الفصل التاسع

معايرات الترسيب

Precipitation titrations

9-1- 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 المدروسة .

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 التحليل صحيحة هي :

1- يجب أن يكون التفاعل سريعاً وتاماً

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 .

وبشكل 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 انحلال ملح كلوريد الفضة :

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

$$K_{Sp} > [Ag^{+}] .[Cl^{-}]$$

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 المحلول أعظمية , وبالتالي هناك مساواة مابين جداء التركيز الأيوني لمكونات الملح وما بين ثابت جداء الانحلال له أي أن :

$$K_{Sp} = [Ag^{+}].[Cl^{-}]$$

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 :

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

9-2- طرائق تحديد نقطة نهاية معايرات الترسيب :

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

تعتمد طرائق الكشف هذه على تشكل بعض الألوان في المحلول . وسندرس كلاً من هذه الطرائق منفردة .

1- 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 رمزنا للمشعر الامتزازي بالرمز HIn فإنه يتأين في المحلول وفق المعادلة التالية :

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

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 :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$

والمشعر المستخدم هو الفلوريسئين 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 أنيون مشعر الفلوريسئين تبقى في المحلول على شكل In^- ويضفي عليه لوناً أصفر مخضراً In^- , $(AgCl)Cl^-)H^+$

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

– **بعد نقطة نهاية المعايرة** : يوجد في المحلول فائض من أيونات الفضة والتي تمتز على سطح الراسب كما يلي $(AgCl)\ Ag^{+}$
وعلى هذا الراسب تمتز أيضاً أنيون المشعر فيكون لدينا في وعاء المعايرة $(AgCl)Ag^{+})In^{-},H^{+}$ وبالتالي يتلون المحلول 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 المشعر المناسب الأسهل امتزاز على سطح الراسب بشكل قوي .

كما أن قيمة pH المحلول يجب مراعاتها فأي تغير في حالة توازن المشعر نتيجة تغير الـ pH المحلول يؤدي إلى تغير في حالة امتزازه .

2- طريقة مور :

تسمى هذه الطريقة أيضاً بطريقة تشكيل راسب ملون .

يمكن في هذه الطريقة تعيين الهاليدات 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 :

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl$$

- 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

$$CrO_4^{-2} + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2CrO_4$$

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 أوكسيد الفضة كما في التفاعل التالي :

$$Ag^{+} + OH^{-} \longrightarrow AgOH \downarrow$$

$$2\,AgOH \downarrow \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

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

$$2CrO_4^{2-} + 2H^{+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

ب- يجب إجراء المعايرة بعيداً عن ضوء الشمس المباشر لأن راسب كلوريد الفضة يسود بتعرضه للضوء المباشر مما يعيق تحديد نقطة نهاية المعايرة تحديداً دقيقاً .

جـ- لا يجو ز استخدام طريقة مور لمعايرة المحاليل الملونة لأنه بذلك 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 الباريو م $BaCrO_4$, لذلك يجب قبل إضافة المشعر التخلص من أيونات الباريوم في المحلول وذلك بترسيبها بمحلول من كربونات الصوديوم على شكل كربونات الباريوم وفق التفاعل التالي :

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow BaCO_3\downarrow + 2\,NaCl$$

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

3- طريقة فولهارد :

تعرف أيضا 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 $Fe_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4.24H_2O$) .

وعلى هذا الأساس فان المادة المجهولة هي أيونات الفضة والمادة الكاشفة هي ثيوسيانات البوتاسيوم 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

$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN$$

– **بعد نقطة نهاية المعايرة** : تتحد أيونات الثيوسيانات مع أيونات الحديد الثلاثي لإعطاء معقد ثيوسيانات الحديد ذي اللون الأحمر :

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

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

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

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

$$Cl^{-} + Ag^{+} \longrightarrow AgCl\downarrow \qquad K_{SP} = 1.8 \times 10^{-10}$$

أبيض

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

$$Ag^{+} + SCN^{-} \longrightarrow AgSCN\downarrow \qquad K_{SP} = 1 \times 10^{-12}$$

أبيض

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

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}\downarrow$$

أحمر

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 حج م وتركيز محلول نترات الفضة المضافة معروف وحجم المحلول المراد معايرته معروف أيضاً , فإنه يمكن حساب تركيز كلوريد الصوديوم , أي أن :

