معايرات الترسيب
Precipitation Titrations

Dr.Jehad M Diab, faculty of pharmacy,DU

jehaddiab61@gmail.com

معايرات الترسيب

طرق حجمية تعتمد على تشكيل مركبات قليلة الانحلال،أشهر هذه الطرق هي تشكيل أملاح الفضة القليلة الانحلال.حيث طبقت وما زالت تطبق في التحليل الروتيني للمواد: وفقاً للتفاعل التالي:Ag^+, Cl-, Br-,I^-,SCN-

$$Ag^+ + X^- \rightarrow AgX(s)$$

تشكل هذه الطرق جزءاً خاصاً في التحليل الحجمي يسمى المعايرة بمقياس الفضةِ Argentometry .

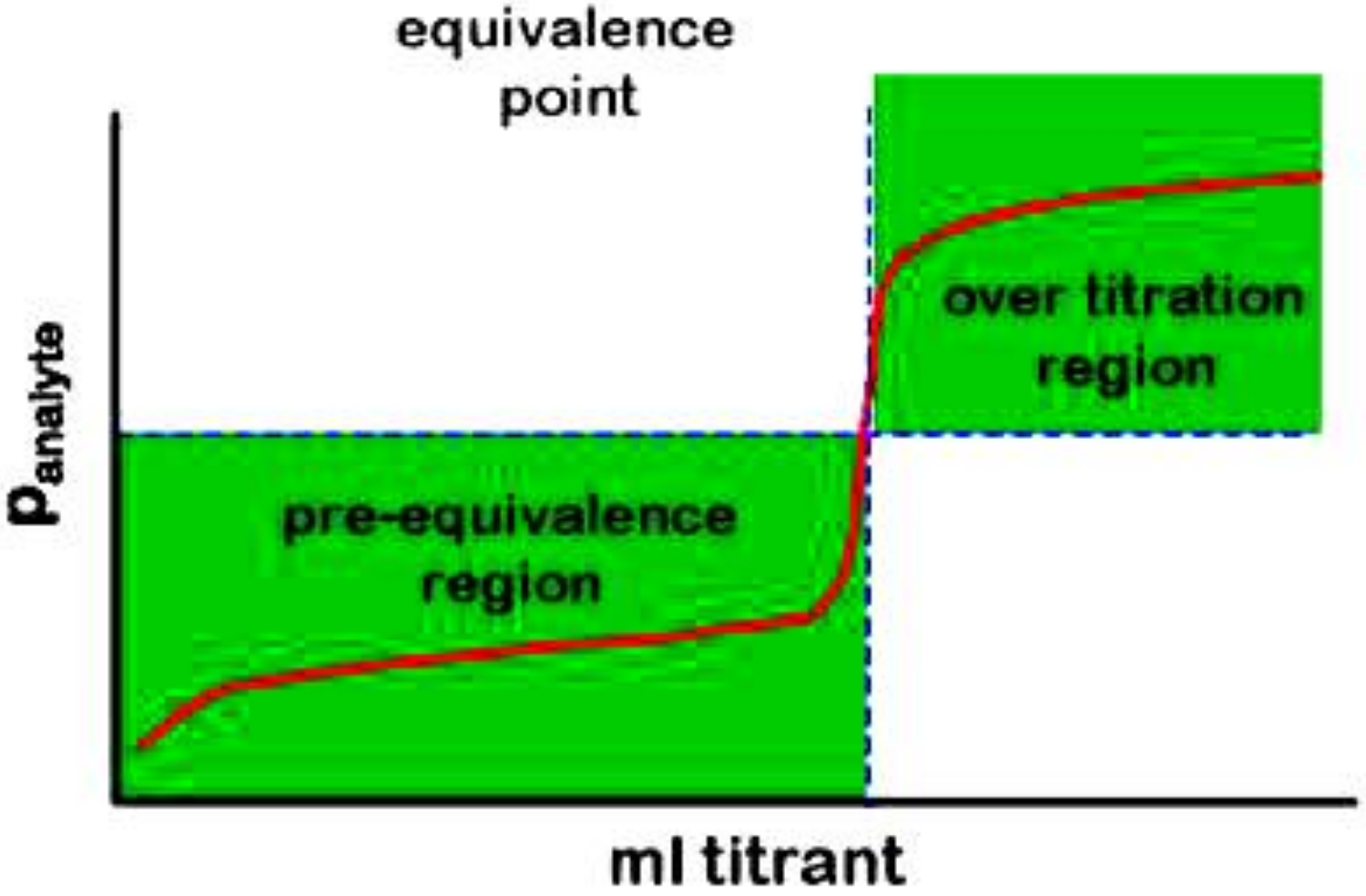
منحنيات المعايرة:Titration curves

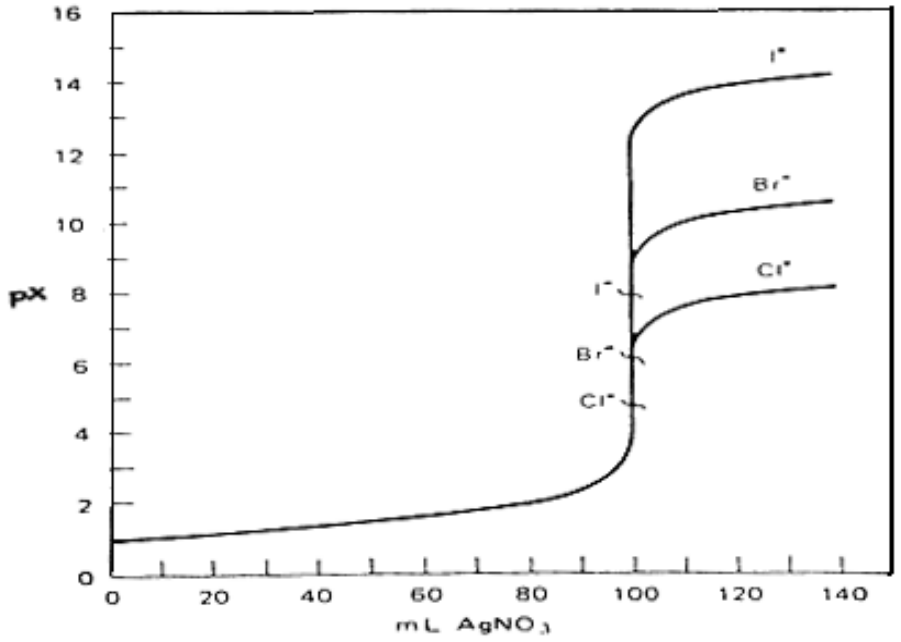
-اختيار االمشعر

-تركيز الكاشف

-تمام التفاعل

