

# الفصل التاسع

معاييرات الترسيب

Precipitation titrations

## ٩-١- مقدمة في معايرات الترسيب

تعد معايرات الترسيب من المعايرات الهامة في التحليل الحجمي وتدعى الطرائق التي تقوم على أساس التفاعلات التي يرافقها تشكل رواسب معايرات الترسيب ، وعلى الرغم من وجود عدد كبير من التفاعلات الكيميائية التي يرافقها تشكل راسب ما فإن القليل منها فقط يستخدم في التحليل الحجمي . إن الشرط الضروري لتطبيق هذه التفاعلات في التحليل الحجمي هو إمكانية التحديد الدقيق لنقطة التكافؤ ، عند اللحظة التي يتوقف عندها تشكل الراسب أي عند انتهاء التفاعل بين المادة القياسية والمادة المدرستة .

والطريقة المفضلة لحدوث الترسيب هو الحصول على درجة منخفضة جداً من حالة فوق الإشباع أي يجب ألا تتشكل مناطق فوق مشبعة غير متجانسة وهي تتم عادة بالتحريك القوي للعينة أو بإضافة الكاشف ببطء .

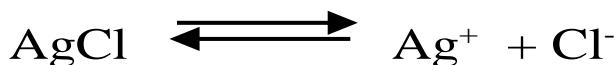
ومن أهم الشروط الواجب توفرها في معايرات الترسيب حتى تكون نتيجة التحاليل صحيحة هي :

- 1- يجب أن يكون التفاعل سريعاً و تماماً
- 2- يجب اختيار محلول مادة كاشفة لا تتفاعل مع بعض المواد المرافقة للأيونات المراد ترسيبها .
- 3- إمكانية تحديد نقطة نهاية المعايرة بدقة باستخدام مشعر مناسب .
- 4- إمكانية تكرار المعايرة لمرات عديدة .

ويشكل عام حتى يتم تشكيل راسب ما في محلول يراد معايرته يجب أن يمر بالمراحل التالية :

### 1 - مرحلة تحت الإشباع :

وهي تتم عند إضافة كمية قليلة من المادة القياسية المستخدمة في معايرة الترسيب ، فمثلاً عند إضافة كمية قليلة جداً من أيونات الفضة عند معايرة أيونات الكلوريد ، يكون في هذه الحالة جداء التركيز الأيوني لمكونات الملح أصغر من ثابت جداء اتحالل ملح كلوريد الفضة :



$$K_{\text{sp}} > [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

وبالتالي لن يتشكل راسب .

### 2 - مرحلة الإشباع :

في هذه اللحظة تضاف أكبر كمية ممكنة من أيونات الفضة العيارية إلى محلول أيونات الكلوريد دون أن يتشكل راسب ، أي تحدث هذه المرحلة عندما تكون كمية الملح المنحل في محلول أعظمية ، وبالتالي هناك مساواة مابين جداء التركيز الأيوني لمكونات الملح وما بين ثابت جداء الانحلال له أي أن :

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

### 3- مرحلة فوق الإشباع :

وهي تحدث عندما تكون كمية الملح المنحل في العينة المدروسة أكبر من تلك التي تحددها معادلة التوازن السابقة أثناء ترسيب ملح كلوريد الفضة ، أي أن جداء التركيز الأيوني أكبر من ثابت جداء الانحلال ، وبالتالي هي النقطة التي يحدث فيها ترسيب :

$$K_{Sp} < [Ag^+] \cdot [Cl^-]$$

## ٩-٢- طرائق تحديد نقطة نهاية معايرات الترسيب :

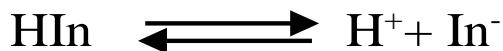
هناك ثلث طرائق معروفة للكشف عن نقطة نهاية المعايرة بطريقة الترسيب وهي طريقة فاجان Volhard وطريقة مور Mohr وطريقة فولهارد Vajan . وتستخدم هذه الطرائق للكشف عن نقطة نهاية معايرات الهايليدات باستخدام محلول قياسي أيونات الفضة .

تعتمد طرائق الكشف هذه على تشكيل بعض الألوان في محلول . وسندرس كلاً من هذه الطرائق منفردة .

