جامعة كركوك

كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

كيمياء عامة (د. عمر قبله + د.إسراء)

المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

محاضرة (4)

تحليل حجمي- المعايرات

3- معايرات الترسيب Precipitation titrations

هي إحدى طرق التحليل بالمعايرة وفيها يؤدي التفاعل بين المادة موضوع التحليل والمادة القياسية (عامل ترسيب) إلى تكون مادة ناتجة بصورة غير ذائبة (راسب). وتستمر عملية الترسيب إلى آخر قطرة من المادة موضوع التحليل. وتعتبر أكثر سهولة من طرق التحليل الوزني التي تعتمد على تكوين الرواسب أيضاً، وذلك لأنه في معايرات الترسيب لا يؤثر إدمصاص الرواسب لبعض المواد الذائبة والشوائب على الراسب المتكون طالما أن المادة معلومة التركيز تتفاعل كمياً مع المادة المراد تقديرها (المادة موضوع التحليل).

تستخدم هذه المعايرات في تقدير الهاليدات. وتعتمد معايرات الترسيب على تطبيق قواعد الإتزان الكيميائي وعلى مفهوم ثابت حاصل الإذابة (K_{sp}).

شروط معايرات الترسيب:

1- أن يكون التفاعل سريع وتام.
2- ألا يتفاعل المادة القياسية مع بعض المواد المرافقة للأيونات المراد تقديرها (حساب تركيزها).
3- ألا يوجد ترسيب لاحق أو مصاحب للتفاعل.
4- وجود دليل مناسب للكشف عن نقطة النهاية.

أهم معايرات الترسيب هي المعايرات التي تستخدم فيها نترات الفضة $AgNO_3$ وتسمى المعايرات الفضية

$$AgNO_3 + MX \rightarrow \underset{\text{راسب}}{AgNO_3}\downarrow + MNO_3$$

و هي ثلاث:

1- طريقة موهر Mohr's method

2- طريقة فولهارد Volhard's method

3- طريقة فاجان Fajan's method

أولا:طريقة موهر Mohr's method

وهي معايرة مباشرة تتم بين نترات الفضة (كمادة معلومة التركيز) ومحلول لأيون الكلوريد كمادة مجهولة التركيز ويستخدم محلول كرومات البوتاسيوم أصفر اللون كدليل حيث تعرف نقطة التكافؤ بظهور راسب كرومات الفضة ذو اللون الأحمر الطوبي بعد استهلاك وتفاعل كل أيونات الكلوريد من وسط التفاعل.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow \underset{\text{أبيض}}{AgCl}\downarrow + NaNO_3$$

$$2Ag^{+} + CrO_4^{-2} \rightarrow \underset{\text{بني محمر}}{Ag_2CrO_4}\downarrow$$

لا تترسب كرومات الفضة في البداية رغم أن ثابت حاصل الإذابة لها أصغر من ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة ويعود السبب إلى أن كمية أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكلوريد أقل بكثير من كمية أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكرومات وبالتالي لا تترسب الكرومات الإ بعد ترسيب أيونات الكلوريد. معايرة موهر يجب أن تتم في وسط معتدل أو قاعدي ضعيف، لأنه في الوسط القاعدي يترسب اوكسيد الفضة $2Ag^{+} + 2OH^{-} \leftrightarrow 2AgOH \leftrightarrow Ag_2O + H_2O$

طريقة مور محدودة الإستخدام فهي تقدر الكلوريد والبروميد.

ملح نترات الفضة مادة قياسية ثانوية يتم تقييس محاليليها بواسطة NaCl للتأكد من تراكيزها قبل العمل بها.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow \underset{\text{راسب}}{AgCl}\downarrow + NaNO_3$$

لاتستخدم لتقدير المحاليل الملونة حتى لايحدث تداخل لوني بين كرومات الفضة. لاتستخدم لتقدير الكلوريد في كلوريد الباريوم لأن الباريوم يتفاعل براسب أصفر مع الكرومات لذا يجب التخلص من Ba أولا بتفاعله مع كربونات الصوديوم ليتحول إلى كربونات باريوم.

