



Chem. Bilal A. Al-Rifaii

الكيميائي بلال عبد الوهاب الرفاعي

مدرّب التقنيات الصبغية في الاتحاد العربي للصناعات النسيجية و غرقتي صناعة دمشق و حلب
مشرف على الجوانب التطبيقية بكلية العلوم بجامعة دمشق

دمشق: هاتف: 011 3440538 ، حلب: 021 2262139 ، جوال: 0944 584316 ، b.rifatex@hotmail.com

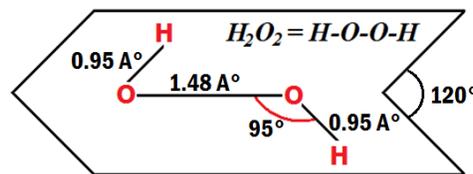
الماء الأكسجيني

الماء الأكسجيني	
3	مقدمة
3	خواصه الفيزيائية
3	الأكسدة الذاتية
3	بنية الماء الأكسجيني
4	اصطناع الماء الأكسجيني
5	رفع تراكيز الماء الأكسجيني
6	الخواص الكيماوية للماء الأكسجيني
8	معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الوزنية
8	معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الحجمية
9	حساب محتوى الأكسجين الفعال في الماء الأكسجيني بمختلف تراكيزه
9	دور الكيماويات في عمليات التبييض
التبييض بالماء الأكسجيني وبناء حمام التبييض	
10	تفكك الماء الأكسجيني
10	التثبيت
12	بناء حمام التبييض
12	معايرة حمام التبييض بالماء الأكسجيني
12	مقدمة
12	تحديد محتوى الماء الأكسجيني في حمام التبييض
12	المعايرة بالبرمنغنات
13	المعايرة بالطريقة البودومترية
13	تجديد محلول القصر بالماء الأكسجيني
14	جدول التحويل المليمترية
14	تحديد محتوى حمام التبييض من القلوي
تقييم عملية التبييض	
16	مقدمة
17	تحديد درجة البياض
17	تحديد درجة تخرب الألياف
17	الاختبارات النوعية
18	الاختبارات الكمية
18	قيمة السيولة
20	درجة البلمرة
20	عامل التخرب
21	تعيين الوزن النوعي بمقياس كثافة السائل النسبية
معايير الأكسدة والإرجاع	
22	تفاعلات الأكسدة
22	تفاعلات الإرجاع
22	توازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع

23	حساب ثابت توازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع
24	منحنيات معايرات الأكسدة والإرجاع
24	كواشف الأكسدة والإرجاع
25	مشعرات الأكسدة والإرجاع
25	تطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع
25	الأكسدة ببرمنغنات البوتاسيوم
26	معايرة الحديد في خاماته
26	معايرة الكالسيوم
26	الأكسدة بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم
26	معايرة خامات الحديد
27	معايرة اليورانيم
27	معايرة الصوديوم
27	معايرة المواد المؤكسدة
27	الأكسدة والإرجاع بواسطة السيريوم الرباعي
28	الأكسدة بواسطة اليودات
28	الأكسدة بواسطة اليود
28	طرق الأكسدة باليود
29	معايرة الكلور في هيبوكلوريت الصوديوم

الماء الأكسجيني

- 1- مقدمة:** يعتبر الماء الأكسجيني أو فوق أكسيد الهيدروجين الممثل الأهم والأبسط لمركبات فوق الأكسيد، إذ يأخذ فيه الأكسجين درجة الأكسدة (-1)، في حين تكون درجة أكسدته في الماء (-2).
والماء الأكسجيني حمض ضعيف إذ يبلغ ثابت تشرده 2.24×10^{-12} عند 25°C ، لذا فإنه يتشرد في الوسط القلوي إلى: HOO^- أو O-O^{2-} مع إصابة الجسر O-O . ببعض الضعف الذي يمنح الماء الأكسجيني قدرته على الأكسدة، كما تتشرد أملاح الماء الأكسجيني بشدة في الوسط القلوي، لذا فإن إضافة الماء الأكسجيني مع أملاحه يحد من شدة التفكك لفعل الشاردة المشتركة أو قانون فعل الكتلة.
- 2- خواصه الفيزيائية:** سائل شفاف عديم اللون والرائحة، ينصهر عند (-43°C) ، ودرجة غليانه 43°C ، يمتزج مع الماء بشتى النسب، ويذيب الأملاح جيداً كالماء العادي.
يحفظ الماء الأكسجيني في حاوياتٍ من الألمنيوم النقي أو من البولي إيثيلين، ويضاف له عادةً بيروفسفات الصوديوم NaP_4O_7 أو قصديرية الصوديوم أو الأسيت أنيليد كمنثبات، فالمحاليل المائية للماء الأكسجيني النقي أكثر ثباتاً منه، ويمكننا حفظها فترة طويلة نسبياً.
- 3- الأكسدة الذاتية:** تدل عبارة الأكسدة الذاتية Auto-Oxidation على قدرة الماء الأكسجيني على أكسدة المركبات القابلة للأكسدة بالدرجة العادية من الحرارة، وإمكانية السيطرة عليها بتغيير الشروط الأولية بما فيها رفع أو خفض درجة الحرارة.
- الماء الأكسجيني النقي ثابت بصورة كافية، ويمكن أن تتم الأكسدة الذاتية بوجود أيونات أو وسطاء أو معقدات أو مركبات بعض المعادن مثل الحديد والنحاس والمنغنيز أو القلويات إلى الماء والأكسجين مع انتشار حرارة قد تصل حتى حدود الانفجار عند بعض الشروط من الحرارة والتركيز.
وتختلف الأكسدة الذاتية عن الواسطية في أن الذاتية لا تتخلى إلا عن نصف أكسجينها، في حين تتخلى الواسطية عن الكمية النظرية تماماً، وتتخادم سرعة الذاتية مع اقتراب التفاعل من نهايته على العكس من الواسطية التي تبقى ثابتة حتى النهاية.
- 4- بنية الماء الأكسجيني:** تبلغ طاقة الرابطة O-O ما يقارب 200 كيلوجول/مول، أي أنها أصغر بمرتين من طاقة الرابطة H-O التي تقارب 468 كيلوجول/مول، وبسبب توزع الروابط H-O غير المتناظر في الجزيء نجد أن الماء الأكسجيني شديد القطبية.
أما طول الرابطة O-O فيساوي 1.84 \AA ، في حين يبلغ طول الرابطة H-O ما يقارب 0.95 \AA ، والزوايا O-O-H تساوي 95° تقريباً وتقع الرابطة O-H في مستويين يصنعان زاوية تساوي 120° تقريباً.



بنية جزيء الماء الأكسجيني

- 5- **اصطناع الماء الأكسجيني:** يتم اصطناع الماء الأكسجيني بعدة أساليب وطرق، فمنها:
- من عنصره بطرائق: الحرارة العالية، الحرارة المنخفضة، التفريغ الكهربائي، الإرجاع المهبطي.
 - بالأكسدة الذاتية للمركبات العضوية .
 - من فوق الأكاسيد المعدنية .
 - من بيروكسي حمض ثنائي الكبريت .

5-1- **تحضير الماء الأكسجيني من عنصره بطريقة الحرارة العالية:** تتم بطريقة العالم باس *Peas* بحقن مزيج غازي الأكسجين والهيدروجين في وعاء من زجاج البيركس مع آثار لحمض الآزوت، ومن ثم رفع درجة الحرارة لما يقارب 550°م ما يؤدي لاشتعال وانفجار المزيج مشكلاً الماء الأكسجيني.

وكما يحدث التشكل بسرعة فإن التفكك يجري بنفس السرعة ما يستوجب منا إجراء تبريد مفاجئ لإيقاف تفاعل التفكك عند الحدود التي تجعل العمل اقتصادياً.

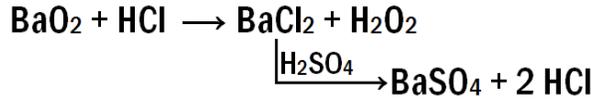
5-2- **طريقة الأكسدة الذاتية للمركبات العضوية:** وتقوم على أكسدة وإرجاع بعض المركبات العضوية في وسط غولي، ومن المركبات التي تم اعتمادها هيدرازو البنزن وهيدرازو التولوين ومشتقاتهما، في حين تم الأخذ بملغمة الصوديوم كعامل مرجع.

وتتم عملية الأكسدة الذاتية لمركبات الهيدرازو بسرعة جيدة في الوسط القلوي، إذ يُرجع الوسيط المركبات الآزوتية إلى مركبات الهيدرازو التي تتأكسد من جديد لمركبات آزوتية... وهكذا دواليك، واعتمدت شركة باسف *BASF* مثلاً: 2- إيتيل الأنتراكينون الذي يتميز بقابلية أكسدة سريعة بأكسجين الهواء .

أما الإرجاع فيجري بوساطة سبيكة نيكل راني *Raney* الحاوية على الألمنيوم أو وساطة البالاديوم تحت الضغط الجوي العادي ودرجة حرارة 30 – 36°م، وفي حين أن مردود عملية الأكسدة 90-95% نجد أن مردود عملية الإرجاع يكون 80-90%. وتنتهي العملية بمراحل ترشيح الوسيط ونقل الماء الأكسجيني من الطور العضوي للطور المائي، وأخيراً بالتنقية من منتجات الأكسدة الجانبية.

وتتطلب هذه الطريقة مذيباً منخفض الضغط، ثابت أمام مزيج الماء مع الماء الأكسجيني، محققاً لمعامل توزع للماء الأكسجيني بينه وبين الماء، إضافةً لهيدروكينونات وكينونات ذات مقاومة كيميائية عالية وطاقة تنشيط منخفضة نسبياً .

