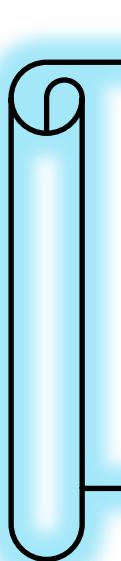




كلية العلوم

القسم : علم الحياة

السنة : الثانية



٩

المادة : كيمياء تحليلية

المحاضرة : الرابعة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}
A to Z Library

Maktabat A to Z
Maktabat A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

٤

الفصل الثاني

معاييرات الترسيب

Precipitation Titration

1 - مقدمة:

تعتمد معايرات الترسيب على التفاعلات التي يرافقها تشكيل مواد قليلة الإذابة دون الدخول في تفاعلات ثانوية تعيق عملية تحديد العنصر المراد تحديده بهذه الطريقة. يجب أن تكون سرعة ترسيب العنصر المراد تحديده كافية دون أن يشكل محليل فوق مشبعة، وأن تتوافر لدى المُجرب إمكانية تحديد نقطة انتهاء التفاعل بتوافر المشعر المناسب لذلك. كما يجب أن تخلو عملية المعايرة من تأثير ظاهرة الامتصاص، وكذلك ظاهرة الترسيب المشترك، وذلك كي تؤمن الدقة الكافية لتحديد المادة كميا.

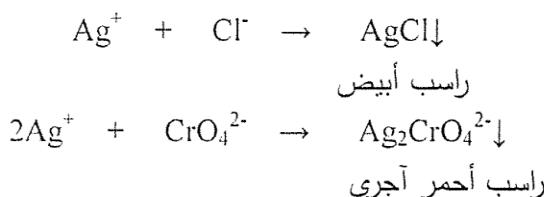
تختلف تسمية معايرة الترسيب باختلاف العامل المرسَب الموجود داخل المذيب؛ إذ يطلق على المعايرة اسم المعايرة الفضية إذا كان العامل المرسَب هو نترات الفضة، واسم المعايرة الزئبيقية إذا كان العامل المرسَب هو نترات الزئبق، وإلخ. تعد المعايرة باستخدام نترات الفضة ذات أهمية كبيرة في تقدير محتوى الهايليد، مثل Cl^- ، Br^- وغيرها، اللذان يترسبان على هيئة AgCl و AgBr على الترتيب.

سنطرق هنا إلى طرائق تحديد أيونات الكلوريد Cl^- باستخدام نترات الفضة AgNO_3 ، التي تعمل على ترسيبها على هيئة كلوريد الفضة AgCl ، وهو راسب لونه أبيض يظهر منذ لحظة سقوط قطرة الأولى من نترات الفضة. لهذا كانت مشكلة تحديد نقطة انتهاء تفاعل الترسيب إحدى أهم المسائل التي اهتم بها العلماء للوصول إلى نتائج صحيحة ودقيقة. نذكر من الطرائق التي نجحت في اختيار المشعر المناسب لتحديد نقطة انتهاء تفاعل Cl^- مع أيونات الفضة Ag^+ الطرائق الثلاثة الآتية.

2 - طريقة مور

Mohr's Method

يعتمد مبدأ الطريقة على تكوين راسب ثان ذي لون مميز عند نقلة التكافؤ ناتج عن تفاعل الزيادة المضافة من الكاشف AgNO_3 مع المشعر CrO_4^{2-} . تستخدم هذه الطريقة لمعايرة أيونات الكلوريد والبروميد بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة بوجود أيونات الكرومات بصفتها مشعراً يدل على نقطة انتهاء المعايرة. إن أية إضافة من الكاشف تؤدي إلى ترسيب كلوريد الفضة ذي اللون الأبيض أولاً؛ لأن ذوبانية كرومات الفضة المقدرة ب mol/L أكبر بخمسة أضعاف من ذوبانية كلوريد الفضة. تؤدي أية زيادة من محلول Ag^+ في المذيب إلى ترسيب كرومات الفضة ذي اللون القرميدي، والذي يدل على نقطة النهاية:



يؤدي تركيز المشعر دوراً هاماً في طريقة مور التي تهدف لتحديد محتوى الكلوريد في المذيب. نستخدم لحساب تركيز CrO_4^{2-} اللازم لترسيب Ag_2CrO_4 من علاقات جداء الذوبان (أو الإذابة) لكل من AgCl و Ag_2CrO_4 ; إذ إن لكلوريد الفضة جداء ذوبانية مساو $K_{sp(\text{AgCl})} = 1.2 \times 10^{-10}$ ، ولكرومات الفضة جداء ذوبانية مساو $K_{sp(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = 1.2 \times 10^{-12}$. ومن علاقة جداء الذوبان لكلوريد الفضة نجد:

$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{AgCl}) &= [\text{Ag}] \cdot [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}]^2 \\ [\text{Ag}] &= \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.2 \times 10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

ويمكن حساب تركيز أيونات الكرومات اللازمة لترسيب Ag_2CrO_4 كما يأتي:

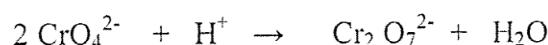
$$\begin{aligned} K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= [\text{Ag}]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] \\ [\text{CrO}_4^{2-}] &= \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{Ag}]^2} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

وهكذا يجب أن يساوي تركيز الكرومات $M \times 10^{-2} = 1.0$ كي يتربس كرومات الفضة. فإذا كان تركيز الكرومات $M > 10^{-2} [\text{CrO}_4^{2-}]$ ، سيترسب كرومات الفضة قبل نقطة التكافؤ، وإذا كان $M < 10^{-2} [\text{CrO}_4^{2-}]$ ، ستحتاج إلى كمية من أيونات الفضة ذات تركيز أكبر من $M^{5-} 10^{-5}$ ، وهذا يعني أن الراسب لن يتكون إلا بعد تجاوز نقطة التكافؤ. لكن نجد في التطبيقات العملية أن التركيز المناسب للكرومات يكون في حدود $M \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3}$. وإذا كان هذا التركيز أكبر من ذلك، فإن الكرومات تضفي على المذيب لوناً أصفرًا غامقاً يغطي على لون الراسب Ag_2CrO_4 الأجري.

نذكر أن استخدام هذا التركيز من الكرومات سيؤدي إلى استهلاك كمية أكبر مما يلزم من أيونات الفضة Ag^+ . لذلك يجب اتخاذ إجراء مناسب يعوض هذا الخلل في المعايرة. يتضمن هذا الإجراء استخدام محلول خال من الأيونات Cl^- ، ويحتوي فقط على مشعر الكرومات (blank solution). يطرح بعد ذلك حجم محلول الفضة اللازم لتكونين الراسب Ag_2CrO_4 من حجم محلول الفضة المستعمل لمعايرة محلول أيونات الكلوريد Cl^- مجهول التركيز. ويفضل استخدام محلول قياسي لأيونات الكلوريد Cl^- بدلاً من المذيب الحالي، وذلك من أجل الأخذ بالحسبان تأثير الراسب الأبيض AgCl على وضوح اللون الأحمر لكرومات الفضة.

الوسط المناسب لمعايرة الكلوريد بطريقة مور:

- الوسط الحمضي: يعمل الوسط الحمضي إلى تحويل الكرومات إلى ثائي الكرومات وفق التوازن الآتي:



وبما أن ذوبان $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ أكبر من ذوبان Ag_2CrO_4 ، لذلك يتطلب المشعر تركيزاً عالياً من الفضة كي يؤدي دوره في اللحظة المناسبة التي تنتهي عندها المعايرة.

- الوسط القاعدي: يعمل الوسط القاعدي القوي على ترسيب الفضة على هيئة هيدروكسيد الفضة، الذي يتحول إلى أكسيد الفضة وفق المعادلة الكيميائية الآتية:



لذلك يجب أن تجرى معايرة الكلوريد بطريقة مور في وسط متعادل أو قریب من التعادل $pH = 7 - 10$ ، ويعمل على تنظيم pH المذيب بإضافة كربونات الكالسيوم أو بيكربونات الصوديوم أو البوراكس، وهي مواد تجعل $pH = 8$. أما إذا احتوى المذيب على أملاح الأمونيوم، فيجب ألا يزيد pH المذيب عن القيمة 7,2، وذلك بسبب تحرر النشادر في الوسط القلوي، الذي في حد ذاته يؤدي إلى زيادة ذوبانية كرومات الفضة من جهة، وكذلك زيادة كلوريد الفضة من جهة أخرى، وبذلك إلى تأخير نقطة التكافؤ. ولكن أثبتت التجربة أن الراسب Ag_2CrO_4 يمكن أن يتمترز على سطح الراسب AgI أو AgSCN ، وهذا ما يؤدي إلى جعل لون راسب كرومات الفضة باهتا، وينتج عنه عدم الوضوح في تحديد نقطة انتهاء المعايرة. وبناء على ذلك يمكن القول: إنه لا يمكن تقدير اليوديد أو الثيوسيانات بالاعتماد على طريقة مور.