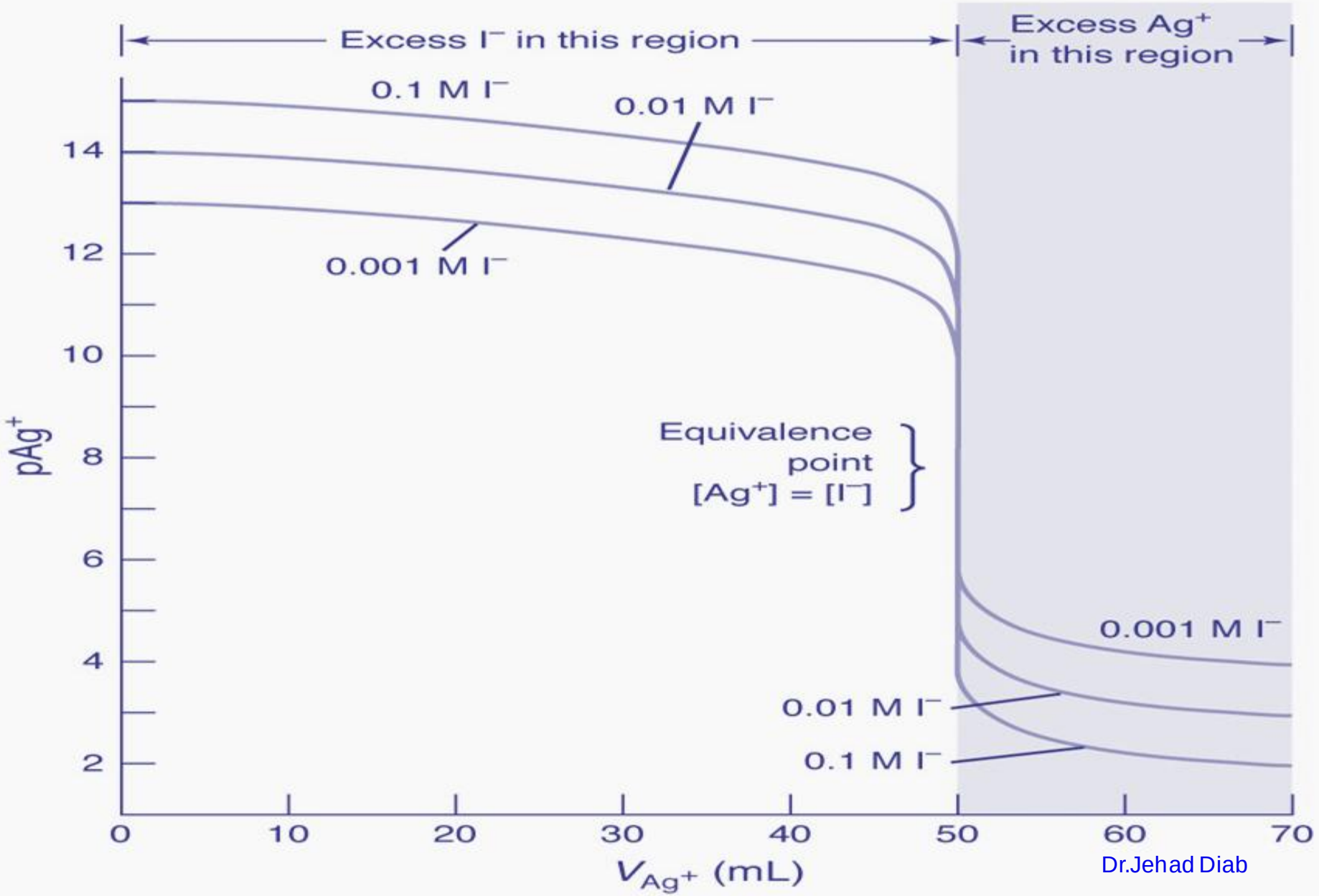
منحنيات المعايرة في معايرات الترسيب

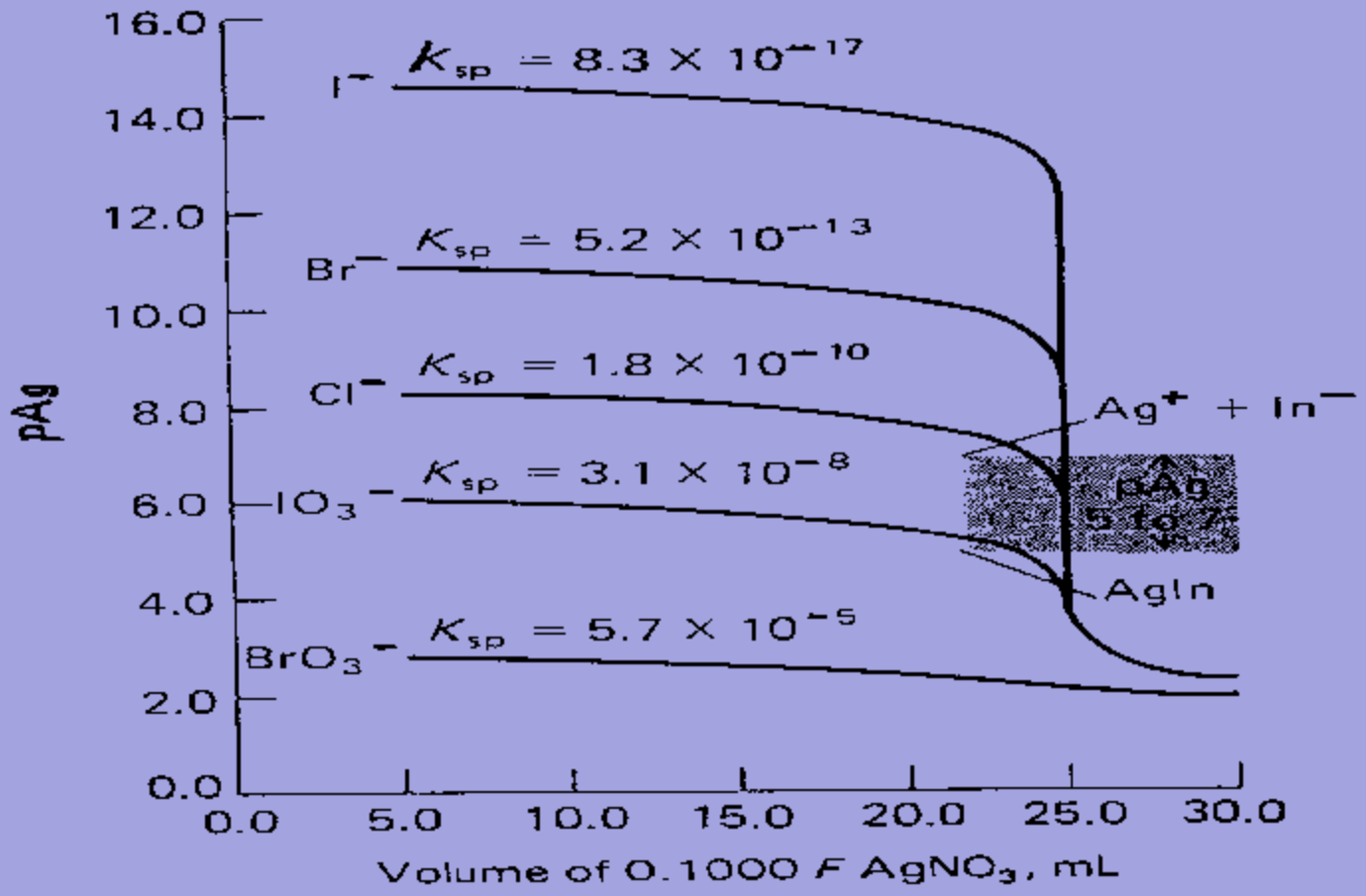




معايرة مزيج من I^-, Br^-, Cl^-

تاثيرالتركيز على قفزة المعايرة





الشكل (2-5) تأثير تمام التفاعل على منحنيات المعايرة . يمثل كل منحني معايرة 50 مل من محلول الشارسية ذات تركيز 0.05M بمحلول نترات الفضة تركيزه 0.10M.

Dr.Jehad Diab

المشعرات:Indicators

1-المشعرات التي تتفاعل مع الكاشف وتعطي راسب عند نقطة النهاية.

-طريقة مور Mohr :

معايرة شواردالكلور والبروم بنترات الفضة بوجود مشعر كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl(s)$$

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$$

