

دانشگاه کاشان

دانشکده شیمی

آزمایشگاه شیمی تجزیه I

تألیف

دکتر علی غلامی

مهندس گلستانه

بهار ۸۸

فهرست

عنوان	صفحه
..... مقدمه	
مقررات آزمایشگاه.....	۱
نحوه تدوین گزارش کار.....	۳
رعایت نکات ایمنی آزمایشگاه.....	۵
چگونگی مقابله با حوادث احتمالی.....	۷
آشنایی با وسایل شیشه ای و کاربرد آن در آزمایشگاه.....	۸
ترازو و توزین.....	۸
الف) ترازوی یک کفه ای الکترونیکی Sartorius.....	۸
طرز کار با ترازوی Sartorius.....	۹
ب) ترازوی آنالیتیکال Sartorius Research.....	۹
مواد شیمیایی.....	۱۰
اندیکاتورها.....	۱۱
الف) اندیکاتور های اصلی pH.....	۱۲
وسایل شیشه ای مورد استفاده و کاربرد آن در آزمایشگاه شیمی تجزیه.....	۱۵
۱- بطری شستشو - پیپت.....	۱۵
۲- ارلن مایر.....	۱۵
۳- قیف.....	۱۶
۴- وسایل چینی.....	۱۶
۵- بوتله ها یا کروزه های چینی.....	۱۶
۶- بوتله های نیکلی.....	۱۶
۷- بوتله های آهنی.....	۱۷
۸- میله های همزن.....	۱۷
۹- دسیکاتور - خشکانه.....	۱۷
۱۰- شیشه ساعت.....	۱۸

وسایل حجم سنجی و موارد استفاده آنها.....	۱۸
۱- بالن.....	۱۸
۲- بورت.....	۲۰
۳- پیپت.....	۲۱
تمیز کردن ظروف شیشه ای.....	۲۳
تکنیک های تجزیه ای و کاربردهای آن.....	۲۶
تقسیم بندی روش های تجزیه شیمیایی.....	۲۶
دسته بندی واکنش های تجزیه حجمی.....	۲۸
اصول کلی روشهای تیتراسیون.....	۲۹
آزمایش اول: تیتراسیون اسید قوی با باز قوی.....	۳۳
اندازه گیری اسیدکلریدریک (HCl).....	۳۳
آزمایش دوم: تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی.....	۳۶
اندازه گیری اسیداستیک (CH ₃ COOH).....	۳۶
آزمایش سوم: تیتراسیون اسید خیلی ضعیف (جامد) با باز قوی.....	۴۰
اندازه گیری بوریک اسید (H ₃ BO ₃).....	۴۰
آزمایش چهارم: اندازه گیری قلیائیت شامل OH⁻ و CO₃²⁻ و HCO₃⁻.....	۴۴
تیتراسیون های رسوبی.....	۵۳
روش های مختلف تیتراسیون های آرژانتیمتری.....	۵۴
آزمایش پنجم: روش مور.....	۵۵
آزمایش ششم: روش ولهارد.....	۵۹
تیتراسیون های اکسایش و کاهش.....	۶۳
آزمایش هفتم: منگانومتری.....	۶۳
آزمایش هشتم: یدومتری.....	۷۰
تیتراسیون های کمپلکسومتری.....	۸۰
آزمایش نهم: تیتراسیون به روش مستقیم.....	۸۸
آزمایش دهم: تعیین سختی آب شهر.....	۸۹

۹۳.....	روش های تجزیه وزنی
۹۳.....	گراویمتری
۹۷.....	آزمایش یازدهم: اندازه گیری آهن به روش گراویمتری
۱۰۱.....	ضمایم
۱۰۸.....	منابع

مقدمه

خداوند سبحان را شاکرم که توفیقی حاصل شد تا بتوانم مجموعه ای از تجارب آزمایشگاهی خود را در قالب دستورکار آزمایشگاه شیمی تجزیه I، ارائه می نمایم. ضرورت وجود دستورکاری که بتواند مباحث تئوری- عملی و انجام محاسبات را برگرد، مدتی ذهنم را مشغول کرده بود. در این مجموعه طبق سرفصل های مصوب برای دانشجویان رشته شیمی، عناوین آزمایش ها تدوین شده است.

شیمی از جمله رشته هایی است که به دلیل تلفیق دروس نظری و عملی باعث می شود که فارغ التحصیلان آن با کوله باری از تجربه آزمایشگاهی قادر باشند در بیشتر واحدهای صنعتی و آموزشی اشتغال یابند. هم چنین بسیاری از فارغ التحصیلان این رشته قادرند کارگاه و یا کارخانه های شیمیایی کوچک دائر کنند و انواع مواد آلی، دارویی، رنگ ها، مواد معدنی و رزین ها را تولید کنند.

شیمی تجزیه یکی از شاخه های مهم و کاربردی شیمی است که در پروژه های صنعتی تحقیقاتی بسیار کاربرد دارد. در شیمی تجزیه هدف، تشخیص، جداسازی و تعیین مقدار یک یا چند گونه شیمیایی می باشد. شیمی تجزیه به دو بخش اصلی تجزیه کیفی و تجزیه کمی تقسیم می گردد. در آزمایشگاه شیمی تجزیه I، شما با روش های تعیین مقدار به طریق کلاسیک آشنا می شوید.

در پایان از زحمات خانم مهشید گلستانه دانشجوی دکتری شیمی تجزیه دانشگاه کاشان به جهت کمک در ویراستاری و تایپ این مجموعه کمال تشکر و سپاس را دارم و پذیرای پیشنهادات و انتقادات شما هستم.

علی غلامی

بهار ۸۸

مقررات آزمایشگاه

- ۱- قبل از ورود به آزمایشگاه، مطالب تئوری مرتبط با عنوان آزمایش را مطالعه کنید، چرا که در ابتدای هر جلسه آزمون گرفته می شود. عدم شرکت در این امتحان کوتاه، به عبارتی غیبت در جلسه آزمایشگاه و به منزله نمره صفر می باشد.
- ۲- راس ساعت مقرر به آزمایشگاه وارد شوید (از تجمع در ساعت غیر آزمایشگاهی در پشت درب آزمایشگاه خودداری نمایید).
- ۳- پوشیدن روپوش سفید و رعایت نکات ایمنی با توجه به آزمایش مورد نظر الزامی است. (در صورت عدم رعایت نکات ایمنی اشاره شده توسط مسئول آزمایشگاه نمره کسر می گردد).
- ۴- رعایت نظافت در آزمایشگاه حین کار الزامی است. از ریختن محلول و سایر اشیاء بر روی زمین و میزهای آزمایشگاه خودداری نموده و در موقع ترک آزمایشگاه میز کار خود را تمیز نموده و وسایل شیشه ای را در کمد خود قرار دهید.
- ۵- در بدو ورود و باز کردن درب کمد گروه خود، چنانچه وسیله ای کم بود به مسئول آزمایشگاه اطلاع دهید.
- ۶- به محض ورود به آزمایشگاه گوشی همراه خود را خاموش کرده و به هیچ عنوان در آزمایشگاه با گوشی صحبت نکنید.
- ۷- در تمام مدت آزمایش از هر نوع شوخی جدا خودداری گردد و غیر از هم گروهی خود با گروه های دیگر صحبت نکنید.
- ۸- به دوستان خود بسپارید که وقتی مشغول آزمایش هستید، سراغ شما نیایند، زیرا علاوه بر اتلاف

وقت شما، نظم آزمایشگاه نیز مختل می‌شود.

۹- هرگز بدون اجازه مسئول آزمایشگاه از آزمایشگاه خارج نشوید.

۱۰- گزارش کار خود را از قبل آماده کرده و ابتدای جلسه، تحویل مسئول آزمایشگاه دهید.

آزمایشگاه محل نگارش و تکمیل گزارش کار نمی‌باشد.

۱۱- هر گروه یک گزارش کار تحویل دهید. (گزارش کارهای ناقص تحویل گرفته نمی‌شود).

۱۲- از مواد شیمیایی به اندازه مورد نیاز بردارید، هیچگاه باقی مانده مواد شیمیایی که بر روی میز

آزمایشگاه ریخته می‌شود را به ظرف اصلی مواد باز نگردانید.

۱۳- به نظم و ترتیب کمد های مواد شیمیایی توجه کنید. پس از توزین مواد شیمیایی، درب ظرف

را بسته و آن را در محل درست خود قرار دهید.

۱۴- به ضوابط توزین توجه ویژه داشته باشید. خصوصاً اینکه حتماً از شیشه ساعت جهت توزین

مواد شیمیایی استفاده کنید.

۱۵- غیبت موجه باعث حذف آن جلسه آزمایشگاه و غیبت غیر موجه باعث کسب نمره صفر آن

جلسه خواهد بود.

۱۶- نمره آزمایشگاه ترکیبی از درصدهای مختلف ذیل می‌باشد:

ردیف	عنوان	درصد
الف	نمره آزمون داخل آزمایشگاه	۱۵
ب	طرز کار کردن با وسایل و چگونگی رفتار در آزمایشگاه، نظم و رعایت نکات ایمنی	۵
ج	گزارش کار	۳۰
د	امتحان کتبی آخر ترم	۵۰
جمع کل		۱۰۰

نحوه تدوین گزارش کار

گزارش کار باید بدین روش تدوین گردد:

- ۱- عنوان آزمایش
- ۲- هدف از انجام آزمایش در یک خط بیان گردد.
- ۳- تاریخ انجام آزمایش
- ۴- نام و نام خانوادگی نویسنده گزارش کار
- ۵- نام همکاران
- ۶- تئوری انجام آزمایش (نیم صفحه بیان شود، حداقل ۱۰ خط، بایستی چکیده ای از مطالب مهم مرتبط با آزمایش باشد).
- ۷- روش کار (در این بخش بایستی دقیقاً به مراحل انجام کار توجه شده و مرحله به مرحله نوشته شود).
مرحله اول - محلول سازی: نوشتن روابط استوکیومتری و چگونگی تهیه محلول‌ها
مرحله دوم - روش انجام آزمایش
مرحله سوم - محاسبات به روش استوکیومتری و نهایتاً گزارش نمودارها، جداول و بیان مقدار مجهول با واحد مورد نظر (گرم - میلی لیتر - مولار و ...).
مقادیر به دست آمده در آزمایش بایستی در دفتر ویژه آزمایشگاه ثبت شده باشد. که از روی آن محاسبات در گزارش کار منعکس گردد).
در پایان هر گزارش کار بایستی جدولی به صورت زیر آورده شود.

شماره مجهول	مقدار به دست آمده	مقدار واقعی	اختلاف	درصد خطا	نمره

۸- نوشتن موارد احتیاط و ایمنی کار با مواد شیمیایی (R&S)^۱ با استفاده از جدول و کاتالوگ مرک

۹- ارائه منابع و مراجع مورد استفاده

دانشجویان عزیز در ابتدای هر جلسه، بایستی گزارش کار جلسه قبل خود را تحویل دهید.

نمره عملی بسته به میزان درصد خطا در اندازه‌گیری شما دارد. در سنجش‌های حجمی به ازای هر

۳ درصد خطا ۱ نمره کسر می‌شود.

¹Risk & Safety

رعایت نکات ایمنی آزمایشگاه

با رعایت نکات ایمنی، شما از بروز حوادث و خطرات احتمالی جلوگیری کرده. سلامتی و آرامش خود را تضمین می کنید. امیدوارم دانشجویان با شرکت در کارگاه های بهداشت ایمنی و یا گذراندن واحد ایمنی در آزمایشگاه، خود را بیمه کنند.

توصیه های ضروری:

- ۱- جهت حفاظت از لباس خود همیشه روپوش سفید را به تن داشته باشید.
- ۲- از دستکش برای محافظ از پوست دستتان در حین آزمایش استفاده نمایید.
- ۳- در آزمایش هایی که احتمال خطر هست، حتما از عینک ویژه استفاده کنید.
- ۴- از تماس مستقیم با پوست و از تنفس بخار مواد شیمیایی و چشیدن آنها خودداری کنید. (هر ماده شیمیایی را سمی تلقی کنید، مگر این که معلوم شود سمی نمی باشد).
- ۵- قبل از استفاده از ماده شیمیایی، بر چسب روی آن ها را به دقت بخوانید و به علائم احتیاط ایمنی توجه کنید.
- ۶- در هنگام حرارت دادن محلول ها، ظرف را به طرف همکارتان نگیرید. چون ممکن است در حین گرم کردن محتوی محلول به بیرون پرتاب شود و خطراتی به بار بیاورد.
- ۷- برای تشخیص بوی محلول از تنفس مستقیم بخارات خودداری کنید، بلکه در فاصله معین بخارات را با دست به طرف خود هدایت کرده و سپس استشمام کنید.
- ۸- برای رقیق کردن اسیدهای غلیظ، هیچگاه آب به داخل اسید نریزید، زیرا حرارتی که از مخلوط کردن آب و اسید ایجاد می شود. باعث شکستن ظرف و یا پاشیدن اسید به خارج می گردد.

(برای رقیق کردن اسیدها همیشه اسید را قطره قطره روی آب سرد اضافه کنید و مرتب محلول را بهم بزنید.)

۹- از روشن کردن شعله در مجاور مواد آتش‌زا دوری نمایید.

۱۰- آزمایش‌هایی که تولید مواد و بخار سمی می‌نماید حتماً در زیر هود انجام شود تا گازهای سمی در محیط آزمایشگاه پخش نگردد.

۱۱- از خوردن و آشامیدن در محیط آزمایشگاه خودداری نمایید.

۱۲- فقط از هود های ویژه دانشجویان در آزمایشگاه استفاده کنید.

۱۳- ظرف های حاوی اسید غلیظ را به هیچ عنوان از زیر هود بیرون نیاورید.

۱۴- هنگام کارکردن با کوره الکتریکی، حتماً از دستکش نسوز استفاده نمایید.

۱۵- کیف و لباس و وسایل شخصی را روی میز آزمایشگاه قرار ندهید و فقط از کمد ویژه به این منظور استفاده کنید.

۱۶- از تردد های بی دلیل در محیط آزمایشگاه خودداری نمایید.

چگونگی مقابله با حوادث احتمالی

- ۱- حتما با حضور در کارگاه‌های بهداشت و ایمنی در آزمایشگاه با روش‌های مقابله با حوادث شیمیایی چه در آزمایشگاه و چه در صنایع شیمیایی آشنا شوید. (به عنوان مثال طرز کار با کپسول آتش‌نشانی)
- ۲- مکان نزدیکترین کپسول آتش‌نشانی و جعبه کمک‌های اولیه آزمایشگاه را به خاطر داشته باشید.
- ۳- در هنگام بروز حوادث، کاملا بر خود مسلط باشید و با کمال خونسردی و هوشیارانه عمل کنید.
- ۴- سوختگی‌ها را به هیچ وجه با آب نشوید. بلکه با پمادهای سوختگی موجود در جعبه کمک‌های اولیه استفاده کنید.
- ۵- در مورد تماس با مواد شیمیایی به سرعت موضع تماس را با آب یا ماده شستشو دهنده مناسب بشوید.
- ۶- در اثر تماس بدن با اسید، آن موضع را ابتدا با دستمال خشک تمیز کنید و بلافاصله با محلول سدیم بی‌کربنات اشباع بشوید و در انتها با آب سرد زیاد شستشوی نهایی را انجام دهید.
- ۷- در صورت تماس بدن با مواد قلیایی، ابتدا موضع را با آب زیاد و سپس با محلول یک درصد استیک اسید بشوید.
- ۸- در صورت تماس با برم آن موضع را با گلیسرین بپوشانید تا برم جذب گلیسرین شده و سپس آن را پاک کنید.
- ۹- اگر ماده‌ای درون چشمتان شد، ابتدا با آب سرد شستشو دهید، سپس (اگر ماده اسیدی باشد از محلول سدیم بی‌کربنات یک درصد و اگر ماده قلیایی باشد از محلول بوریک اسید یک درصد برای شستشوی چشمان استفاده کنید).

۱۰- برای خاموش کردن آتش هیچگاه از آب استفاده نکنید، بلکه با استفاده از کپسول مخصوص آتش نشانی (انیدرید کربنیک) آن را خاموش کنید.

۱۱- چنانچه لباستان در اثر تماس با شعله، مشتعل گردید نباید بدوید، زیرا رسیدن هوا در حال دویدن منجر به اشتعال بیشتر آتش می شود. در چنین مواقعی باید با پیچاندن پتو یا روپوش را بر اطراف آن بپوشانید تا شعله در اثر عدم رسیدن هوا خاموش گردد.

۱۲- اگر دست و یا صورت شما خراش برداشت یا بریده شد، ابتدا با کمی اتانول روی آن را شستشو دهید و سپس با باند آن را پانسمان کنید. قرار دادن کاغذ صافی تمیز روی آن برای دقایقی از خونریزی آن جلوگیری می کند.