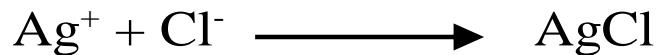
### ١- طريقة فاجان :

وتدعى أيضاً طريقة المشعر الامتزازي حيث تعتمد هذه الطريقة على ظهور اللون أو اختفائه على سطح الراسب المتشكل ويتم فيها امتزاز المشعر على سطح الراسب ولو رمنا للمشعر الامتزازي بالرمز  $HIn$  فإنه يتأين في محلول وفق

المعادلة التالية :



وعلى ذلك فإن ميل التوازن يتحدد من قيمة  $pH$  المحلول ، وسندرس كمثال على هذه الطريقة معايرة كلوريد الصوديوم بمحلول قياسي من نترات الفضة حيث معادلة التفاعل هي :



والمشعر المستخدم هو الفلوريستين الذي يتلون باللون الأصفر المخضر طالما أنه موجود بشكل أنيون ولم يمتز على سطح الراسب.

- أثناء المعايرة وقبل نقطة نهايتها : يوجد في المحلول فائض من أيونات الكلوريد التي تمتز على سطح الراسب ، ويمكن تمثيل ذلك بالشكل التالي :

$(AgCl)Cl^-$  وعلى هذا الراسب تمتز أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك المشعر ، وبالتالي إن أيون مشعر الفلوريستين تبقى في المحلول على شكل  $In^-$  ويضفي عليه لوناً أصفر مخضرأً  $(AgCl)Cl^- H^+$  ،  $In^-$

- عند نقطة التكافؤ : لا يوجد فائض من أيونات  $Ag^+$  أو  $Cl^-$  في المحلول لذلك يتربس  $AgCl$  بشكل كامل ولا يوجد أي امتزاز على سطحه .

- بعد نقطة نهاية المعايرة : يوجد في محلول فائض من أيونات الفضة والتي تمتز على سطح الراسب كما يلي  $\text{Ag}^+ (\text{AgCl})$  وعلى هذا الراسب تمتز أيضاً أيون المشعر فيكون لدينا في وعاء المعايرة  $(\text{AgCl})\text{Ag}^+ \text{In}^-, \text{H}^+$  وبالتالي يتلون محلول باللون الأحمر الذي هو لون المشعر غير المتأين وهذا يدل على نقطة نهاية المعايرة .

يلاحظ مما سبق أن الامتزاز هو الشيء الأساسي في هذه المعايرة ، لذلك يجب أن تكون دقائق الراسب صغيرة وبحالة تبعثر أيضاً . لهذا يضاف الديكسترين إلى هذه المعايرة ، إذ إنه يؤدي إلى إضعاف تكتل الراسب على بعضه ، كذلك يجب اختيار المناسن المناسب الأسهل امتزاز على سطح الراسب بشكل قوي .

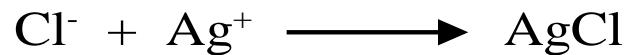
كما أن قيمة  $\text{pH}$  محلول يجب مراعاتها فأي تغير في حالة توازن المشعر نتيجة تغير الـ  $\text{pH}$  محلول يؤدي إلى تغير في حالة امتزازه .

## 2- طريقة مور :

تسمى هذه الطريقة أيضاً بطريقة تشكيل راسب ملون .

يمكن في هذه الطريقة تعين الهايدرات كمياً باستخدام محلول نترات الفضة القياسي وباستخدام مشعر كرومات البوتاسيوم ، لذلك فإنه خلال مراحل المعايرة يحدث ما يلي :

- أثناء المعايرة وحتى نقطة نهايتها : تتفاعل أيونات الفضة العيارية المضافة مع أيونات الكلوريد لتعطي راسباً أبيض كما في المعادلة التالية :

