ـ تسحيحات الترسيب Precipitation titrations

يعتبر استعمال محلول نترات الفضة كعامل مرسب للكثير من الأيونات السالبة كالهالوجينات و CN^- ، S^{-2} ، SCN^- .....الخ . فتسمى العملية أحياناً بالتسحيحات الفضية Argentimatric Titration .

تعيين نقطة التكافؤ (إنتهاء التفاعل) في التسحيحات الترسيبية :-

هناك ثلاث طرق رئيسية وهي :-

أ. تكوين راسب ملون (طريقة مور) Mohr Method

تستخدم لتعيين الكلوريد والبروميد حيث يستعمل محلول كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 ، بعد نقطة التكافؤ تصبح هناك زيادة من ايونات الفضة (حرة) تتخذ من ايونات الكرومات CrO_4^{-2} حيث إن ثابت حاصل إذابة ($Ksp\ AgCl = 1.2 \times 10^{-10}$) يترسب أولاً AgCl ثم يترسب Ag_2CrO_4 لأن $Ksp\ Ag_2CrO_4 = 1.7 \times 10^{-12}$ حيث ظهور الراسب الثاني الأحمر Ag_2CrO_4 دلالة على إنتهاء التفاعل يجب أن يجري التسحيح في وسط متعادل لأن الوسط الحامضي يسبب تكون $HCrO_4$ حامض ضعيف فإن تركيز ايون الكرومات سينخفض وقد لا يزداد نتيجة ذلك حاصل إذابة كرومات الفضة فتتأخر نقطة التكافؤ .

$$2CrO_4^{-2} + 2H^+ = 2HCrO_4$$
$$= Cr_2O_7^{-2} + H_2O$$

أما في المحاليل القلوية فقد تترسب هيدروكسيد الفضة $Ksp_{(AgOH)} = 2.3 \times 10^{-8}$

ب. تكوين مركب ملون ذائب (طريقة فولهارد) (التسحيح الرجوعي) Folhard (Back Titration) Method

تتمثل الطريقة بتسحيح نترات الفضة بوجود حامض النتريك مقابل محلول ثايوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم القياسي ويستعمل محلول نترات الحديديك أو كبريتات الأمونيوم الحديديك كدليل (احمر دموي) . حيث تضاف زيادة من ايونات الفضة

$$Ag^+ + X^- = AgX \downarrow$$

بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من ايونات الفضة تسحح هذه الزيادة مع محلول الثايوسيانات القياسي بوجود دليل الحديديك (Fe^{+3}) .

$$Ag^{+} + SCN^{-} = AgSCN \downarrow$$

$$Ksp = 7.1 \times 10^{-13}$$

وزيادة الثايوسيانات بعد نقطة تكافؤها مع ايونات (Ag^{+}) سوف تتفاعل مع ايون (Fe^{+3}) (الدليل) لتكون المعقد الأحمر اللون كدالة على إنتهاء التفاعل :-

$$Fe^{+3} + SCN^{-} = [FeSCN]^{+2}$$

وتطبق الطريقة لتقدير Cl^{-} ، Br^{-} ، I^{-} في المحاليل الحامضية .
ولأن ذوبانية AgSCN أقل من ذوبانية AgCl ولمنع تفكك الراسب AgCl من جديد يضاف النتروبنزين كسائل عضوي غير ممتزج مع الماء يغطي دقائق كلوريد الفضة ويمنعها من التفكك والتفاعل Ag^{+} مع SCN^{-} (1سم^3 لكل 50 ملغ من الكلوريد) .

ج- طريقة الدلائل الأمتزازية (طريقة فاجان) Adsorption Method (Fajan Method)

دلائل الأمتزاز أما أصباغ حامضية Acid Dyes الفلورسين Fluorescein والايوسين Eosin على شكل أملاح الصوديوم أو أصباغ قاعدية Basic Dyes مثل سلسلة الرودامينات كالرودامين (Rhodamine)6G على شكل أملاح هالوجينية .
بعد نقطة التكافؤ هناك زيادة من ايونات الفضة تحيط بسطح الراسب تسمى بالطبقة الأمتزازية الأولية Primary Adsorption Layer تمسك بطبقة ثانية من الايونات الأمتزازية معاكسة لها بالشحنة هي جزيئات الدليل السالب لذلك يجب إن يكون المحيط حامضياً ليكون الدليل سالب الشحنة ويتكون اللون أصفر مخضر الى ارجواني وردي .

