2. تسحيحات الترسيب Precipitation Titration :-

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 التايوسيانات 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) .

ح. 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 الروداميناات 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 .

3. 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

ثابت التكوين التدريجي الإجمالي :-

تتواجد معظم ايونات العناصر في المحاليل المائية متميأة وعلى هيئة $M(H_2O)_n^{+n}$ وإن تكوين مركبات أخرى يتم بإحلال الليكاند محل جزيئات الماء وتحدث التفاعلات بصورة متسلسلة كما موضحة فيما يلي :-

$$Zn(H_2O)_4 \xrightarrow[K_1]{NH_3} Zn(NH_3)(H_2O)_3 \xrightarrow[K_2]{NH_3}$$

$$Zn(NH_3)_2(H_2O)_2 \xrightarrow[K_3]{NH_3} \rightarrow$$

$$Zn(NH_3)_3(H_2O) \xrightarrow[K_4]{NH_3} Zn(NH_3)_4$$

حيث K ثابت التكوين المرحلي أما Bn فهو ثابت التكوين الإجمالي الكلي Over All Formation وهنا B_4 (أربعة مراحل) .

$$B_4 = \frac{[Zn(NH_3)_4]}{[Zn^{+2}][NH_3]^4} = K_1\,K_2\,K_3\,K_4 = 1.15 \times 10^9$$

$$B_3 = \frac{[Zn(NH_3)_3]}{[Zn^{+2}][NH_3]^3} = K_1\,K_2\,K_3 = 1.0 \times 10^7$$

$$B_4 = \frac{[Zn(NH_3)_2]}{[Zn^{+2}][NH_3]^2} = K_1\,K_2 = 4.08 \times 10^4$$

$$B_1 = \frac{[Zn(NH_3)]}{[Zn^{+2}][NH_3]} = K_1 = 186$$

تعيين إنتهاء التفاعل في تسحيحات الأيونات المتراكبة (المعقدات) :-

هناك ثلاث طرق رئيسية هي :-

أ. استعمال مواد عديمة اللون نسبياً ولها القابلية على التفاعل مع ايون المادة القياسية مكوناً لوناً مميزاً أو مادة قليلة الذوبان مثل ايون الحديديك Fe^{+3} مع SCN^- في تقدير الهالوجينات بالتسحيحات الفضية.

$$Fe^{+3} + 6SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_6^{-3}$$

احمر دموي

ب. استخدام مواد عضوية معقدة التركيب لها القابلية على التفاعل مع ايونات العناصر مكونة ايونات معقدة كلابية مختلفة التركيب وهي على نوعين :-

- **الطرق الجهازية كالتوصيلية أو الطيفية .**
- **مركبات الـ ازو AZO Compounds مثل Eriochrome Black T(EBT) والنافثول Naphthol .**
- **مركبات فثالينية Phthalein Compounds وتدعى بالدلائل الفلزونية Metallo Chromic أو دلائل ايون- فلز وتتميز هذه الدلائل بإختلاف لونها عند تفاعلها مع العنصر عما هو عليه في الحالة الطليقة .**

يعتبر EBT أكثر الكواشف استعمالاً وتحتوي الصيغة على ثلاث بروتونات قابلة للإحلال H_3In وإن البروتون الأول يتفكك بمجرد إذابة الصبغة وتكون الصبغة في المحيط الحامضي على هيئة H_2In ويمكن تمثيل تفاعلات الصبغة ككاشف حامض- قاعدة كما يلي :-

$$H_2In^- \quad = \quad HIn^{-2}$$

أحمر أزرق

PH(6-7) **PH(7-11)**