5-3- **طريقة فوق الأكاسيد المعدنية:** كان العالم ميرك *Merck* أول من طبق تفاعل حمض مع فوق أكسيد معدني ليحصل على الماء الأكسجيني والأملاح الموافقة باعتماده حمض الكبريت مع فوق أكسيد الصوديوم، تلاها اعتماد فوق أكسيد الباريوم مع حمض الكبريت وبوجود حمض كلور الماء كوسيط يلعب دوره على الشكل:



ويتم التفاعل في مفاعل مبطن بالرصاص ومجهز بمبرد حلزوني، حيث نبدأ بإضافة حمض الكبريت مع ما يلزم من حمض كلور الماء وبعضاً من حمض الفوسفور لتثبيت الماء الأكسجيني وأخيراً معلق فوق أكسيد الباريوم حيث تبدأ العملية التي تنتهي بإضافة ماءات الصوديوم للتعديل .
يبلغ مردود هذه الطريقة 95% من وزن فوق أكسيد الباريوم، ويتم فصل المواد بالترشيح أولاً ثم تنقية بالتقطير بدرجات حرارة غير عالية وتحت الفراغ - خوفاً من تفكك الماء الأكسجيني - ومن ثم تبريد القطارة بسرعة في أنابيب خزفية ليتكاثف فيها الماء دون الماء الأكسجيني.
4-5- طريقة بيروكسي حمض ثنائي الكبريت: وتعتبر هذه الطريقة طريقة كهركيماوية، إذ تجري وفق مرحلتين اثنتين:

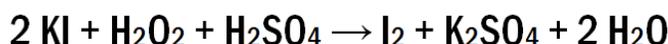
طريقة بيروكسي حمض ثنائي الكبريت الكهركيماوية لتحضير الماء الأكسجيني للعالم ميرك	
مرحلة التحليل الكيماوي	
على المهبط:	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$
على المصعد:	$2 \text{HSO}_4^- - 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$
مرحلة التفاعلات الكيماوية:	
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 (+ \text{H}_2\text{SO}_4)$	
$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{SO}_4)$	
<hr/>	
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2 \text{H}_2\text{O} (+ \text{H}_2\text{SO}_4) \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 (+ \text{H}_2\text{SO}_4)$	

وتصنع المرابط من البلاتين والخلية من السيراميك أو بمعدن مبطن بالرصاص منعاً للتآكل بحمض الكبريت، ويجب أن يكون حمض الكبريت غايةً في النقاوة ضماناً لمردود أعلى.
6- رفع تراكيز الماء الأكسجيني: تتم عمليات رفع التركيز من المحاليل المائية عادةً بالتقطير المجزأ، أو بتجميد الماء، أو بالاستخلاص بالايتر.
وفي حين نحصل من الطريقتين الأوليتين على ماء أكسجيني مشوب، فإن طريقة الاستخلاص بالايتر قد تؤدي لتشكيل بعض فوق الأكاسيد العضوية القابلة للانفجار من تفاعل الايتر مع الماء الأكسجيني نفسه.
وتكون التراكيز العالية عادةً عرضةً للتفكك، ما يضطرنا لإضافة بعض عوامل التثبيت مثل: فوق فوسفات الصوديوم، 8- أوكسي الكينولين، حمض الصفصاف، حمض الفوسفور.
كما نضيف عند التخزين بعض المواد مثل ميتيل ميتا كريلات، خلات الإيتيل، ويبين الجدول (1) أهم خواص محاليل الماء الأكسجيني عالية التركيز:

الجدول (1)

أهم خواص محاليل الماء الأوكسجيني			
50 % وزناً	70 % وزناً	90 % وزناً	الخاصة
1.1954	1.289	1.393	الكثافة عند 20 م° : غ/سم ³
1.43	1.29	1.34	للزوجة عند 18 م° : سنتي يواز
- 50	- 39	- 11	نقطة التجمد المئوية
111	123	140	نقطة الغليان تحت 1 ضغط جوي
23.5	32.9	42.3	محتوى الماء الأوكسجيني الفعال : % وزناً
22.82	23.02	32.29	حرارة التفكك: كج/غ لمول H ₂ O ₂ للتفاعل: H ₂ O ₂ aq → H ₂ O liq + O ₂ gaz

7- الخواص الكيماوية للماء الأوكسجيني: تظهر الخواص الكيماوية للماء الأوكسجيني بفعليه المؤكسد والمرجع، وبصفاته الحمضية، وبدخوله في تشكيل المعقدات، فيظهر خواصه المؤكسدة مشكلاً الماء، فنجده مع أيونات اليوديد في وسط حمضي مشكلاً اليود الحر وكبريتات البوتاسيوم والماء:



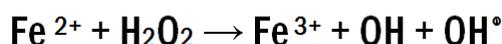
ويعطي مع أيونات الكروم في وسط قلوي أيونات الكرومات الصفراء اللون:



ويؤكسد أيونات الحديد الثنائي في وسط حمضي إلى أيونات الحديد الثلاثي ويتشكل الماء:

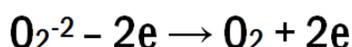


تعتبر آلية أكسدة المركبات المختلفة بالماء الأوكسجيني آلية صعبة، إذ تتشكل أثناء التفاعل مركبات وسطية ذات خواص مؤكسدة أقوى من الماء الأوكسجيني ذاته، كما هو حال تفاعله مع أيون الحديد الثنائي:



ويتألف هذا المزيج من محاليل H₂O₂ وأملاح الحديد الثنائي Fe²⁺ باسم كاشف فينتون المستعمل في أكسدة المركبات العضوية.

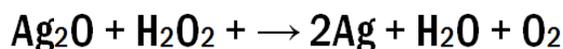
أما فعله المرجع فيظهر بأكسدة أيون فوق الأكسيد O₂⁻² وتحوله إلى O₂:



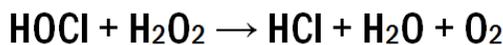
ففي المحاليل الأساسية يرجع كاتيون الحديد الثلاثي إلى كاتيون الحديد الثنائي وفق التفاعل:



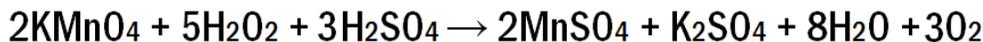
ويرجع أكسيد الفضة Ag₂O مطلقاً الأوكسجين والفضة المعدنية:



ويرجع في الوسط الحمضي كثيراً من العوامل المؤكسدة مثل الكلور وبرمنغنات البوتاسيوم وثنائي كرومات البوتاسيوم:



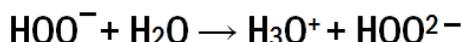
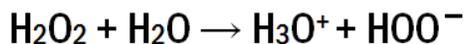
ويستعمل تفاعله مع برمنغنات البوتاسيوم الذي يتحول فيه المنغنيز السباعي إلى الثنائي التكافؤ للمعايرة الكمية للماء الأكسجيني في محاليله:



ومع ثاني كرومات البوتاسيوم البرتقالية اللون يتم إرجاع الكروم السداسي إلى الكروم الثلاثي التكافؤ الأخضر اللون:

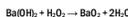
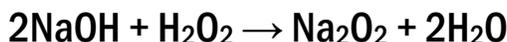


ويسلك الماء الأكسجيني في محلوله سلوك حمض ثنائي الوظيفة الحمضية، إذ أنه حمض ضعيف التآين في المحاليل المائية على مرحلتين، وهو أكثر حموضة من الماء:

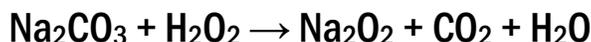


ويغير كغيره من الحموض لون عباد الشمس من الأزرق إلى الأحمر، في حين أن محاليله الممددة لا تؤثر في المشعرات.

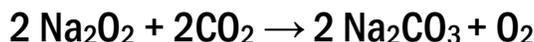
ويتفاعل الماء الأكسجيني مع القلويات مكوناً أملاحاً مثل:



ويؤثر في أملاح الكربونات مطلقاً غاز ثاني أكسيد الكربون:

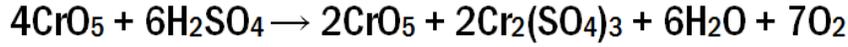


ويطلق على المركبات Na_2O_2 و BaO_2 أي الأكاسيد التي تحوي الأيون O_2^{2-} اسم فوق الأكاسيد، وهي ذات بنية بلورية أيونية، أيوناتها الموجبة هي الأيونات المعدنية، وأيوناتها السالبة هي O_2^{2-} . وهي تعرف خاصة للمعادن القلوية M_2O_2 باستثناء الليثيوم، وللمعادن القلوية الترابية MO_2 ، وعندما تتفاعل فوق الأكاسيد مع الماء يتكون هيدروكسيد المعدن والماء الأكسجيني، ومن أهم هذه الأكاسيد عملياً نجد فوق أكسيد الصوديوم Na_2O_2 ، إذ يستعمل مخبرياً لتحضير الأكسجين، وفي صناعة المنظفات، ولتخليص الهواء من غاز الكربون وتوليد الأكسجين وفق التفاعل:



يستطيع الجذر O_2^{2-} الدخول أيضاً في الحموض مكوناً فوق الحموض مثل فوق حمض الكبريت H_2SO_5 (حمض كارو)، وفوق حمض الكربون H_2CO_4 ، وفوق حمض الآزوت HNO_4 ، ويدخل في الأسس مكوناً مثلاً NaOOH الذي يدعى بهيدرو فوق أكسيد الصوديوم.

أما الكشف النوعي عن الماء الأكسجيني فيظهر في تأثيره على ثاني كرومات البوتاسيوم بوسط حمضي بوجود ثنائي ايتيل الايتر، حيث تتكون طبقة الايتر بلون فوق أكسيد الكروم CrO_5 الأزرق السماوي، والذي يعطي بتماسه مع حمض الكبريت مشكلاً في الطبقة المائية الكروم الثلاثي الأخضر اللون وفق التفاعل:



الجزئي H_2O_2 مثل جزئي الماء العادي H_2O ما نح لثنائيات الكترونية، إذ يمكنه الدخول في تشكيل المعقدات، كما يمكنه تشكيل مركبات بلورية مشابهة للهيدرات يطلق عليها بيروأكسوهيدرات. **8- معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الوزنية:** يتم تحويل التراكيز لبعضها بعضاً وفق الجدول 2:

الجدول (2)

معاملات التحويل الوزنية للماء الأكسجيني				
الكمية اللازمة				ماء أكسجيني % وزناً
50%	35%	30%	27.5%	
0.55	0.79	0.92	1.00	27.5%
0.60	0.86	1.00	1.09	30%
0.70	1.00	1.17	1.27	35%
1.00	1.43	1.67	1.82	50%

9- معاملات تحويل الماء الأكسجيني التجاري بتراكيزه الحجمية: يُمكننا الجدول 3 من تحويل وحدات وزن الماء الأكسجيني لوحدة حجمية:

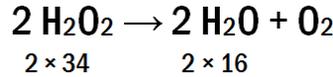
الجدول (3)

معاملات التحويل الحجمية للماء الأكسجيني				
الكمية اللازمة				ماء أكسجيني % وزناً
50%	35%	30%	27.5%	
0.51	0.76	0.91	1.00	27.5%
0.56	0.84	1.00	1.1	30%
0.66	1.00	1.19	1.31	35%
1.00	1.51	1.79	1.97	50%

ويتم استخدام هذا الجدول على الشكل:

- مثال 1: كم يلزمنا من الماء الأكسجيني 50% بدلاً عن 15 ليتر ماء أكسجيني 35% ؟
الحساب: $0.66 \times 15 = 9.9 \sim 10$ ليتر ماء أكسجيني 50% وزناً.
- مثال 2: كم يلزمنا من الماء الأكسجيني 35% بدلاً عن 15 ليتر ماء أكسجيني 50% ؟
الحساب: $1.51 \times 8.5 = 12.84 \sim 13$ ليتر ماء أكسجيني 35% وزناً.