ينبغي ضبط ال pH في طريقة مور:

في وسط حمضي: $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$،

$Ag_2Cr_2O_7$ أكثر انحلالا من Ag_2CrO_4 مما يؤدي إلى إضافة زيادة من Ag^+ مما يجعل المعايرة غير دقيقة.

في وسط قلوي:

$$2Ag^{+} + 2OH^{-} \rightarrow 2AgOH(S) \rightarrow Ag_2O(S) + H_2O$$

الوسط المناسب هو الوسط المعتدل وما حوله(pH=7-8.5) .تتحقق البيئة القلوية الضعيفة بإضافة البوراكس أوثاني الفحمات.

2-المشعرات التي تعطي معقد ملون :Volhard method -طريقة فولهارد

-المعايرة المباشرة ل Ag^{+} بمحلول SCN^{-} :

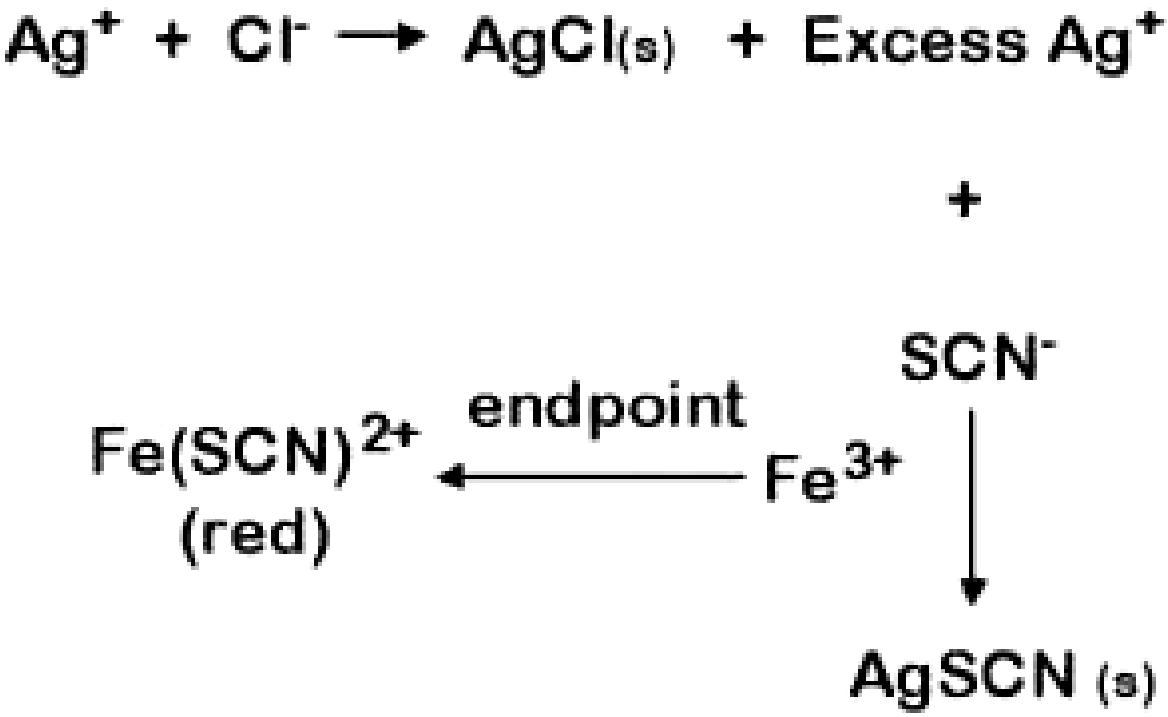
$$Ag^{+} + SCN^{-} \rightarrow AgSCN(s)$$