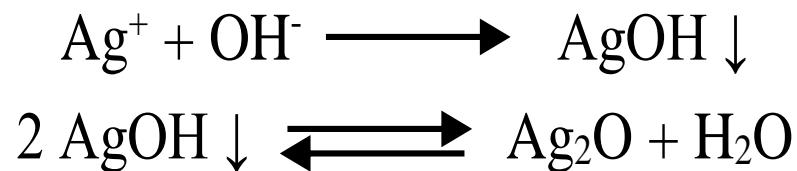


- بعد نقطة نهاية المعايرة : في هذه الحالة تنتهي أيونات الكلوريد من المحلول وبالتالي سوف تتفاعل أيونات الفضة مع أيونات الكرومات لتعطي راسباً ذا لون أحمر أجري من كرومات الفضة



ومن ميزات طريقة مور :

- أ- يجب أن تتم المعايرة بطريقة مور في وسط معتدل أو ضعيف القلوية ، لأن :
- في الوسط القلوي القوي : تترسب أيونات الفضة على شكل هيدروكسيد الفضة الذي يتحول فيما بعد إلى أوكسي الفضة كما في التفاعل التالي :



- في الوسط الحمضي القوي : ينخفض تركيز المشعر لأن أيون الكرومات في الوسط الحمضي تتحول إلى ثائي كرومات ، وبالتالي لن يكون هناك تغير لوني عند نقطة نهاية المعايرة



- ب- يجب إجراء المعايرة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر لأن راسب كلوريد الفضة يسود بـ تعرضه للضوء المباشر مما يعيق تحديد نقطة نهاية المعايرة تحديداً دقيقاً .
- ج- لا يجو ز استخدام طريقة مور لمعايرة المحاليل الملونة لأن ذلك يتم تداخل لوني بين لون كرومات الفضة المتشكل عند نقطة التكافؤ وبين اللون الأصلي للمحلول قبل هذه النقطة .
- د- لا يمكن في طريقة مور تحديد أيونات الكلوريد في كلوريد الباريوم لأن الباريوم يتفاعل مع الكرومات لإعطاء راسب أصفر من كرومات الباريوم  $BaCrO_4$  ، لذلك يجب قبل إضافة المشعر التخلص من أيونات الباريوم في المحلول وذلك بترسيبها بمحلول من كربونات الصوديوم على شكل كربونات الباريوم وفق التفاعل التالي :

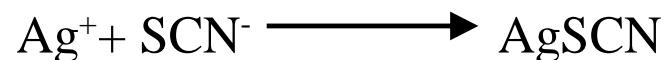


ومن ثم يتم فصل الراسب بالترشيح وتتم معايرة الرشاحة وفقاً لطريقة مور .

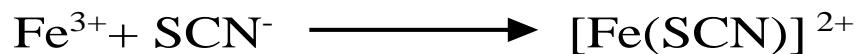
### 3- طريقة فولهارد :

تعرف أيضاً بطريقة تشكيل معقد ملون وتعتمد طريقة فولهارد على معايرة نترات الفضة بمحلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم باستخدام مشعر الحديد الثلاثي (غالباً ما يستخدم مركب شب الحديد  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ) . وعلى هذا الأساس فإن المادة المجهولة هي أيونات الفضة والمادة الكاشفة هي ثيوسيانات البوتاسيوم  $\text{KSCN}$  ، وبالتالي التفاعلات الجارية خلال مراحل المعايرة هي :

- أثناء المعايرة وحتى نقطة نهايتها : تتفاعل أيونات الثيوسيانات مع أيونات الفضة لإعطاء راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة



- بعد نقطة نهاية المعايرة : تتحد أيونات الثيوسيانات مع أيونات الحديد الثلاثي لإعطاء معدن ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر :



وتكتفي هنا كمية قليلة جداً من المشعر للكشف عن نقطة نهاية المعايرة حيث أن لون المعدن الناتج أحمر غامق وكثيف .

وطريقة فولهارد تصلح لإجراء معايرات الترسيب في الأوساط الحمضية حيث أن راسب ثيوسيانات الفضة لا ينحل في الوسط الحمضي . كما لا تتدخل أيونات الباريوم أثناء المعايرة بهذه الطريقة .