10- حساب محتوى الأوكسجين الفعال في الماء الأوكسجيني بمختلف تراكيزه: يتفكك الماء الأوكسجيني وفق المعادلة:



ويكون بالتالي محتوى الماء الأوكسجيني الخالص 100% من الأوكسجين الفعال:

$$\% \text{ الأوكسجين الفعال} = 2 \times 16 = 100 \times 2 \times 34 = 47.05 \%$$

ويكون بالتالي محتوى الماء الأوكسجيني ذي العيار س % من الأوكسجين الفعال م :

$$100 \div \text{س} \times 47.05 = \text{م}$$

وتكون س للماء الأوكسجيني هنا وزنية، أي % W / W

مثال: ما هي النسبة المئوية للأوكسجين الفعال وبالغرام في الماء الأوكسجيني 35 % ؟
الحساب:

النسبة المئوية للأوكسجين الفعال في الماء الأوكسجيني 35 % = 100 ÷ 35 × 47.05 = 16.46

أي أن: 1000 غرام ماء أوكسجيني 35 % تحوي 164.6 غرام أوكسجين فعال
وبما أن الوزن النوعي للماء الأوكسجيني عند الدرجة 20 م يساوي 1.131، فإن ليترًا من الماء الأوكسجيني 35 % يكون وزنه 1131 غرام وبالتالي فإنه يطلق:

$$186.16 = 164.6 \times 1.131 \text{ غرام أوكسجين فعال}$$

كل 32 غ أوكسجين تعادل حجماً قدره في الشرطين النظاميين 22.4 ليتر

كل 186.16 غ أوكسجين تعادل حجماً قدره في الشرطين النظاميين ع ليتر

$$\text{ع} = 186.16 \times 22.4 \div 32 = 130.3 \text{ ليتر}$$

مثال 2: كم من الأوكسجين الفعال مقدراً بالغرام/ليتر عند تحضير حمام بتركيز 30 مل/ليتر 35% حجماً علماً بأن الوزن النوعي له 1.131 ؟

الحساب: وزن 30 مل ماء أوكسجيني 35% = 1.131 × 30 = 33.93 غرام

ومن المثال 1: كل 100 غرام ماء أوكسجيني 35% تحوي 146.6 غرام أوكسجين فعال. وبالتالي:

$$\% \text{ الأوكسجين الفعال} = 1000 \div 164.6 \times 1.131 \times 30 = 5.6 \text{ غرام / ليتر}$$

11- دور الكيماويات في عمليات التبييض: تسعى طرائق التحضير الحديثة للتخلص من جميع الشوائب والمواد الملونة الطبيعية عبر مجموع عمليات: إزالة النشاء، الغلي، المرسزة، وتفاعلات الأوكسدة في حمام التبييض لضمان عمليات صباغة أو طباعة وتجهيز نهائية متميزة، ويستلزم كل هذا مواد مساعدة مرافقة لبناء الحمامات السالفة الذكر، ونجد من هذه المواد: المواد الفعالة سطحياً مثل المبللات والمنظفات، وعوامل التحلية وال مثبتات التي تربط الشوارد السامة المسببة للتفكك الخاطئ للماء الأوكسجيني والتي تُمكننا من التحكم بكامل عملية القصر أو التبييض.

ثانياً: التبييض بالماء الأكسجيني وبناء حمام التبييض

1- تفكك الماء الأكسجيني: يصل الماء الأكسجيني لأعلى درجات نشاطه عند $pH: 11.5$ ما يستوجب منا الأخذ بعين الاعتبار مدى حساسية الألياف في مثل هذه الشروط ، مثل نوعية الألياف، كمية البذور... وترتبط تبعاً لذلك نوعية العامل القلوي المستخدم: إذ نأخذ بالصد الكاوي أو الصودا آش مع الألياف السيليلوزية، في حين أننا نعتمد مع الألياف البروتينية كالصوف بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم أو ماءات الأمونيوم. واقترحنا الآلية التالية لتفاعلات ومراحل تفككه بمختلف شروط العمل:

إحدى الآليات المقترحة لتفكك الماء الأكسجيني	
المرحلة	التفاعل
(1) تفكك ذاتي	$H_2O_2 \rightarrow H_2O + (O) + K cal$
(2) تفكك في الوسط القلوي	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HOO^-$
(3) تفاعل التبييض: أكسجين ذري نشيط للتبييض "غير ثابت"	$HOO^- \rightarrow OH^- + (O)$
(4) تفاعل التبييض في الوسط القلوي	$NaHO_2 \rightarrow Na^+ + HOO^-$
(5) تفاعل التكسير: أكسجين جزيئي غير نشيط للتبييض	$2 H_2O_2 \rightarrow 2 H_2O + O_2$

وترينا هذه التفاعلات أن الماء الأكسجيني يلعب دوره كحمض يتحلله لشاردة الهيدروجين وشاردة فوق الهيدروكسيل كما في المعادلة 2، والتي تتفكك بدورها ولعدم ثباتها للأكسجين الذري حسب المعادلة 3 مع شاردة الهيدروكسيل، وبإضافة القلوي ينزاح التفاعل 2 نحو اليمين معطياً المزيد من شوارد فوق الهيدروكسيل وبالتالي المزيد من الأكسجين الذري، ومع ذلك فعلى الحذر من المبالغة في إضافة القلوي حرصاً على متانة الخامة.

وبرغم أهمية إضافة القلوي لحمام التبييض لتنشيط تحلل الماء الأكسجيني وفق المعادلة 2 ومنع تكون الأكسجين الجزيئي كما في المعادلة 5 فإنه يتوجب علينا الاعتدال بإضافة القلوي تجنباً لارتفاع سرعة التفكك وبالتالي سرعة تكوين الأكسجين الذري ما يؤدي بالنهاية لانطلاقه السريع وقبل الاستفادة من معظمه من جهة، وحرصاً على متانة الخامة من جهة أخرى كما سبق وأسلمنا.

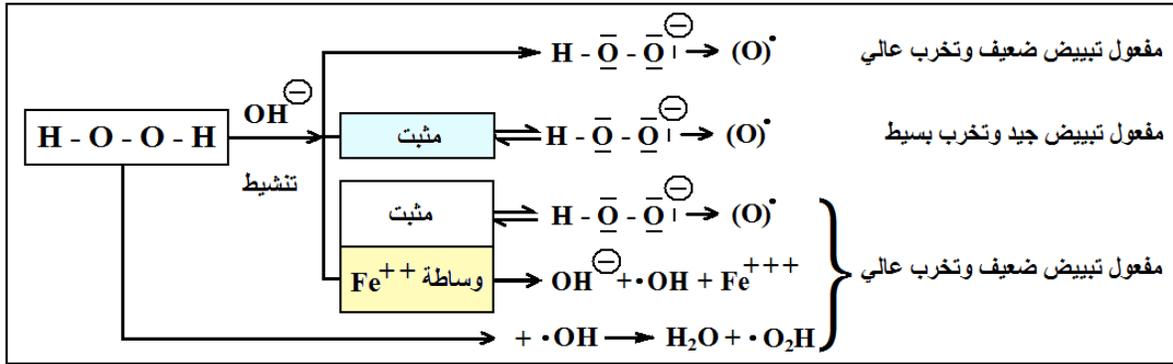
2- التثبيت: تُستخدَم بعض المركبات لتثبيت حمام التبييض بالماء الأكسجيني سواءً أكانت مادة تثبيت فقط أم أنها متعددة الوظائف كبعض المثبتات التي تحسن من ملمس الألياف بعد القصر. ويجب أن تتوفر في المنتج الكيماوي مجموعة خواص يمكنه تحقيقها في حمام التبييض كي نعتمده مثبتاً، ومن أهم هذه الخواص نجد:

1. قدرته على التثبيت بمختلف درجات الحموضة والحرارة، نسب الحمام ودرجات قساوة الماء.
2. عزل الأيونات الضارة مثل أيونات: الحديدي، النحاس، المنغنيز ...
3. إمكانية امتصاصه من قبل القماش أو الألياف.
4. درجة التبييض وتأثيره على الألياف، وتتعلق بـ 1 و 2.
5. اقتصادية العملية.
6. المحتوى النهائي للألياف من الرماد .

7. تأثيره على ملمس الألياف بعد القصر.

8. ثباته تجاه الشروط الفيزيائية والميكانيكية لحمام التبييض مثل: التدفق، الانحلال، الضخ...

ويمكننا مع الألياف السيليلوزية استخدام مثبتات مثل سيليكات الصوديوم، أو المثبتات العضوية أو اللاسيلكونية، أما مع الألياف البروتينية فتعمل بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم كعامل غلي ومثبت في آن معاً. ووضعت شركة باسف تصوراً لآلية تفكك الماء الأكسجيني مع وبدون مثبت على الشكل:



أ- سيليكات الصوديوم: يمكن لمجموعة سيليكات الصوديوم مثل: السيليكات الغروية "الزجاج المائي"، أورتو السيليكات، ميتا السيليكات، أن تمارس فعل التثبيت عبر إمكانية توفيرها وسطاً قلويًا وفعالاً معاكساً لفعل الشوارد المعدنية السامة، وترتفع قدرات تثبيتها هذه بوجود أملاح المغنيزيوم.

ومن المهم جداً المحافظة على الشكل الغروي لسيليكات المغنيزيوم والسيليكات المائية لأكسيد السيليسيوم SiO_2 في مرحلتها تشكلما أو أثناء إجراء حمام القصر. وتترسب لندرة تحقيق شروط العمل المثالية على الدوام بعض السيليكات على الألياف لتؤثر سلباً فيما بعد على عمليتي الصباغة أو الطباعة، وعلى الملمس.

ولذا من الضروري جداً العمل على تحقيق التوازن فيما بين السيليكات ودرجة القلوية المثلى وفق مبادئ حساب نسبة أكسيد الصوديوم: أكسيد السيليسيوم التي سترد في نهاية البحث.

ب- المثبتات العضوية: يمكننا تجنب مساوئ اعتماد سيليكات الصوديوم كمثبت بالاعتماد على مواد مساعدة عضوية لا سيليكاتية كأن تكون عوامل تحلية أو منتجات إرجاع بروتينية، أو بعض العوامل الفعالة سطحياً.

ونجد على الصعيد التجاري نمطين من المنتجات: أولهما مثبت فقط، وثانيهما متعدد الوظائف كأن يكون بالإضافة لكونه مثبتاً نجده منظفاً أو مطرياً، وهناك مثبتات تستخدم وحيدة وأخرى يستحسن مزجها مع السيليكات.

ج- مركبات الفوسفات: من بين مختلف مركبات الفوسفات نجد أن بيرو الفوسفات رباعية الصوديوم T.S.P.P أو $Na_4P_2O_7$ ، وهكسا ميتا الفوسفات تلعبان دور المثبت في حمام التبييض القلوي آخذين بعين الاعتبار:

- عدم ارتفاع درجة القلوية عن PH:10 ودرجة الحرارة عن 60°م تجنباً لتراجع قدرتهما عن التثبيت.

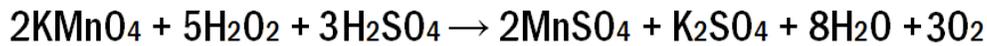
- استخدام البيرو فوسفات مع ماءات الأمونيوم لأن وجود الصود الكاوي أو الصودا آش يؤديان عند درجتي الحرارة والقلوية العاليتين لتحول T.S.P.P لثلاثي فوسفات الصوديوم الضعيف التثبيت. وعليه فإن معظم استخدام T.S.P.P يكون كمثبت لحمام التبييض للألياف البروتينية الحساسة لدرجات القلوية والحرارة المرتفعتين. وعلى العكس من السيليكات فإن لشوارد القساوة "الكالسيوم والمغنيزيوم" أثراً سالباً كونه يخفض من قدرات البيرو فوسفات كمثبت.