$$Fe^{3+}(Indicator) + SCN^{-} \rightarrow FeSCN^{2+}(red\ complex)$$

-المعايرة غير المباشرة لشوارد Cl^{-} وBr^{-} :

تجري المعايرة بإضافة زيادة من محلول Ag+ إلى العينة وتعاير الزيادة بمحلول تيوسيانات البوتاسيوم القياسي في وسط حمضي لمنع بعض الشارسبات مثل الفحمات والكرومات والزرنيخات من الترسيب كاملاح فضة لتدخلها بالمعايرة.

Volhard method :طريقة فولهارد



بخلاف بقية الهاليدات،AgCl أكثر انحلالاً من AgSCN :

$$AgCl + SCN^- \rightarrow AgSCN\,(s) + Cl^-$$

مما يؤدي إلى إضافة زيادة من التيوسيانات وبالتالي تكون نتيجة المعايرة لCl^- غيردقيقة.لذا نلجأ إلى الترشيح أوإضافة مادة Nitrobenzene التي تغلف الراسب وتمنع التفاعل مع SCN^-.

3- طريقة فاجان: Fajans (Cl^- , Br^- , I^-)

تعتمد هذه الطريقة على مشعرات الإمتزاز Adsorption Indicators .

في هذا النوع من المشعرات يحدث تفاعل المشعر على سطح الراسب ويوجد المشعر الذي هو نوع من الصباغ في المحلول بشكل متشرد عادة شارسبة.لشرح ذلك ندرس معايرة Cl^- ب Ag^+ :

Fajans method :طريقة فاجان

This is an absorption indicator method where the endpoint reaction occurs on the surface of the AgCl precipitate.

It relies on the change in the primary absorbed ion which occurs when we go past the equivalence point.

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

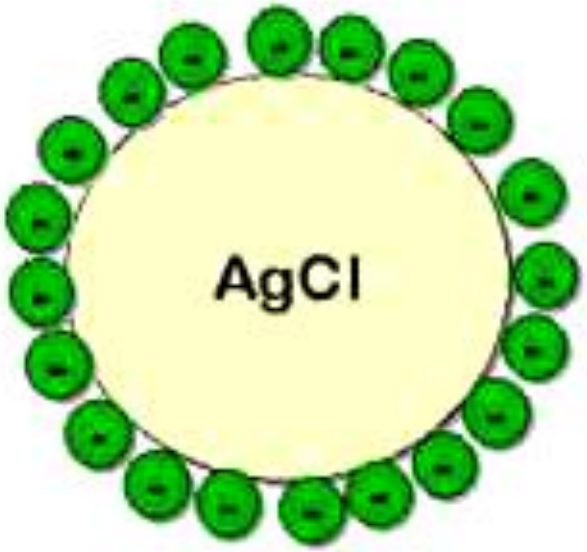
$$Ag^{+} + AgCl + Indic \longrightarrow AgCl:Ag^{+}\ Indic^{-}$$

المشعر: ثنائي كلور الفلوروسين: dichlorofluoroscein

Fajans method

قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ

Prior to reaching the equivalence point.



Until we reach the equivalence point, chloride is in excess.

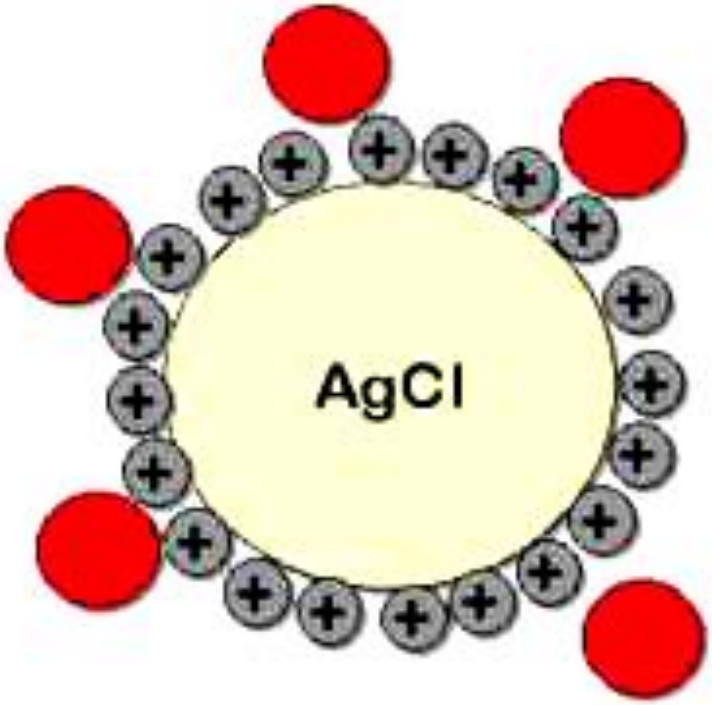
It is our primary absorbed ion.