۱۳- در تمام موارد فوق بایستی مسئول آزمایشگاه را اطلاع دهید تا از حوادث احتمالی جلوگیری نماید. همچنین در صورت وجود جراحت و یا آسیب دیدگی شما را به درمانگاه و یا پزشک دانشگاه می رساند.

آشنایی با وسایل شیشه ای و کاربرد آن در آزمایشگاه

ترازو و توزین

توزین یکی از کارهای اصولی شیمی تجزیه بوده و دقت یک تجزیه بستگی به دقت توزین مواد موجود در آن تجزیه دارد. بنابراین لازم است دانشجویان اطلاعاتی در مورد ساختمان، طرز استفاده و مراقبت از ترازوی تجزیه داشته باشند.

الف) ترازوی یک کفه ای الکترونیکی Sartorius

ترازوی آزمایشگاه از نوع T-120 می باشد. دانستن اجزا اصلی ترازو لزومی ندارد. مزیت مشهود این ترازو، حساسیت ثابت آن است که مستقل از وزن روی کفه است زیرا بار روی شاهین

همیشه یکسان است. در این نوع ترازو از خطاهای مربوط به نابرابری طول بازوهای ترازو احتراز شده است. دقت این ترازو 0.01 gr بوده و حداکثر توزین این ترازو ۲ کیلو گرم می باشد. اما به دلیل جلوگیری از سائیده شدن کاردها بیش از ۱ کیلو نباید توزین کرد. این ترازو برای کارهای عمومی تجزیه ای مناسب می باشد. بیشتر قسمت های عمل کننده آن در یک اتاق سر بسته قرار دارند و دستگاه به شکل مسطح و فشرده مکانیکی است. تحت تاثیرات فشار هوا قرار نمی گیرد و در برابر تغییرات دما محافظت می شود.

طرز کار با ترازوی Sartorius

- ۱- ترازو را روشن کرده و با لمس صفحه T جلوی آن، ترازو را صفر می کنیم. می توان با قرار دادن ظرف توزین روی ترازو، دوباره آن را صفر کرده و یا اینکه وزن ظرف توزین را جداگانه از مجموع وزن ظرف و ماده وزن شده کم کرد و وزن ماده را به دست آورد.
- ۲- بایستی توجه کرد هنگام توزین ترازو مستقیماً در مقابل جریان هوا قرار نگیرد.
- ۳- دقت کنید هنگام توزین به محلی که ترازو روی آن قرار گرفته تکیه ندهید و یا جسمی را جابجا نکنید.

- ۴- برای توزین حتما از شیشه ساعت استفاده کنید.

- ۵- از این ترازو برای توزین استانداردهای ثانویه استفاده می شود.

ب) ترازوی آنالیتیکال Sartorius Research

این ترازو مدل R 160 P می باشد. دقت این ترازو 0.0001 gr تا 0.00001 gr می باشد و ماکزیمم

مقداری که با آن می توان توزین کرد ۱۰۰ گرم است. این ترازو الکترونیکی - مکانیکی است.

قبل از شروع کار توزین باید به نکات زیر توجه کرد:

۱ - ترازو باید کاملاً تراز باشد این کار توسط پیچ‌های تراز A که پایه‌های ترازو نیز محسوب می‌شوند انجام می‌گیرد. این پیچ‌ها را به قدری می‌پیچیم که حباب داخل محلول درست در مرکز محلول قرار گیرد.

۲ - ترازو باید صفر باشد که با لمس صفحه T روی ترازو صفر می‌گردد.

۳ - هنگام قرائت عدد توزین درب ترازو باز و بسته نشود.

۴ - هنگام توزین ترازو مستقیماً در مقابل جریان هوا قرار نگیرد. (پنجره روبروی ترازو بسته باشد)
۵ - حین توزین به میز ترازو تکیه ندهید.

۶ - از شیشه ساعت خشک و سرد جهت انجام توزین استفاده گردد.

۷ - برای توزین استانداردهای اولیه حتماً از این ترازو استفاده گردد.

مواد شیمیایی

مواد مورد استفاده در آزمایشگاه به چند دسته تقسیم می‌شود:

۱ - نوع تجاری (TG) (Technical Grad): این مواد اغلب در صنایع استفاده می‌شوند و کاربرد

بسیار محدودی در آزمایشگاه‌های شیمی تجزیه دارند. مواد تجاری قیمت بالایی ندارند.

۲ - مواد خالص از لحاظ شیمیایی (CP) (Chemically Pure): این مواد از نظر تجزیه‌ای فاقد ارزش

لازم هستند چون دارای درصد خلوص مشخص نمی‌باشند و مواد فاقد درصد خلوص کاربرد

کمی دارند مگر برای ساختن محلول‌هایی که غلظت آن‌ها در محاسبات وارد نمی‌شود.

- ۳- مواد شیمیایی با درجه تجزیه ای Reagent Grad (RG) و یا Analytical Grad (AG): این مواد مناسب کارهای تجزیه ای می باشند چرا که دارای درجه خلوص، چگالی (مایعات) و میزان ناخالصی ها می باشند و بعضی از آن ها به عنوان استاندارد اولیه استفاده می شوند.
- ۴- بعضی از مواد فقط درجه تغذیه ای آنها مهم است. مثلاً در مورد داروها باید مواد سمی مثل جیوه، باکتری آنها مشخص باشد که به آن Food Grad گویند. (FG)
- ۵- بعضی از مواد ویژه سنتز کردن می باشند. با عمل کریستالیزاسیون ناخالصی آن ها به حداقل رسیده است و for synthesis روی آن درج گردیده است. اما ناخالصی آنها مشخص نیست.
- ۶- و نهایتاً موادی با عنوان Extra pure یعنی فوق العاده خالص و Supra pure نیز داریم که برای اندازه گیری با دقت خیلی بالا از این مواد استفاده می گردد. ناخالصی آنها به شکل ppm مشخص گردیده است. این مواد بسیار گران قیمت بوده و فقط برای کارهای تحقیقاتی مورد استفاده قرار می گیرد.
- برای ساخت محلول های استاندارد باید از مواد RG استفاده کنیم.
- اسیدها و بازهای معدنی مختلف در آزمایشگاه، به صورت غلیظ با درجه خلوص مشخص وجود دارند که از آنها برای تهیه محلول های رقیق تر استفاده می شود. بدین منظور حجم مشخصی از محلول غلیظ را روی مقداری آب ریخته و سپس توسط آب مقطر به حجم مورد نظر رسانده می شود.

اندیکاتورها

از نظر کلی همه شناساگرها، اسیدها یا بازهای آلی خیلی ضعیفی هستند که معمولاً برای تشخیص یک کاتیون و یا یک آنیون یا تعیین pH به کار برده می شوند. از این نظر بر حسب مورد استفاده، انواع اندیکاتور ها را می توان در نظر گرفت. در شیمی ۱۰ نوع اندیکاتور داریم:

۱ - اندیکاتور های اصلی pH یا اندیکاتور های رنگین

۲ - اندیکاتور های فرعی pH

۳ - اندیکاتور های اونیورسال

۴ - اندیکاتور های غلظت یونی

۵ - اندیکاتور های اکسید و احیایی

۶ - اندیکاتور های کمپلکسومتری

۷ - اندیکاتور های جذبی

۸ - اندیکاتور های فلورسانس

۹ - اندیکاتور های نفلومتری

۱۰ - اندیکاتور های مختلط

در آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱ از چند نوع اندیکاتور استفاده می شود که در هر مورد توضیح

مختصری را لازم می دانیم.

الف) اندیکاتور های اصلی pH

مهم ترین این شناساگرها عبارت اند از:

۱ - تورنسل ۲ - فنل فتالین ۳ - تیمول فتالین ۴ - قرمز متیل ۵ - آبی متیل

۶ - سبز بروموکروزول ۷ - آبی برومو فنل ۸ - نارنجی متیل (متیل اورانژ)

این دسته از شناساگرها را به عنوان شناساگرهای خشی شدنی یا شناساگرهای اسید - باز

نیز می شناسیم که بر حسب غلظت یون هیدروژن محلول، رنگ های مختلفی دارند. مهمترین خصلت

بارز شناساگرهای مذکور این است که تغییر رنگ آنها از حالت اسیدی به حالت قلیایی، غالباً ناگهانی و سریع نیست. بلکه این تغییر در فاصله کوچکی از pH انجام می گیرد. (معمولاً در حدود دو واحد pH) که آن را فاصله تغییر رنگ شناساگر می نامند.

اولین نظریه مفید در مورد عمل شناساگرها توسط استوالد پیشنهاد شد. استوالد در سال ۱۸۹۱ متوجه شد که رنگ شناساگر تفکیک نشده اسید (HIn) یا باز (InOH) با رنگ یون آنها فرق می کند. تعادل را برای آنها در محلول آبی می توان به صورت زیر نوشت:



یک شناساگر اسیدی را در نظر می گیریم:

در محلول اسیدی، یعنی در حضور مقدار اضافی یون H^+ به دلیل اثر یون مشترک، یونش کم می شود و غلظت In^- خیلی کوچک خواهد بود. بنابراین رنگ محلول، رنگ فرم مولکولی شناساگر را به خود می گیرد. اگر محیط قلیایی باشد، کم شدن غلظت H^+ باعث یونش بیشتر شناساگر می شود، (In^-) زیاد شده و رنگ شناساگر یونی شده ظاهر می شود. با به کار بردن قانون اثر جرم، خواهیم داشت:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_{\text{ina}} \Leftrightarrow [\text{H}^+] = K_{\text{ina}} \times \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_{\text{ina}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{PH} = \text{PK}_{\text{ina}} - \log \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad \text{و یا} \quad \text{PH} = \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} - \text{PK}_{\text{ina}}$$

K_{ina} ثابت یونش شناساگر اسیدی نامیده می شود.

همیشه PH یک اندیکاتور برابر است با : $\text{PH} = \text{PK}_{\text{ina}} \pm 1$

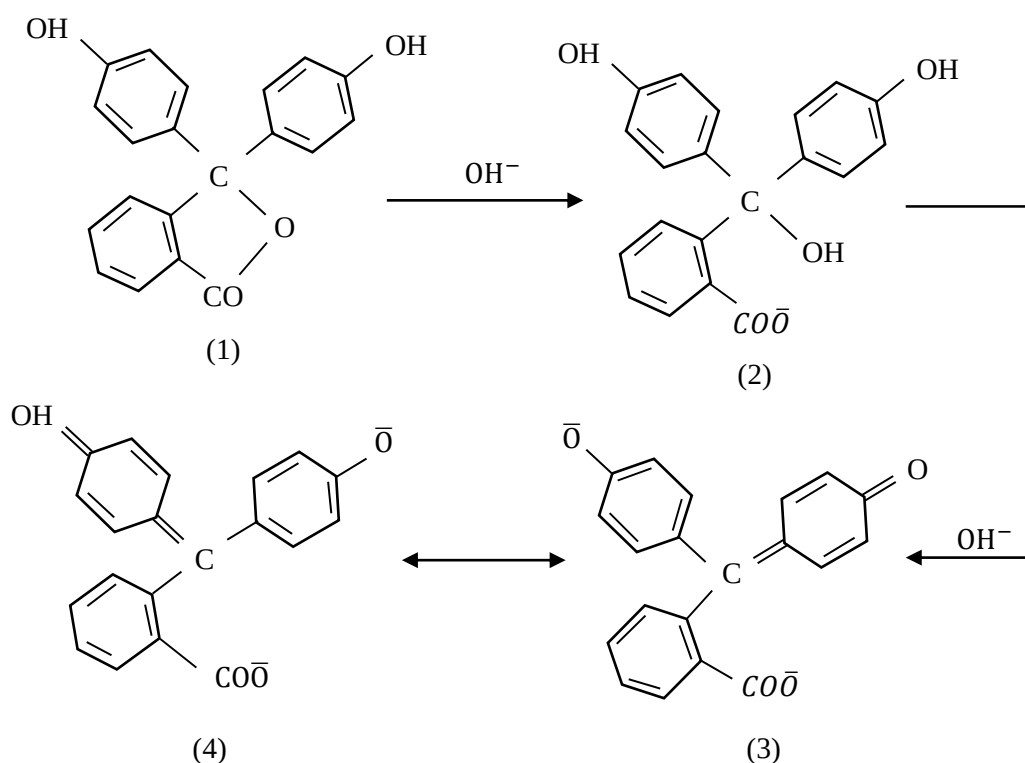
این فاصله تغییر رنگ شناساگر بوده و به عنوان رنج اندیکاتور می شناسیم. تغییرات رنگ شناساگر مربوط به تغییرات ساختمانی است که شامل تولید اشکال کینوئیدی و رزونانسی است. اکنون چند اندیکاتور از این نوع را که در آزمایشگاه تجزیه ۱ مورد مصرف قرار می گیرد، بررسی می کنیم:

۱- فنل فتالین:

جامدی است سفید رنگ با دامنه تغییر رنگ ۸٫۳ - ۱۰ که در محیط اسیدی بی رنگ و در

محیط قلیایی ارغوانی رنگ می باشد . ($PK_{in}=9.6$)

ساختمان فنل فتالین چنین است:



در حضور قلیایی های رقیق حلقه لاکتونی (۱) باز می شود و محصول (۲) ایجاد می شود و

ساختمان تری متیل کربینول (۲) در اثر از دست دادن آب به یون رزونانسی قرمز (۳) تبدیل می شود.

سوال:

اگر فنل فتالین تحت تاثیر مقدار اضافی از ماده قلیایی غلیظ قرار بگیرد، رنگ ارغوانی آن

از بین می‌رود. علت چیست؟

وسایل شیشه ای مورد استفاده و کاربرد آن در آزمایشگاه شیمی تجزیه

۱- بطری شستشو - پیت

بطری شستشو ظرفی استوانه‌ای شکل بوده و از آن جهت آب کشی وسایل پس از شستشو

با آب شهر و همچنین به حجم رساندن محلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. پلی اتیلن دارای

مقاومت شیمیایی خیلی خوبی در دمای آزمایشگاه است و عملاً تحت تاثیر آب قرار نمی‌گیرد.

مواد قلیایی غلیظ، هیدروکلریک اسید غلیظ، فسفریک اسید غلیظ، هیدروفلوئوریک اسید غلیظ،

سولفوریک اسید رقیق، نیتریک اسید رقیق و بسیاری از مواد شیمیایی دیگر بر آن بی‌اثرند.

به وسیله پرکلریک اسید مورد حمله قرار می‌گیرد و حلال‌های آلی مثل کربن دی سولفید و تا حد

کمتری هیدروکربن‌ها و مشتقات آن باعث نرم شدن، ورم کردن و گاهی شکنندگی آن می‌شوند.

ظروف پلی اتیلن برای حلال‌های آلی فرار مثل استون و اتر مناسب نیست. توجه به این نکته

بسیار مهم است که در هنگام پرکردن این بطری پلاستیکی از آب مقطر، درب پیچ آن را نباید روی

میز آزمایشگاه قرار داد زیرا آلوده شده و آب مقطر درون بطری را آلوده می‌کند.

۲- ارلن مایر

این ظرف مخروطی شیشه ای با ظرفیت ۲۰۰ الی ۵۰۰ میلی لیتر در تیتراسیون کاربرد زیادی دارد.

چون در هنگام تیتراسیون محلول به اطراف پاشیده می‌شود. دهانه مخروطی ارلن مایر مانع از ریختن محلول به بیرون می‌شود و به همین دلیل به هیچ عنوان در تیتراسیون از بشر استفاده نمی‌کنیم.

۳- قیف

قیف‌ها باید داری زاویه ۶۰ درجه باشند. مناسب‌ترین اندازه‌ها برای تجزیه‌های کمی آنهایی هستند که دارای ۵/۵، ۷ و ۹ سانتی متر هستند و ساقه آن باید دارای قطر ۴ و طول آن نباید از ۱۵ بیشتر باشد برای پرکردن بورت‌ها، انتقال جامدات به ظروف مدرج، قیف ساده کوتاه و گردن پهن مفید است.

۴- وسایل چینی

ظروف چینی معمولاً برای کارهایی استفاده می‌شوند که در آنها مایعات داغ باید مدت زیادی در تماس با ظرف باشند. وسایل چینی معمولاً در مقابل محلول‌ها، بخصوص محلول‌های قلیایی از شیشه مقاوم‌ترند.