3- بناء حمام التبييض: إن من أهم ما يدخل في بناء حمام التبييض:

الماء، محاليل الأملاح القاسية عند استخدام السيليكات كمثبت، سيليكات الصوديوم أو مثبتات أخرى، عوامل تحلية عند اللزوم، العامل القلوي، العوامل الفعالة سطحياً: منظفات، مبللات، الماء الأكسجيني.

ثالثاً : معايرة حمام التبييض بالماء الأكسجيني

- 1- مقدمة: من المهم جداً لتطوير ومتابعة طرائق تبييض ناجعة أن نكون قادرين على معايرة تراكيز كيماويات التبييض إضافة لضرورة مراقبة درجتي القلوية والحرارة لنتمكن من ترسيم صورة متكاملة عن ثبات الحمام ، الكيماويات المستخدمة ، محتوى القلوي ، وعبر إجراءات خاصة وبسيطة .
 - 2- تحديد محتوى الماء الأكسجيني في حمام التبييض: يتم تحديد محتوى الحمام من الماء الأكسجيني بمعايرته ببرمنغنات البوتاسيوم أو بالطريقة اليودومترية.
- أ- المعايرة بالبرمنغنات: وتجرى على أساس التفاعل:



مثال 1: لزمننا من محلول برمنغنات البوتاسيوم 0.1N نظامي مقدار 8.5 مل لمعايرة 10 مل من عينة محلول حمام التبييض، فما هو محتوى الحمام من الماء الأكسجيني ؟
الحساب: محتوى الماء الأكسجيني:

$$1.445 = 10 \div 1000 \times 8.5 \times 0.0017 \text{ غ/ل ماء أكسجيني } 100\%$$

ولتحويل هذا المحتوى إلى ماء أكسجيني 35% ذي الوزن النوعي 1.131 نكتب:

$$1.445 \text{ غ ماء أكسجيني } 100\% = (1.131 \div 1) \times (35 \div 100) \times 1.445 = 3.66 \text{ مل ماء أكسجيني } 35\%$$

ونرى في الجدول 4 بعضاً من معاملات التحويل :

الجدول (4)

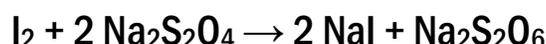
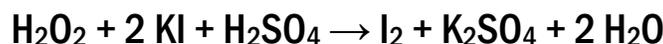
بعض معاملات تحويل الماء الأكسجيني					
معامل التحويل	الوحدة	عيار الماء الأكسجيني	س / ح ×		
4.86	غ/ل	35%		=	
	مل/ل				
3.4	غ/ل	50%			=
	مل/ل				
2.86	غ/ل	100%	=		
	مل/ل				
1.07	غ/ل				

ونرى في الجدول 5 وباعتماد عينة بحجم 2 مل قيم التحويلات السريعة لمحتوى الماء الأوكسجيني:

الجدول (5)

التحويلات السريعة لمحتوى الماء الأوكسجيني في عينة 2 مل 2 مل										
10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	حجم برمنغنات البوتاسيوم 0.1 ن 0.2 مقدرًا بـ مل
8.50	7.65	6.80	5.95	5.10	4.25	3.40	2.55	1.70	0.85	100 %
17.0	15.3	13.6	11.9	10.2	8.50	6.80	5.10	3.40	1.70	50 %
14.30	12.87	11.44	10.01	8.58	7.15	5.72	4.29	2.86	1.43	
24.20	21.78	19.36	16.97	14.52	12.1	9.68	7.26	4.84	2.42	35 %
21.40	19.26	17.12	14.98	12.84	10.7	8.56	6.42	4.28	2.14	

ب- المعايرة بالطريقة اليودومترية: تعتمد هذه الطريقة على معايرة اليود الحر الذي يتكون بإضافة محلول الماء الأوكسجيني لمحلول يود البوتاسيوم المُحمَّض، وتتم معايرة اليود الحر بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم 0.1 نظامي ووفق المعادلتين:



وبما أن الوزن الجزيئي للماء الأوكسجيني 34، ولثيوكبريتات الصوديوم 158، فإننا نجد أن 158×2 غرام ثيوكبريتات الصوديوم تكافئ 34 غ ماء أوكسجيني، وبالتالي فإن 1 مل ثيوكبريتات الصوديوم 0.1 نظامي تحوي 0.0158 غرام ثيوكبريتات وتعادل 0.0017 غرام ماء أوكسجيني 100%.

طريقة العمل: نأخذ بماصة مناسبة حجم ح مل من محلول القصر، ونأخذ عادةً 10 مل في أربينة سعة 500 مل وتحوي 200 مل ماء مقطر، و 20 مل حمض كبريت ممدد 10% ونعاير بثيوكبريتات الصوديوم الذي يكون بلون القش الفاتح.

نضيف 5 مل محلول نشاء 1% وزناً، ونتابع المعايرة حتى ظهور اللون الأزرق، ونأخذ رقم ثيوالكبريتات الصوديوم 0.01 نظامي على أساس س مل.

ملاحظة: يُستحسن إضافة ثلاث قطرات من محلول موليبيدات الأمونيوم 3% وزناً للمعايرة كونها تساعد على رفع سرعة تحرر اليود من محلول يود البوتاسيوم بفعل محلول الماء الأوكسجيني.

الحساب:

كل 1 مل ثيوكبريتات 0.1N تعادل 0.0017 غرام ماء أوكسجيني 100%

كل ح مل محلول قصر سيحوي 0.0017 × س غ ماء أوكسجيني 100%

وبالتالي يكون تركيز الماء الأوكسجيني في محلول القصر:

$$0.0017 \times \text{س} \times 1000 \div \text{ح} = \text{غ ماء أوكسجيني 100\%}$$

3- تجديد محلول القصر بالماء الأوكسجيني: تستوجب اقتصادية عملية التبييض اعتماد نظام مراقبة مستمرة لتركيز مكونات حماماتها لتعويض الناقص منها كما هو الحال على آلة الونش. إذ نلجأ

للاحتفاظ بمحلول التبييض بضخه لخزان خاص من الألمنيوم أو البولي إيثيلين ليصار لتعويض ما يلزمه من مواد قصر، فيتم حساب كمية الماء الأكسجيني اللازمة التعويض وفق المعادلة:

$$\text{الإكمال} = \text{الإضافة الأصلية} \times (\text{العيار الأولي} - \text{العيار المستخدم}) \div \text{العيار الأولي}$$

مثال: يتم بناء حمام تبييض بـ 72 ليتر ماء أكسجيني 35%، ويلزمنا لمعايرة 2 مل من عينة السائل المستخدم 3.6 مل برمنغنات بوتاسيوم 0.1N، وبعد الاستخدام يلزمنا 1.4 مل فقط، فكم يلزمنا للتعويض؟

الحساب:

$$\text{الإكمال} = 72 \times (1.4 - 3.6) \div 3.6 = 44 \text{ ليتر ماء أكسجيني } 35\%$$

4- **جدول التحويل المليمترى:** يسهل الجدول 6 تحويلات معايرة الماء الأكسجيني لعينة بحجم 100 مل سائل عند معايرتها بتيوكبريتات الصوديوم 0.1 نظامي.

الجدول (6)

جدول التحويل المليمترى			
محتوى سائل التبييض من الماء الأكسجيني			حجم محلول التيوكبريتات 0.1 نظامي المستخدم
35%	50%	100%	
0.42	0.28	0.17	1
0.85	0.57	0.34	2
1.28	0.85	0.51	3
1.71	1.14	0.68	4
2.14	1.42	0.85	5
2.56	1.71	1.02	6
3.00	1.99	1.19	7
3.42	2.28	1.36	8
3.85	2.56	1.53	9
4.28	2.85	1.70	10
4.70	3.13	1.87	11
5.13	3.42	2.04	12
5.56	3.70	2.21	13
5.99	3.99	2.38	14
6.42	4.27	2.55	15
6.84	4.56	2.72	16
7.27	4.84	2.89	17
7.70	5.13	3.06	18
8.13	5.41	3.23	19
8.56	5.70	3.40	20

5- **تحديد محتوى حمام التبييض من الكلوي:** يستخدم عادةً كعامل قلوي في حمامات التبييض: هيدروكسيد الصوديوم، كربونات الصوديوم، هيدروكسيد الأمونيوم، ويتم تحديد محتوى الحمام منها عادةً بمعايرتها بالتعديل بحمض كلور الماء 0.1N أو حمض الكبريت 0.1N وبوجود مشعر.

طريقة العمل: نأخذ 10 مل من سائل حمام التبييض ونبدأ المعايرة بإضافة حمض كلور الماء 0.1N أو حمض الكبريت 0.1N، وبإضافة مشعر بروم أزرق التيمول ونستمر حتى تغير اللون آخذين بعين الاعتبار أنواع المشعرات الواردة في الجدول 7 ودرجة الحموضة التي ينقلب عندها لون المشعر:

الجدول (7)

درجات الحموضة وانقلاب ألوان المشعرات					
انقلاب المشعر		مجال الحموضة pH	المشعر		
من	إلى				
أحمر	أصفر	3.0-4.4	<i>Methyle Orange</i>	برتقالي الميتيل	
أحمر	أصفر	4.4-6.2	<i>Methyle Red</i>	أحمر الميتيل	
أحمر	أزرق	5.0-8.0	<i>Litmus</i>	عباد الشمس	
أصفر	أحمر	6.8-8.0	<i>Phenol Red</i>	أحمر الفينول	
عديم اللون	أحمر	5.2-10	<i>Phenol Phthalein</i>	الفيونول فتالئين	
أصفر	أخضر	0.13-0.5	<i>Methyle Violet</i>	بنفسجي الميتيل	
أخضر	أزرق	1.0-1.5			
أزرق	بنفسجي	2.0-3.0			
أحمر	أصفر	1.2-2.8	<i>Thymol Blue</i>	التيمول الأزرق	
أصفر	أزرق	8.0-9.6			

ويتوجب علينا أولاً لتحديد أو معايرة القلوي في حمام التبييض بالهيبوكلوريت إضافة الماء الأكسجيني لإزالة جميع الهيبوكلوريت.