C- تسحيحات التعقيد Complexation Titration :-

تتضمن تسحيحات تكوين المعقدات تفاعلات بين ايونات لها القابلية على اكتساب زوج من الالكترونات أو أكثر مع ايون أو جزيئة لها القابلية على هبة (منح) زوج أو أكثر من الالكترونات مكونة ايونات متراكبة معقدة ذائبة أو مركبات تناسقية Coordination Compounds لها استقرارية عالية .

يسلك ايون العنصر في هذه التفاعلات كحامض لويس (ذرة مركزية) أو (ايون مركزي) فيما يسلك الليكاند (العضيدة) Ligand كقاعدة لويس .

تختلف العضائد في عدد الالكترونات التي يمكن أن تهبها فإن لكل ايون أو جزيئة من CN^- , H_2O , NH_3 قابلية على هبة زوج واحد من الالكترونات وتدعى أحادية المخلب أو الكلاب Monodentate أما اثيلين ثنائي الأمين $H_2N\ CH_2CH_2\ NH_2$ فله القابلية على هبة زوجين من الالكترونات وتدعى ثنائية المخلب أو الكلاب أو السن Bidentate أما EDTA اثلين ثنائي الأمين رباعي حامض الخليك فهو رباعي وسداسي السن

Gravimetric Analysis التحليل الوزني

يعتمد التحليل الوزني على قياس وزن المادة المعلومة التركيب التي يمكن ربطها كيميائياً بالانالايت (المادة المراد تقديرها) بمعادلة كيميائية ومعامل حسابي .

وهنالك صنفين من التحليل الوزني :-

أ. طرق التطاير Volatile Methods :-

وتفصل المادة المراد تقديرها على هيئة غاز عن بقية مكونات النموذج وهنا يعتمد التحليل على وزن المادة المتطايرة أو على وزن المادة غير المتطايرة .

$$Na_2CO_{3(s)} \xrightarrow{(1180\ ^\circ C)} Na_2O_{(S)} + CO_{2(g)}$$

$$MgCO_{3(s)} \xrightarrow{(550\ ^\circ C)} MgO_{(S)} + CO_{2(g)}$$

ب. طرق الترسيب Precipitation Methods :-

وهنا فإن الفصائل المراد تعيينها (تقديرها) تتفاعل كيميائياً مع كاشف (عامل مرسب) لتعطي ناتجاً ذا ذوبانية محدودة وبعد عملية الترشيح والغسل والتجفيف أو الحرق وحسابات العامل الوزني يتم تقدير النسبة المئوية للأنالايت (النموذج) .

الصفات التي يجب توفرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :-

1. تركيب كيميائي ثابت ومعروف .
2. قليل الذوبانية جداً .
3. التركيب البلوري : له بلورات كبيرة يسهل ترشيحها .
4. نقاوة عالية خالي من الشوائب .
5. الثابت الفيزيائي العالي (ثابت في حرارة التجفيف) وغير ماص للرطوبة و CO_2 وغير متأثر بـ O_2.

ميكانيكية تكوين الراسب:-

إن تأثير فوق الإشباع Q-S/S ، حيث Q هو تركيز المذاب الآني ، S هي الإذابة عند حالة الاتزان (خلال تكوين الراسب)على حجم الدقيقة يمكن أن يبرز بافتراض طريقتين للترسيب :

أ. تكوين النوية Nucleation :-

هي عملية الإتحاد الأدنى للايونات أو الجزيئات (أربعة أو خمسة) لتكون طور ثاني ثابت ويمكن أن يظهر ترسيباً إضافياً أو بواسطة تكوين نوية إضافية أي تكون عملية تكوين النويات أسرع من عملية نمو البلورات . وهنا سيحتوي الراسب على عدد كبير من النويات الصغيرة الحجم (دقائق صغيرة الحجم) أي راسب غروي أوعالق .

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 \left(\frac{Q - S}{S}\right)^n$$

غالباً ماتكون $n = 4$.

