.1290
27	1.1942	1.1600	1.0349	-	-
28	1.2023	1.1666	1.0361	1.1665	1.1392
29	1.2104	1.1733	1.0372	-	-
30	1.2185	1.1800	1.0384	1.1805	1.1493
31	1.2267	1.1867	1.0395	-	-
32	1.2349	1.1934	1.0406	-	1.1593
33	1.2432	1.2002	1.0417	-	-
34	1.2515	1.2071	1.0428	-	1.1691
35	1.2599	1.2140	1.0438	1.216	-
36	1.2684	1.2205	1.0449	-	1.1789
37	1.2769	1.2270	1.0459	-	-

38	1.2855	1.2335	1.0469	-	1.1885
39	1.2941	1.2399	1.0479	-	-
40	1.3028	1.2463	1.0488	1.254	1.1980
41	1.3116	1.2527	1.0498	-	-
42	1.3205	1.2591	1.0507	-	--
43	1.3294	1.2655	1.0516	-	-
44	1.3384	1.2719	1.0525	-	-
45	1.3476	1.2783	1.0534	1.293	-
46	1.3569	1.2847	1.0542	-	-
47	1.3663	1.2911	1.0551	-	-
48	1.3758	1.2975	1.0559	-	-
49	1.3854	1.3040	1.0567	-	-
50	1.3951	1.3100	1.0575	1.335	-
51	1.4049	1.3160	1.0582	-	-
52	1.4148	1.3219	1.0590	-	-
53	1.4248	1.3278	1.0597	-	-
54	1.4350	1.3336	1.0604	-	-
55	1.4453	1.3393	1.0611	1.379	-
56	1.4557	1.3449	1.0618	-	-
57	1.4662	1.3505	1.0624	-	-
58	1.4768	1.3560	1.0631	-	-
59	1.4875	1.3614	1.0637	-	-
60	1.4983	1.3667	1.0642	1.426	-
61	1.5091	1.3719	1.0648	-	-
62	1.5200	1.3769	1.0653	-	-
63	1.5310	1.3818	1.0658	-	-
64	1.5421	1.3866	1.0662	-	-
65	1.5533	1.3913	1.0666	1.475	-
66	1.5646	1.3959	1.0671	-	-
67	1.5760	1.4004	1.0675	-	-
68	1.5874	1.4048	1.0678	-	-
69	1.5989	1.4091	1.0682	-	-
70	1.6105	1.4134	1.0685	1.526	-
71	1.6221	1.4176	1.0687	-	-
72	1.6338	1.4218	1.0690	-	-
73	1.6456	1.4258	1.0693	-	-
74	1.6574	1.4298	1.0694	-	-
75	1.6692	1.4337	1.0696	1.579	-
76	1.6810	1.4375	1.0698	-	-
77	1.6927	1.4413	1.0699	-	-
78	1.7043	1.4450	1.0700	-	-
79	1.7158	1.4486	1.0700	-	-
80	1.7272	1.4521	1.0700	1.633	-
81	1.7383	1.4555	1.0699	-	-
82	1.7491	1.4589	1.0698	-	-
83	1.7594	1.4622	1.0696	-	-
84	1.7693	1.4655	1.0693	-	-
85	1.7786	1.4686	1.0689	1.689	-

86	1.7872	1.4716	1.0685	-	-
87	1.7951	1.4745	1.0680	-	-
88	1.8022	1.4773	1.0675	-	-
89	1.8087	1.4800	1.0668	-	-
90	1.8144	1.4826	1.0661	1.746	-
91	1.8195	1.4850	1.0652	-	-
92	1.8240	1.4873	1.0643	1.770	-
93	1.8279	1.4892	1.0632	-	-
94	1.8312	1.4912	1.0619	1.794	-
95	1.8337	1.4932	1.0605	-	-
96	1.8355	1.4952	1.0588	1.819	-
97	1.8364	1.4974	1.0570	-	-
98	1.8361	1.5008	1.0549	1.844	-
99	1.8342	1.5056	1.0524	-	-
100	1.8305	1.5129	1.0498	1.870	-

[المراجع]

أولاً : المراجع العربية :

- ١- الكيمياء التحليلية الكمية / فتحي أحمد عبد الحافظ الطبعة الثانية ١٩٥٩ م .
- ٢- أساسيات تكنولوجيا الأغذية / دكتور / ماهر سيد جلال ١٩٨٧ م
- ٣- صناعة الصابون الدكتور / محمد فهمي الفولي ١٩٦٨ م الطبعة الثانية .
- ٤- الكيمياء الحديثة / أحمد سعيد الدمرداش ١٩٦٦ / ١٩٦٧ م
- ٥- الزيوت والدهون / دكتور / محمد البسيوني زويل الطبعة الثالثة ١٩٦٥ م
- ٦- الهيئة المصرية للتوحيد القياسي .
- ٧- تكنولوجيا الزيوت والدهون مهندس / سمير الشرنوبلي
- ٨- علم الصناعات الزراعية الدكتور / حسين عارف رائد الصناعات الغذائية في مصر
- ٩- فصل المركبات العضوية الشائعة وتعريفها / دكتور / أحمد مدحت اسلام مطبعة جامعة الاسكندرية ١٩٦٠ م

1-OFFICIAL AND TENTATIVE METHODS OF THE AMERICAN OIL
CHEMISTS SOCIETY 1980

2- THE PROCTER & GAMBLE CO.

ANALYTICAL METHODS.

3 BAILEY,S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS .

4 - A TEXT - BOOK OF - QUANTITATIVE - INORGANIC ANALYSIS -
INCLUDING - ELEMENTARY - INSTRUMENTAL ANALYSIS -
BY-ARTHUR I. VOGEL , D. SC. (LOND) . D.I.C. , F.R.I.C. HEAD
OF CHEMISTRY DEPARTMENT . WOOLWICH POLYTECHNIC :
SOMETIME BIET SCIENTIFIC RESEARCH FELLOW OF THE
IMPERIAL COLLEGE, LONDON THIRD EDITION - LONG MANS.

5 - OILS, FATS AND FATTY FOODS THEIR -PRACTICAL -
EXAMINATION

(BOLTON - AND - REVIS)

FOURTH EDITION

BY

K . A . WILLIAMS .