وعلى أساس الأوزان المكافئة، ولمعايرة 10 مل من سائل التبييض يمكننا أن نكتب:

للصود الكاوي: حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 0.4 =$ ؟ غ/ل صود كاوي

للصودا آش: حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 0.53 =$ ؟ غ/ل صودا آش

لغاز النشادر: حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 0.17 =$ ؟ غ/ل غاز نشادر

لماءات الأمونيوم 25% "الوزن النوعي 0.91":

حجم الحمض 0.1N اللازم $= 0.91 / 4 \times 0.17 \times$ مل/ل محلول أمونيوم

لسيليكات الصوديوم:

حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 0.31 \times 100 /$ محتوى السيليكات من أكسيد الصوديوم % = غ/ل سيليكات

ومن أجل 79 درجة تواديل Tw والحاوية 8.8% أكسيد الصوديوم:

حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 35 =$ غ/ل سيليكات 79 درجة تواديل

أما من أجل 42 درجة بومييه Be والحاوية 10.6% أكسيد صوديوم:

حجم الحمض 0.1N اللازم $\times 3.0 =$ غ/ل سيليكات 42 درجة بومييه

ويبين الجدول 8 محتوى القلوي في سائل التبييض عند معايرة 10 مل منه. ويتوجب علينا ملاحظة أن التحليل الموصوف يعطينا كامل القلوية والتي يكون جلها لسيليكات الصوديوم بالإضافة لأي قلوي آخر قد نجده في الحمام.

الجدول (8)

محتوى القلوي في 10 مل سائل تبييض					
سيليكات الصوديوم خماسية الماء 24% أكسيد الصوديوم	سيليكات 79 ° تواديل 8.8 أكسيد الصوديوم	مئات التشادر 25% وزن نوعي: 0.91	صودا آش	صود كاوي	حجم الحمض 0.1N اللازم
غ/ل	غ/ل	مل/ل	غ/ل	غ/ل	مل
0.13	0.35	0.07	0.05	0.04	0.1
0.26	0.7	0.15	0.11	0.08	0.2
0.39	1.05	0.22	0.16	0.12	0.3
0.52	1.40	0.30	0.20	0.16	0.4
0.64	1.75	0.37	0.27	0.20	0.5
0.77	2.10	0.44	0.32	0.24	0.6
0.90	2.45	0.52	0.37	0.28	0.7
1.00	2.80	0.59	0.42	0.32	0.8
1.20	3.15	0.67	0.48	0.36	0.9
1.30	3.50	0.75	0.53	0.4	1
2.60	4.00	1.49	1.06	0.8	2
3.90	10.50	2.24	1.59	1.20	3
5.20	14.00	2.99	2.12	1.60	4
6.40	17.50	3.74	2.65	2.00	5
7.70	21.00	4.48	3.18	2.40	6
9.00	24.50	5.23	3.71	2.80	7
10.30	28.00	5.98	4.24	3.20	8
11.60	31.50	6.72	4.77	3.60	9
13.00	35.00	7.47	5.30	4.00	10

ولا يمكن لهذا التحليل تحديد محتوى حمام التبييض من القلوي بصورة فردية عند احتوائه على أكثر من قلوي كما هو حال الصود الكاوي مع الصودا آش ، بل إن هناك طرق تحليل أخرى يتوجب العمل على أساسها.

رابعاً: تقييم عملية التبييض

1- مقدمة: غالباً ما تتم عملية تقييم درجة البياض بمعايير وطرائق خاطئة، وبخاصة عندما تتم عملية التبييض بقصد عمليات لاحقة للغزول أو الأقمشة، مثل الحياكة مع غزول أخرى ملونة أو للطباعة... وتعتبر من أهم مقومات تقييم عمليات التبييض:

1. درجة البياض.

2. درجة تخرب الألياف كيميائياً وفيزيائياً، والقدرة على الامتصاص وبخاصة للسيليلوز ومزائه.

3. محتوى الشوائب السيليلوزية النهائي.

4. طرق ومستويات التحضير.

5. درجة التخلص من المكونات الأخرى غير المرغوب بها " مثل بذرة القطن " .

6. ملائمته للعمليات اللاحقة مثل الحياكة والصباغة.

وفي حين أنه بإمكاننا وبالنظر التحقق من البنود الثلاثة الأولى، فإننا نجد أنه لا بد من إجراء تحاليل خاصة بالبنود الأربعة اللاحقة: تحديد درجتي البياض والتخرب، القدرة على الامتصاص، تحليل الشوائب اللاسيليولوزية.

2- تحديد درجة البياض: يتم تحديد درجة البياض عموماً بواسطة أجهزة قياس فيزيائية مزودة بمعطيات وقيم ثابتة يمكننا من خلالها التجرد عن الأمزجة الشخصية المرتبطة بالعمر وحساسية العين تجاه الألوان.

ونجد أن جميع الأجهزة أو الطرق المساعدة تقوم على استقرار العينة المراد قراءة درجة بياضها عبر قياس كمية الضوء المنعكس وبما تمتلك من الشروط الكافية للرؤيا بحيث يتم القياس عند طول موجة وحيد لإتمام الطيف بعد الفحص الدقيق وتحويل قيمته لأجهزة حاسوبية تبين لنا درجة البياض كرقم يمكننا استيعابه عبر جداول خاصة كما هو الحال في جداول اختبارات الجمعية الأمريكية لكيمياء وصبغ النسيج AATCC : طرق الاختبار 110 مثلاً.

ويتم تحديد درجة بياض العينات غير المفلورة بصورة مناسبة عبر قياسها بطول موجة وحيد ، وغالباً ما يكون عند طول موجة 457-460 نانومتر بحيث يمكننا قراءة درجة زرقة البياض ما يستوجب احتواء المحلل الطيفي على معلوماتٍ واسعة من نوعيات المبيضات ودرجات صفار العينات، إذ تستحسن العين البشرية اللون الأبيض المائل للزرقة ولا تستسيغ البياض المصفر.

وتعتمد النظم العالمية أكسيد المغنيزيوم MgO كبياض قياسي نظامي له قيمة انعكاس 100% ، وتعتمد أجهزة قياس درجات البياض والألوان في مرجعيتها لهانتر HUNTER أو مرجعيات سيبا ، باير... وتعتبر طريقة زيس " Elrepho " The Zeiss الطريقة الأكثر رواجاً لكلفها البسيطة ودقتها وسرعة تطبيقها، وإمكانية مطابقتها مع معظم المعطيات، ويجب أن تكون درجات انعكاس العينات المبيضة على الشكل:

درجات انعكاس بعض العينات المبيضة			
العينة	قطن / بولي استر ، صوف	صوف	كتان
درجة الانعكاس	80-90%	50-60%	60-80%

3- تحديد درجة تخرب الألياف:

3-1- الاختبارات النوعية: يمكننا وبعده طرق الكشف عن وجود أوكسي السيليلوز الذي يتشكل إثر تخرب السيليلوز بالمواد الكيماوية بسبب التعامل الخاطئ معها، وتتأثر اختبارات الكشف النوعية بوجود شوائب غريبة عن العينة مثل: النشاء، الشموع، مواد الإنهاء... لذا فإن أول ما يتوجب علينا فعله هو تنظيف العينات قدر الإمكان وصولاً لنتيجةٍ أدق، وتبين القائمة التالية تأثير بعض الكواشف على السيليلوز:

تأثير بعض الكواشف على السيليلوز					
محلول الاختبار	محلول فهلنغ	كاشف نسلر	كاشف شيفت	نترات الفضة القلوية	كلور القصدير وكلور الذهب
مظهر التخرب	بني محمر	أصفر إلى رمادي	أحمر	رمادي إلى أسود	بنفسجي

واعتمدت شركة انتروكس Interox اختبار نترات الفضة القلوية والتي غالباً ما يؤخذ بها لتحديد التخرب الموضوعي بالأوكسدة، ويجري تطبيقها عادةً على الشكل:

تحضير المحاليل: نبدأ بتحضير محلولين:

أ- المحلول 1 الحاوي 8 غ نترات فضة في 100 مل ماء مقطر.

ب- المحلول 2 الحاوي 20 غ تيوسترات الصوديوم مع 20 غ صود كاوي في 100 مل ماء مقطر.

ويمكننا خزن هذين المحلولين في عبوات غامقة للتحضير الطازج منهما ولكل تجربة وبحيث يتم الاختبار بنسبة 20/1.

ولإجراء الاختبار نأخذ 20 مل ماء مقطر في بيشر ونضيف لها 2 مل محلول 2 ، ثم نبدأ بإضافة 1 مل من المحلول 1 ببطء مع التحريك المنتظم، ومن المهم جداً إضافة المحلول 1 لمحلول 2 الممدد، وإعادة حل أية ترسبات قد تظهر.

وبعد إنهاء عملية المزج نغلي المحلول ونضيف العينة لتتابع الغلي لمدة خمسة دقائق مع التحريك المستمر، ثم ننزع العينة ونغسلها، ونلاحظ أنه وبحوث التخرب يأخذ المحلول اللون الغامق.

2-3- الاختبارات الكمية: يمكن لبعض المذيبات أن تذيب السيليلوز دون أن تؤثر على بنيته البوليميرية، وبحيث يمكننا الاستدلال على تركيز السيليلوز ومتوسط طول سلسلته البوليميرية من درجة لزوجة المحلول الناتج.

ويؤدي التخرب الكيماوي للسيليلوز لتراجع رقم بلمرته وبالتالي لتناقص طول السلسلة أي وزنه الجزيئي، كما تتراجع لزوجة المحلول بسبب التحلل الحاصل للسلاسل السيليلوزية بتأثير بعض التفاعلات الكيماوية. والنظامان المعتمدان لتحديد درجة التخرب عموماً هي :

أ- في بريطانيا: نظام إذابة السيليلوز بمحلول ماءات النحاس النشادرية ومقارنتها مع جداول درجات اللزوجة كقيم السيولة مثلاً، أما في الاتحاد الأوروبي فإن المذيب الأكثر شيوعاً هو ثنائي أمين إيتيلين النحاسي الذي يمكننا من قياس اللزوجة مباشرةً حسب درجات البلمرة " D.P "

ب- في الولايات المتحدة: نجد أن معظم المذيبات المستخدمة والطرق المعتمدة تناسب الخيوط الصناعية الأخرى كما هو الحال مع محلول ميتا الكريزول الملائم للبولي أميد.

4- قيمة السيولة: ويتم تحديدها بالاعتماد على مذيبيين اثنين: محلول النحاس النشادري، وثنائي أمين إيتيلين النحاسي.

4-1- طريقة محلول النحاس النشادري Cuam: دُوِنَت هذه الطريقة في كتاب المواصفات البريطانية رقم 11، إذ تقوم على محلول النحاس النشادري القياسي، ومقياس اللزوجة من طراز Shirley - X.

وأهم ما تتميز به هذه الطريقة إمكانية تطبيقها بساعاتٍ زمنية متباينة، إذ يمكن تطبيقها بإذابة العينة في المحلول وتركه ليلة كاملة، كما يمكن تطبيقها وفق طريقة قانونية حسب معهد شيرلي وبحيث يمكننا أخذ النتيجة خلال ساعةٍ واحدة وبدرجة دقة ذات ارتيابٍ قدره وحدة واحدة فقط عن قيمة السيولة الحقيقية. وتستخدم هذه الطريقة بشكلٍ رئيسٍ للحصول على نتيجةٍ سريعة في شروط العمل، كما تتميز بإمكانية تطبيقها مع مزائج السيليلوز من الخيوط الصناعية غير القابلة للإنحلال بتحبيد قيمته قبل إدخال المحلول لجهاز قياس اللزوجة.