۵- بوته‌ها یا کروزه‌های چینی

اغلب برای انتقال رسوب‌ها و حرارت دادن مقادیر کم جامدات به کار می‌رود. قدرت تحمل دماهای بالا را بدون اینکه تغییر قابل توجهی در آن‌ها بوجود بیاید، دارند. بعضی از واکنش‌ها نظیر ذوب با سدیم کربنات یا سایر مواد قلیایی، همچنین تبخیر هیدروفلوئوریک اسید را نمی‌توان در بوته‌های چینی انجام داد زیرا مورد حمله قلیایی قرار می‌گیرند. در آزمایشگاه از کروزه چینی در آزمایش گراویمتری استفاده می‌شود.

۶- بوته‌های نیکلی

برای ذوب مواد قلیایی و ذوب با سدیم پروکسید بکار می‌روند. در ذوب پروکسید کمی نیکل

وارد می شود ولی معمولاً قابل ایراد نیست. هیچ فلزی کاملاً در مقابل عمل سدیم پروکسید مذاب مقاوم نیست. نیکل در هوا اکسید می شود از این رو وسایل نیکلی را نمی توان برای کارهایی که شامل وزن کردن است بکار برد.

۷- بوته های آهنی

بوته های آهنی نمی توانند جانشین بوته های نیکلی برای ذوب سدیم پروکسید شوند. این بوته ها زیاد بادوام نیستند ولی خیلی ارزاتر هستند.

۸- میله های همزن

این میله ها از شیشه به قطر ۳-۵ میلی متر که به اندازه های مناسب بریده می شوند، ساخته شده اند. طول همزن باید متناسب با اندازه و شکل ظرفی باشد که همزن برای آن به کار می رود. یک قطعه کوچک از لوله لاستیکی به یک انتهای میله همزن با اندازه مناسب محکم نصب می شود. از این وسیله برای جدا کردن ذرات رسوبی که جداره ظرف چسبیده و با جریان آب بطری شستشو جدا نمی شود بکار می رود و به طور کلی برای هم زدن محلول ها و حل کردن مواد در بشرها از آن استفاده می شود.

۹- دسیکاتور - خشکانه

یک ظرف شیشه ای سر پوشیده است که برای نگهداری مواد در اتمسفر خشک به کار می رود. معمولاً با یک عامل خشک کننده مثل کلسیم کلرید CaCl_2 بی آب، سیلیکاژل آلومین فعال یا کلسیم سولفات CaSO_4 بدون آب پر می شود. برای خنک کردن بوته ها در تجزیه های وزنی می توان از خشکانه ها استفاده کرد. وقتی ظرف گرم داخل دسیکاتور قرار می گیرد و درب آن بسته می شود،

پس از سرد شدن یک خلا نسبی در دسیکاتور ایجاد می‌شود که برداشتن درب دسیکاتور را مشکل می‌کند. برای جدا کردن درب دسیکاتور باید آن را به صورت افقی روی بدنه دسیکاتور جابجا و سپس آن را جدا کرد.

۱۰- شیشه ساعت

از این وسیله فقط برای توزین مواد استفاده می‌شود که حتماً بایستی قبل از توزین شستشو داده شده و خشک گردد و به تناسب مقدار توزین بایستی از ابعاد کوچک یا بزرگ آن استفاده کرد.

وسایل حجم سنجی و موارد استفاده آنها

۱- بالن

بالن حجم سنجی ظرف ته صاف است با گردن بلند و باریک، خط باریکی که در گردن بالن حک شده است دال بر حجم دقیقی از محلول می‌باشد که در درجه حرارت معینی در آن گنجانده می‌شود. یک بالن ممکن است طوری علامت گذاری شده باشد که تحت شرایط بخصوصی حجم معینی از محلول را بتوان از آن تحویل گرفت. علامت حک شده روی بالن دور تا دور آن ادامه دارد، وقتی تا این علامت در ظرف محلول ریخته شود برای جلوگیری از اشتباه ناشی از خطای دید چشم باید طوری در امتداد مربوط نگه داریم که خط نشانه مماس بر انحناى محلول باشد. گردن بالن حجمی نسبتاً باریک ساخته می‌شود و بدین ترتیب تغییر کوچکی در حجم محلول سبب اختلاف قابل ملاحظه‌ای در ارتفاع قسمت انحنا می‌شود. فاصله بین خط نشانه از دهانه بالن باید نسبتاً زیاد باشد تا پس از به حجم رساندن محلول فضای کافی برای به هم زدن محلول وجود داشته باشد.

از بالن ژوژه برای ساختن یک محلول با غلظت معین استفاده می‌شود. باید وزن معینی از جسم خالص را در وزن معینی از حلال حل نماییم. برای این منظور جسم توزین شده را در یک بشر ریخته آن را در حجم کمی از حلال حل می‌کنیم. سپس محلول حاصل را به بالن منتقل کرده و آنقدر به آن آب اضافه می‌کنیم تا ابتدای گردن بالن بالا بیاید. سپس در بالن را گذاشته و آن را تکان می‌دهیم تا خوب یکنواخت شود. اگر محلول را بدون به هم زدن تا علامت نشانه به حجم برسانیم و سپس آن را تکان دهیم گاهی اوقات امکان دارد بر اثر انقباض و یا انبساط محلول، سطح محلول در برابر علامت نشانه قرار نگیرد. به هم زدن محلول قبل از به حجم رساندن از این اتفاق جلوگیری می‌کند. در مرحله نهایی باید به کمک پپیت یا قطره چکان آب را قطره قطره اضافه کرد و قبل از آنکه محلول دقیقاً به حجم برسد باید صبر کرد تا آب چسبیده به دیواره ظرف پایین بیاید. در صورتی که بخواهیم محلول را در دمای آزمایشگاه به حجم برسانیم، قبل از تنظیم نهایی سطح محلول باید برای مدتی آن را در ظرف باقی گذاشت تا تبادل حرارتی صورت بگیرد. ولی بهتر است بدون صبر کردن محلول را دقیقاً به حجم رسانده و درب بالن را که باید کاملاً خشک باشد به دقت روی ظرف گذاشت و محلول را بطور عمودی و دورانی تمام می‌چرخانیم و پس از یکنواخت شدن محلول یک دماسنج تمیز را در آن وارد کرده و درجه حرارت را می‌خوانیم.

به عنوان یک قانون کلی محلول را نباید همچنان در بالن و یا سایر ظروف ولومتری گذاشت بلکه پس از مخلوط شدن باید آن را به یک بطری تمیز و خشک انتقال داد. اگر بطری خشک نباشد باید سه مرتبه با مقادیر کمی از محلول به حجم رسیده آن را شستشو داده و پس از هر بار باید صبر شود تا محلول کاملاً از آن خارج گردد. حتی اگر بطری خشک باشد بهتر است قبلاً یکبار آن

را با محلول شستشو داده و پس از انتقال محلول به داخل بطری یک بر چسب بر روی بطری چسبانده و مشخصات محلول را بر روی آن بنویسیم. قبل از استفاده از محلول باید بطری را خوب تکان داد تا آب متراکم شده در بالای ظرف کاملاً با محلول مخلوط شود.

۲- بورت

بورت لوله مدرج طویل و یکنواختی است که در انتهای آن یک شیر جهت کنترل خروج محلول از آن نصب شده است. چون بورت برای برداشتن مقادیر مختلفی از مایعات مخصوص تیتراسیون مورد استفاده قرار می‌گیرد لذا به قسمت‌های کوچک درجه‌بندی شده است و در تیتراسیون‌های معمولی از بورت ۵۰ میلی‌لیتری که دقت آن ۰/۱ میلی لیتر است استفاده می‌شود. از آنجا که تیتراسیون‌ها در آزمایشگاه تجزیه به دقت بالا نیاز دارد لذا از بورت‌های ۲۵ میلی لیتر با دقت ۰/۰۱ استفاده می‌شود. شیر بورت را باید خیلی کم با گریس یا روغن وازلین چرب نمود تا به راحتی بچرخد. اضافه روغن را برای جلوگیری از مسدود شدن سوراخ شیر بورت باید پاک کرد. قبل از استفاده از بورت باید آن را دو یا سه مرتبه و هر بار با ۵ میلی لیتر از محلول شستشو داد و هر بار صبر نمود تا محلول کاملاً از آن خارج شود. سپس به آهستگی آن را تا بالاتر از علامت صفر محلول پر می‌کنیم. بعد یک بشر زیر آن قرار داده و شیر را کمی باز می‌کنیم تا هوای محبوس در نوک ظرف خارج شود و سطح محلول تا آنجایی که امکان دارد دقیقاً در مقابل اولین درجه بورت پایین نیاید. حال ظرف محتوی محلول (ارلن مایر) را که می‌خواهیم تیترا کنیم زیر بورت گذاشته و معرف را قطره قطره وارد آن می‌کنیم. در حین تیتراسیون محلول تیترا کننده نباید به سرعت از بورت خارج شود زیرا علاوه بر آنکه امکان دارد از نقطه پایانی بگذریم خطای خواندن نقطه انتهایی نیز بیشتر می‌شود. معمولاً نباید سرعت خروج محلول از بورت بیش از ۱۰ میلی لیتر در دقیقه

باشد و محلول نباید به صورت قطرات سریع خارج شود. برای تیتراسیون یک محلول آن را در ارلن مایر ریخته و در تمام مدت تیتراسیون آن را خوب تکان می‌هیم (با حرکت دادن ارلن مایر). به این دلیل محلول را باید به هم زد که قطرات کاملاً در تمام نقاط آن پخش شود. نوک بورت نباید از ارلن خیلی فاصله داشته باشد. به طوری که پس از افتادن هر قطره به اطراف پخش شود. در تیتراسیون‌هایی که حتی مقدار تقریبی معرف که برای تیتراسیون محلول لازم است مشخص نباشد، بهتر است مقدار کمی (در حدود چند درصد) از محلول تیتراشونده را بدون دقت زیاد تا نقطه انتهایی تیتراژ کنیم و به طور تقریبی مقدار لازم از معرف را که باید برای تیتراسیون محلول مصرف شود تخمین بزنیم. نزدیک خاتمه عمل باید شیر بورت را به طور آهسته و آن اندازه باز نمود که فقط حجم کمتر از یک قطره از محلول بیرون آمده و چسبیده به نوک بورت باقی بماند. این حجم کم را با میله همزن و یا چسبانیدن جداره ارلن به آن می‌توان دریافت نمود. دور دیواره ظرف را پس از دریافت چند قطره باید با آب مقطر شستشو داد به طوری که هیچ مقدار از معرف به جداره ظرف نچسبیده باشد. اگر نقطه پایان تیتراسیون مشخص نشد باید بورت را خوانده و سپس یک قطره دیگر از معرف اضافه می‌کنیم و می‌بینیم آیا تغییر محسوسی در محلول داده یا نه.

۳- پیپت

پیپت معمولی استوانه‌ای شکل است که دو انتهای آن به شکل دو لوله باریک کشیده شده است. در قسمت بالای پیپت خطی به صورت حلقه حک شده است. از این وسیله برای انتقال حجم معینی از یک محلول از ظرفی به ظرف دیگر استفاده می‌شود. معمولاً پیپت را با کشیدن محلول در لوله پیپت به سمت بالا و تا حدود ۲ سانتی متر بالا تر از خط نشانه پر می‌کنند. سپس

با قرار دادن انگشت نشانه روی دهانه پیپت و چرخاندن پیپت با انگشتان دیگر و سست کردن انگشت نشانه، محلول به آرامی رو خط نشانه قرار می‌گیرد. سپس با انتقال پیپت به ظرف مورد نظر و سست کردن انگشت محلول به آرامی تخلیه می‌گردد و با چسباندن نوک پیپت به دیواره ظرف محلول کاملاً خارج شده و نیازی به دمیدن هوا درون پیپت برای خارج کردن محلول نیست. جهت کشیدن محلول‌های سمی و خطرناک به درون پیپت و انتقال آنها از حباب لاستیکی (پوآر) استفاده می‌شود.

پیپت‌ها بر حسب مورد استفاده و شکل آن به دو دسته تقسیم می‌شود:

۱ - پیپت حباب دار: این نوع پیپت دارای یک مخزن در وسط می‌باشد و از این نوع پیپت برای برداشتن حجم مشخصی از محلول استفاده می‌شود. مثلاً پیپت حبابدار ۵ فقط برای برداشتن ۵ میلی لیتر از محلول کالیبره شده است.

برای استفاده از پیپت بایستی آنرا تمیز شسته و با آب مقطر آب بکشید و بگذارید تا آنجا که ممکن است آب آن خارج شود. قبل از وارد کردن پیپت به درون محلول باید قطره آب نوک پیپت از آن خارج شود.

پیپت‌های حبابدار به دو دسته A و B تقسیم می‌شوند. (A: Analytical B: Bubble)

در پیپت نوع A آخرین قطره نبایستی از پیپت خارج شود.

در پیپت نوع B آخرین قطره باید از پیپت خارج شود.

برای این کار بایستی انگشت سبابه را در قسمت بالای پیپت گذاشته و بعد با دست دیگر قسمت

حبابدار را بگیریم تا گرم شود و قطره خارج گردد. زیرا در این حالت هوا نمی‌تواند از بالا خارج شود.

هیچ گاه نباید داخل پیپت فوت کنید زیرا حداقل ماده‌ای که وارد می‌شود CO_2 است که با آب تشکیل H_2CO_3 می‌دهد و محیط را اسیدی می‌کند. قبل از استفاده از پیپت باید آن را دو تا سه بار هر بار با مقدار کمی از محلول مورد نظر شست شو داد به طوری که هر بار محلول کاملاً با تمام سطح داخلی پیپت تماس پیدا کند. ساقه پیپت نباید بیش از حد لزوم در محلول فرو برده شود و باید دقت نمود که نوک آن از سطح محلول بیرون نزنند زیرا در این صورت ممکن است مقداری از محلول وارد دهان شود و به صورت سمی یا سوزان بودن باعث بروز ناراحتی شود. لازم است دانشجویان قبل از استفاده از هر کدام از پیپت‌ها آن را از آب مقطر پر کرده و تشخیص دهند ۱ میلی لیتر آب خارج شده از پیپت چند قطره است و از این مطلب در محاسبات استفاده کنند. مثلاً پیپت ۱۰ میلی لیتر دارای ۱۷ قطره است.

پیپت حبابدار ابعاد ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۲۵ و ۵۰ میلی لیتر را شامل می‌شوند.

۲ - پیپت مدرج: این نوع پیپت استوانه‌ای بوده و مخزن ندارد و برای برداشتن حجم معین و متغیر استفاده می‌شود. این نوع پیپت‌ها هم از ۰/۲ میلی لیتر با دقت ۰/۰۲ و ۵ میلی لیتر با دقت ۰/۱ و ۱ میلی لیتر با دقت ۰/۰۱ و ۰/۱ میلی لیتر با دقت ۰/۰۰۱ تا پیپت‌های ۵ و ۱۰ و ۲۰ و ۵۰ را شامل می‌شود.

تمیز کردن ظروف شیشه‌ای

تمیز کردن ظروف حجم سنجی و عاری ساختن جدار آنها از چربی و سایر آلودگی‌ها در کارهای حجم سنجی نهایت اهمیت را دارد. اگر دیواره ظرف به چربی آلوده باشد آب سطح آن را به طور یکنواخت مرطوب نمی‌کند. وقتی این ظرف از آب یا محلول دیگری پر و خالی گردد قطرات آب به دیواره آن می‌چسبند به علاوه حتی اگر مقدار چربی که به ظرف چسبیده خیلی

جزئی باشد انحنا سطح محلول در آن ظرف درست نبوده و نمی‌توان حجم دقیقی از محلول را در آن اندازه‌گیری نمود. بنابراین قبل از انجام هر آزمایشی ابتدا باید ظرف را از نظر چربی امتحان نمود و در صورتی که آب جدار آنها را بطور یکنواخت مرطوب نسازد باید آنها را با محلول‌های تمیز کننده شست شو داد. یکی از محلول‌های تمیز کننده که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرد محلول سدیم و پتاسیم بیکرومات در اسید سولفوریک غلیظ می‌باشد. ظرف مورد نظر را باید از محلول فوق پر کرده و برای چند لحظه و در صورت زیاد بودن چربی در حدود چند ساعت و یا مدت زمان بیشتری گذاشت تا بماند. برای پاک کردن بالن‌های بزرگ مقدار کمی از محلول را در آن بریزید. در مورد تمیز کردن پیپت باید احتیاط فراوانی به عمل آورد تا محلول وارد دهان نشود. در دو دهه اخیر به دلیل سمی بودن این محلول‌ها از آنها استفاده نمی‌شود.

محلول هیدروکسید پتاسیم در الکل نیز ماده خوبی برای تمیز کردن ظروف می‌باشد. سرعت تمیز کردن این محلول از اسید سولفوریک بیشتر و در مواردی از آن استفاده می‌شود که محلول سولفو کرومیک مؤثر نباشد.