ب. نمو الدقيقة Particle Growth :- وهنا تترسب المادة الصلبة على النوية الأصلية (الأولية) بشكل أسرع من تكوين النوية وهنا سيكون الراسب عبارة عن دقائق كبيرة الحجم (بلورات كبيرة الحجم) أي راسب بلوري Crystalline Precipitation .

$$\text{Rate of Growth} = K_2 \left(\frac{Q - S}{S}\right)$$

خطوات عملية الترسيب :-

1. **تحضير وتهيئة النماذج :-**
   وتتضمن وزن العامل المرسب وتحضير محلول منه بإذابة المادة المراد ترسيبها وتحضير المحلول المنظم ومحاليل الغسل والحوامض والقواعد .
2. **الترسيب :-**
   وهنا يجب إضافة محلول مخفف للعامل المرسب ببطء الى محلول ساخن من المادة المراد ترسيبها مع التحريك المستمر .
3. **الهضم والتعمير :-**
   وتتضمن العملية إعادة إذابة الراسب من جديد من خلال تسخين الراسب حتى الذوبان وتركه ليبرد من جديد وببطء وتعاد العملية أكثر من مرة للتخلص من تلوث الراسب بالاحتباس .
4. **الترشيح :-**
   حيث يستعمل ورق ترشيح بأقطار ومسامات مختلفة حسب حجم دقائق الراسب وحسب الخطوة التالية هل هي حرق فيستخدم ورق عديم الرماد Ash Less وإذا كان تجفيف فيستخدم ورق ترشيح عادي ويمكن استعمال الترشيح في قمع بخنر لزيادة سرعة عملية الفصل أو الترشيح .
5. **غسل الراسب :- يغسل الراسب في محاليل كيميائية الكتروليتية غالباً لتخليص الراسب من الملوثات التي معه .**
6. **التجفيف Dry أو الحرق Ignition :-**
   التجفيف بدرجة 115 °C – 120 لتخليص الرواسب من الرطوبة (الماء) في اوفن Oven أو الحرق الى درجات حرارة تصل الى 1600 °C في Furnace أي تحويلها الى صيغة كيميائية أو مركب أخر .

7. الحسابات الكيميائية :- هنا يجب ربط المادة الكيميائية المراد تقديرها بالراسب الأخير من خلال علاقة رياضية حسابية تسمى بالعامل الوزني .

$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{a \times g\ fw \quad \text{of The Substance Sought}}{b \times g\ fw \quad \text{of The Substance Weighed}}$$

$$A\ \% = \frac{wt\ \ ppt \times \left(\frac{a \times g\ fw\ A}{b \times g\ fw\ \ ppt}\right)}{\text{Wt Sample}} * 100$$

مثال// يتحول Fe_3O_4 الى Fe_2O_3 ما هوَ العامل الوزني ؟

$$2Fe_3O_4 + [O] = 3Fe_2O_3$$

$$\text{Gravimetric Factor} = \frac{3 \times g\ fw \quad Fe_2O_3}{2 \times g\ fw \quad Fe_3O_4} = 1.035$$

الترسيب اللاحق Post Precipitation :-

ويقصد به ترسيب ايوناً أو جذراً أو مركباً آخر موجود ضمن النموذج بعد ترسب الراسب الأصلي المراد ترسيبه وهنا ينصح بإجراء عملية الترشيح بأسرع وقت .

الترسيب من محلول متجانس Homogeneous Precipitation :-

وهنا يتم تحرير العامل المرسب آنياً في المحلول (دون إضافته الى المادة أو المحلول المراد ترسيبه) حيث يقلل هنا تأثير التلوث بالاحتباس أو القفص وكذلك التلوث وكذلك لضمان الحصول على راسب بلوري ذو بلورات كبيرة الحجم ومثال ذلك تحرر S^{-2} من تسخين محلول الثايواسيتاميد في وسط حامضي لترسيب ايونات الطائفة الثانية الموجبة وكذلك تسخن اليوريا لتحرير ايون OH^- لترسيب Fe^{+3} , Al^{+3} .

الترسيب المشارك Co Precipitation :-

ويمثل تلك العمليات التي يتم فيها ترسيب مكونات المحلول أثناء عملية الترسيب والتي تكون ذائبة في الحالة الأعتيادية بسبب تقارب ثابت حاصل الإذابة للمركب المراد ترسيبه وآخر في المحلول لذلك هنا يجب إضافة عامل حجب أو مسك للمادة الثانية ومنعها من الترسب مع المادة الأصلية .

الأكتناء (الاحتواء) الأحتباس Occlusion والتضمين Inclusion :-

هو عملية إحاطة الراسب للملوثات وترسبها حولها أي تحتجزها أو تحبسها أو تحتويها لذلك يفضل إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر الى محلول ساخن وإجراء عملية الهضم والتعمير أو إجراء الترسيب من محلول متجانس .