تقدير النتائج: تتساوى قيمة اللزوجة التي تقدر بالبواز ويرمز لها بـ F بين محلول 0.5% من القطن مع محلول 2% حرير سيليلوز مجدد في محلول نظامي لماءات النحاس النشارية، وتحسب من المعادلة:

$$F = C / t$$

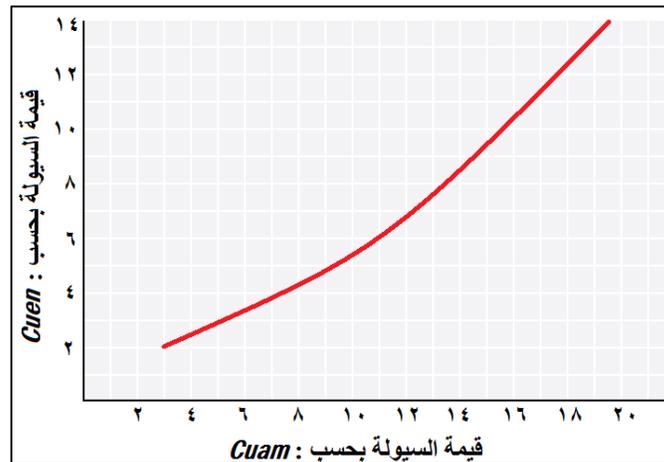
وتكون قيمة C ثابتة في مقياس اللزوجة، ونقيس عادةً زمن السقوط من الأعلى للأسفل لعدسة معينة في أنبوب مقياس اللزوجة المدرج.

ولزمن 200 ثانية أو أقل يتم تعديل الطاقة الحركية كما هو مبين على شهادة معايرة الجهاز. ويمكننا تفسير النتائج من خلال الجدول 9:

الجدول (9)

قيم سيولة بعض المواد عن : <i>A Bleachers Handbook: Introx</i>						
المادة	قطن		حرير		حرير HWM	
	مقبول التبييض	مخرب كيماوياً	سيليلوزي خام	مقبول التبييض	خام مبلل جيداً	مقبول التبييض
السيولة 2	4-6	8-40	5-7	8-10	2-3	4-6

4-2- طريقة محلول ثنائي الأمين إيتيلين النحاسي Cuen: دونت هذه الطريقة في طرائق التجارب 82 للجمعية الأمريكية لكيماوي وصباعي النسيج AATCC، إذ يمكننا حساب قيمة السيولة باستخدام جهاز قياس اللزوجة من طراز Fenske-Ostwald كما يمكننا قياس درجة التخرب. وعلينا أن نلاحظ أن قيمة السيولة الناتجة عن طريقة مذيبي Cuen تختلف عن تلك الناتجة عن مذيبي Cuam، كما هو واضح في الخط البياني التالي:



شكل يبين العلاقة بين درجتي السيولة بحسب Cuen و Cuam

5- درجة البلمرة: اعتمد الاتحاد الأوروبي درجة البلمرة $D.P$ التي يتم الحصول عليها من اللزوجة حسب معادلة ستاودينغر Staudinger وبالتالي فإنه لم يأخذ بقيمة السيولة التي يمكننا الوصول لها عبر تجارب التخرب الكيماوي. وتأخذ درجة البلمرة $D.P$ وبحسب نوع الخيوط جدول القيم التالية :

قيم درجة البلمرة $D.P$ لبعض الألياف عن : A Bleachers Handbook: Introx				
المادة	قطن ، كتان ، قنب	قطن جيد التبييض	سيليلوز مجدد	فيسكوز
درجة البلمرة $D.P$	2300-3000	1800-2000	100-1200	250-400

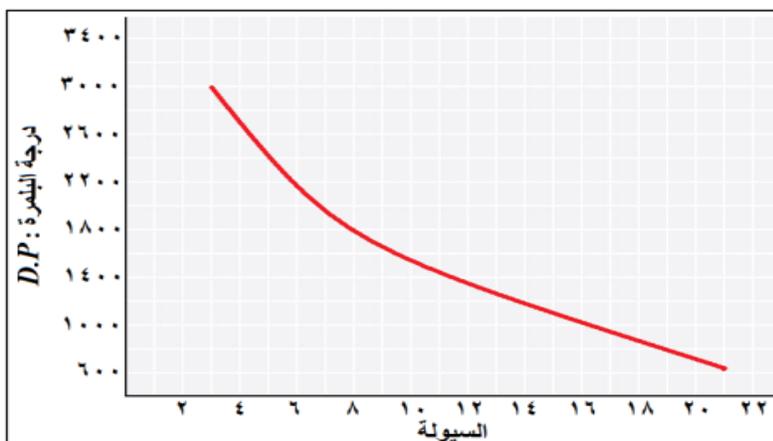
وترتبط درجة البلمرة مع قيمة السيولة للقطن بالمعادلة:

$$\text{درجة البلمرة} = 2032 \left\{ \frac{F + 74.35}{F} \right\} - 575$$

$$D.P = 2032 \left\{ \frac{\text{Log}_{10} 74.35 + F}{F} \right\} - 575$$

حيث F قيمة السيولة.

ونرى هذه العلاقة ممثلة بالخط البياني التالي:



6- عامل التخرب : يرتبط عامل التخرب S بدرجة البلمرة بالعلاقة :

$$S = \text{Log}_{10} \left(\frac{2000}{P_t} - \frac{2000}{P_{t_x}} + 1 \right) \div \text{Log}_{10} 2$$

P_{t_x} : درجة البلمرة قبل المعالجة الكيماوية ، P_t : درجة البلمرة بعد المعالجة الكيماوية
2000 : القيمة المرجعية

ويمكننا توصيف عامل التخرب ضمن مجموعة قيم على الشكل:

قيم التخرب S عن : A Bleachers Handbook: Introx					
قيمة عامل التخرب S	ممتاز	جيد	مقبول	تخرب بسيط	تخرب عالي
التقييم	0.01-0.2	0.21-0.3	0.3-0.5	0.5-0.75	0.76

تعيين الوزن النوعي بمقياس كثافة السائل النسبية

تجري عملية قياس الوزن النوعي وبسرعة بالاعتماد على مقياس كثافة السوائل، ولا تعطي هذه الطريقة الكثافة قيمتها الحقيقية لاحتواء معظم السوائل على بعض الشوائب التي يمكنها التسبب بانحراف القيمة الحقيقية، فسائل التحريير " المرسزة " يحوي وإلى جانب هيدروكسيد الصوديوم بعضاً من الكربونات، بقايا تنشوية، بعض الألياف، مواد بكتينية، وبعض منتجات حلمة المواد المساعدة المحمولة على النسيج، لذا فإن الوزن النوعي المقروء على الجهاز لا يمثل تركيز هيدروكسيد الصوديوم فقط، إنما يمثل كامل محتويات الحوض.

وعلىنا الانتباه لدرجة الحرارة أثناء القراءة، إذ أن جداول الوزن النوعي وضعت بشروط حرارة 15°م، وفي حين أن بعض أجهزة قياس السوائل دُرِجَت لتعطي الوزن النوعي مباشرةً، فإن بعضها الآخر دُرِجَ على أساس درجة البوميه Be أو درجة التواديل T_w .

تحويل وحدات أجهزة قياس كثافة السوائل:

تستخدم الصيغ التالية لتحويل الوزن النوعي SG لدرجات البوميه أو العكس .

$$\text{الوزن النوعي } SG = (Be - 144.38) / 144.38 \text{ أو درجة البوميه } = SG / (1 - SG) 144.38$$

علماً بأن هذه القيم وضعت على أساس درجة الحرارة 15°م.

مثال 1: ما هو الوزن النوعي لمحلول الصود الكاوي 32.6 بوميه عند الدرجة 15 مئوية ؟

$$\text{الحساب: الوزن النوعي } SG = (32.6 - 144.38) / 144.38 = 1.29$$

بينما تحول الصيغة التالية الوزن النوعي لدرجة التواديل T_w :

$$\text{درجة التواديل } T_w = (\text{الوزن النوعي } SG - 1) \times 200 \text{ أو}$$

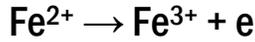
$$\text{الوزن النوعي } SG = 1000 / (5 \times T_w)$$

مثال 2: ما هو الوزن النوعي لمحلول الصود الكاوي 100 درجة تواديل ؟

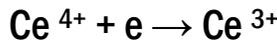
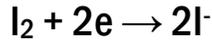
$$\text{الحساب: الوزن النوعي } SG = [1000 / (5 \times 100)] + 1 = 1.5$$

معايير الأكسدة والإرجاع

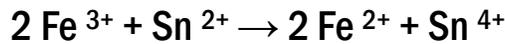
1- تفاعلات الأكسدة: هي التفاعلات التي تفقد فيها الذرة أو الجزيء أو الأيون الكترون أو أكثر أي عملية فقد الكترونات أو زيادة في عدد أكسدة الذرة النشطة.



2- تفاعلات الإرجاع: هي التفاعلات التي تكتسب فيها الذرة أو الجزيء أو الأيون الكترون أو أكثر أي عملية إكتساب الكترونات أو نقص عدد أكسدة الذرة النشطة.



والتفاعل الكامل عبارة عن تفاعل أكسدة وإرجاع:



وتقاس قوة الأكسدة بمفهوم الكمون الذي يرتبط بتركيز المادة، إذ تتغير التراكيز وبالتالي الكمونات أثناء التفاعل وصولاً حتى قيمة حدية هي نقطة التوازن.

توازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع:

عند غمر قطعة معدن في محلول يحتوي على ملح للمعدن كما هي حال الزنك ومحلوله، تتكون شحنة كهربائية على المعدن نتيجة انحلال المعدن في المحلول مشكلاً أيونات، وتاركاً على سطح المعدن شحنة من الإلكترونات مساوية لعدد الأيونات المنحلة، ما يسبب فرقاً في الكمون بين المعدن ومحلوله يطلق عليه اسم كمون القطب.

E: كمون القطب: وهو فرق الكمون بين القطب ومحلوله المغمور فيه.

E°: الكمون القياسي: كمون العنصر عندما يكون تركيز أيوناته في المحلول يساوي 1 مول/ليتر، ويختلف كمون القطب باختلاف العنصر وتركيز أيوناته في المحلول، ويتم قياس كمون الأقطاب بتوصيلها مع قطب قياسي وهو قطب الهيدروجين (الذي يساوي كمونه صفر فولت) في خلية كهربائية. ويمكننا حساب كمون القطب عند تراكيز مختلفة من المحلول حسب معادلة نرنست:

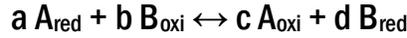
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

E: جهد القطب، **E°:** كمون القطب القياسي، **R:** الثابت العام للغازات ويساوي 8.314 فولت كولون/مول/الدرجة المطلقة، **F:** ثابت فارادي ويساوي 96493 كولون، **T:** درجة الحرارة المطلقة، **N:** عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل، **[Red]:** تركيز الحالة المرجعة، **[Oxi]:** تركيز الحالة المؤكسدة.