محلول‌های قلیایی را نباید بگذاریم برای مدت زیادی در ظرف شیشه‌ای باقی بماند زیرا به مرور روی شیشه اثر می‌گذارد.

پس از تمیز کردن ظرف با محلول تمیز کننده ابتدا باید آنرا با دقت با آب معمولی و سپس با آب مقطر شستشو داد. معمولاً لازم نیست ظروف حجم سنجی قبل از استفاده خشک شوند.

در پایان ذکر این نکته لازم است که تیتراسیون باید در نور خوب و مناسبی انجام گیرد. نور مصنوعی اغلب خوب نبوده و مشاهده تغییر رنگ در مقابل آن مشکل می‌باشد. نور مستقیم خورشید

مرتب درخشش زیاد و بعلت اینکه گاهی اوقات در ترکیب محلول تغییر شیمیایی ایجاد می‌کند (مثلاً در تیتراسیون نقره و یا برخی از تیتراسیون‌های یدومتری) مناسب نمی‌باشد.

بهترین نور، نور مستقیم روز و لامپ‌های فلورسنت می‌باشد. ظروف محتوی محلول را که می‌خواهیم تیترا کنیم معمولاً باید یک زمینه سفید مثلاً کاشی سفید بزرگ و یا یک ورق کاغذ زیر آن قرار دهیم تا تغییر رنگ خاتمه عمل به وضوح قابل تشخیص باشد.

تکنیک های تجزیه ای و کاربردهای آن

تکنیک های تجزیه ای و کاربردهای آن در چند دهه اخیر پیشرفت های شگرفی داشته است. به عنوان نمونه کامپیوتر، لیزر و دستگاه هایی که شاخص علم بشر در قرن بیستم هستند توانسته اند به خدمت این شاخه از علم شیمی در آیند.

ما نیز در این دستور کار سعی داریم با طرح آزمایشات محدودی در ابتدا شیمی تجزیه و روش های اولیه آن را به شما بشناسانیم تا با به کارگیری آموزه های تان نتایج مثبتی را در این زمینه حاصل نماییم.

تقسیم بندی روش های تجزیه شیمیایی

شیمی تجزیه شاخه ای از شیمی می باشد که در آن کیفیت و کمیت یک ترکیب شیمیایی تعیین می شود. تعیین و شناسایی اجزا تشکیل دهنده ترکیب شیمیایی را تجزیه کیفی (qualitative analysis) گویند. در این تجزیه روشی برای تعیین غلظت اجزا تشکیل دهنده وجود ندارد. اگر مقادیر غلظت اجزا تشکیل دهنده یک ترکیب شیمیایی تعیین شود آن را تجزیه کمی (quantitative analysis) گویند. به طور کلی روش هایی که در تجزیه شیمیایی به کار می رود به دو دسته روش های شیمیایی کلاسیک (wet) و روش های دستگاهی تقسیم می شوند. در روش های شیمیایی کلاسیک بر خلاف روش های دستگاهی از هیچ گونه دستگاه مکانیکی یا الکترونیکی بجز ترازو استفاده نمی شود.

اگر با اندازه گیری جرم محصول واکنش بتوان تجزیه کمی را انجام داد به آن تجزیه وزنی (gravimetric analysis) می گویند که در این روش دقت آزمایش به حلالیت پایین جسم مورد نظر بستگی دارد. در تجزیه حجمی یا تیترومتری (volumetric titrimetric) تجزیه یک جسم منجر به اندازه گیری دقیق حجم یک ترکیب شیمیایی دیگر که در حین عمل اضافه می شود و غلظت معین

دارد، می‌گردد. تجزیه وزنی و حجمی هر دو شاخه‌ای از تجزیه وزنی هستند که در طول این ترم نمونه‌هایی از آن را برای شما انتخاب کرده‌ایم.

روش‌های کلاسیک در تجزیه کیفی نیز به کار برده می‌شوند که در این تجزیه معرف‌های شیمیایی مخصوص برای ترکیبات خاصی انتخاب و سپس شناسایی اجزا یک ترکیب را ممکن می‌سازد. غالباً معرف‌های شیمیایی که انتخاب می‌شوند با یک جزء ترکیب مورد نظر رسوب و یا رنگ خاصی را حاصل می‌نمایند و سبب شناسایی آن می‌شود. این روش را به طور مفصل در عملیات شیمی عمومی ۲ گذرانده‌اید.

در اغلب آزمایشگاه‌های شیمی تجزیه مدرن، معمولاً تجزیه با استفاده از روش‌های دستگاهی صورت می‌گیرد. تجزیه دستگاهی منوط به کاربرد دستگاه‌های متنوعی می‌باشد که ممکن است در حین عمل یا کلاً در تمام طول آزمایش از آنها استفاده شود. روش‌های تجزیه دستگاهی بنا بر نوع عمل به روش تجزیه نوری (optical methods)، تجزیه الکتریکی (electro analytical) و روش‌های جدا سازی (separation methods) تقسیم می‌شوند.

تکنیک نوری که در تجزیه کیفی و کمی جسم به کار برده می‌شود بر اساس اندازه‌گیری تشعشع الکترومگنتیک جذب یا نشر شده توسط جسم می‌باشد و تحت عنوان اسپکتروسکوپی جذبی (absorption spectroscopy) و اسپکتروسکوپی نشری (emission spectroscopy) شناخته شده است. روش‌های تجزیه الکتریکی نیز در تجزیه کیفی و کمی جسم به کار برده می‌شود و بر حسب نوع کاربرد پتانسیل یا جریان عمل به روش‌های پتانسیومتری، آمپرومتری، ولتامتری، پلاروگرافی و کنداکتومتری، کولومتری و الکتروگراویمتری تقسیم می‌شوند.

روش‌های جداسازی که مستقیماً در تجزیه شیمیایی به کار برده می‌شوند شامل: تقطیر، رسوب‌گیری انتخابی، صاف کردن، اسمز و استخراج می‌باشد. البته روش الکتروگراویمتری در هر دو روش جداسازی و دستگاهی طبقه‌بندی می‌شود. معمولاً روش‌های کروماتوگرافی را در روش‌های جداسازی دستگاهی طبقه‌بندی می‌نمایند که شامل روش‌های HPLC و GC می‌باشد.

دسته بندی واکنش های تجزیه حجمی

واکنش‌هایی که در تجزیه حجمی به کار گرفته می‌شوند به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

الف - واکنش‌هایی که در آنها تغییر والانس وجود ندارد. (واکنش‌های جابجایی یون‌ها)

ب - واکنش‌های اکسید و کاهش که همراه با انتقال الکترون می‌باشد.

این دو نوع واکنش به ۴ دسته اصلی تقسیم می‌شوند:

۱ - واکنش‌های خنثی شدن یا اسیدیتمتری و آلكالیمتری

۲ - واکنش‌های رسوبی

۳ - واکنش‌های کمپلکسومتری

۴ - واکنش‌های اکسید و کاهش (منگنومتري، یدومتري)

در طول این ترم در هر جلسه یکی از این واکنش‌ها را انجام می‌دهیم. در هر واکنش از نوع

فوق دو محلول تهیه می‌شود، یکی محلول استاندارد اولیه و دیگری محلول استاندارد ثانویه. غلظت

محلول استاندارد ثانویه با تیتراسیون به کمک محلول استاندارد اولیه به دست می‌آید.

اصول کلی روش‌های تیتراسیون

اصطلاح تیتراسیون به فرآیند اندازه‌گیری حجم مصرفی تیتراکننده برای رسیدن به نقطه هم‌ارزی اطلاق می‌شود. سال‌ها از اصطلاح تجزیه حجم سنجی استفاده می‌شد ولی بعدها اصطلاح تیتراسیون ترجیح داده شد. یک روش تیتراسیون تجزیه‌ای بر اساس واکنش کلی مانند: $aA + tT \rightarrow$ محصول بیان می‌شود. که در آن a مولکول از جزء مورد نظر آنالیت A با t مولکول از معرف استاندارد T به طور کامل واکنش می‌کند. معرف T که تیتراکننده نامیده می‌شود. به صورت محلول با غلظت معین در مقیاس‌های کوچک و مشخص توسط یک بورت به محیط واکنش اضافه می‌گردد.

محلول تیتراکننده یک محلول استاندارد است و غلظت آن توسط فرآیند استاندارد کردن تعیین می‌شود.

اضافه کردن معرف T تا جایی ادامه می‌یابد که از لحاظ شیمیایی با جسم مورد نظر (آنالیت) هم‌ارز شود، که به آن نقطه هم‌ارزی می‌گویند. در این نقطه تعداد میلی مول‌های A و T با هم برابری می‌کند. برای دانستن اینکه، چه موقع افزودن محلول T به محیط محتوی آنالیت متوقف شود، از اندیکاتور یا معرف رنگی استفاده می‌شود که با تغییر رنگ خود، دقیقاً بعد از نقطه هم‌ارزی با حضور اضافی تیتراکننده در محیط واکنش نشان دهد. این نقطه که بعد از نقطه هم‌ارزی یا اکی والان قرار می‌گیرد و تغییر رنگ را نشان می‌دهد نقطه پایان تیتراسیون می‌باشد. بهتر است که نقطه پایان تا حد امکان به نقطه هم‌ارزی نزدیک باشد و در حالت ایده‌آل این دو نقطه بر هم منطبق باشد. این مطلب در روش تیتراسیون مهم می‌باشد.

ویژگی‌های واکنش‌های تیتراسیون حجمی چیست؟

(۱) واکنش بین تیتراکننده و تیتراشونده باید طبق یک واکنش معلوم و شناخته شده انجام بگیرد و هیچ‌گونه واکنش جانبی اتفاق نیفتد.

(۲) ثابت تعادل واکنش بسیار بزرگ باشد. اگر K بزرگ باشد درست در نقطه هم ارزی تغییر شدیدی در غلظت آنالیت رخ می‌دهد که می‌توان با تغییر رنگ معرف ثبت نمود.

(۳) باید یک معرف مناسب و یا روش دستگاهی برای تشخیص نقطه اکی‌والان وجود داشته باشد.

(۴) واکنش بین تیتراکننده و تیتراشونده سریع باشد که تیتراسیون در فاصله چند دقیقه انجام و کامل شود.

(۵) محلول استاندارد درگیر واکنش‌های جانبی نشود.

تیتراکردن اسید با قلیای استاندارد، قلیاسنجی یا آلکالیمتری می‌نامند.

قلیای متداول مورد استفاده در تیتراسیون‌های اسید و باز، سدیم هیدروکسید می‌باشد. برای

تعیین مقدار مجهول هیدروکلریک اسید بایستی مولاریته دقیق سدیم هیدروکسید مشخص باشد.

حال آیا سدیم هیدروکسید می‌تواند به عنوان استاندارد اولیه باشد؟ استاندارد اولیه چیست؟

محلول استاندارد محلولی است که غلظت آن دقیقاً معلوم باشد و استاندارد کردن عملی

است که طی آن غلظت دقیق محلول استاندارد مشخص می‌شود. در بسیاری موارد نیاز به عمل

استاندارد کردن نیست و این به خاطر وجود موادی بنام استاندارد اولیه می‌باشد.

یک ترکیب استاندارد اولیه بایستی ویژگی‌های زیر را دارا باشند:

(۱) جامد باشد

(۲) پودر باشد

(۳) جاذب رطوبت نباشد

(۴) درصد خلوص بالا داشته باشد

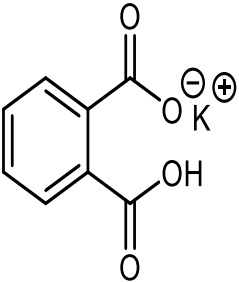
(۵) جرم مولکولی بالا داشته باشد

سدیم هیدروکسید به دلیل جاذب الرطوبه بودن و جرم مولکولی پایین همچنین عدم پودر بودن نمی تواند استاندارد اولیه باشد. بایستی توسط یک ترکیب استاندارد اولیه مولاریته دقیق آن تعیین گردد. به سدیم هیدروکسید استاندارد ثانویه اطلاق می گردد. علاوه بر پنج ویژگی ذکر شده، استاندارد اولیه باید با محلول مورد استاندارد کردن واکنش شیمیایی سریع و استوکیومتری داشته باشد.

ثابت تعادل واکنش استاندارد کردن باید مناسب باشد به عنوان مثال در تیتراسیون اسید - باز، استاندارد اولیه تا حد امکان باید اسید یا باز قوی باشد. همچنین بایستی در محیط آزمایشگاه فوق العاده پایدار بوده و از محیط آب یا کربن دی اکسید جذب ننماید.

برای استاندارد کردن یک محلول باید مقدار معین و مشخصی از یک استاندارد اولیه که بتواند با تیتراژ کننده واکنش کامل بدهد را با ترازو و به طور دقیق وزن کرد. معمولاً بهتر است وزنی از استاندارد اولیه برداشته شود که حجم ۱۰-۱۵ میلی لیتر از محلول تیتراژ کننده ای که هدف به دست آوردن غلظت دقیق آن است، مصرف شود.

پتاسیم هیدروژن فتالات یکی از بهترین استانداردهای اولیه برای استاندارد کردن بازها می باشد. پتاسیم هیدروژن فتالات یک اسید آلی محلول در آب بوده و جاذب رطوبت هم نمیباشد و به حالت خیلی خالص یافت می شود چون یک اسید ضعیف می باشد. باید برای تیتراسیون آن از معرف pH که تغییر رنگ آن در ناحیه قلیایی باشد استفاده نمود.

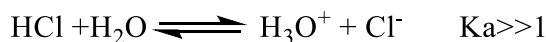
مشخصات	شکل ساختار
جرم مولکولی	
فرمول مولکولی	
نقطه ذوب	
حلالیت در آب	
دانسیته	

پس از معرفی استاندارد اولیه و ویژگی‌های آن، حتماً دریافتید که سود نمی‌تواند استاندارد

اولیه باشد.

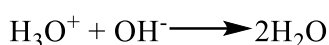
آزمایش اول: تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

اندازه گیری اسیدکلریدریک (HCl)



ثابت تفکیک هیدروکلریک اسید خیلی بزرگ است. بنابراین در محیط آبی کاملاً تفکیک

شده است.



نقطه ای که در آن مقدار میلی مولهای H^+ با OH^- برابری کند. نقطه اکی والان یا نقطه هم

ارزی می‌گوییم.

اگر ترکیبی اضافه کنیم که در این نقطه تغییر رنگ دهد، آنگاه ما به نقطه اکی والان پی

می‌بریم. به این ترکیب هم معرف می‌گوییم (شناساگر یا اندیکاتور). زمانی که تغییر رنگ را در

محلول آزمایش می‌بینیم به نقطه پایانی رسیده‌ایم.

نقطه پایانی:

نقطه‌ای در تیتراسیون که در آن یک تغییر فیزیکی که ناشی از شرایط هم ارز شیمیایی است

رخ می‌دهد.

معرف مورد استفاده در این آزمایش فنل فتالین می‌باشد که از محلول ۰/۱ درصد وزنی -

حجمی آن در اتانول استفاده می‌شود.

روش کار:

(۱) تهیه ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول پتاسیم هیدروژن فتالات دقیقاً ۰/۱ مولار (توزین با ترازوی دقیق آنالیتیک)

(۲) تهیه ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید حدوداً ۰/۱ مولار (توزین با ترازوی کفه‌ای)

الف- استاندارد کردن سدیم هیدروکسید (تیترانت)

ابتدا مقدار مورد نیاز پتاسیم هیدروژن فتالات را با توجه به مشخصاتی که روی ظرف مواد شیمیایی نوشته شده است، با استفاده از روابط استوکیومتری محاسبه کنید. (محلول شماره ۱ رو تهیه نمایید.) و سپس ۵۰۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید را در داخل بشر تهیه نمایید.

اکنون سدیم هیدروکسید را داخل بورت ریخته، ۱۰ میلی لیتر از پتاسیم هیدروژن فتالات را توسط پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر برداشته داخل ارلن می‌ریزید. (توجه داشته باشید که کلیه ضوابط کار با بورت و به حجم رساندن بالن ژوژه و انتقال محلول به ارلن مایر را رعایت کنید.)

به محلول داخل ارلن، دو قطره (۰/۰۵ میلی لیتر) فنل فتالین اضافه نموده و با سدیم هیدروکسید بورت تیترا نمایید. تیتراسیون را تا ایجاد رنگ صورتی کم رنگ (رسیدن به نقطه پایانی) ادامه دهید. حجم سدیم هیدروکسید مصرفی را یادداشت نمایید. از روی حجم سدیم هیدروکسید مصرفی و مولاریته و حجم مشخص پتاسیم هیدروژن فتالات، اکنون مولاریته دقیق سود را با استفاده از روابط استوکیومتری محاسبه نمایید.