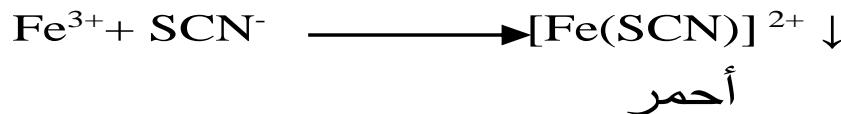
يمكن استخدام طريقة فولهارد في معايرة الهايليدات ، وذلك بالطريقة غير المباشرة أي يتم إضافة كمية زائدة ومعروفة الحجم من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول العينة المراد تحليلها والتي تحتوي على الهايليدات أي يحدث التفاعل التالي قبل البدء بالمعايرة :



يتم إضافة مشعر الحدي د الثلاثي ثم تعابر كمية محلول نترات الفضة الفائضة عن التفاعل السابق بمحلول من ثيوسيانات البوتاسيوم القياسي أي أثناء المعايرة يحدث التفاعل التالي :



أما بعد نقطة النهاية فتتفاعل أيونات الثيوسيانات مع شب الحديد لإعطاء معقد ملون من ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر.



يحدد تركيز كلوريد الصوديوم تبعاً لقانون المعايرة الحجمية ، حيث أنه من خلال معرفة تركيز وحجم محلول ثيوسيانات البوتاسيوم اللازم للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة ، وبما أن كل من حجم وتركيز محلول نترات الفضة المضافة معروف وحجم محلول المراد معايرته معروف أيضاً ، فإنه يمكن حساب تركيز كلوريد الصوديوم ، أي أن :

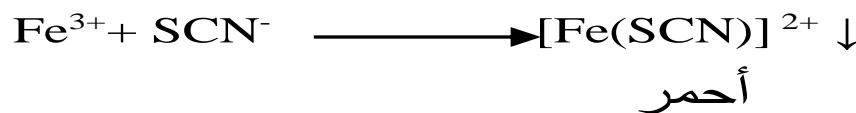
عدد ملي مكافئات ثيوسيانات البوتاسيوم + عدد ملي مكافئات كلوريد الصوديوم = عدد ملي مكافئات نترات الفضة



يتم إضافة مشعر الحديد الثلاثي ثم تعديل كمية محلول نترات الفضة الفائضة عن التفاعل السابق بمحلول من ثيوسيانات البوتاسيوم القياسي أي أثناء المعايرة يحدث التفاعل التالي :



أما بعد نقطة النهاية فتتفاعل أيونات الثيوسيانات مع شب الحديد لإعطاء معقد ملون من ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر.



يحدد تركيز كلوريد الصوديوم تبعاً لقانون المعايرة الحجمية ، حيث أنه من خلال معرفة تركيز وحجم محلول ثيوسيانات البوتاسيوم اللازم للوصول إلى نقطة نهاية المعايرة ، وبما أن كل من حجم وتركيز محلول نترات الفضة المضافة معروف وحجم محلول المراد معايرته معروف أيضاً ، فإنه يمكن حساب تركيز كلوريد الصوديوم ، أي أن :

عدد ملي مكافئات ثيوسيانات البوتاسيوم + عدد ملي مكافئات كلوريد الصوديوم = عدد ملي مكافئات نترات الفضة

$$N.V = N_1.V_1 + N_2.V_2$$



وهكذا يتم تحديد تركيز كلوريد الصوديوم في العينة المدروسة . لكن أثناء المعايرة باستخدام الطريقة غير المباشرة يجب النظر إلى ثوابت جداء احلال هاليدات الفضة ومقارنتها مع جداء احلال ثيوسيانات الفضة فقط لاحظ الجدول (1) الذي يوضح ذلك .

**الجدول (1) ثوابت جداء الانحلال لبعض الأملاح**

KSP	اسم الملح
$1 \times 10^{-12}$	AgSCN
$1.8 \times 10^{-10}$	AgCl
$5.2 \times 10^{-13}$	AgBr
$8.3 \times 10^{-17}$	AgI

يلاحظ من الجدول (1) أن ثابت جداء ملح كلوريد الفضة أكبر من جميع ثوابت جداء الانحلال لباقي الأملاح ، وبالتالي فإن احلاليةه أكبر ما يمكن ، لذلك فإنه عند معايرة أيونات الكلوريد بالطريقة غير المباشرة فإن قسماً من راسب AgCl سينحل ليشكل راسباً من ثيوسيانات الفضة AgSCN لأنه أقل احلالاً من AgCl ، وذلك عند معايرة الفائض الموجود من نترات الفضة بمحلول من أيون الثيوسيانات ولكن هذه الحالة لا تحدث عند معايرة أيونات البروميد واليوديد اللذين يشكلان مع أيونات الفضة ملحين منهما أقل احلالية من ملح ثيو سيانات الفضة .