ويمكننا تبسيط المعادلة السابقة بالتعويض عن الثوابت بقيمتها عند درجة حرارة 25 °م لتصبح على الشكل:

$$E = E^\circ - 0.059/n \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

حساب ثابت توازن تفاعلات الأكسدة والإرجاع:
 يمكننا من معرفة ثابت التوازن معرفة إذا كان التفاعل يسير إلى النهاية أم لا، كما يمكننا حسابه من
 كموني نصفي الخلية، كما هو حال التفاعل العام التالي:



يمكن كتابة معادلتني نصف التفاعل على الشكل:



وعندما تكون الجملة في حالة توازن يكون جهدا نصفي الخلية متساويين، أي أن:

$$E_A = E_B$$

وبتطبيق علاقة B كمون نصف الخلية للمكونات E_B و A كمون نصف الخلية للمكونات E_A نحصل
 على E_A و E_B نيرنست على الشكل:

$$E^{\circ}_A - 0.059/n \log [A_{red}]^a/[A_{oxi}]^c = E^{\circ}_B - 0.059/n \log [B_{red}]^d/[B_{oxi}]^b$$

وبإعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على:

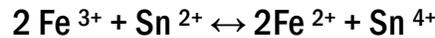
$$E^{\circ}_B - E^{\circ}_A = 0.059/n \log ([A_{oxi}]^c \cdot [B_{red}]^d)/([A_{red}]^a \cdot [B_{oxi}]^b)$$

والتركيز في العلاقة السابقة هي تراكيز التوازن، ويسمى الحد اللوغاريتمي الذي يحوي هذه التراكيز
 بثابت التوازن، وتكتب العلاقة السابقة على النحو التالي K:

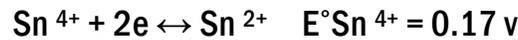
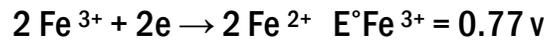
$$\log K = n(E^{\circ}_B - E^{\circ}_A)/0.059$$

وكلما كبرت قيمة K دل ذلك على أن التفاعل يسير إلى نهايته.

مثال: أحسب ثابت توازن التفاعل التالي:



الحل: يمكن كتابة معادلتني نصف التفاعل والكمون القياسي الموافق لكل منهما كالتالي:



وتحسب كمونات الأقطاب من علاقة نرنست:

$$E_{Fe^{3+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}} - 0.059/2 \log [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2$$

$$E_{Sn^{4+}} = E^{\circ}_{Sn^{4+}} - 0.059/2 \log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]$$

وعند التوازن يكون:

$$E_{Fe^{3+}} = E_{Sn^{4+}}$$

أي أن:

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}} - 0.059/n \log [Fe^{2+}]^2/[Fe^{3+}]^2 = E^{\circ}_{Sn^{4+}} - 0.059/n \log [Sn^{2+}]/[Sn^{4+}]$$

وبإعادة ترتيب العلاقة السابقة نحصل على:

$$E_{Fe^{3+}} - E_{Sn^{4+}} = 0.059/n \log ([Fe^{2+}]^2 \cdot [Sn^{4+}]) / ([Fe^{3+}]^2 \cdot [Sn^{2+}]) =$$

$$2(0.77 - 0.15) / 0.059 = \log K = 21$$

$$K = 10^{21}$$

وتدل هذه القيمة الكبيرة لثابت التوازن على أن التفاعل يسير بشكل تام.
منحنيات معايرات الأكسدة والإرجاع:

دراسة معايرة 100 ml من محلول الحديد الثنائي ذي التركيز 0.1 N بمحلول السيريوم الرباعي ذي التركيز 0.2 N، ولتحديد نقطة التكافؤ:

$$N \cdot V = N' \cdot V'$$

$$0.1 \times 100 = 0.2 \times V'$$

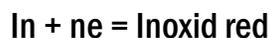
وبالتالي فإن نقطة التكافؤ عند حجم V' من السيريوم الرباعي يساوي:

$$(0.1 \times 100) / 0.2 = 50 \text{ ml}$$

التركيز	الكمون	الحجم
[Fe ²⁺] = 0.1	-	0 ml
[Fe ²⁺] = (100×0.1-10×0.2)/110=0.0727	E = E°Fe ³⁺ - 0.059/1 log [Fe ²⁺]/[Fe ³⁺]	10 ml
[Fe ³⁺] = (10×0.2)/110 = 0.0182 [Ce ³⁺] = (0.2×10)/110 = 0.0182	= 0.77 - 0.059 log (8/110)/(2/110) = 0.77 - 0.059 log 4 = 0.7345	قبل نقطة التكافؤ
[Fe ²⁺] = [Ce ⁴⁺] [Fe ³⁺] = [Ce ³⁺] بجمع المعادلتين نجد:	E = E°Fe ³⁺ - 0.059 log [Fe ²⁺]/[Fe ³⁺] E = E°Ce ⁴⁺ - 0.059 log [Ce ³⁺]/[Ce ⁴⁺] 2E = E°Fe ³⁺ + E°Ce ⁴⁺ - 0.059 log ([Fe ²⁺][Ce ³⁺]) / ([Fe ³⁺][Ce ⁴⁺]) E = (E°Fe ³⁺ + E°Ce ⁴⁺) / 2	50 ml عند نقطة التكافؤ
[Ce ³⁺] = (100×0.1)/160 = 0.0625 [Ce ⁴⁺] = (60×0.2-100×0.1)/160 = 0.0125 [Fe ³⁺] = (100×0.1)/160 = 0.0625	E = E°Ce ⁴⁺ - 0.059/1 log [Ce ³⁺]/[Ce ⁴⁺] = 1.44 - 0.059/1 log (1/16)/(2/160) = 0.9653	60 ml بعد نقطة التكافؤ

كواشف الأكسدة والإرجاع:

هي عبارة عن مواد عضوية مؤكسدة ومرجعة لها شكلين شكل مؤكسد وشكل مرجع، ولها لونين لون بالشكل المؤكسد ولون بالشكل المرجع.



ولكل مشعر أكسدة - إرجاع كمون أكسدة محدد يغير لونه عنده. وتصنف إلى صنفين:
أ- كواشف نوعية Specific Indicators: عبارة عن مواد تتفاعل مع إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة عنه دون أن تتفاعل مع المواد الأخرى لتعطي لوناً مميزاً، ككاشف النشاء المستخدم في معايرات اليود حيث مكوناً مع اليود معقد أزرق داكن.

ب- كواشف حقيقية True Redox Indicators: عبارة عن مواد يعتمد سلوكها على التغير في كمون الجملة، ولا يعتمد مباشرة على اختلاف تراكيز المواد المتفاعلة، وتنقسم هذه الكواشف إلى قسمين:

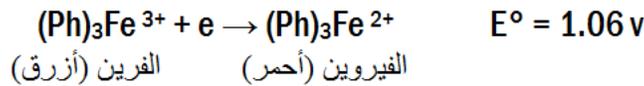
- كواشف خارجية External indicators: لا يضاف الكاشف من هذا النوع إلى العينة بل يؤخذ جزء من المحلول للكشف عن نقطة التكافؤ، مثل حديدي سيانيد البوتاسيوم [K₃[Fe(CN)₆]] الذي

يستخدم ككاشف عند معايرة الحديد الثنائي مع ثاني كرومات البوتاسيوم، إذ يعطي لوناً أزرقاً مع أيون الحديد الثنائي، وليس للكواشف الخارجية فائدة كبيرة في التحليل نظراً لأن الخطأ الناتج عن نقل جزء من المحلول إلى الخارج لتحديد نقطة التكافؤ سيكون في هذه الحالة كبيراً، ولهذا لا تستخدم هذه الكواشف إلا في حالة عدم توفر كواشف أخرى.

- كواشف داخلية Internal Indicator: تضاف هذه الكواشف إلى المحلول المراد معايرته وتشتمل على:

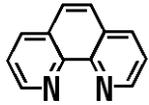
أ- كواشف ذاتية: مثل برمنغنات البوتاسيوم الذي يعمل كعامل مؤكسد وكاشف في نفس الوقت، وتحدد نقطة التكافؤ بظهور لون وردي عند إضافة قطرة واحدة زيادة عن الكمية المكافئة من محلول البرمنغنات.

ب- الكواشف الحقيقية الداخلية: وهي مواد تخضع للأكسدة والإرجاع، ويكون لها لونين مختلفين لكل من الحالتين المؤكسدة والمرجعة، وتعتمد هذه الكواشف في سلوكها على تغير كمون الجملة، مثل كاشف ١٠،١- فينانثرولين والذي يعطي مع الحديد الثنائي مركباً أحمر يعرف بالفيروين، في حين يعطي مع الحديد الثلاثي مركب الفرين الأزرق، والذي يتم إرجاعه إلى الفيروين وفق المعادلة التالية:



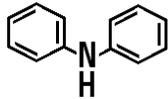
مشعرات الأكسدة والإرجاع: تعتبر المشعرات التالية من أكثر مشعرات الأكسدة والإرجاع تداولاً:

مشعر الفينانترالين $C_{12}H_8N_2$: يشكل هذا المشعر معقداً مع الحديد الثنائي ليعطي الشكل



المرجع المتوازن، فينقلب لونه من الأحمر إلى الأزرق عند كمون أكسدة $1.11 v$ ، ويستخدم لحساسيته العالية لمعايرة أيونات الحديد الثنائي بعامل مؤكسد مثل كبريتات السيريوم.

ثنائي فينيل أمين: مركب ضعيف الانحلال بالماء، لذا يحل عند تحضيره بكمية معينة



من حمض الكبريت. وينقلب من عديم اللون إلى البنفسجي عند كمون أكسدة $0.82 v$ ، يستخدم في الكثير من المعايرات وخاصةً معايرة كرومات البوتاسيوم وأيونات الحديد الثلاثي والسيريوم الرباعي

3- حمض سلفونيك ثنائي فينيل أمين: مركب ضعيف الانحلال بالماء أيضاً، لذلك يوجد على شكل مركبات صوديومية (ملح صوديومي) يمكننا حله مباشرة في الماء ونحصل منه على تركيز بمقدار $(0.2-0.5 N)$.

ينقلب هذا المشعر المؤكسد عند كمون أكسدة $0.83 v$ من اللون البنفسجي إلى شكله المرجع العديم اللون.

تطبيقات على معايرات الأكسدة والإرجاع:

هناك تطبيقات كثيرة على تفاعلات الأكسدة والإرجاع من أهمها:

أ- **الأكسدة ببرمنغنات البوتاسيوم:** أهم خواص برمنغنات البوتاسيوم ما يلي:

1- تعتبر برمنغنات البوتاسيوم عامل مؤكسد قوي.

2- تعتبر كاشف ذاتي في المحاليل التي تركيزها أكبر من $0.01 N$

3- لا تعتبر مادة قياسية أولية لأنها:

- يشوب برمنغنات البوتاسيوم الصلبة القليل من ثاني أكسيد المنغنيز الذي يسبب عدم ثبات المحاليل.