ب- تعیین گرم درصد مجهول هیدروکلریک اسید

بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتری را خوب شسته و بدون درب با زدن شماره گروه روی بالن ژوژه به مسئول آزمایشگاه تحویل دهید. مجهول دریافتی را به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید، سپس ۱۰ میلی لیتر از آن را توسط پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر برداشته و به ارلن مایر انتقال دهید. ۲ قطره (۰/۰۵ میلی لیتر) فنل فتالین اضافه کرده و توسط سدیم هیدروکسید که مولاریته آن را تعیین

نموده‌اید، تیتراژ نمائید. از روی حجم سدیم هیدروکسید مصرفی، گرم درصد هیدروکلریک اسید مجهول را تعیین و گزارش نمائید.

سوالات آزمایش اول

- ۱) اگر هنگام وزن کردن پتاسیم هیدروژن فتالات، این جسم مقداری رطوبت داشته باشد. غلظت محلول سدیم هیدروکسید درون بورت دارای چه نوع خطایی (مثبت یا منفی) خواهد شد؟ چرا؟
- ۲) چرا محلول استاندارد شده سدیم هیدروکسید را باید هر روز قبل از استفاده مجدداً استاندارد کرد؟
- ۳) چرا غلظت محلول‌های قلیایی در هوا و اتمسفر آزمایشگاه سریعتر از محلول‌های دیگر تغییر می‌کند؟
- ۴) چرا نمک‌های استاندارد اولیه ترجیحاً باید دارای وزن مولکولی بالا داشته باشند؟

آزمایش دوم: تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

اندازه گیری اسیداستیک (CH_3COOH)

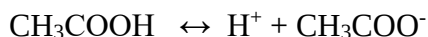
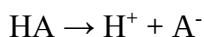
قدرت یک اسید یا یک باز بستگی به درجه تفکیک آن دارد. اسیدهای معدنی قوی مانند

HCl و HNO_3 در محلول آبی کاملاً تفکیک می گردند. به عنوان مثال در واکنش روبرو:

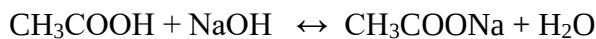


یونیزاسیون کامل می باشد و هیچ ثابت تعادل معنی داری برای آن نمی توان نوشت و یا محاسبه

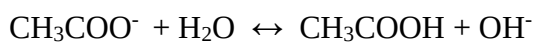
نمود، اما بیشتر اسیدها به طور غیر کامل و یا ناقص تفکیک می شوند. بنابراین ثابت تعادل آنها را می توان اندازه گیری نمود. مثال مشخص این دسته، اسید استیک می باشد.



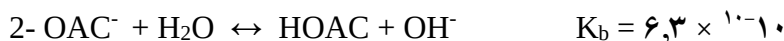
اسید استیک یک اسید نسبتاً ضعیف بوده و واکنش آن با سود چنین است:



در نقطه اکی والان، CH_3COONa تشکیل می شود. یون استات طبق معادله زیر هیدرولیز می شود:



گونه های نقطه اکی والان: H^+ Na^+ OAC^- OH^-



از آنجا که یون استات آنیون یک اسید ضعیف است، هیدرولیز شده و باز قوی (واکنش ۱)

و اسید ضعیف (۲) می دهد. K_b واکنش (۲) بصورت زیر محاسبه می شود:

$$K_b = K_w / K_a = 1 \times 10^{-14} / 1.75 \times 10^{-5} = 5.7 \times 10^{-10}$$

بنابراین K_b و K_w تعیین کننده نقطه اکی والان هستند. هر K که ۱۰۰۰ مرتبه بزرگتر باشد نقش

تعیین کننده دارد. پس در اینجا چون $K_b > K_w$ ، نقش اصلی با K_b می باشد و بنابراین pH نقطه

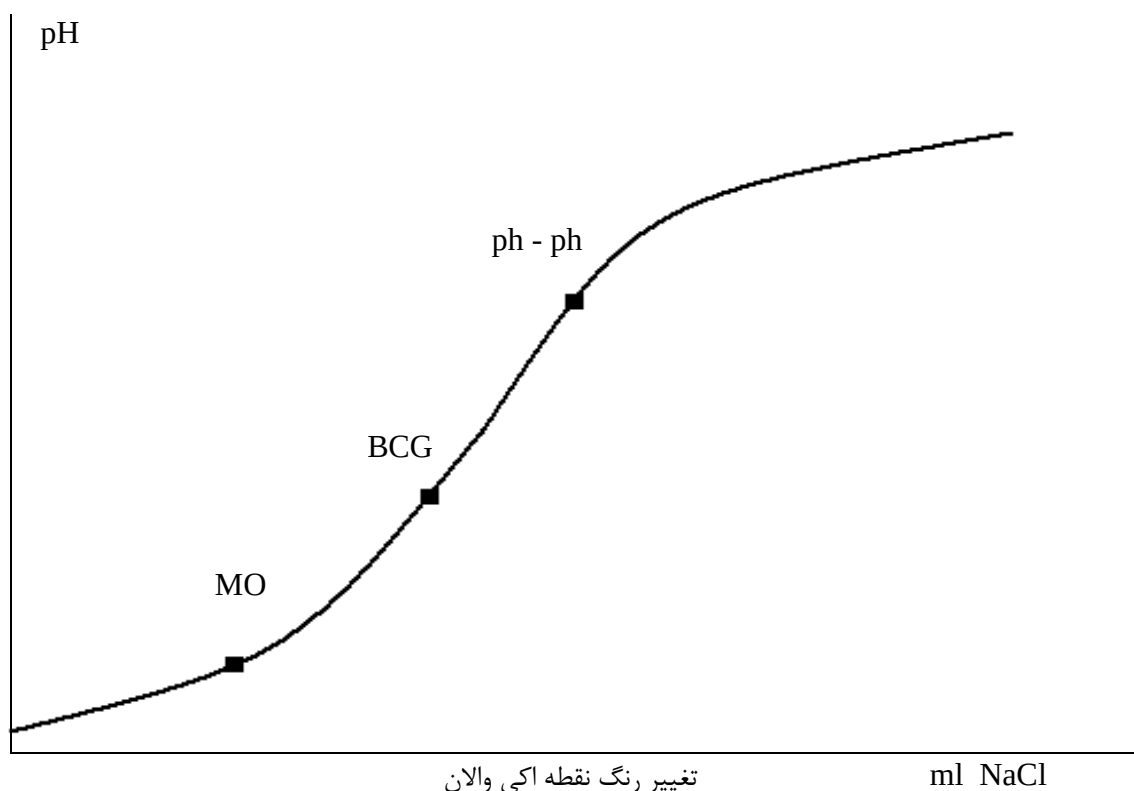
اکی والان اسید ضعیف با باز قوی در حدود ۸/۹ محاسبه می گردد.

از روی گستره تغییر رنگ معرف های اسید و باز بهترین معرف برای این تیتراسیون فنل فتالین می باشد.

زرد → نارنجی → قرمز $3.1 - 4.4$ = متیل اورانژ (MO)

آبی → سبز → زرد $3.8 - 5.4$ = سبز بروموکروزول (BCG)

ارغوانی → بی رنگ $8.3 - 10$ = فنول فتالین (ph - ph)



نکته: K_w حاصلضرب یونی آب در ۲۵ درجه سانتیگراد نامیده می شود. باید به خاطر داشت که مقدار آن با درجه حرارت تغییر می کند. در صفر درجه 1×10^{-15} و در ۶۰ درجه 1×10^{-13} می باشد.

روش کار:

الف - استاندارد کردن محلول سود: ابتدا ۵۰۰ cc محلول سود حدوداً ۰/۱ مولار و سپس ۱۰۰ cc KHP دقیقاً ۰/۱ مولار تهیه کنید. سپس توسط پیپت حبابدار ۱۰ میلی لیتر از آن را به ارلن منتقل نموده و در حضور معرف فنل فتالین آن را با سود تیترو نمایید.

ب - نمونه داده شده در بالن ژوژه ۱۰۰ cc را به حجم برسانید. ۱۰ میلی لیتر از آن را برداشته و توسط سودی که مولاریته آن مشخص گردیده تیترو نمایید.

یک بار تیتراسیون را سریع و به طور تقریبی انجام دهید تا حدود حجم سود مصرفی مشخص گردد. سپس بار دیگر تیتراسیون را با دقت انجام داده، بدین ترتیب که حوالی نقطه پایان، محلول سود را قطره قطره اضافه کنید. با استفاده از نتایج به دست آمده درصد(وزنی - حجمی) استیک اسید در نمونه مجهول را مشخص نمایید.

ج - در پایان از معرف‌های متیل اورانژ و بروموکروزول سبز به جای فنل فتالین استفاده کنید و اختلاف حجم مصرفی سود را با قسمت (ب) مقایسه کنید. میزان خطای اندازه‌گیری چقدر است؟

سوالات

۱ - به نظر شما اگر حجم مصرفی تیترو کننده کم باشد خطای آزمایش بیشتر است یا اگر حجم

مصرفی تیترو کننده زیاد باشد. چرا؟

۲ - در تیتراسیون یک اسید قوی و باز قوی نقطه اکی والان در چه pH مشاهده می‌شود؟ تقدم و

تاخر نقطه اکی والان و پایانی را مقایسه کنید.

۳ - چنانچه اسید قوی و ضعیف با غلظت یکسان داشته باشیم و با NaOH تیترا کنیم کدامیک سود

بیشتری مصرف می کند؟ چرا؟

۴ - در تیتراسیون اسید قوی توسط باز قوی که معرف آن فنل فتالین می باشد، در لحظه ی ارغوانی

شدن محلول تیتراسیون متوقف می شود. پس از چند دقیقه محلول بی رنگ شده و با ریختن یک

قطره محلول باز دوباره محلول ارغوانی رنگ می شود. علت چیست؟

آزمایش سوم: تیتراسیون اسید خیلی ضعیف (جامد) با باز قوی

اندازه گیری بوریك اسید (H_3BO_3)

بوریك اسید در محیط آبی (aq) یک اسید خیلی ضعیف می باشد و نمی توان آن را مستقیماً

با یک باز قوی تیتر کرد. برای اندازه گیری بوریك اسید، باید عامل اسیدی آن را با یک عامل الکلی تقویت کرد.

بعضی از ترکیبات پلی الکلی مانند سوربیتول، مانیتول، گلوکز و اتیلن گلیکول به راحتی با بوریك اسید ترکیب شده و کمپلکس های اسیدی یک ظرفیتی خیلی قوی تولید می کند که به راحتی می توان آنها را تیتر نمود.

این ترکیبات موجب می شوند که H^+ بوریك اسید به راحتی آزاد شده و با OH واکنش دهد.



به طور کلی؛ اگر ثابت اسیدی از 10^{-9} کوچکتر باشد، معمولاً با تیتراسیون مستقیم نمی توان

تیتر نمود. جهت اندازه گیری اسیدهای ضعیف از دو روش استفاده می شود:

۱- روش تیتراسیون برگشتی ۲- تیتراسیون در حلال های غیر آبی

به هر صورت برای اندازه گیری اسید بوریك باید خاصیت اسیدی آن را افزایش دهیم. بدین

منظور ما از یک الکلی چند عاملی استفاده خواهیم کرد. ساده ترین پلی ال، ۱ و ۲ اتان دی ال یا

مونو اتیلن گلیکول است. گلیسرین یا ۱ و ۲ و ۳ پروپان تری ال هم الکلی قابل استفاده دیگری است

که در دسترس می باشد.

اسیدبوریک در حضور این الکل های چندعاملی تشکیل یک H complex می دهد که ثابت تفکیک اسیدی آن بسیار بزرگتر از اسیدبوریک اولیه است.



K_a کنونی در حد K_a اسید استیک می باشد. پس می توان از معرف فنل فتالین استفاده نمود.

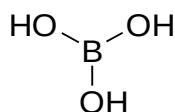
ویژگی های الکل های مورد استفاده

- ۱ - حداقل بایستی دی ال باشد. یعنی دو عامل الکلی داشته باشد.
- ۲ - حداکثر ۱ و ۳ دی ال باشد. (۱ و ۴ نمی توان استفاده کرد)
- ۳ - در الکل مورد استفاده چرخش حول محور کربن - کربن آزاد باشد تا ال ها بتوانند چرخش داشته باشند.
- ۴ - اگر پیوند دوگانه کربن داریم بایستی سیس دی ال باشد. اگر ترانس باشد چرخش حول محور آزاد نیست.

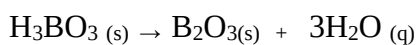
واکنش اسید بوریک با آب (۱) قبلا ارائه گردید و گفته شد به دلیل K_a بسیار کوچک بایستی تقویت گردد. حال به اهمیت اندازه گیری اسید بوریک و کاربردهای آن می پردازیم.

معرفی بور B و کاربردهای آن

- ۱ - بور عنصری از گروه سوم جدول تناوبی می باشد. ساختمان اسید بوریک دارای هیبریداسیون sp^3 و تری گونال است.



۲- اکسید بور نقطه ذوب پایین داشته ، بنابراین گداز آور خوبی می باشد .



۳- در اثر حرارت دادن اسید بوریک، اکسید بور حاصل می شود که ضریب انبساط خطی کوچکی

دارد و در مقابل حرارت مقاومت می کند. لذا در شیشه های نشکن از اکسید بور استفاده می -

گردد و همچنین به دلیل بزرگ بودن نقطه ذوب سیلیس 1710°C ، SiO_2 از بوراکس استفاده

می شود تا نقطه ذوب سیلیس را کاهش دهند.

۴- در چشم پزشکی، جهت تهیه محلول های شست و شو و بافر از اسید بوریک استفاده می شود.

۵- به عنوان ضد عفونی کننده در پزشکی کاربرد دارد.

۷- به عنوان باز دارنده خوردگی در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد.

۸- از بوراکس در لعاب دادن و مینا کاری ظروف چینی استفاده می شود.

۹- در داروهای ویژه درد مفاصل بوراکس استفاده می گردد.

روش کار

الف) استاندارد کردن محلول سود

ب) اندازه گیری اسید بوریک

از آنجا که الکل ها دارای خاصیت اسیدی می باشند، قبل از شروع کار باید آن را خنثی

نماییم. در این قسمت حدود ۶۰ میلی لیتر گلیسرین را در یک ارلن مایر تمیز ریخته و به آن

حدود ۷۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه کرده و در حضور چند قطره فنل فتالین با سود تیترا کنید. تا

ایجاد رنگ صورتی این تیترا را ادامه دهید. برای کسب نتیجه بهتر، پس از ایجاد رنگ صورتی،

بوسیله قطره چکان قطره قطره محلول $\text{HCl } 0.1 \text{ M}$ به آن اضافه کرده تا رنگ صورتی از بین رفته و مجدداً بوسیله سود و با دقت آن را خنثی کنید. این عمل به این دلیل است که محلول گلیسرین خنثی شده، دارای اسید یا باز اضافی نباشد.

تذکره: محلول گلیسرین فوق جهت استفاده کلیه گروه‌ها تهیه می‌گردد.

اکنون نمونه مجهول داده شده در بالن ۱۰۰ را دقیقاً به حجم برسانید و مقدار ۱۰ میلی‌لیتر از آن را توسط پیپت حبابدار به ارلن وارد نمایید و به آن ۸ میلی‌لیتر از محلول گلیسرین فوق و ۳ قطره فنل فتالین اضافه نموده و با سود تیترو کنید. حجم مصرفی سود را در این قسمت یادداشت نمایید. از روی حجم مصرفی سود، مقدار گرم درصد اسید بوریک را گزارش کنید.

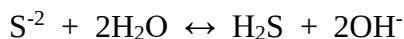
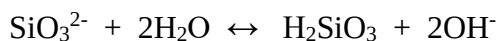
سوالات

- ۱ - اضافه کردن گلیسرین به محلول بوریک اسید به چه منظوری انجام می‌شود؟
- ۲ - آیا انجام تیتراسیون شاهد در این آزمایش ضروری است؟
- ۳ - چرا گلیسرین با آب مخلوط می‌شود و دلیل تیتراسیون گلیسرین با سود چیست؟

آزمایش چهارم: اندازه گیری قلیائیت شامل OH^- و CO_3^{2-} و HCO_3^-

قلیائیت آب شامل یون‌های OH^- و CO_3^{2-} است. هر ترکیبی که خاصیت قلیایی داشته باشد

و وارد آب شود، هیدرولیز شده و OH^- تولید می‌کند. مثال:



از سوی دیگر CO_2 گازی وقتی از هوا وارد آب می‌شود ابتدا HCO_3^- و در ادامه CO_3^{2-} تولید می‌کند.