طريقة فولهارد: Volhard's method

هي معايرة ترسيب تتم عن طريق مايعرف بالمعايرة العكسية او (الردِّية). ولعل أهم تطبيق لطريقة فولهارد هو التقدير غير المباشر للهاليدات حيث تضاف في هذه الطريقة كمية زائدة ومعلومة من محلول نترات الفضة القياسي إلى محلول الهاليد ثم تعاير الزيادة من الفضة بمحلول الثيوسيانات القياسي.يستخدم في هذه الطريقة أيون الحديد الثلاثي كدليل.

يتم التفاعل بين نترات الفضة التي تتم إضافتها بكمية فائضة لمحلول العينة التي تحتوي على الكلوريد (مجهولة التركيز) في الدورق فيتكون راسب كلوريد الفضة ، وتتم معايرة الفائض من الفضة في دورق المعايرة باستخدام محلول قياسي من ثيوسيانات الامونيوم او ثيوسيانات البوتاسيوم فيتكون راسب ثيوسيانات الفضة ابيض اللون، ويتم الكشف عن نقطة النهاية عند ظهور ذو لون احمر بسبب تكون معقد الحديد الثلاثي (الدليل) والثيوسيانات وهو مركب ذائب في المحلول.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl + \underset{excess}{Ag^+}$$

$$\underset{excess}{Ag^+} + SCN^- \rightarrow \underset{white}{AgSCN} \downarrow$$

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow \underset{red}{[Fe(SCN)]^{2+}}$$

ويجب أن تجرى المعايرة في وسط حمضي حتى تمنع تميه أيونات الحديد الثلاث. وسيكون الخطأ في هذه المعايرة بسيطاً جداً لأن تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع الثيوسيانات تفاعل حساس جداً. ويمكن أن تظهر نقطة التكافؤ مبكرة وذلك لأن ثيوسيانات الفضة لها ميل لإدمصاص أيونات الفضة الموجودة حولها .ويمكن التغلب على هذه الصعوبة بالرج الشديد أثناء المعايرة حتى الحصول على لون ثابت لا يتغير بإستمرار الرج.

معايرات التعقيد: Complexometric titrations

هي نوع من التفاعلات تكون فيها ايونات الفلز (المادة موضوع التحليل) روابط تساندية مع بعض الأيونات سالبة الشحنة أو الجزيئات المتعادلة مثل ($H_2O, NH_3, OH^-, CN^-, C_2O_4^{2-} .....etc$). حيث تمنح هذه الجزيئات المتعادلة او الايونات السالبة زوج او اكثر من الالكترونات للفلز لتتكون رابطة تساندية. المركبات الناتجة تعرف بالمركبات التساندية.

***في تكوين المعقدات. يسمى الايون الفلزي (بالذرة المركزية أو الايون المركزي) ويسمى الجزئ المتعادل او الايون السالب باللاقط (Ligand).

تتم معايرة التعقيد بتفاعل حجم (معلوم التركيز) من محلول يحتوي على جزئ أو أيون قابل لتكوين مركبات معقده (متراكبات) مع حجم معين من أيون فلزي بطريقة تعتمد على طبيعة الجزئ القابل للتراكب ، فلو كان هذا الجزئ أو الأيون أحادي الترابط أي قادر على تكوين رابطة تساندية واحدة فقط مثل أيون الكلور فإن التفاعل في المحلول يتم تبعا للمعادلات التالية:

$$M + L \rightarrow M\,L$$

$$M\,L + L \rightarrow ML_2$$

$$M L_{n-1} + L \rightarrow M L_n$$

شروط معايرات التعقيد:

بالاضافة للشروط العامة للمعايرات فإن:

١ /أن يتم التفاعل بطريقة يمكن فيها إيقاف المعايرة عند تكون ناتج معين.

