

▶ معايير الترسيب

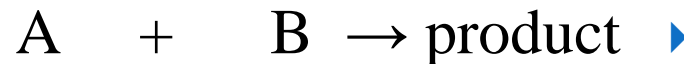
▶ Precipitation Titrations

▶ هذا النوع من المعايرات يعتبر واحد من أقدم أنواع المعايرات الحجمية بل الطرق التحليلية على الاطلاق حيث تعود بعض طرقها إلى منتصف القرن الثامن عشر. ومع ذلك ما زالت هذه الطريقة إلى حد ما جيدة وبالإمكان استخدامها لكن بشرط أن تكون المادة المحللة غير منخفضة التركيز وكذلك تفاعل الترسيب سريع.

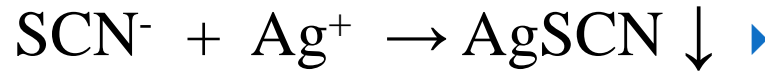
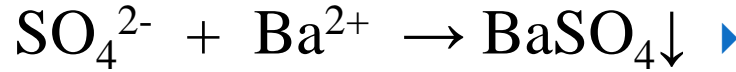
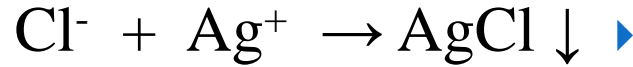
▶ الفكرة الأساسية:

▶ في معايرات الترسيب تدور الفكرة الأساسية حول حصول تفاعل بين المادة المحللة والمحلول الكاشف وينتج عن هذا التفاعل راسب هو في الواقع مركب أيوني منخفض و شحيح الذوبانية ولهذا يظهر على شكل راسب.

▶ وبمعنى آخر نحن هنا حولنا المادة المحللة من صورتها الذائبة (الأيونية) وبشكل إنتقائي إلى صورتها غير الذائبة عن طريق مفاعلها بكاشف/ مرسب كيميائي محدد.



Analyte + Reagent → precipitate ▶



المعايرات الفضية Argentometry ▶

▶ أكثر معايرات الترسيب استخداما ونجاحا هي تلك التي يستخدم فيها محلول نترات الفضة AgNO_3 كمحلول قياسي لتقدير العديد من الأنيونات السالبة التي تكون راسب شحيح الذوبان من أملاح الفضة.

▶ ومن أمثلة الانيونات السالبة التي يمكن تقديرها بمعايرات الترسيب الهالوجينات (Cl^- Br^- F^- I^-) و السيانيد CN^- والثيوسيانيد SCN^- بالإضافة إلى الكبريتات SO_4^{2-} والكربونات CO_3^{2-} والفوسفات PO_4^{2-} والكرومات CrO_4^{2-} والزرنيخات AsO_3^{2-}

▶ وبالرغم من القلة النسبية لهذه الانيونات التي يمكن تقديرها بمعايرات الترسيب إلا أن بعض هذه الانيونات على درجة عالية من الأهمية ومن ذلك مثلا الهاليدات التي قد توجد في عينات حيوية مثل بعض الادوية أو المبيدات الحشرية.

- ▶ **تنبيه:** صحيح أن كاشف نترات الفضة واسع الانتشار في معايرات الترسيب أي أنه توجد كواشف ومرسبات كيميائية أخرى ذات أهمية من مثل
- ▶ محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ الذي يمكن استخدامه لتقدير الكبريتات بتكوين راسب كبريتات الباريوم وأول ن درس هذا التفاعل العالم الكيميائي المسلم جابر بن حيان.

▶ تحديد نقطة النهاية في معايرات الترسيب

- ▶ في الواقع توجد طريقتين أساسيتين في الكشف عن نقطة النهاية في معايرة الترسيب إحداها قائمة على استخدام الطرق العلمية الآلية مثل توظيف تقنية المعايرات الجهدية باستخدام قطب انتقائي مثل قطب الكلوريد الانتقائي Cl^- ion selective electrode (مشابهة لفكرة استخدام قطب الزجاج وقياس الـ pH)

- ▶ ومن شكل منحنى المعايرة يمكن تحديد نقطة النهاية وفي الاجهزة الحديثة يمكن للجهاز تحديدها بشكل ذاتي حتى من دون الحاجة لرسم منحنى المعايرة.
- ▶ الطريقة الثانية تقوم على استخدام الأدلة الكيميائية الملونة من خلال إضافة كواشف كيميائية لمحلول المعايرة وتوظيف ظاهرة تغير اللون أو ظهور أو اختفاء عكارة في محلول المعايرة للكشف عن الوصول لنقطة النهاية.