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

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

$$(AgNO_3) \quad (NaCl) \quad (KCN)$$

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

$$Ag^{+} + SCN^{-} \longrightarrow AgSCN\downarrow \quad K_{SP} = 1 \times 10^{-12}$$

أبيض

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

$$Fe^{3+} + SCN^{-} \longrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}\downarrow$$

أحمر

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 حج م وتركيز محلول نترات الفضة المضافة معروف وحجم المحلول المراد معايرته معروف أيضاً , فإنه يمكن حساب تركيز كلوريد الصوديوم , أي أن :

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

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

$$(AgNO_3) \quad (NaCl) \quad (KCN)$$

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

الجدول (1) ثوابت جداء الانحلال لبعض الأملاح

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

يلاحظ من الجدول (1) أن ثابت جداء ملح كلوريد الفضة أكبر من جميع ثوابت جداء الانحلال لباقي الأملاح , وبالتالي فإن انحلاليته أكبر ما يمكن, لذلك فإنه عند معايرة أيونات الكلوريد بالطريقة غير المباشرة فان قسماً من راسب AgCl سينحل ليشكل راسباً من ثيوسيانات الفضة AgSCN لأنه أقل انحلالاً 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 من AgBr , AgI هما أقل انحلالية 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 والتخلص منه قبل البدء بالمعايرة ومن ثم تتم معايرة نترات الفضة الموجودة في المحلول بشكل فائض باستعمال محلول من ثيوسيانات البوتاسيوم وباستخدام مشعر الحديد الثلاثي .

2- الطريقة الثانية :

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

9-3- بعض التطبيقات على معايرات الترسيب :

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

9-3-1- 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 .

2-3- معايرة نترات الفضة بكلوريد الصوديوم :

غالباً ما يتم تحديد محاليل نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من كلوريد الصوديوم بإحدى الطرائق التي يتم فيها استخدام المشعر لذلك سوف ندرس مثالاً 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 40مل وتركيزها 0.1M بمحلول قياسي من كلوريد الصوديوم تركيزه 0.1M علماً أن ثابت جداء الانحلال لكلوريد الفضة يساوي 1.8×10^{-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 10مل .

إن طريقة الحل تتم بالشكل التالي :

1- قبل بدء المعايرة :

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

$$[Ag^+] = 0.1$$

وبما أن المحلول لا يحتوي على أي كمية مضافة من كلوريد الصوديوم

$$[Cl^-] = 0$$

2- عند الوصول إلى 25% من المعايرة :

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

ويحدث التفاعل التالي :

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$

أي يتم الحصول على راسب من كلوريد الفضة أثناء التفاعل .

وبما أن :

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

بالتالي عدد الميلي مولات من Ag^+ قبل بدء المعايرة هو:

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

و عدد الميلي مولات من Cl^- المضافة هو : $0.1 \times 10 = 1 \text{ m.mol}$

وبما أن كل 1 مول من Ag^+ يتفاعل مع 1 m.mol من Cl^- فإن عدد الميلي مولات المتبقية من Ag^+ بعد إضافة 10 مل من Cl^- هي :

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

وبما أن الحجم الكلي للمحلول أصبح مساوياً إلى 50 مل بالتالي تركيز أيونات الفضة في المحلول هو :

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

أما تركيز أيونات الكلوريد في المحلول تحسب من ثابت جداء انحلال ملح كلوريد الفضة

$$AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

$$Ksp = [Ag^+].[Cl^-]$$

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

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

3-عند الوصول إلى نقطة التكافؤ :

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

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S$$

وبالتعويض في علاقة ثابت جداء الانحلال لملح كلوريد الفضة نجد :

$$Ksp = [Ag^+].[Cl^-] = S.S = S^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

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

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 ويكون في هذه الحالة :

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

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

وبما أن كل ميلي مول من Ag^+ يتفاعل مع ميلي مول واحد من Cl^- فإن عدد ميلي مولات الفائضة من Cl- في المحلول هي :

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

وبالتالي يمكن حساب تركيز أيونات الكلوريد , علما أن الحجم الكلي قد أصبح 90 مل :

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

وبتطبيق علاقة ثابت جداء الانحلال في هذه المرحلة يمكن حساب تركيز أيونات الفضة في المحلول

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

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

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

The End