ينصح قبل البدء باستخدام طريقة مور في تحديد أيونات الكلوريد بعدم احتواء المذيب على الأيونات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، S^{2-} ، CO_3^{2-} ، ويجب التخلص منها قبل البدء بالمعايرة وفق ما يأتي:

الأيون السالبة	طريقة التخلص منها
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ترسب على هيئة CaC_2O_4
SO_3^{2-}	تؤكسد إلى SO_4^{2-}
CO_3^{2-} و S^{2-}	بتحميس المذيب وغليانه

ومن المعروف – أيضاً – أنه لا توجد أمكانية لمعايرة كلوريدات العناصر الملونة بطريقة مور، مثل Ni^{2+} ، Co^{2+} ، بسبب عدم وضوح نقطة انتهاء المعايرة.

Volhardt's Method

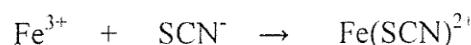
3 – 2 طريقة فولهارد

تعتمد طريقة فولهارد على تشكيل معقد ملون عند نقطة التكافؤ، وذلك بمعايرة محلول الفضة Ag^+ بوساطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN بوجود أيون

الحديد الثلاثي بوصفه مشعراً، إذ تتفاعل الأيونات SCN^- مع أيونات الفضة Ag^+ ، وتكون راسباً أبيض اللون من ثيوسيانات الفضة:



تؤدي أية زيادة من أيونات الثيوسيانات عند نقطة التكافؤ إلى التفاعل مع Fe^{3+} لتكوين مركباً معقداً أحمر اللون يدل على نقطة انتهاء المعايرة:



يجب أن تجرى المعايرة بطريقة فولهارد في وسط حمضي، وذلك لمنع ترسب الحديد الثلاثي على هيئة هيدروكسيد $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، ومن جهة أخرى تمنع هذه الطريقة من تأثير بعض الأيونات السالبة، مثل CO_3^{2-} ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، AsO_3^{3-} ، و Ag^+ ، من التفاعل مع SCN^- بسبب ذوبان رواسبها مع الفضة في الوسط الحمضي.

تعد طريقة فولهارد من طرائق التحليل الجيدة في تحديد أيونات الكلوريد، وذلك لأن أيونات الحديد الثلاثي حساسة جداً للتراكيز المنخفضة من SCN^- ، والذي يؤدي إلى ظهور اللون الأحمر في لحظة تجاوز نقطة التكافؤ بزمن قصير جداً مقابل إضافة كمية قليلة من الثيوسيانات. ولكن ينصح بالعمل على رج دورق المعايرة باستمرار أثناء إضافة المذيب SCN^- ، وذلك لمنع ادماصاص Ag^+ على سطح الراسب AgSCN ، الذي بدوره يؤدي إلى ظهور نقطة النهاية في مرحلة مبكرة.

معاييرات الهايليدات باستخدام طريقة فولهارد: يمكن تطبيق طريقة فولهارد من أجل معايرة أي أنيون سالب قادر على تشكيل راسب قليل الذوبان مع الفضة، ويعتمد تنفيذ هذه الطريقة باستخدام أسلوبين، هما: (a) المعايرة المباشرة، (b) والمعايرة غير المباشرة.

(a) **المعايرة المباشرة (Direct Titration):** يعمل في هذه الطريقة على ترسيب الهايليد على شكل AgX (إذ يمثل X الهايليد)، بإضافة زيادة من محلول AgNO_3 ، ومن ثم يختر الراسب، ويرشح، ويغسل، ثم يذاب، وتعارير كمية الفضة بمحلول قياسي من SCN^- بوجود الأيون Fe^{3+} بصفته مشعراً. يقدر الفضة، ومن ثم يقدر هايليد الفضة المذاب، ومن ثم تقدير كمية الهايليد الموجودة.