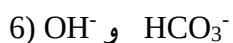
بنابراین OH^- و CO_3^{2-} عامل قلیائیت آب هستند. چنانچه گونه‌های دیگر هم وارد شوند

نهایتاً همین دو گونه را تولید می‌کنند. طبق رابطه (۲) بین HCO_3^- و CO_3^{2-} نیز یک تعادل برقرار

است، از این رو قلیائیت آب ناشی از گونه‌های زیر است.



پس ۶ حالت برای قلیائیت آب خواهیم داشت:



از آنجا که HCO_3^- یک بافر است، طبق رابطه (۲) در حضور باز قوی CO_3^{2-} تولید می‌کند.

یعنی CO_2 هوا در محلول قلیایی ابتدا HCO_3^- می‌دهد و اگر OH^- اضافی داشته باشیم در ادامه CO_3^{2-}

را خواهد داد. واکنش (۲) تا اتمام یکی از دو ماده اولیه یعنی OH^- یا HCO_3^- پیش می‌رود. در

نتیجه چون این دو گونه با هم واکنش می‌دهند، در این صورت ۵ حالت از ۶ حالت بالا را خواهیم

داشت و امکان حالت (۶) وجود ندارد.

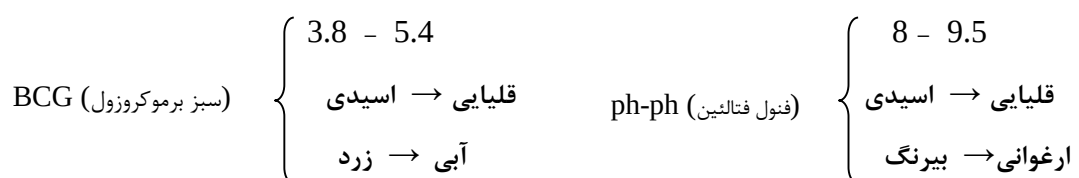
اندازه‌گیری مقادیر کربنات و بی‌کربنات در صنعت حائز اهمیت است. این دو یون باعث سختی آب شده و آب‌های صنعتی را در معرض خطر قرار می‌دهد. وجود بی‌کربنات در لوله‌های انتقال حرارت و تبدیل آن به CaCO_3 مشکل‌ساز می‌باشد. چرا که CaCO_3 در جداره داخلی لوله‌ها رسوب کرده و انتقال حرارت دچار مشکل می‌شود. در این صورت دمای لوله‌ها افزایش یافته و حتی باعث تغییر جنس لوله‌ها از استیل به چدن می‌شود. پس اندازه‌گیری یون‌های CO_3^{2-} و HCO_3^- با محلول هیدروکلریک اسید (HCl) از نظر عملی اهمیت زیادی دارد.



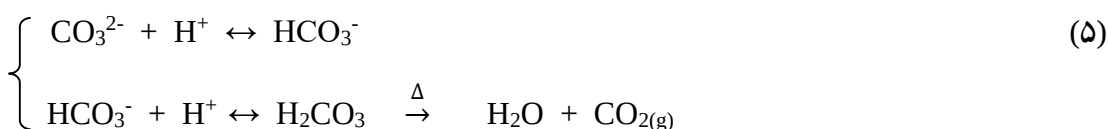
واکنش‌های هیدرولیز یون‌های CO_3^{2-} و HCO_3^- بدین قرار می‌باشد:

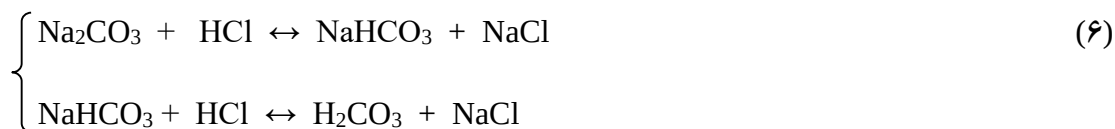


شرط دیدن جهش‌های مستقل در اینگونه واکنش‌های دو مرحله‌ای، داشتن اختلاف بیش از ۱۰۰۰ در K واکنش می‌باشد و همچنین K نبایستی خیلی بزرگ و یا خیلی کوچک باشد. چون اختلاف بین K_{b1} و K_{b2} (واکنش‌های ۳ و ۴) بیش از ۱۰۰۰ است پس انتظار دیدن دو پله مستقل را در گراف‌های تیتراسیون داریم که نقطه اکی والان اول در حضور معرف فنل فتالین و نقطه اکی والان دوم در حضور معرف سبز برموکروزول یا متیل اورانژ مشخص می‌گردد.



واکنش‌های اتفاق افتاده در این تیتراسیون به قرار ذیل می‌باشد:





روش کار:

الف) استاندارد کردن محلول HCl

ابتدا بایستی توسط یکی از گروه‌ها ۵۰۰ میلی‌لیتر محلول HCl، ۰/۱ مولار تهیه گردد.

(استاندارد ثانویه)

سپس ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول کربنات سدیم دقیقاً ۰/۱ مولار تهیه شود. (استاندارد اولیه)

حال توسط پیپت حبابدار ۱۰ میلی‌لیتر از محلول کربنات سدیم به ارلن منتقل شده و در

حضور فنل فتالین با اسید داخل بورت تیترو شود.

معادلات ۵ و ۶ نشان می‌دهد که اول سدیم کربنات به سدیم بی‌کربنات تبدیل می‌شود و در

این تبدیل pH محلول از ۱۱/۶ به ۸/۳۱ تغییر می‌کند. می‌دانیم که سدیم کربنات در کنار فنل فتالین

رنگ ارغوانی در محلول ایجاد می‌کند و انتظار داریم که در نقطه پایانی محلول بی‌رنگ شود. این

عمل در pH=۸ اتفاق می‌افتد. حال اگر در این لحظه چند قطره معرف متیل اورانژ به محلول اضافه

شود، چون محیط اسیدی است رنگ آن زرد می‌شود. با تیتراسیون این محلول توسط HCl استاندارد،

سدیم بی‌کربنات به کربنیک اسید آزاد تبدیل شده و در نقطه پایان رنگ محلول قرمز می‌شود. در

این لحظه pH محلول تقریباً ۴ است. اما چنانچه محلول سدیم کربنات از ابتدا در حضور معرف

متیل اورانژ تیترو شود، مطابق معادله زیر دو مول HCl به ازای یک مول Na₂CO₃ مصرف می‌گردد.



ولی در حضور معرف فنل فتالین مقدار HCl مصرف شده نصف مقدار قبلی خواهد بود

یعنی به ازای یک مول Na_2CO_3 ، یک مول HCl استاندارد مصرف می شود. (واکنش ۵)

بنابراین می توان گفت که در حضور فنل فتالین فقط نصف سدیم کربنات تیترو می گردد. در

حالی که در حضور متیل اورانژ همه سدیم کربنات تیترو می شود. این موضوع اساس روش تعیین

سدیم هیدروکسید و سدیم کربنات در حضور یکدیگر می باشد. از روی حجم مصرفی HCl در

حضور معرف فنل فتالین، می توان مولاریته دقیق آن را محاسبه نمود.

مجهول شما ممکن است هر یک از حالت های پنجگانه ذکر شده باشد. بالن ژوژه 100cc را تمیز

شسته و بدون درب جهت دریافت مجهول تحویل بدهید. سپس مجهول را به حجم رسانده، 10 میلی لیتر

از آن را به ارلن متقل کرده و توسط HCl استاندارد شده داخل بورت تیترو نمایید.

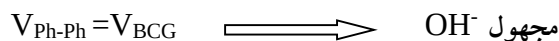
شرح حالات مختلف:

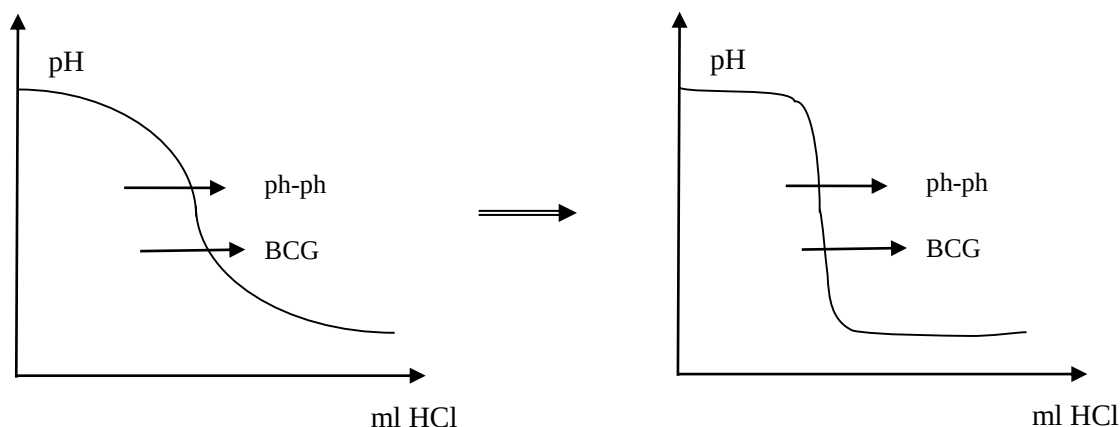
حالت ۱: مجهول OH^-

با توجه به این که OH^- یک باز قوی است و تغییرات نقطه اکی والان شارپ است (حدود

۳-۱۱)، پس محدوده تغییر رنگ گسترده است و می توان از هر دو معرف استفاده کرد و قطعاً حجم

مصرفی HCl در حضور هر دو معرف یکسان است.

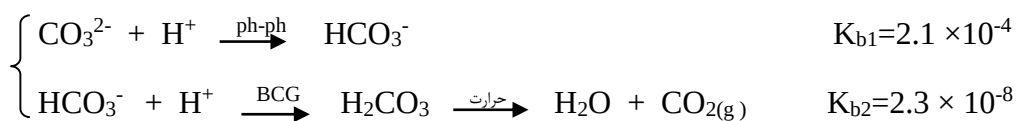
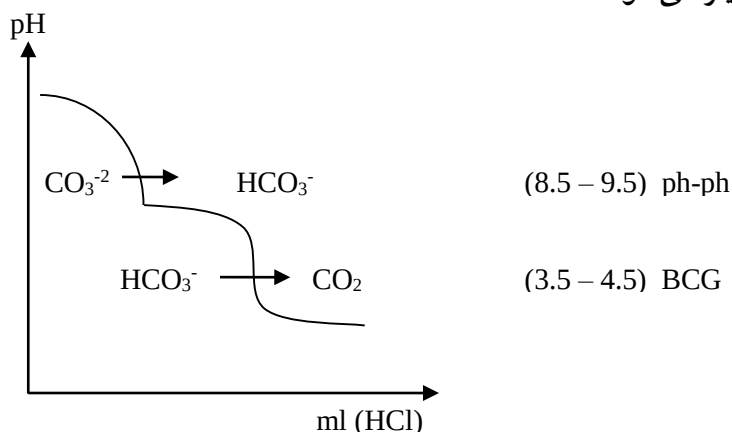




حالت ۲: مجهول CO_3^{2-}

کربنات یک باز دو ظرفیتی است و چون اختلاف K_{b1} و K_{b2} آن بیش از ۱۰۰۰ است. مانند

اسیدهای دو ظرفیتی در دو مرحله تیترو می‌شود.



اگر چه بی‌کربنات باز کاملاً ضعیفی است ($\text{p}K_b = 7.63$) اما به دلیل ناپایداری H_2CO_3 و

تجزیه آن به CO_2 و خارج شدن قسمتی از آن، نقطه اکی والان نیز واضح‌تر می‌گردد. بنابراین در

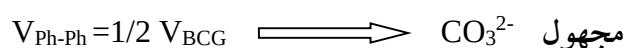
این مرحله محلول را کمی جوشانده تا CO_2 آن خارج گردد و طبق اصل لوشاتلیه واکنش به طرف

راست رفته و تعادل مطلوب‌تر می‌گردد. سپس تیتراسیون را ادامه دهید.

نقطه اکی والان اول توسط فنل فتالین مشاهده می‌شود و نقطه اکی والان دوم توسط

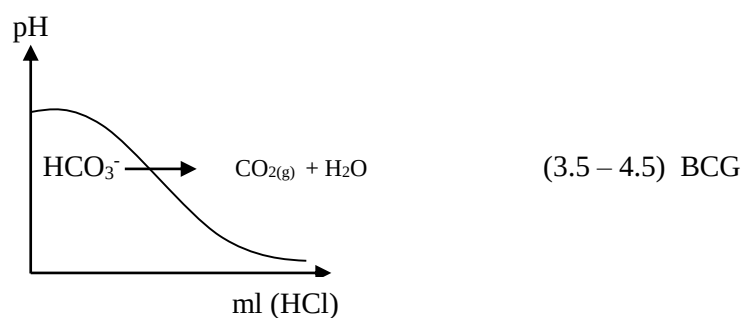
بروموکروزول سبز، بنابراین اگر حجم مصرفی در حضور BCG دو برابر حجم مصرفی در حضور

ph-ph باشد، مجهول CO_3^{2-} خواهد بود.



حالت ۳: مجهول بی کربنات HCO_3^-

بی کربنات یک بافر است و رفتار دوگانه دارد: $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



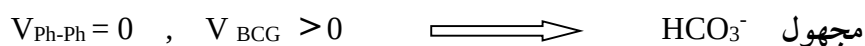
به مجهول داده شده ابتدا ph-ph بزنید. اگر بی‌رنگ ماند و صورتی نشد نشان می‌دهد که

محیط قلیایی نیست یعنی OH^- و CO_3^{2-} را نداریم. پس ممکن است HCO_3^- باشد. اکنون محلول

داخل ارلن را ریخته و مجدداً ۱۰ میلی لیتر دیگر از مجهول را برداشته و به آن BCG اضافه کنید.

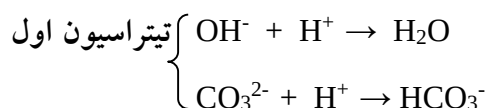
اگر مستقیماً زرد شد یعنی HCO_3^- هم نداریم. اما اگر در حضور BCG آبی شد آن را تا رسیدن به

نقطه اکی والان تیتراژ می‌کنیم.

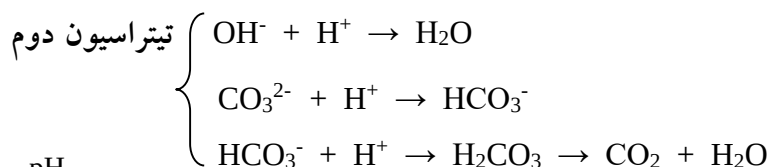


حالت ۴: مجهول مخلوط OH^- و CO_3^{2-}

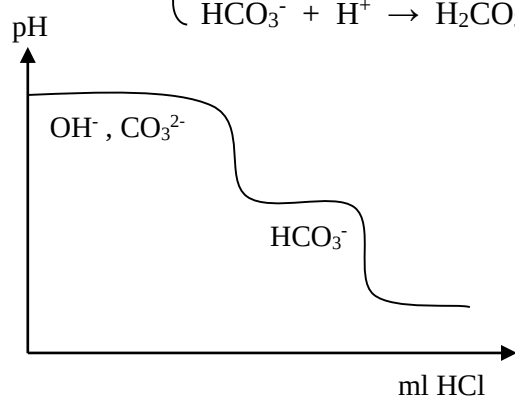
۱- تیتراسیون اول: در حضور ph-ph انجام می‌شود. در این مرحله OH^- و CO_3^{2-} با هم تیترا می‌شوند زیرا هر دو قوی هستند.



۲- تیتراسیون دوم: در حضور BCG انجام می‌شود. محلول اول را دور ریخته و دوباره ۱۰ میلی‌لیتر برداشته و تیترا می‌کنیم. OH^- و CO_3^{2-} تیترا می‌شوند. اما تغییر رنگ دیده نمی‌شود. همان حجم $V_{\text{ph-ph}}$ مصرف می‌شود. تیتراسیون را ادامه می‌دهیم. بعد از نقطه اکی والان اول فقط HCO_3^- تولید شده در نقطه اکی والان اول را داریم که با ادامه تیتراسیون به H_2CO_3 تبدیل شده و نهایتاً تجزیه می‌شود. بنابراین مسلماً حجمی که بعد از نقطه اکی والان اول مصرف می‌شود کمتر از $V_{\text{ph-ph}}$ است.