The outer surface is negative which acts to repel the indicator.

Fajans method

بعد الوصول إلى نقطة التكافؤ

After passing the equivalence point.



After the equivalence point, silver ion is in excess.

It becomes our primary absorbed ion.

Our indicator can now be attracted to the surface.

مشعرات الإمتزاز: تعتمد طريقة فاجان على الخواص الفيزيائية والكيميائية للراسب والمشعر:

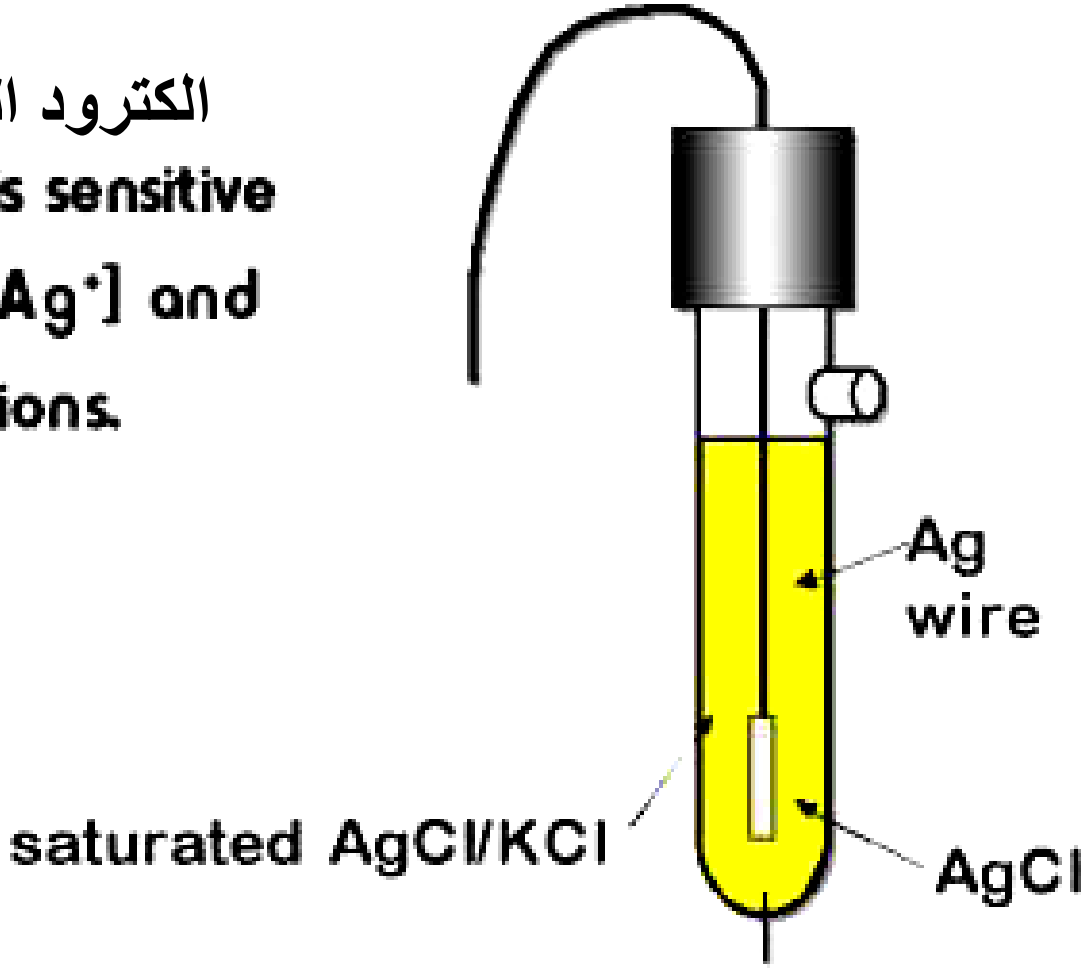
- يجب ان تكون أبعاد جزيئات الراسب ابعاد غروية (10^{-6}-10^{-4} mm) لتعطي سطح أعظمي يسمح للمشعر بالإمتزاز على سطح الراسب،يمكن إضافة الديكسترين لمنع تكتل الراسب الغروي
- يمتز الراسب الشوارد المكون منها(خاصة بالرواسب الغروية)
- ضبط ال pH بحيث يوجد المشعر بالشكل الشاردي الوسط القلوي الضعيف هو الوسط المناسب حيث يسيطر الأساس القرين للمشعر

الأسس الضعيفة كمشعرات تعمل في وسط حمضي ويكون المشعر على شكل شارجبة وتكون شحنة الراسب سالبة.من مشعرات الإمتزاز(المشعر على شكل شارسبة) الفلوروسئين ومشتقاته أخضر بروم الكريزول،ايوزين. من مشعرات الإمتزاز (المشعر على شكل شارجبة) بنفسجي المتيل(اساس ضعيف)،ازرق بروم الفينول(أساس ضعيف)،أورتو كروم T (أساس ضعيف)

4-المشعر الكموني:يستعمل الكترود الفضة كمشير وقطب الكالومل كشاهد

Ag/AgCl الكترود الفضة

This electrode is sensitive to changes in [Ag^+] and [Cl^-] concentrations.



Potentiometric detection

الكشف الكموني

Ag/AgCl

Electrode response is defined as

$E_{measured}$ = a constant + 0.059log[Ag^+]

الكمون المقاس يتعلق بتركيز شاردة الفضة في وسط المعايرة

The net result is that we obtain a a log based response which indicates the concentration of free silver ion.

Since silver and chloride concentrations are inversely related, it also can be used to measure chloride concentrations.