ولتفادي الخطأ في حالة معايرة أيونات الكلوريد وفقاً لهذه المعايرة يتم استخدام إحدى الطرق التالية :

### 1- الطريقة الأولى :

يتم فيها ترشيح راسب كلوريد الفضة والخلاص منه قبل البدء بالمعايرة ومن ثم تتم معايرة نترات الفضة الموجودة في محلول بشكل فائض باستعمال محلول من ثيوسيانات البوتاسيوم وباستخدام مشعر الحديد الثلاثي .

### 2- الطريقة الثانية :

تتم فيها إضافة مادة نتروالبنزن إلى محلول الحاوي على الراسب والفائض من نترات الفضة حيث يؤدي ذلك إلى تغليف الراسب بطبقة من نترو البنزن تعزل الراسب عملياً عن محلول ولهذا يمكن معايرة محلول وكأن الراسب غير موجود .

### 3- الطريقة الثالثة :

ويتم فيها استعمال فائض كبير من أيونات مشعر الحديد الثلاثي وبتركيز يقارب  $0.7M$  ففي هذه الحالة نجد أن أيون الثيوسيانات  $\text{SCN}^-$  في حالة تنافس على التفاعلين التاليين :

- 1- إذابة ملح كلوريد الفضة لتشكيل راسب ثيوسيانات الفضة
- 2- تشكيل معقد مع أيونات الحديد الثلاثي وبما أن تركيز الحديد الثلاثي كبير في المحلول فإن التفاعل الثاني يصبح هو الأقوى .

### ٩-٣- بعض التطبيقات على معايرات الترسيب :

أغلب التطبيقات التي تجري أثناء استخدام معايرات الترسيب هي المعايرات الفضية أي استخدام نترات الفضة ك محلول قياسي يرسب المادة المدروسة.

#### ٩-٣-١ - معايرة الكلوريد في مياه الشرب

يتم عادة تقدير الكلوريد في مياه الشرب بإحدى طرائق الترسيب المعلومة لكن غالباً ما يتم تحديدها بطريقة مور .

حيث يتم أخذ حجم مقاس بدقة من مياه الشرب وتوضع في أرلينة المعايرة ثم يضاف إليه بضع قطرات من مشعر كرومات البوتاسيوم .

يعاير المزيج بمحلول قياسي من نترات الفضة مع التحريك الجيد أثناء المعايرة حتى ظهور اللون الأحمر .

ومن خلال تطبيق قانون المعايرة الحجمية يمكن حساب تركيز الكلوريد في مياه الشرب .

## 3-2- معايرة نترات الفضة بـ كلوريد الصوديوم :

غالباً ما يتم تحديد محليل نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم بإحدى الطرائق التي يتم فيها استخدام المشعر لذلك سوف ندرس مثلاً يوضح كيفية معايرة محلول نترات الفضة بمحلول من كلوريد الصوديوم القياسي ، ولتحسب تراكيز كل من أيونات الكلوريد والفضة في كل مرحلة من مراحل المعايرة .

عند معايرة عينة من محلول نترات الفضة حجمها 40 مل وتركيزها 0.1M بمحلول قياسي من كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M علمًا أن ثابت جداء الانحلال لـ كلوريد الفضة يساوي  $1.8 \times 10^{-10}$  والمطلوب حساب تركيز أيونات الكلوريد وأيونات الفضة في كل مرحلة من المراحل التالية :

- 1- قبل بدء المعايرة
- 2- عند الوصول إلى 25% من المعايرة .
- 3- عند الوصول إلى نقطة التكافؤ أي 100% من المعايرة .
- 4- عند إضافة كمية زائدة من محلول كلوريد الصوديوم هي 10 مل .