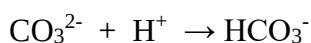


ب



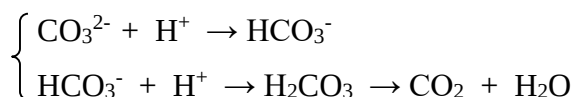
$$\begin{array}{l} \text{or} \\ V_{\text{ph-ph}} > 1/2 V_{\text{BCG}} \\ V_{\text{ph-ph}} > (V_{\text{BCG}} - V_{\text{ph-ph}}) \end{array} \quad \Longrightarrow \quad \text{مجهول } \text{OH}^- \text{ و } \text{CO}_3^{2-}$$

حالت ۵: مجهول مخلوط CO_3^{2-} و HCO_3^-



۱ - تیتراسیون اول در حضور ph-ph

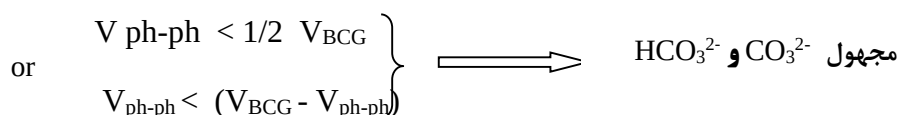
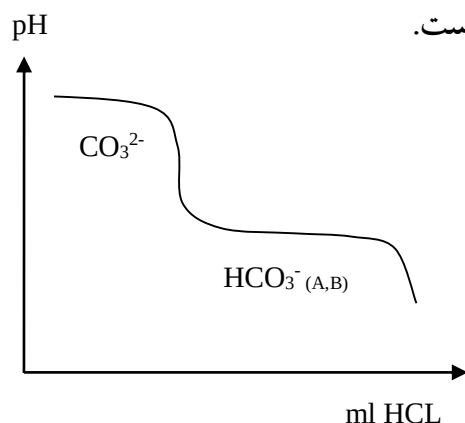
۲ - تیتراسیون دوم در حضور BCG



در این قسمت دو بخش HCO_3^- داریم:

A: HCO_3^- حاصل از تفکیک CO_3^{2-} موجود در محلول

B: HCO_3^- مستقل که از ابتدا در محلول وجود داشته است.



ب) تعیین گرم درصد مجهول

پس بعد از دریافت مجهول و به حجم رساندن آن و انتقال ۱۰ میلی لیتر از آن به ارلن، چند قطره

فنل فتالین اضافه کرده و تیتراسیون نمایید. در مرحله بعد به طور جداگانه دوباره ۱۰ میلی لیتر از مجهول را به

ارلن منتقل کرده و چند قطره بروموکروزول سبز به آن اضافه کرده و تیتراسیون نمایید. از روی حجم مصرفی

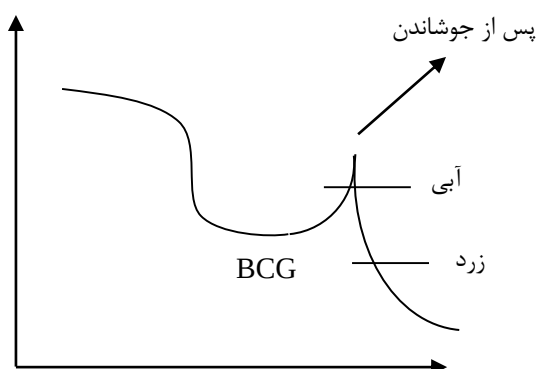
اسید در مرحله ۱ و مرحله ۲ نوع مجهول را تشخیص داده و گرم درصد آن را گزارش نمایید.

1. 10 cc مجهول + ۲ قطره فتل فتالین → ارغوانی → تیترا بی رنگ

2. 10 cc مجهول + ۲ قطره بروموکروزول → آبی (بازی) → تیترا تا زرد (اسیدی)

زمانی که در حضور یون بی کربنات محلول جوشانده می شود CO_2 خارج شده و طبق اصل

لوشاتلیه واکنش پیش می رود. پس نقطه پایانی تیزتر می گردد.



ج) تعیین قلیائیت آب شهر

بدین منظور ۵۰ میلی لیتر آب شهر را توسط پیپت و یا استوانه مدرج برداشته و داخل ارلن

می ریزیم و در حضور هر دو معرف ph-ph و BCG با اسید تیترا می نماییم. چنانچه در حضور فتل

فتالین بی رنگ شد یعنی OH^- و CO_3^{2-} ندارد. سپس در حضور BCG چنانچه رنگ آبی ایجاد

شد تا تبدیل به رنگ زرد تیترا می نماییم.

تیتراسیون های رسوبی

تشکیل رسوب را می توان به عنوان اساس این نوع تیتراسیون معرفی کرد. مشروط بر این که پس از افزایش میزان استوکیومتری از ماده تیترا کننده، راهی مناسب برای تعیین مقدار مجهول وجود داشته باشد. همچنین لازم است که پس از هر افزایش از تیترا کننده، سیستم سریعاً به حالت تعادل برسد. پس تیتراسیون های رسوبی بر اساس واکنش های رسوبی که با تشکیل نمک های کم محلول همراه است بنا شده اند. در تیتراسیون های رسوبی A (آنالیت) با R (واکنشگر) تشکیل رسوب می دهد و چون محلول رسوب است عنوان رسوبی می گیرد.



البته تعداد این واکنش ها زیاد نیست و به همین جهت مهمترین تیترا کننده ای که در این روش ها استفاده می شود نیترا ت نقره است که معمولاً برای تعیین هالیدها به کار می رود. تیتراسیون هایی که در آن ها از نیترا ت نقره به عنوان تیترا کننده استفاده می شود، روش های آرژانتیمتری نامیده می شوند.

شرایط تیتراسیون های رسوبی

۱ - رسوب بایستی به اندازه کافی نامحلول باشد.

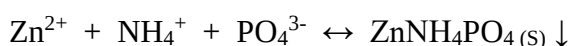
رسوب $AR(s)$ در تعادل با A^+ و R^- است که نامحلول بودن را با یک پارامتر ترمودینامیکی به نام K_{SP} نشان می دهیم. هر چه K_{SP} کوچک تر باشد یعنی حلالیت کمتر و رسوب نامحلول تر است. اگر K_{SP} بزرگ باشد، در عملیات شستشو بخشی از آن هدر می رود. چنانچه $K_{SP} > 10^{-8}$ باشد آن رسوب را تقریباً محلول در نظر می گیریم.

به عنوان مثال کلسیم سولفات با $K_{SP} = 1 \times 10^{-6}$ اندازه گیری نمی شود اما کلسیم کربنات با

$K_{SP} = 1 \times 10^{-9}$ قابل اندازه گیری می باشد.

۲- رسوب بایستی سریع تشکیل شود بعضی از رسوب ها مدت زمان زیادی لازم دارند که نمی توان

در تیتراسیون رسوبی اندازه گیری نمود.

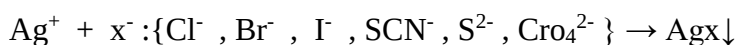


رسوب فوق بسیار کند است و بعد از ۲۴ ساعت تشکیل می شود بنابراین مناسب نیست.

۳- روش مناسبی برای تشخیص نقطه اکی والان موجود باشد. معضل همه تیتراسیون های کلاسیک

تشخیص نقطه پایانی است که بایستی از معرف مناسبی برای این نقطه استفاده گردد.

در روش آرژانتیمتری (نقره سنجی) یون نقره آنیون های ذیل را به خوبی اندازه گیری می کند.



روش های مختلف تیتراسیون های آرژانتیمتری

۱- روش مستقیم - روش مور Mohr

در این روش محلول کلرید، مستقیماً با نیترات نقره استاندارد تیترو می شود و از کرومات

پتاسیم K_2CrO_4 به عنوان معرف استفاده می گردد.

۲- روش تیتراسیون برگشتی - روش ولهارد Volhard

در این روش مقدار اضافی ولی مشخص نیترات نقره استاندارد به محلول کلرید افزوده

می شود تا رسوب $AgCl$ تشکیل گردد و سپس نیترات نقره اضافی با محلول استاندارد تیوسیانات

اندازه گیری می شود. شناساگر مورد استفاده در این روش Fe^{3+} است.

۳- روش فاجانز Fajance

در این روش از شناساگر های جذب سطحی استفاده می شود. این معرف ها اجسامی هستند که رنگ مشخصی در سطح رسوب ایجاد می کنند. به عبارت دیگر واکنش نقطه پایانی در سطح رسوب هالید نقره انجام می شود. واکنش استوکیومتری تیتراسیون به طور ساده، تشکیل رسوب هالید نقره بوده و واکنش نقطه پایانی بین نقره و آنیون رنگی شناساگر مانند کلرو فلوئورسئین انجام می شود.

آزمایش پنجم: روش مور

روش کار

الف) استاندارد کردن محلول نیتрат نقره توسط NaCl

محلول استاندارد نیترات نقره را می توان با وزن کردن دقیق ماده شیمیایی خیلی خالص آن تهیه کرد. ولی وقتی این محلول برای مدتی نگهداری می شود، غلظت آن تغییر می کند و برای استفاده آن در تیتراسیون های نقره سنجی باید مجدداً توسط محلول NaCl بسیار خالص استاندارد گردد. از طرف دیگر ممکن است نیترات نقره بسیار خالص در آزمایشگاه وجود نداشته باشد و یا به علت گران بودن نیترات نقره خیلی خالص، بخواهیم از نیترات نقره معمولی، محلول استاندارد تهیه کنیم. برای این کار، ابتدا محلول با نرمالیت تقریبی از نیترات نقره تهیه می کنیم. سپس این محلول با استفاده از محلول NaCl با غلظت دقیقاً معلوم استاندارد می گردد.

A: تهیه ۱۰۰ میلی لیتر NaCl دقیقاً 0.1 M

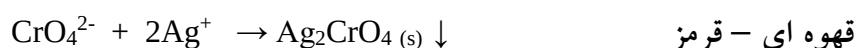
B: تهیه ۲۵۰ میلی لیتر AgNO_3 حدوداً 0.1 M

AgNO_3 به عنوان استاندارد ثانویه داخل بورت ریخته شده و ۱۰ میلی لیتر از NaCl را داخل ارلن

ریخته و به آن ۳ قطره معرف کرومات پتاسیم (زرد رنگ) اضافه می‌کنیم. به محض ریختن AgNO_3 روی NaCl رسوب زیر تشکیل می‌شود:

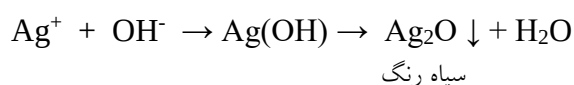


اما چون معرف وجود دارد رنگ زرد آن، رنگ سفید این رسوب را می‌پوشاند. در حین تیتراسیون ارلن را مدام بچرخانید تا از جذب یون‌ها در سطح رسوب جلوگیری شود. تا زمانی که Cl^- در ارلن باشد، Ag^+ صرف Cl^- خواهد شد. به محض اتمام Cl^- اولین قطره اضافی Ag^+ با آنیون کرومات تشکیل کرومات نقره آجری رنگ یا قرمز – قهوه‌ای می‌دهد که نقطه پایان واکنش خواهد بود.



از آنجا که حلالیت رسوب AgCl کمتر از حلالیت رسوب Ag_2CrO_4 می‌باشد رسوب نقره کرومات تا خاتمه واکنش Cl^- با یون نقره تشکیل نمی‌شود و از آنجایی که رسوب Ag_2CrO_4 تا زمانی که حاصل ضرب غلظت یون‌ها از حاصل ضرب حلالیت آن بیشتر باشد، تشکیل نمی‌شود لذا کنترل غلظت کرومات ضروری می‌باشد. اگر غلظت کرومات کم باشد، نقطه پایان دیر هنگام و اگر غلظت آن زیاد باشد زود هنگام خواهد بود.

در روش مور، عمل تیتراسیون باید در محیط خنثی و یا قلیایی نسبتاً ضعیف انجام شود. بهترین حالت تیتراسیون در pH های بین 5-10 و ترجیحاً در $\text{pH}=8$ و در درجه حرارت محیط انجام می‌پذیرد. چنانچه محیط قلیایی باشد، Ag^+ بجای واکنش با کرومات با OH^- واکنش داده و به Ag_2O اکسید شده و واکنش زیر انجام خواهد شد و خطای مثبت خواهیم داشت.



در محیط اسیدی، یون کرومات تبدیل به بی کرومات می شود. در این صورت هم رسوب قرمز

آجری $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تشکیل می شود. اما چون K_{SP} آن فرق می کند پس ایجاد رسوب در نقطه شارپ



به جهت اینکه محلول را در اطراف $\text{pH} = 8$ بافر کنیم، بایستی از محلول ۱ درصد بیکربنات

سدیم NaHCO_3 و یا Na_2CO_3 و یا $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (بوراکس) استفاده کنیم.

چنانچه از سدیم کربنات و یا سدیم بی کربنات استفاده شود باید قبل از تیتراسیون محلول

جوشانده شود تا عاری از کربن دی اکسید گردد، سپس تا دمای محیط سرد گردد. اگر محیط قلیایی

بود برای اسیدی کردن از HCl استفاده نمی کنیم. چون یون کلرید وارد محیط می کند. برای اسیدی

کردن از اسیدسولفوریک رقیق یا اسید سولفامیک ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH}$) استفاده می کنیم.

نکته: روش مور معمولاً برا اندازه گیری کلریدها و برومیدها به کار می رود. برای اندازه گیری

یدیدها و تیوسیاناتها به دلیل پدیده جذب مفید نمی باشد.

پس از رسیدن به نقطه پایانی، از روی حجم مصرفی AgNO_3 ، مولاریته دقیق آن را تعیین نمایید.

ب) اندازه گیری مجهول NaCl

پس از تحویل گرفتن بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر حاوی مجهول، آن را به حجم برسانید. ۱۰ میلی لیتر

را توسط پیپت حبابدار به ارلن ۲۵۰ میلی لیتر منتقل کرده و با AgNO_3 استاندارد شده در حضور سه قطره

معرف K_2CrO_4 تیترو کنید. از روی حجم مصرفی مقدار گرم درصد NaCl را گزارش کنید.

توجه داشته باشید که بایستی حجم مصرفی AgNO_3 جهت تغییر رنگ معرف را از حجم

مصرفی AgNO_3 برای مجهول کم کنید. به همین دلیل آزمایش شاهد را انجام بدهید.

آزمایش شاهد (Blank)

جهت انجام آزمایش شاهد، ۱۰ میلی لیتر آب مقطر داخل ارلن ریخته و دقیقاً همان ۳ قطره

معرف کرومات پتاسیم را اضافه می‌کنیم. حجم مصرفی AgNO_3 جهت تشکیل رسوب آجری را

یادداشت می‌نماییم و این حجم را از حجم مصرفی AgNO_3 برای مجهول کم می‌کنیم. یک مثال

$0.2 \text{ cc} = \text{حجم مصرفی } \text{Ag}^+ \text{ تست شاهد}$

$9.8 \text{ cc} = \text{حجم مصرفی } \text{Ag}^+ \text{ تا نقطه پایانی}$

$9.6 \text{ cc} = 9.8 \text{ cc} - 0.2 \text{ cc} = \text{حجم واقعی مصرفی } \text{Ag}^+ \text{ برای } \text{Cl}^- \text{ مجهول}$

و این حجم در محاسبات وارد می‌شود.

سوالات

۱ - چرا Ag^+ ابتدا با Cl^- واکنش می‌دهد؟

۲ - چرا مصرف معرف در یک محدوده مشخص (۲ یا ۳ قطره) در این آزمایش حائز اهمیت است؟

۳ - pH محیط در روش مور چگونه باید باشد؟ چرا؟

۴ - آیا می‌توان از دی کرومات به جای کرومات پتاسیم به عنوان معرف استفاده نمود؟

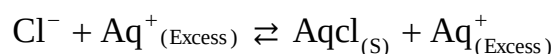
۵ - آیا می‌توان محلول داغ را در تیتراسیون رسوبی تیتراژ کرد؟ چرا؟

آزمایش ششم: روش ولهارد

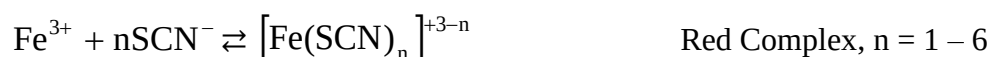
تیتراسیون های اکسایش و کاهش

در این روش یون کلراید به طریق تیتراسیون برگشتی توسط یون تیوسیانات در حضور

اندیکاتور Fe^{3+} و در محیط اسیدی مورد سنجش واقع می شود:



قرمز خونی $n = 6$ نارنجی $n = 1$

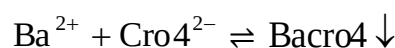


Red Complex, $n = 1 - 6$

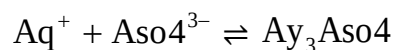
علت توجه به روش ولهارد، اشکالی است که در روش موهر وجود دارد. محیط در روش موهر

باید خنثی باشد که در آنالیز نمونه های حقیقی شاید مشکل ساز باشد و از طرفی دیگری بسیاری از

کاتیون ها مثل Ba^{2+} و Pb^{2+} با کرومات رسوب می دهند:



از طرف دیگر علاوه بر Cl^{-} ، آنیون های دیگری مثل آرسنات یا کربنات با $A4^{+}$ رسوب می دهند:



مجموعه این ایرادها سبب شده که اگر بتوانیم در محیط اسیدی Cl^{-} را اندازه گیری می کنیم،

بسیاری از فرصت ها از بین می رود. اندازه گیری Cl^{-} در محیط اسیدی، سبب ایجاد روشی به نام

ولهارد گردید.

pH در روش ولهارد در چه محدوده ای باید باشد؟

Fe^{3+} اندیکاتور این روش است و این یون به pH حساس است، زیرا اگر pH بالا رود Fe^{3+}

رسوب می کند نباید Fe^{3+} رسوب کند، زیرا دیگر به عنوان اندیکاتور کمپکس قرمز نمی دهد.