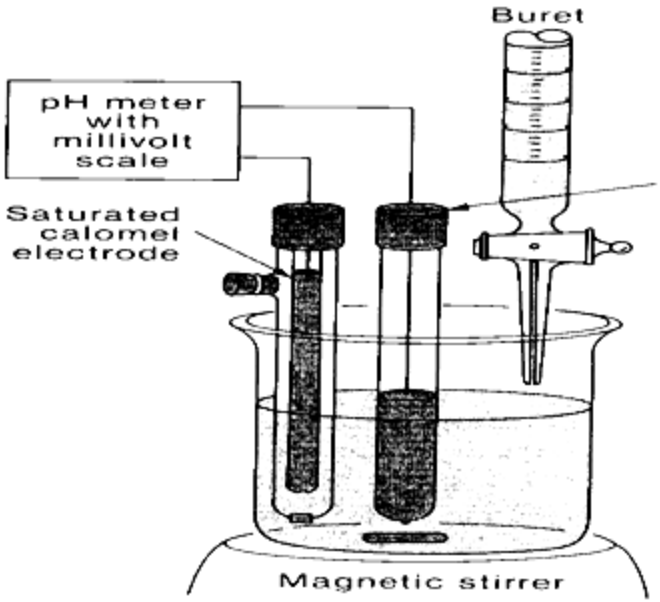
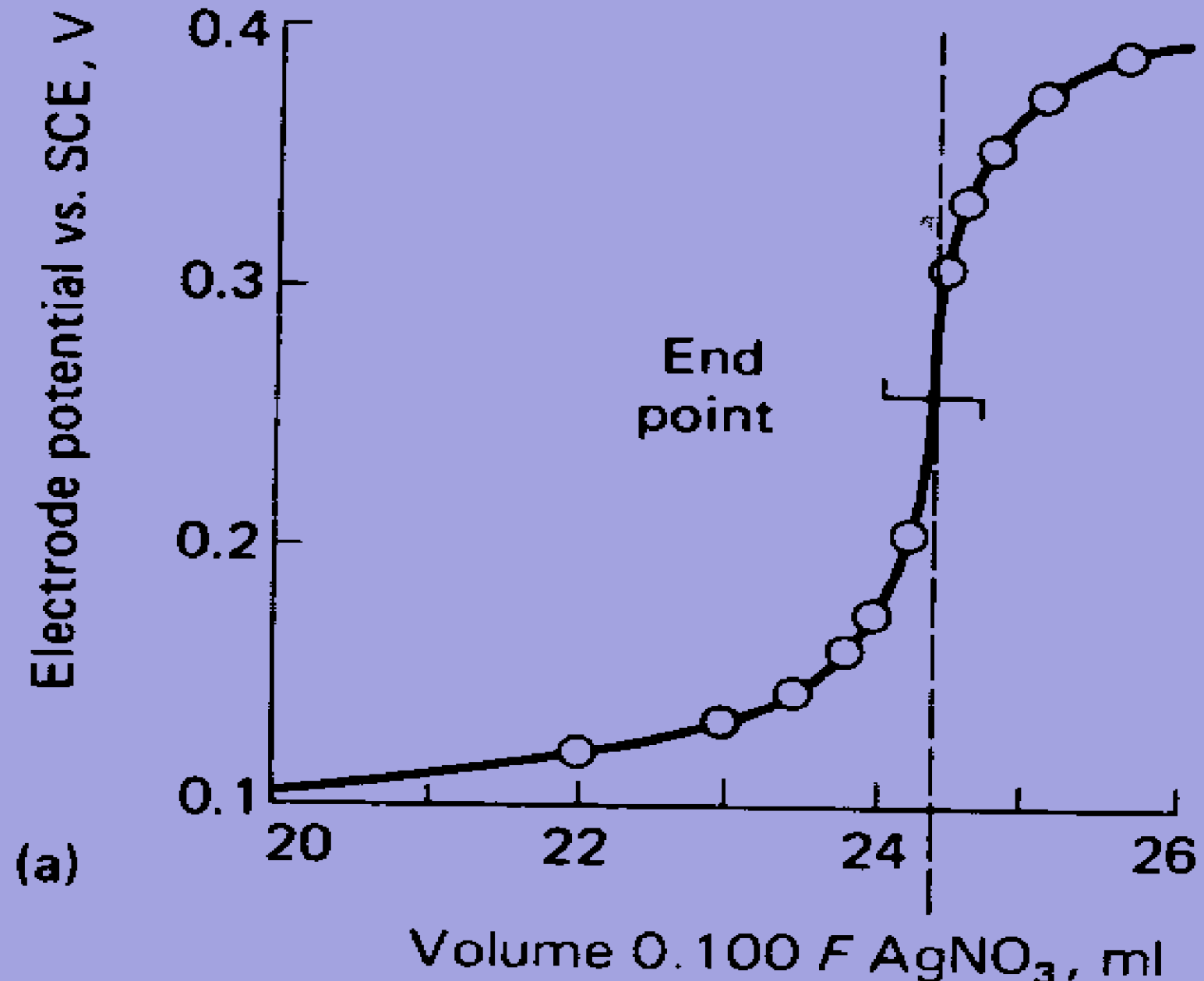


Figure 15 – 15 Apparatus for a potentiometric titration.