▶ تنبيه حول آلية عمل الأدلة البصرية:

▶ في واقع الأمر نجد ان الأدلة البصرية visual indicators المستخدمة في معايير الأحماض والقواعد هي في الاصل أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة يتم انتقائها بشرط أن يكون لون المركب الاساسي يختلف بشكل حاد عن لون المركب المتأين.

▶ وبحكم ان هذه الادلة البصرية هي أحماض ضعيفة فبهذا في وجود أحماض قوية سوف تتأخر لحظة تفاعلها (ومن ثم تفككها وتأيئها) إلى لحظة استهلاك الاحماض التي هي أقوى منها وبهذا نعلم اننا وصلنا لنقطة النهاية. وهذا ما تم مناقشته في موضوع (معايرة مزيج من الاحماض).

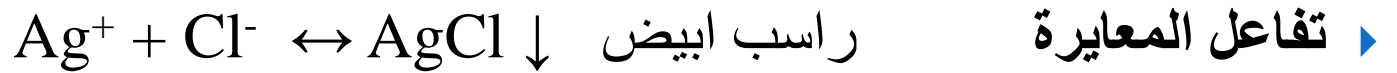
▶ وعلى نفس النسق في معايير الترسيب نجد أن الأدلة اللونية المستخدمة هنا هي عوامل ترسيب precipitating agents ضعيفة (الدليل مرسب ضعيف) وبالتالي راسبها المتكون له ذوبانية أعلى من الراسب المتكون من تفاعل الراسب المتكون بين أيونات الفضة وأيونات الهاليدات مثلا

▶ وهنا نجد أن راسب الدليل مع كاشف أيونات Ag^+ يتأخر حتى نقطة التكافؤ. وهذا ما سوف يتم توضيحه في الطرق المختلفة للكشف عن نقطة النهاية في معايير الترسيب.

أولا طريقة موهر Mohr`s method ▶

فكرة هذه الطريقة التحليلية التي طورها عالم الكيمياء الالمانى كارل موهر عام 1840 تدور حول أن الدليل المضاف يتفاعل مع كمية الكاشف titrant الزائدة بعد نقطة التكافؤ ويعطي راسب ذو لون مميز.

هذه الطريقة العلمية ناجحة لتقدير أيونات Cl^- و Br^- بمحلول قياسي من نترات الفضة في وجود دليل أيون الكرومات CrO_4^{2-}



قبل نقطة التكافؤ أي كمية من الكاشف ($AgNO_3$) سوف تكون راسب مع أيون الكلوريد Cl^- فقط دون ايون الكرومات لأن راسب كرومات الفضة أكثر ذوبانية بخمس مرات من راسب كلوريد الفضة (ولهذا قلنا أن دليل أيون الكرومات مرسب ضعيف).

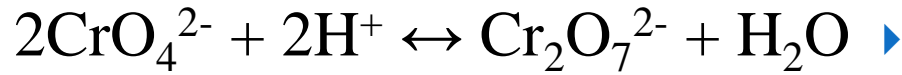
- ▶ وبهذا سوف يتأخر ترسيب أيون الكرومات CrO_4^{2-} حتى يتم استهلاك جميع ايونات هاليد الكلوريد
- ▶ وعند نقطة النهاية لا يبقى في محلول المعايرة إلا دليل الكرومات الذي يتفاعل مع كمية كاشف نترات الفضة الزائدة ليعطي راسب كرومات الفضة ذو اللون الأحمر المميز:



▶ ملاحظات على طريقة موهر

- ▶ 1-) طريقة موهر بالرغم من تاريخها القديم إلا إنها أصبحت نادرة الاستخدام في الوقت الحالي بسبب أنه تبين أن أيونات الكروم السداسي Cr (VI) لها آثار مسرطنة.

▶ (-2) يشترط في طريقة موهر أن يتم التفاعل في وسط متعادل إلى قاعدي منخفض pH 7-10 لأن أيون الكرومات في الوسط الحمضي يتحول إلى حمض الكروميك HCrO_4^- أو الدايكرومات:



▶ وكلاهما أكثر ذوبانية من كرومات الفضة لذلك يتطلب إضافة كمية أكثر من كاشف نترات الفضة لإجراء الترسيب. وهذا يعني أننا سوف نقع في خطأ إيجابي ونقدر كمية الهاليد بأكثر من قيمتها الحقيقية.

▶ أما في الوسط القاعدي العالي فهذا يؤدي إلى ترسيب أيون الفضة على هيئة هيدروكسيد فضة أو أوكسيد الفضة:



▶ وعليه يجب في طريقة موهر ضبط الـ pH عند قيمة 7-10 باستخدام محلول منظم للكربونات.

▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لمعجون الاسنان تزن 0.35 g أذيت في محلول حمض مخفف حجمه 40 ml ولتقدير كمية أيون الفلوريد-F بها تم معايرة 10 ml من المحلول المخفف بمحلول AgNO_3 تركيزه 0.01 M وحجمه 8.6 ml لذا عبر عن تركيز الفلوريد في العينة بالنسبة المئوية الوزنية w/w% و ppm

▶ الحل:

▶ عدد مولات الكاشف نترات الفضة $0.01 \times 8.6 = 0.086 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الفلوريد الكلية $0.086 \times 4 = 0.344 \text{ mmol}$

▶ وزن الفلوريد $0.344 \times 19 = 6.5 \text{ mg}$

▶ النسبة المئوية الوزنية $(0.0065 / 0.35) \times 100$

▶ $w/w\% = 1.86\%$

▶ وبحكم أننا نعلم أن:

▶ $\text{ppm} = \mu\text{g} / \text{g} = 6500 \mu\text{g} / 0.35 \text{ g}$

▶ $\text{ppm} = 18571$

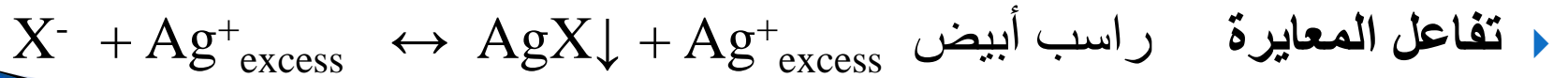
▶ ثانيا طريقة فولهارد Volhard's method

▶ وهي طريقة غير مباشرة (طريقة المعايرات الخلفية) مكتشفة من قبل الكيميائي الألماني فولهارد عام 1874م وتستخدم لمعايرة الأنيونات التي تكون راسب مع الفضة مثل أيونات الكلوريد والبروميد وعلى العكس من طريقة موهر هي أيضا جيدة للايونات الأخرى مثل اليوديد والثيوسنات SCN^-

▶ فكرة الطريقة

▶ بحكم أن ايونات I^- و SCN^- لا تناسبها طريقة موهر المباشرة وذلك لأن راسب يوديد الفضة أو راسب ثيوسيانات الفضة تمتاز وتدمص على سطح راسب كرومات الفضة وهذا ما يتسبب في جعل لون الراسب باهت بدل من اللون الأحمر ولهذا لا يتم تقدير نقطة النهاية بشكل جيد.

▶ ولهذا يستخدم في طريقة فولهارد طريقة المعايرات الخلفية للتخلص من تلك المشكلة. تضاف كمية زائدة من كاشف نترات الفضة لتكون راسب مع الأنيون السالب المراد تقديره:



▶ الكمية الزائدة من ايونات الفضة Ag^+_{excess} يتم تقديرها بطريقة المعايرة الخلفية بواسطة محلول قياسي من ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN كالتالي:

▶ **تفاعل المعايرة الخلفية** راسب أبيض $AgSCN \downarrow$ $Ag^+_{excess} + SCN^- \leftrightarrow AgSCN \downarrow$

▶ ولتحديد نقطة النهاية للمعايرة الخلفية يستخدم ايون الحديد الثلاثي Fe(III) الذي يكون معقد ذائب أحمر اللون مع أول القطرات الزائدة من كاشف SCN^- بعد نقطة التكافؤ:

▶ **تفاعل الدليل معقد احمر** $Fe^{3+} + SCN^- \leftrightarrow Fe(SCN)^{2+}$

▶ ملاحظات على طريقة فولهارد

▶ (-1) يجب أن تتم طريقة فولهارد في الوسط الحمض ولهذا تضاف قطرات من حمض HNO_3 لوسط التفاعل وذلك لمنع التحلل المائي hydrolysis لأيون الحديد الثلاثي حيث أنه يتحول بسهولة إلى هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ في الوسط القاعدي وهذا من شأنه حجب أيون دليل الحديد الثلاثي من التفاعل مع كاشف SCN^- لتحديد نقطة النهاية.

- ▶ 2-) نظرا لتكون راسب ثيوسينات الفضة $AgSCN$ في تفاعل المعايرة الخلفية فيوجد احتمالية لحصول عملية امتزاز بعض ايونات الفضة Ag^+ على سطح هذا الراسب وبهذا نقع في خطأ ايجابي لاستهلاك كمية ناقصة من كاشف SCN^- لمعايرة أيونات الفضة الزائدة
- ▶ هذا معناه أنه في المعايرة الخلفية انه سوف يتم في نهاية المطاف تقدير كمية الانيون السالب (الهاليد مثلا) بأكثر من قيمته الحقيقية.
- ▶ وعلية لتلافي هذا الأمر يجب أن يتم رج محلول المعايرة بعد كل إضافة من المحلول القياسي وذلك لمنع أيونات Ag^+ من الامتزاز على الراسب وضمان تحسين ظروف تفاعلها مع الكاشف.

▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة من الزبدة المملحة تم استخلاص ملح NaCl منها في محلول حجمه 18 ml ولتقدير كمية الملح المستخلصة تم إضافة 25 ml من محلول AgNO_3 تركيزه 0.20 M ولمعايرة الكمية الزائدة من أيون Ag^+ استخدمت 9.4 ml من محلول KSCN تركيزه 0.13 M مما سبق عبر عن تركيز ملح NaCl بوحدة g/L

▶ الحل:

▶ عدد مولات نترات الفضة $0.20 \times 25 = 5 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات ثيوسينات البوتاسيوم $0.13 \times 9.4 = 1.22 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكلوريد = عدد مولات الملح $5 - 1.22 = 3.78 \text{ mmol}$

▶ تركيز ملح كلوريد الصوديوم $3.78 / 18 = 0.21 \text{ M}$

▶ ومنه أخيرا $\text{g/L} = \text{M} \times \text{M Wt}$

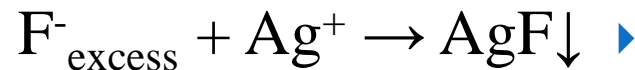
▶ $\text{g/L} = 0.21 \times 59.5 = 12.5$

▶ ثالثا طريقة فاجان Fajan`s method

- ▶ وتعرف أيضا بطريقة الأدلة الادمصاصية adsorptive indicators والتي تم تطويرها بواسطة عالم الكيمياء البولندي فاجان عام 1926م وفكرة هذه الطريقة قائمة على استخدام مركبات وادلة عضوية يكون لونها عندما تدمص / تمتز على سطح الراسب (عند نقطة النهاية) يختلف عن لونها وهي ذائبة في وسط المحلول.
- ▶ وينبغي التنوية انه يشترط في طريقة فاجان ان تتم في الوسط القاعدي وذلك لتحصل عملية تأين الدليل/ الصبغة مما يحقق آلية عمل الدليل (الشكل الايوني السالب من الدليل هو الذي يدمص على سطح الراسب ويتغير لونه).

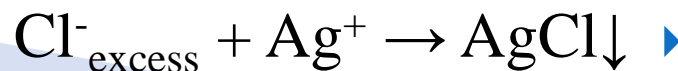
- ▶ استخدام معايرات الترسيب في تقدير الكاتيونات
- ▶ أغلب استخدامات وتطبيقات معايرات الترسيب هي لتقدير الأنيونات السالبة كالهاليدات والسيانيد والكاربونات والكبريتات والكرومات .. الخ.
- ▶ ولكن من جانب آخر يمكن توظيف معايرات الترسيب في تقدير الكاتيونات الموجبة (مثل أيونات المعادن) وذلك عن طريق استخدام فكرة المعايرات الخلفية
back titrations

▶ مثلا يمكن تقدي أيون الكالسيوم Ca^{2+} كالتالي:



- ▶ حيث أن التفاعل الثاني (تفاعل المعايرة الخلفية) يتم الكشف عن نقطة النهاية فيه باستخدام أي من الطرق الثلاثة السابقة الذكر.

▶ مثال آخر:



▶ مثال تطبيقي:

▶ عينة لمياه مجاري أحد المصانع يشك بانها ملوثة بأيونات الرصاص، إذا أخذ منها عينة حجمها 20 ml وأضيف لها كمية من محلول NaCl حجمه 13 ml وتركيزه 0.22 M والكمية الزائدة من أيونات الكلوريد تم معايرتها بمحلول قياسي من AgNO_3 حجمه 4.7 ml وتركيزه 0.15 M لذا أحسب تركيز أيونات الرصاص بوحدة ppm

▶ الحل:

▶ عدد مولات أيون الكلوريد الكلية $0.22 \times 13 = 2.86 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات Ag^+ = عدد مولات Cl^- الزائدة $0.15 \times 4.7 = 0.71 \text{ mmol}$

▶ عدد مولات الكلوريد المتفاعلة $2.86 - 0.71 = 2.16$

▶ عدد مولات الرصاص $2.16 / 2 = 1.08 \text{ mmol}$

▶ تركيز الرصاص $1.08 / 20 = 0.054 \text{ M}$

▶ $\text{ppm} = 0.054 \times 82 \times 1000 = 4428$

▶ تمرين إضافي:

▶ لتقدير أيون الكلوريد في مياه البحر في عينة حجمها 10 ml تم استخدام محلول قياسي من AgNO_3 حجمه 15 ml وتركيزه 0.12 M والكمية الزائدة من أيون الفضة تم معايرتها بمحلول قياسي من KSCN تركيزه 0.1 M وحجمه 2.4 ml وعليه أحسب تركيز أيون Cl^- في ماء البحر بوحدة g/L