إن طريقة الحل تتم بالشكل التالي :

## ١- قبل بدء المعايرة :

توجد في المحلول أيونات الفضة وأيونات النترات فقط وبالتالي يكون لدينا :

$$[\text{Ag}^+] = 0.1$$

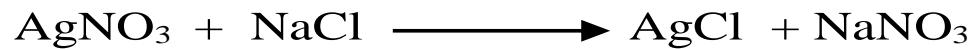
ويمـا أـنـ المـحلـولـ لاـ يـحتـويـ عـلـىـ أيـ كـمـيـةـ مـضـافـةـ مـنـ كـلـورـيدـ الصـوـدـيـومـ

$$[\text{Cl}^-] = 0$$

2- عند الوصول إلى 25% من المعايرة :

أي يكون قد تم إضافة 10 مل من محلول كلوريد الصوديوم (لأن تراكيز المواد المتفاعلة متساوية وبالتالي الحجوم متساوية عند تفاعلها) .

ويحدث التفاعل التالي :



أي يتم الحصول على راسب من كلوريد الفضة أثناء التفاعل .

وَبِمَا أَنْ :

$$M = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{عدد الليترات}} = \frac{\text{عدد الميلي مولات}}{\text{عدد الميلي لترات}}$$

بالتالي عدد الميلي مولات من  $\text{Ag}^+$  قبل بدء المعايرة هو:

$$V \times M = 0.1 \times 40 = 4 \text{ m.mol}$$

و عدد الميلي مولات من  $\text{Cl}^-$  المضافة هو :

و بما أن كل 1 مول من  $\text{Ag}^+$  يتفاعل مع 1 مل من  $\text{Cl}^-$  فإن عدد الميلي مولات المتبقية من  $\text{Ag}^+$  بعد إضافة 10 مل من  $\text{Cl}^-$  هي :

$$4 - 1 = 3 \text{ m.mol}$$

و بما أن الحجم الكلي للمحلول أصبح مساوياً إلى 50 مل وبالتالي تركيز أيونات الفضة في محلول هو :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{3}{50} = 0.06 \text{ mol/L}$$

أما تركيز أيونات الكلوريد في محلول تحسب من ثابت جداء اتحلال ملح كلوريد الفضة



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

$$1.8 \times 10^{-10} = 0.06 \times [\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Cl}^-] = 3.10^{-9} \text{ mol/L}$$

### 3- عند الوصول إلى نقطة التكافؤ :

أي عند إضافة 40 مل من محلول كلوريد الصوديوم إلى محلول نترات الفضة أي أن تركيز أيونات الكلوريد المضاف يساوي تركيز أيونات الفضة الموجودة في محلول . وبافتراض أن هذا التركيز يساوي  $S$  لذلك يكون :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S$$

وبالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال لملح كلوريد الفضة نجد :

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-] = S \cdot S = S^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

-4- عند إضافة كمية زائدة من ملح كلوريد الصوديوم هي 10 مل :

أي عند نقطة المعايرة 125% أي عند إضافة 50 مل من كلوريد الصوديوم يكون في هذه الحالة :

$$\text{عدد ميلي مولات } \text{Cl}^- \text{ الكلية المضافة} = 0.1 \times 50 = 5 \text{ m.mol}$$

$$\text{عدد ميلي مولات } \text{Ag}^+ \text{ الكلية الموجودة} = 0.1 \times 40 = 4 \text{ m.mol}$$

ويمـا أن كل ميلي مول من  $\text{Ag}^+$  يتفاعل مع ميلي مول واحد من  $\text{Cl}^-$  فإن عدد ميلي مولات الفائضة من  $\text{Cl}^-$  في المحلول هي :

$$5 - 4 = 1 \text{ m.mol}$$

وبالتالي يمكن حساب تركيز أيونات الكلوريد ، عـلما أن الحجم الكلي قد أصبح 90 مل :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1}{90} = 0.011 \text{ mol/L}$$

وبـتطبيق عـلاقـة ثـابـت جـداء الانـحلـال فـي هـذـه المـرـحـلة يـمـكـن حـسـاب تـركـيز أيـونـات الفـضـة فـي المـحـلـول

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] \times 0.011 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.62 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$

*The End*