Table 15 – 4 Potentiometric Titration Data for 2.433 mmol of Chloride with 0.1000 F Silver Nitrate

Vol $AgNO_3$, mL	E vs. SCE, V	$\Delta E/\Delta V$, V/mL	$\Delta^2 E/\Delta V^2$, V/mL^2
5.0	0.062		
		0.002	
15.0	0.085		
		0.004	
20.0	0.107		
		0.008	
22.0	0.123		
		0.015	
23.0	0.138		
		0.016	
23.50	0.146		
		0.050	
23.80	0.161		
		0.065	
24.00	0.174		
		0.09	
24.10	0.183		
		0.11	
24.20	0.194		2.8
		0.39	
24.30	0.233		4.4
		0.83	
24.40	0.316		5.9
		0.24	
24.50	0.340		1.3
		0.11	
24.60	0.351		0.4
		0.07	
24.70	0.358		
		0.050	
25.00	0.373		
		0.024	
25.5	0.385		
		0.022	
26.0	0.396		
		0.015	
28.0	0.426		

Dr.Jehad Diab


Electrode potential vs. SCE, V
0.4
0.3
0.2
0.1
End
point
20
22
24
26
Volume 0.100 F AgNO3, ml
(a)

مثال: تمت معايرة عينة من نترات الفضة حجمها 40 مل وتركيزها 0.1M بواسطة محلول قياسي من كلوريد الصوديوم 0.1M .احسب تركيز شوارد الكلور والفضة مع قيمة الp لها في كل مرحلة من المراحل التالية:

1-قبل بدء المعايرة 2-عند الوصول إلى نقطة 25% من المعايرة 3-عند الوصول إلى نقطة 100% من المعايرة 4-عند إضافة كمية زائدة من كلوريد الصوديوم 10مل علماً أن ثابت جداء الإنحلال للراسب AgCl يساوي $1.8*10^{-10}$.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl(s) + NaNO_3$$

1-قبل بدء المعايرة توجد شوارد الفضة والنترات فقط وبالتالي يكون لدينا:

$[Ag^+]=0.1M$, $pAg=1$, $[Cl^-]=0$

2-عند الوصول إلى نقطة 25% من المعايرة نكون قد أضفنا 10 مل من NaCl إلى محلول نترات الفضة:

$[Ag^+]=40*0.1-10*0.1/50=0.06$ M, $pAg = 1.22$

Dr.Jehad Diab

Ksp_{AgCl} =[Ag+][Cl^-]=$1.8*10^{-10+}$=[Cl^-][.06]

[Cl^-]=$3*10^{-9}$,pCl^-=8.52

3-عند الوصول إلى 100% من المعايرة،نكون قد اضفنا 40 مل من NaCl :

K_{sp}=[Ag^+][Cl^-]=S^{2+}=$1.8*10^{-10}$,S=[Ag^+]=[Cl^-]=$1.34*10^{-5}$M

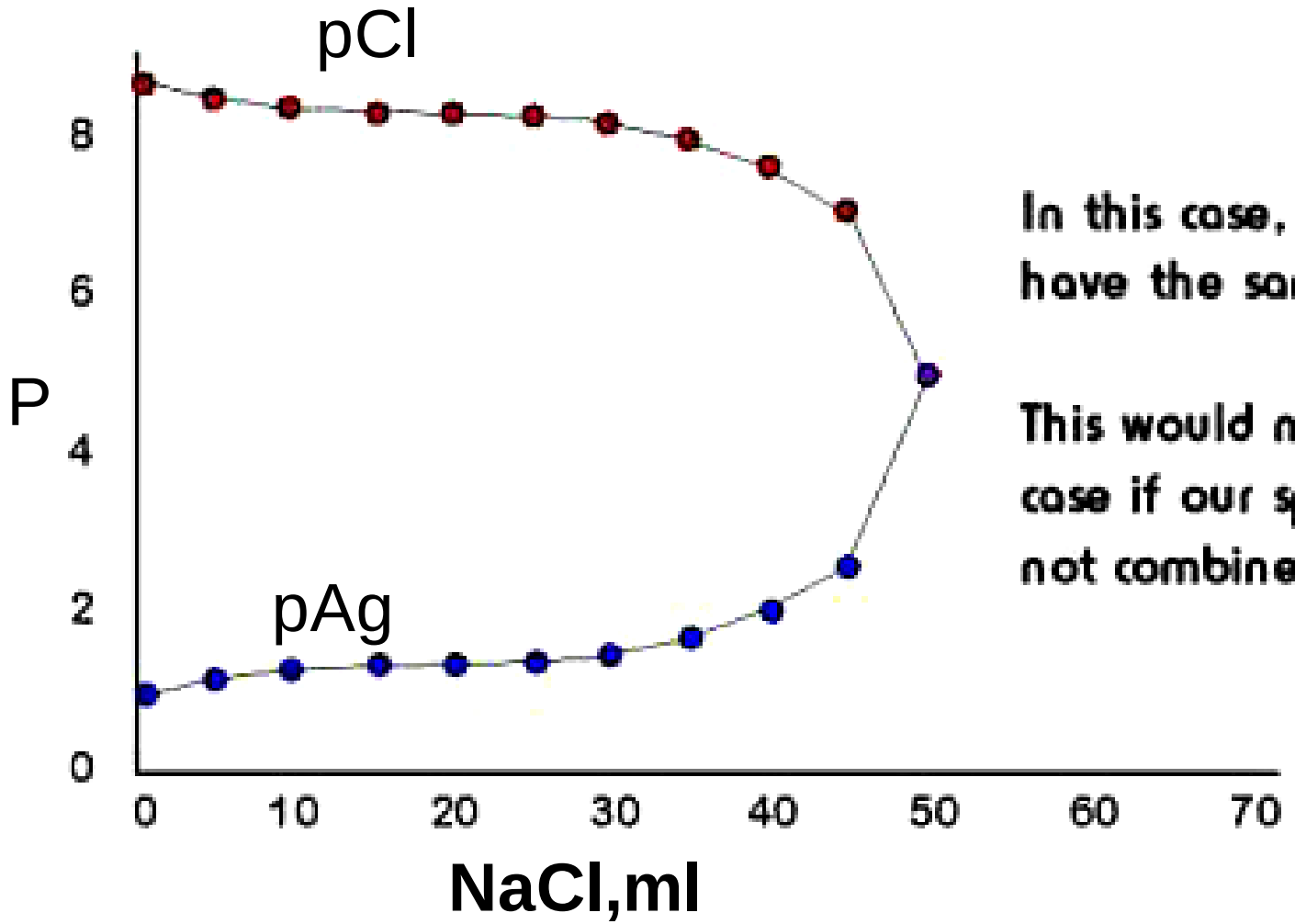
pAg = pCl =4.87

4-عند إضافة 10مل فائض من NaCl :