- تتأثر البرمنغنات بالضوء والحرارة.
4- تتفاعل البرمنغنات مع حمض كلور الماء وفق المعادلة:



5- برمنغنات البوتاسيوم مؤكسد قوي في الوسط الحمضي:



6- برمنغنات البوتاسيوم مؤكسد ضعيف في الوسط القلوي:



7- برمنغنات البوتاسيوم في الوسط القلوي القوي مؤكسد ضعيف جداً:



وللأسباب من 4 إلى 7 يستخدم حمض الكبريت في تفاعلات الأكسدة والإرجاع ببرمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي ولا يستخدم حمض كلور الماء. وتستخدم برمنغنات البوتاسيوم في معايرة الكثير من المواد ومن أهم هذه التطبيقات:

1- معايرة الحديد في خاماته: تستخدم برمنغنات البوتاسيوم لمعايرة الحديد الثنائي بأكسده بواسطة برمنغنات البوتاسيوم إلى الحديد الثلاثي عبر الخطوات التالية:

- إذابة العينة بحمض كلور الماء.

- إرجاع الحديد الثلاثي في العينة إلى الحديد الثنائي قبل المعايرة باستخدام كلوريد القصدير الثنائي SnCl_2 ، ويتوجب التخلص من كلوريد القصدير الثنائي الزائد لتفاعله مع البرمنغنات بإضافة كلوريد الزئبقي الذي لا يتفاعل مع البرمنغنات.

- يتوجب عند معايرة الحديد بوجود حمض كلور الماء الذي يستخدم لإذابة العينة استخدام كاشف زمرمان الذي يتكون من:

أ- كبريتات المنغنيز MnSO_4 : يضاف لمنع أكسدة الكلوريد.

ب- حمض الفوسفور H_3PO_4 : يضاف لتحويل الحديد الثلاثي إلى مركب عديم اللون.

ج- حمض الكبريت اللازم لمعايرات برمنغنات البوتاسيوم في الوسط الحمضي.

2- معايرة الكالسيوم: يعاير الكالسيوم بطريقة غير مباشرة بترسيبه على شكل أوكسالات الكالسيوم التي تشكل عند إذابتها بحمض الكبريتي حمض الأوكساليك الذي يعاير ببرمنغنات البوتاسيوم.

ب- الأكسدة بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم: أهم خواص ثاني كرومات البوتاسيوم:

1- عامل مؤكسد قوي ولكن أقل من قوة برمنغنات البوتاسيوم.

2- مادة قياسية أولية. ومحاليلها ثابتة لفترة من الزمن.

٤ - لا تتفاعل مع حمض كلور الماء.

٥ - لا تستخدم كمشعر ذاتي لأن لونها يتغير من البرتقالي إلى الأخضر.

لهذه الأسباب تفضل الأكسدة بواسطة ثاني كرومات البوتاسيوم بدلاً من برمنغنات البوتاسيوم.

1- معايرة خامات الحديد: تتم معايرة الحديد في خاماته وفق الترتيب التالي:

- إذابة عينة الحديد بحمض كلور الماء.

- إرجاع الحديد الثلاثي في العينة إلى الحديد الثنائي قبل المعايرة باستخدام كلوريد القصديري الثنائي SnCl_2 ، ويتوجب التخلص من كلوريد الزئبقي الثنائي الزائد.
- معايرة محلول الحديد الثنائي بثاني كرومات البوتاسيوم بوجود مشعر ثنائي فينيل أمين أو أحد مشتقاته.

معايرة اليورانيوم: تتم أكسدة اليورانيوم من الحالة الرباعية إلى السداسية بواسطة الحديد الثلاثي الذي يُرجع معطياً الحديد الثنائي، والذي يمكننا معايرته بثاني كرومات البوتاسيوم.
معايرة الصوديوم: يرسب على شكل خلات اليورانيوم والزنك $(\text{UO}_2)_3\text{NaZn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9$ ، ثم يُرجع اليورانيوم السداسي إلى الرباعي الذي يعاير كما سبق توضيحه.
معايرة المواد المؤكسدة: وتتم بإضافة كمية زائدة من الحديد الثنائي، ومن ثم معايرة الفائض معايرة رجعية بثاني كرومات البوتاسيوم.

ج- الأكسدة والإرجاع بواسطة السيريوم الرباعي: أهم خواص السيريوم الرباعي:

1- يعتبر السيريوم الرباعي عامل مؤكسد قوي.
2- محاليل السيريوم الرباعي ثابتة في حمض الكبريت.
3- لا يؤكسد السيريوم الرباعي الكلوريد الموجود بتراكيز أقل من 1N لذلك يمكننا استخدامه في معايرة الحديد الثنائي.

4- يوجد للسيريوم الرباعي حالة أكسدة واحدة من الرباعي إلى الثلاثي.

5- يتواجد تجارياً بصورة نقية.

6- لونه أصفر مما يسهل تحديد حجمه في السحاحة.

7- يجب استخدام مشعر حقيقي مع السيريوم الرباعي مثل 1، 10- فينانثرولين.

8- تتم معايرة السيريوم الرباعي بواسطة أكسيد الزرنيخ الثلاثي.

9- يتمية السيريوم الرباعي في المحاليل المعتدلة والحمضية الممددة، ويطرسب على هيئة هيدروكسيد، لذا يجب زيادة تركيز الحمض في محاليل السيريوم الرباعي عن 0.1N. ويعتبر هذا الأمر من عيوب السيريوم الرباعي.

تطبيقات السيريوم الرباعي: من أهم تطبيقات السيريوم استخدامه في معايرة الحديد في خاماته بعد إرجاع الحديد الثلاثي إلى الثنائي بكلوريد القصديري مع استخدام كاشف مثل 1، 10- فينانثرولين.

د- الأكسدة بواسطة اليودات: أهم خواص اليودات:

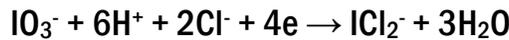
1- تعتبر اليودات مادة قياسية أولية، ويمكننا الحصول عليها نقية.

2- تعتبر اليودات عامل مؤكسد قوي.

3- لليودات وزن مكافئ كبير.

4- يوجد للأكسدة بواسطة اليودات حالتين:

أ- الأكسدة بوسط حمضي: تؤكسد اليودات محلول اليود واليوديد إلى الحالة الموجبة I^+ ، ويلزم لتثبيت هذه الحالة وجود الكلوريد أو البروميد أو السيانيد.

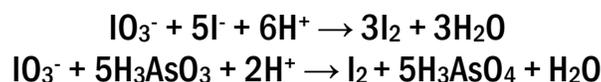


ويكون الوزن المكافئ لليودات في هذه الحالة =

الوزن الجزيئي / (التغير في عدد الأكسدة × عدد الذرات التي شملها هذا التغير) =

$$\text{الوزن الجزيئي} / [(5-1) \times 1] = \text{الوزن الجزيئي} / 4$$

ب- الأكسدة بوسط حمضي متوسط: تتفاعل في هذه الحالة اليودات مع عامل مرجع مثل اليود أو الزرنيخ الثلاثي ويتوقف التفاعل عندما ترجع اليودات إلى اليود:

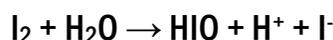


وفي هذه الحالة يكون:

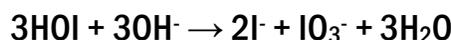
الوزن المكافئ لليودات = الوزن الجزيئي / [5 - (1 -)] = الوزن الجزيئي / 6

الأكسدة بواسطة اليود: أهم خواص اليود:

- 1- يعتبر اليود مادة قياسية مؤكسدة غير أولية.
- 2- يمكن الحصول على اليود نقياً.
- 3- يعتبر اليود من المواد القابلة للتسامي أو التصعد.
- 4- محاليل اليود غير ثابتة لأنه يتميه بالماء معطياً الهيبويوديت:



- 5- يجب حفظ محاليل اليود معزولة عن الضوء لقابلية تفكك الهيبو أوديت بالضوء.
- 6- يتفاعل الهيبويوديت في الوسط القلوي، ويعطي اليود واليودات بحسب التفاعل التالي:



- 7- اليود شحيح الذوبان في الماء لذلك تتم إذابته بيوريد البوتاسيوم.
 - 8- يعاير محلول اليود بأكسيد الزرنيخ الثلاثي مع استخدام كاشف النشاء.
- طرق الأكسدة باليود: تنقسم طرق الأكسدة بواسطة اليود إلى طريقتين:
- 1- الطريقة المباشرة Iodimetric Titration: تتم معايرة المواد المرجعة القوية في هذا النوع من المعايرات بواسطة اليود مباشرة لأن اليود عامل مؤكسد ضعيف.
- تطبيقات المعايرة المباشرة لليود:

- معايرة الأنتيموان الثلاثي بتفاعل اليود مع طرطرات الأنتيمون الهيدروجينية.
- معايرة الكبريت في عينة بعد تحويله إلى كبريتيد الهيدروجين.
- معايرة الكبريت بعد تحويله إلى كبريتيت.
- معايرة القصدير الثنائي بتحويله إلى القصدير الرباعي.
- معايرة أيون الحديد والسيانيد.

- 2- الطريقة غير المباشرة Iodometric Titration: في هذه الطريقة يتفاعل ملح اليود (يوريد البوتاسيوم) مع مادة مؤكسدة قوية فيتحرر اليود الذي تتم معايرته بمادة أخرى مثل ثيوكبريتات الصوديوم.

تطبيقات للمعايرة غير المباشرة لليود:

- معايرة الكلور في المواد التبييض.
- معايرة النحاس في كبريتات النحاس.
- معايرة المواد المؤكسدة.

معايرة الكلور في هيبوكلوريت الصوديوم *Sodium hypochlorite*

المحاليل والمواد اللازمة:

محلول عياري 1% من ثيوكلوريتات الصوديوم Sodium thio sulphates

محلول النشاء 0.5% Starch solution conc.

يوديد البوتاسيوم Potassium iodide

حمض الخل المركز Acetic acid conc

الأدوات اللازمة: كأس مخروطي Conical flask، سحاحة.

طريقة العمل:

- 1- يوضع 100 مل من الماء المقطر في الكأس.
 - 2- يذاب 2 غرام من يوديد البوتاسيوم في الماء المقطر.
 - 3- يضاف 25 مل من هيبوكلوريت الصوديوم المراد معرفة تركيز الكلور فيه إلى الكأس.
 - 4- يضاف 2 مل من محلول النشاء إلى الكأس ككاشف فيتحول لون السائل الموجود في الكأس إلى اللون الأزرق لوجود اليود.
 - 5- يعاير المحلول بواسطة ثيوكلوريتات الصوديوم مع إضافة 5 مل من حمض الخل المركز.
 - 6- تستمر المعايرة حتى يختفي اللون الأزرق ويصبح المحلول عديم اللون.
- الحسابات: يتم حساب تركيز الكلور من المعادلة:

$$\text{تركيز الكلور} = (a \times n \times 3.546) / v$$

حيث: a: عدد ميليمترات محلول ثيوكلوريتات الصوديوم اللازمة، n: عيارية محلول ثيوكلوريتات الصوديوم (1%)، v: حجم محلول هيبوكلوريت الصوديوم المستخدم في المعايرة (25 مل).