(b) **المعايرة غير المباشرة (Indirect Titration):** تضاف في هذه الحالة كمية زائدة من نترات الفضة، تعمل على ترسيب الهايليد بالكامل، ومن ثم تعاير الزيادة من

بوساطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم $KSCN$ في المذيب نفسه الذي يحوي الراسب AgX بوجود الحديد الثلاثي بوصفه مشعراً (معايرة عكسية). ولكن يتشرط لتحقيق هذا الأسلوب أن يكون هاليد الفضة أقل ذوباناً من الراسب ثيوسيانات الفضة.

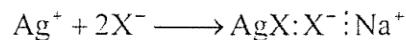
يمكن بالاعتماد على المعايرة العكسية تقدير كل من I^- و Br^- ، وينصح بعدم إضافة المشعر في حالة اليوديد حتى التأكد من وجود زيادة من أيونات الفضة Ag^+ في المذيب، وذلك تجنبًا لتأكسد اليوديد تحت تأثير الحديد الثلاثي وفقاً للمعادلة الآتية:



لذلك يجب فصل $AgCl$ من المذيب قبل البدء بمعايرة Ag^+ الزائد في المذيب. لكن تتطلب عملية الفصل فترة زمنية طويلة، ولذا ينصح بالعمل على حجب الراسب $AgCl$ (تغليفه) وهو داخل المذيب عن طريق إضافة مادة نترو بنزن، التي لا تمتزج مع الماء، وإنما تغلف $AgCl$ ، وتمنع تفاعله مع الأيون SCN^- المضافة.

2 – طريقة فاجان

تعرف هذه الطريقة بطريقة مشعرات الامصاص، التي يضاف فيها محلول نترات الفضة على محلول الهاليد الموجود في دورق المعايرة، والذي يحتوي أيضاً على المشعر المستخدم للمعايرة (حمض عضوي ضعيف). يتربس هاليد الفضة قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ، وتكون هناك زيادة من أيونات الهاليد X^- التي تدمص على سطح راسبيها بصورة أقوى من أيونات مواد أخرى قد توجد في المذيب (أكثر من أيونات الحمض العضوي المستخدم بوصفه مشعراً). يقوم أيون الهاليد X^- بمنع امصاص أيونون الحمض العضوي نتيجة التناشر الكهربائي بينهما، وتتعادل شحنة الراسب عن طريق امصاص أيون موجب Na^+ أو H^+ موجود في المذيب، ويطلق على الأيون الموجب (الأيونات المقابلة). يمكن تمثيل هذا الوضع بالمعادلة الآتية:



إن زيادة من أيون الفضة بعد نقطة التكافؤ ستحدث تغيراً حاداً على سطح الراسب؛ إذ يقوم الراسب بامصاص أيون الفضة، ويصبح السطح الخارجي للراسب مشحونة بشحنة

موجبة. تقوم الشحنة الموجبة للراسب بامتصاص أنيون الحمض العضوي لتعديل شحنة الراسب وفق المخطط الآتي:



يرافق هذا الامتصاص تغير في اللون، وقد يعود هذا التغير في اللون إلى تشكيل معقد بين In^- وأيونات الفضة. يدمص المعقد المتشكل AgIn على سطح الراسب وفق المخطط الآتي:



التجربة (1): معايرة أيونات الكلوريد بمحلول عياري من نترات الفضة بطريقة مور

طريقة العمل:

1. تملا الساحة بمحلول قياسي من نترات الفضة، ويتم التخلص من فقاعة الهواء، وتسجل القراءة الأولى.
2. يؤخذ بوساطة ماصة نظيفة حجم قدره ml 10 من محلول NaCl ، ويتم وضعه في دورق مخروطي، تضاف إليه قطرتان من مشعر كرومات البوتاسيوم ذي التركيز 5% في الماء.
3. يعاير المذيب بإضافة محلول نترات الفضة حتى بداية ظهور اللون الأحمر الآجري.
4. تكرر هذه المعايرة حتى الحصول على حجوم متطابقة.
5. يحسب تركيز محلول NaCl ، ثم يحسب تركيز Cl^- في المذيب:
6. الحسابات:

$$\text{no. m eq NaCl} = \text{no. m eq Ag}^+$$

$$N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} = N_{\text{Ag}^+} \cdot V_{\text{Ag}^+}$$