[Cl^-]=50*0.1-40*0.1/90=0.011M,pCl=1.95

Ksp=[Ag^+]*0.011=1.8*10-10,[Ag^+]=1.62*10-8,pAg=7.79

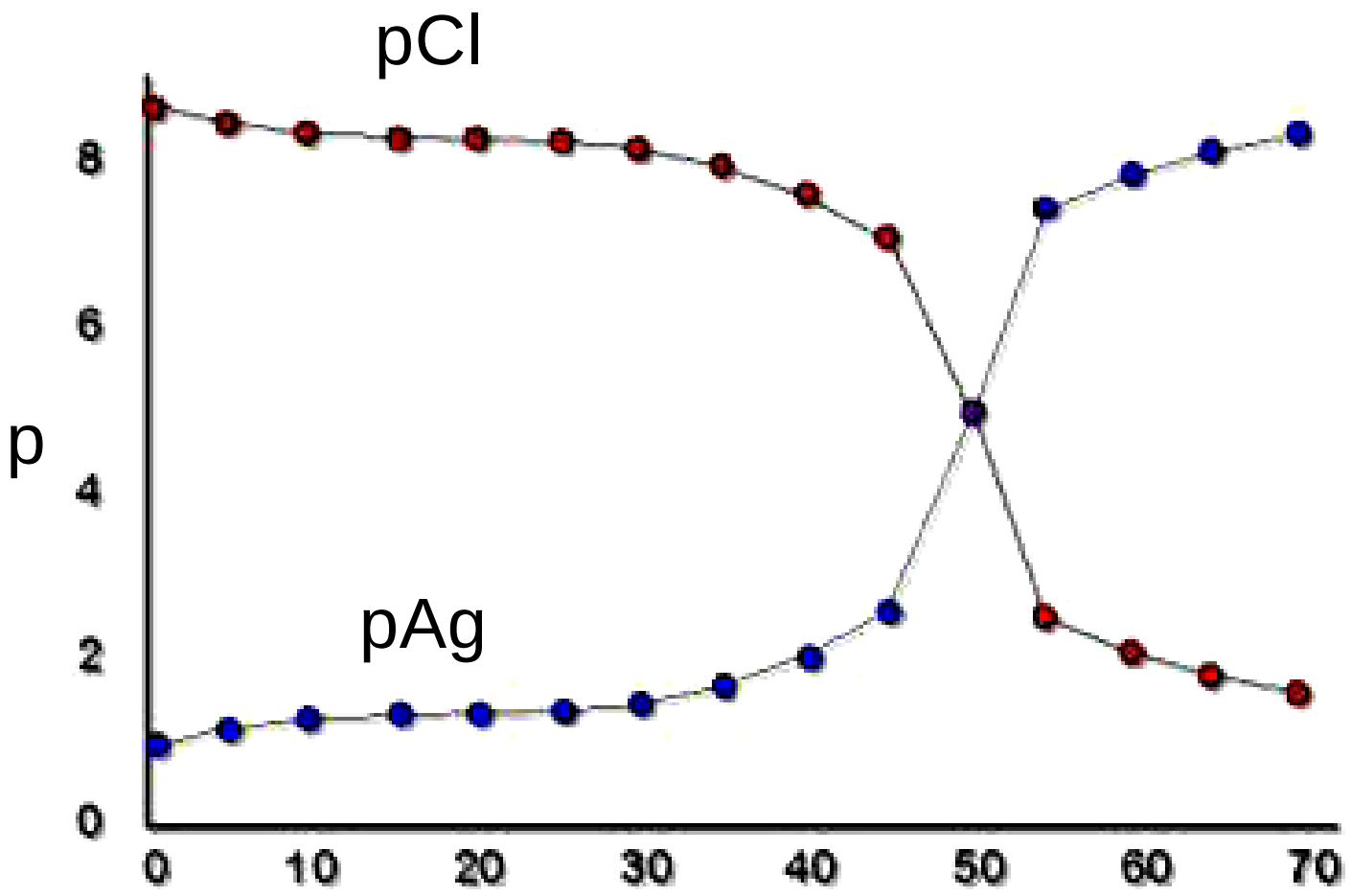
The equivalence point



In this case, both points have the same value.

This would not be the case if our species did not combine 1:1

Complete titration curve



Problem :primary-standard $AgN0_3$ solution its concentration is 0.085 M. What volume of this solution will be needed to react with 381.1 mg of $BaCl_2.2H_20$?

$2\ AgN0_3 + BaCl_2 \Longrightarrow Ba(N0_3)2 + 2\ AgCl$

MW, $AgN0_3$ = 169.873 g/mol

MW, $BaCl_2.2H_20$ = 244.26 g/mol

$mol_{BaCl2} = W / MW = 0.3811g / 244.26g = 1.560xl0^{-3}mol$

$C_{AgNO3}\ xV_{AgNO3} = 2 \times mol\ BaCl_2$

$0.085\ xV_{AgNO3} = 2\ x1.560xl0^{-3}$

$V=36.70\ ml\ \ AgNO_3$

مثال: تم سحق 3 اقراص من NaCl ،اضيف لها 26.5 مل من محلول نترات الفضة 0.2 M .حمض الوسط بشدة بحمض الأزوت.بعد ازالة الجزء الصلب ،تمت معايرة الرشاحة وسوائل الغسل ب 5 ml 0.05 M KSCN احسب متوسط القرص الواحد من NaCl بال مغ علماً أن $Mw_{NaCl}=58.50$

m.moles AgNO3: 26.5*0.2-5*0.05=5.05

MVAgNO3= Wt/58.5

50.05=Wt/58.5=> wt=5.05*58.5=298mg

298/3=98.5 mg /tablet.

اذا كان المحتوى النظري لكل قرص 100 mg يكون المردود المئوي

98.(5*100)/100=98.5%