٢ /أن يكون لهذا الناتج المعقد درجة ثبات معقولة أي اكبر من المعقدات الأخرى التي تتكون في خطوات سابقه أو لاحقة.

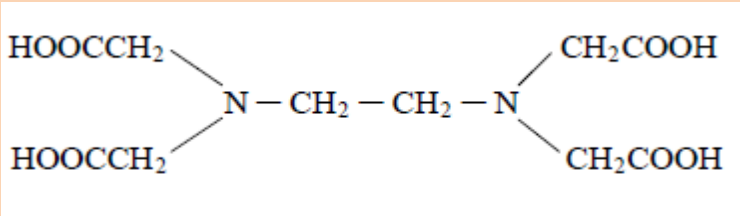
تتأثر معايرات المعقدات بطبيعة الوسط لذلك يتم التحكم في حمضية أو قاعدية وسط التفاعل باضافة كمية من محلول منظم، وهو محلول قيمة أسه الهيدروجيني ثابتة طوال مدة التفاعل.

** قسمت **اللواقط** لعدة انواع على حسب عدد الالكترونات التي يتم منحها للفلز:

1- لاقط احادي السن :Mono-dentate ligand ويحتوي على مجموعة واحدة فقط قادرة على منح زوج واحد من الإلكترونات للفلز.

2- لاقط ثنائي السن: Bi-dentate ligand وهويحوي مجموعتين تمنح زوجين الكترونيين للفلز.

3- لواقط متعددة السن: Poly-dentate ligand هناك امثلة للواقط ثلاثية ورباعية وخماسية لكن اهمها هي اللواقط سداسية السن. ومن اشهر اللواقط السداسية المستخدمة بكثرة في معايرات التعقيد (**الإديتا**) **EDTA**. وهي اختصار لل الايثيلين ثنائي الأمين رباعي حمض الخليك Ethylene Diamine Tetracetic Acid. **و صيغته الكيميائية كالتالي:**



جزئ الإديتا يحتوي على ستة مراكز قابلة لتكوين روابط تناسقية مما يمكنه من تكوين معقدات مع معظم الفلزات بالترابط معها في ستة مواقع ليكون مركبات معقده للفلز بعدد تناسقي = ٦.

*معايرات الاديتا اما انها مباشرة او غير مباشرة. وتبدا بوجود بين الماة موضوع التحليل (الايون الفلزي) والدليل في وسط التفاعل حيث يتكون معقد بينهما (معقد الفلز- الدليل)، وتبدا المعايرة ضد المادة القياسية (تحتوي على الاديتا كلاقط) حيث يتكون معقد بين الفلز والاديتا (يتفكك معقد الفلز والدليل) وعند نقطة النهاية يكون كل الفلز قد تفاعل مع الاديتا فيتكون معقد من الدليل والاديتا ذو لون معين للدلالة على نقطة النهاية.

- بصورة عامة المعقد الناتج قد يكون ملون او غير ملون لكن الدليل يغير لونه بوضوح عند نقطة النهاية بسبب تكون معقد مع المادة القياسية.

*** الشروط الواجب توفرها في معايرات الاديتا:**

1. أن يبقى لون معقد(الدليل - الفلز) قويا وواضحا حتى قرب نقطة النهاية أي حتى يصبح معظم أيونات الفلز مرتبطة مع الاديتا.
2. أن التغيير اللوني يجب أن يكون محددا أو على الأقل اختياري.
3. أن يكون معقد (الدليل - الفلز) أقل ثباتا من معقد (الاديتا - الفلز) حتى تحل الاديتا محل الدليل في معقده مع الفلز.
4. يجب أن يكون هناك تغير واضح بين لون جزيئات الدليل الحرة في المحلول ولون معقد (الدليل – الفلز) حتى يمكن ملاحظتها بسرعة.
5. يجب أن تتحقق كل الشروط السابقة عند مدى الرقم الهيدروجيني الذي تجري عنده المعايرة (باستخدام محلول منظم).