پس باید بدانیم $\text{Fe}(\text{OH})_3$ در چه pH رسوب می کند؟

برای پاسخ به این سؤال فرض کنیم که غلظت اندیکاتور بسیار کم و مثلاً 10^{-6} M است.

حال غلظت OH^- چقدر باید باشد تا رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ تشکیل شود؟

$$KSP = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 10^{-39}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-6}}} = 10^{-11} \quad \text{POH} = 11 \Rightarrow \text{pH} = 3$$

پس چنانچه pH بالای ۳ باشد، آهن رسوب می کند و $\text{pH} = 2 - 3$ خوب است.

در این روش دو رسوب در ظرف داریم: Aqcl و AySCN

1) $\text{Aqcl} \quad KSP = 10^{-10}$

2) $\text{AySCN} \quad KSP = 10^{-12}$

چون هر دو ۱:۱ هستند، به راحتی با مقایسه KSP می توان فهمید که حلالیت Aqcl بیشتر

است. ما SCN^- اضافه می کنیم تا با Aq^+ واکنش ندهد، و فقط با Cl^- واکنش دهد. اما علاوه بر

آن، Aq^+ اضافه شده از حل شدن Aqcl هم واکنش خواهد داد. در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه مرتب

Aqcl تفکیک می شود. یعنی به نقطه پایانی دیررس می رسیم.

برای حل این مشکل دو روش وجود دارد:

۱- صاف کردن رسوب Aqcl

۲- افزودن تعدادی کلروفرم یا نیتروبنزن یا CCl_4 ، این مواد غیر قطبی اطراف Aqcl را می گیرد.

پس از اضافه کردن مواد اضافه کننده، یک دقیقه ارلن را به هم می زنیم تا اطراف Aqcl

فیلمی از این مواد قرار بگیرد. در این صورت رنگ قرمز کمپکس مشخص خواهد شد، اما این

رنگ پایدار نیست چون SCN^- مرتب به پوشش حمله می کند که آن را از بین ببرد. اما در مدت کوتاه ۳۰ ثانیه این رنگ را خواهیم دید.

روش کار

الف- استاندارد کردن

معمولاً KSCN و NaSCN استاندارد اولیه هستند. البته اگر درجه آن ها حداقل GR باشد. اگر استاندارد نبودند، با AqNO_3 استاندارد شده، استاندارد می کنیم.

به این ترتیب که: ۱۰ میلی لیتر از AqNO_3 استاندارد شده را داخل ارلن می ریزیم و در کنار معرف Fe^{3+} با SCN^- تیترو می کنیم. نقطه پایانی مشاهده رنگ قرمز است.

ب- تعیین گرم درصد مجهول

مجهول را در بالن ۱۰۰ میلی لیتری تحویل گرفته و به حجم برسانید. ۱۰ cc از آن را توسط پی پت حبابدار به ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتر منتقل نموده و ۲۰ میلی لیتر AqNO_3 به آن اضافه کنید. این مخلوط را خوب هم بزنید تا واکنش انجام شود. سپس ۲ میلی لیتر CCl_4 (تتراکلرید کربن) و ۲ میلی متر Fe^{3+} را به این مخلوط اضافه کرده و با SCN^- تا دیدن رنگ نارنجی تا قرمز تیترو کنید و از روی حجم مصرفی SCN^- گرم درصد Cl^- را گزارش کنید.*

توجه داشته باشید که غلظت SCN^- در این آزمایش بسیار تأثیرگذار است. اگر SCN^- غلیظتر از ۰/۱ مولار باشد. با یک قطره قرمز خونی شده و از نقطه پایانی می گذرید و اگر کمتر از

* نحوه درست محاسبه در روش برگشتی را به کار بگیرید.

۰/۱ مولار باشد، غلظت SCN^- برای Fe^{3+} کم است و اول صورتی و بعد قرمز می شود. یعنی نقطه پایانی دیررس خواهیم داشت.

ج- طرز تهیه معرف $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

معمولاً معرف ها را ۱٪ می سازند، اما برای آن که رنگ قرمز خونی را ببینیم ۵٪ می سازیم.
۵ گرم از نمک فوق را در حدود ۸۰ میلی لیتر آب ریخته و حرارت می دهیم. در حین حرارت ۵-۶ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۲-۳ میلی لیتر HNO_3 غلیظ اضافه می کنیم. و سپس بشر را سرد کرده و نهایتاً به حجم ۱۰۰ میلی لیتر می رسانیم.
 HNO_3 می زنیم تا سولفات های اطراف آهن کنار رفته و آب جای آن را بگیرد. و بعد از این که تیتراسیون با SCN^- انجام می دهیم، SCN^- جای آب را بگیرد. در حالی که SCN^- نمی تواند جای سولفات ها را بگیرد و چون HNO_3 برای اسیدی کردن محیط در روش ولهارد کافی نیست H_2SO_4 هم می ریزیم.

سؤالات

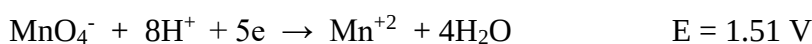
- ۱- به چه دلیل برای اسیدی کردن محیط نمی توانیم از HCl و CH_3COOH و H_3PO_4 استفاده کنیم؟
- ۲- آیا در $\text{pH} = 3$ اصلاً OH^- وجود ندارد و $\text{Fe}(\text{OH})_3$ رسوب نمی کند؟
- ۳- در چه صورت، در این تیتراسیون به نقطه پایانی دیررس می رسیم؟
- ۴- راه های برطرف کردن مشکل دیررس شدن نقطه پایانی چیست؟
- ۵- اسید را در کدام یک از مراحل آزمایش به محلول اضافه می کنیم؟

تیتراسیون های اکسایش و کاهش

آزمایش هفتم: منگنومتری

روش منگنومتری بر اساس واکنش اکسید و احیای مواد احیا کننده با یون پرمنگنات در محیط های مختلف اسیدی و قلیایی می باشد. پرمنگنات پتاسیم (KMnO_4) یک اکسنده قوی است که به عنوان تیترا کننده به کار می رود. یون پرمنگنات هرگاه در مجاورت احیاء کننده مناسب قرار گیرد در محیط اسیدی تبدیل به Mn^{+2} و در محیط قلیایی تبدیل به MnO_2 (MnO_2) می شود.

تحت شرایط اسیدی نیم واکنش کاهش آن به صورت زیر می باشد:

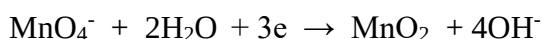


اگرچه مکانیسم تشکیل Mn^{+2} غالباً پیچیده می باشد ولی اکسایش مواد توسط پرمنگنات به سرعت

انجام می شود. استثنائاً نیز وجود دارد. مثل واکنش اگزالیک اسید که احتیاج به درجه حرارت بالا دارد.

در محیط خنثی یا قلیایی ضعیف پرمنگنات یک واکنش کاهش سه الکترونی را طی می کند

و رسوب قهوه ای MnO_2 تشکیل می گردد.



واکنش محیط اسیدی کاربرد بیشتری در منگنومتری دارد.

کاربرد منگنومتری

پرمنگنات یکی از پرکاربردترین تیترا کننده ها می باشد. از آن در اندازه گیری مقدار آهن در سنگ

معدن، تعیین مقدار کلسیم، آب اکسیژنه و Br^- ، Cl^- ، AS ، Sb و اگزالیک اسید استفاده می شود.

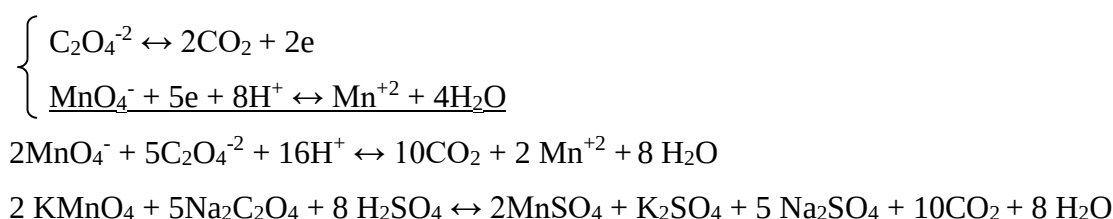
استاندارد کردن محلول پرمنگنات

از پرمنگنات پتاسیم به عنوان یک استاندارد اولیه نمی توان استفاده کرد چون از یک طرف پرمنگنات

پتاسیم حاوی برخی ناخالصی‌ها نظیر MnO_2 و غیره می‌باشد و از طرفی در حین تهیه محلول آن اگر در محیط عمل ماده احیاء کننده‌ای وجود داشته باشد باعث می‌شود که یون پرمنگنات آنها را احیاء کند و قطعاً خطای مثبت بوجود می‌آید.

تعداد زیادی استاندارد اولیه برای استاندارد کردن پتاسیم پرمنگنات وجود دارد. از جمله این ترکیبات می‌توان سدیم اگزالات، اسید اگزالیك، اکسید آرسینک، پتاسیم فروسیانید و فلز آهن نام برد. مناسب‌ترین این استانداردها سدیم اگزالات و اسید اگزالیك می‌باشد و هر دو این ترکیب‌ها به‌طور بسیار خالص وجود دارند و فرمول شیمیایی آنها همیشه ثابت است.

واکنش پرمنگنات با سدیم اگزالات یا اسید اگزالیك:



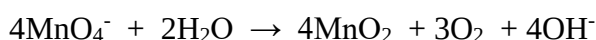
می‌توان جهت استاندارد کردن پرمنگنات از نمک مضاعف سولفات آمونیوم (نمک موهر) $(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ استفاده کرد. این نمک با درصد خلوص بالا موجود می‌باشد. اما در این سنجش بایستی به نمک فوق مقداری یون فسفات (معمولاً به صورت اسید فسفریک) و مقداری اسید سولفوریک اضافه کرد. اضافه کردن اسید فسفریک به این دلایل می‌باشد:

الف) در جریان تیتراسیون فوق، یون Fe^{+3} زرد رنگ ایجاد می‌شود ولی حضور اسید فسفریک باعث می‌شود که یون فریک با اسید فسفریک ترکیب شده و تولید کمپلکس بی رنگ HFePO_4 نماید و در نتیجه رنگ زرد Fe^{+3} نتواند مزاحمتی ایجاد کند.

ب) بر اثر تشکیل کمپلکس HFePO_4 پتانسیل احیاء دستگاه $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$ کاهش یافته و در نتیجه Fe^{+2} یک احیاء کننده قوی‌تری گشته و اکسیداسیون آن تسریع می‌شود و این در واقع به منزله بالا رفتن سرعت فعل و انفعال در حین عمل تیتراسیون می‌باشد.

پایداری محلول پر منگنات

محلول پر منگنات کاملاً پایدار نیست زیرا تمایل به اکسایش آب دارد :



تجزیه پر منگنات بوسیله نور، گرما، اسیدها، بازها، یون Mn^{+2} و MnO_2 کاتالیز می‌شود. تجزیه پرمنگنات در حضور MnO_2 تسریع می‌گردد و چون این جسم محصول تجزیه آن نیز می‌باشد اثر اتوکاتالیزوری روی واکنش دارد. بعبارت دیگر سینتیک واکنش فوق کند است. اما مقادیر کم MnO_2 می‌تواند واکنش را خود کاتالیز کند. مقادیر کم ناخالصی آلی می‌تواند باعث ایجاد MnO_2 شده و در نتیجه تجزیه آب شروع شود. به همین دلیل آبی که برای تهیه محلول پرمنگنات بکار می‌رود باید عاری از مواد آلی باشد و این تقریباً غیر ممکن است. با روش‌هایی می‌توان محلول پرمنگنات پایداری تهیه نمود که یک روش آن در زیر آمده است:

* پس از توزین پرمنگنات برای حجم و مولاریته معین، آن را در یک بشر یک لیتری ریخته و به آن آب مورد نیاز را اضافه می‌کنیم. محلول را کاملاً با همزن شیشه‌ای هم زده تا پرمنگنات پتاسیم حل شود. سپس یک شیشه ساعت روی دهانه بشر گذاشته و به مدت نیم ساعت می‌جوشانیم. اگر در حین کار محلول تبخیر شد به تدریج به آن آب اضافه می‌کنیم تا حجم محلول اولیه ثابت باقی بماند. حال بشر را از حرارت دور کرده و با درب بسته به مدت یک روز در محیط تاریک

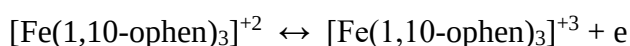
قرار می‌دهیم. بعد از این مدت یک قیف را با پشم شیشه تمیز پر کرده و با نوک میله شیشه‌ای پشم شیشه را فشار می‌دهیم تا در مرکز قیف توده فشرده‌ای ایجاد شود. قیف را یکبار با اسید کلریدریک ۲:۵ (۲ حجم اسید و ۵ حجم آب) و حداقل ۵ بار با آب مقطر نیمه گرم و ۵ بار با آب مقطر سرد شستشو می‌دهیم. سپس پرمنگنات را روی پشم شیشه شستشو داده و در یک شیشه قهوه‌ای با درب کاملاً محکم صاف کرده و این محلول را استاندارد می‌کنیم.

اندیکاتور در روش منگنومتری چیست؟

اندیکاتورها در سیستم‌های اکسایش و کاهش به پتانسیل حساس هستند. در واقع در نقطه اکی والان پتانسیل اندیکاتور تغییر می‌کند. (مثلاً از ۰/۲ ولت به ۰/۹ ولت می‌رسد)

تعداد اندیکاتورهای حساس به پتانسیل زیاد نیست. از معرف فنیل آمین در تیتراسیون یون Fe^{2+} با محلول استاندارد پتاسیم بی‌کرومات در محیط اسید سولفوریک و اسید فسفریک استفاده می‌شود که طی این تیتراسیون دی فنیل آمین ابتدا به دی فنیل بنزیدین بیرنگ و سپس به دی فنیل بنزیدین بنفش اکسید می‌شود که پیدا شدن این رنگ نشانه نقطه پایانی است.

۱ و ۱۰- ارتوفنانتروлін یکی دیگر از معرف‌های حساس به پتانسیل می‌باشد که برای اندازه‌گیری Fe^{2+} به کار می‌رود. Fe^{2+} با ارتوفنانتروлін کمپلکس می‌دهد و تغییر رنگ از قرمز خونی به آبی رنگ Fe^{3+} را دارد. این اندیکاتور در آزمایشگاه‌های آب به فریون Ferrione معروف می‌باشد.



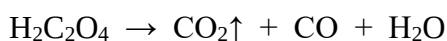
آبی کمرنگ قرمز خونی

اما بعضی سیستم‌های اکسایش و کاهش self Indicator می‌باشند مانند مگنومتری. یکی از خواص مشخص پرمگنات، رنگ شدید ارغوانی آن می‌باشد که خودش می‌تواند به عنوان شناساگر به کار رود. برای محلول‌های باغلظت ۰/۰۱ تا ۰/۰۲ رنگ قابل تشخیص با چشم را در نقطه پایانی می‌توان مشاهده نمود. اما برای محلول‌های رقیق‌تر از معرف دی فنیل آمین سولفونیک اسید و یا از کمپلکس ۱ و ۱۰- ارتوفنانترویلین استفاده می‌شود. رنگ نقطه پایانی تیتراسیون پرمگنات دائمی نبوده و به تدریج بی‌رنگ می‌شود. شدت رنگ محلول پرمگنات استفاده از آن را در بورت مشکل می‌کند که بهتر است سطح بالای محلول را به جای ته قوس آن در خواندن حجم‌ها در نظر گرفت.

روش کار:

الف) استاندارد کردن محلول پرمگنات پتاسیم

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از محلول اسید اگزالیک دقیقاً ۰/۰۵ مولار تهیه کنید. سپس ۲۵۰ میلی لیتر پرمگنات پتاسیم حدوداً ۰/۰۲ مولار تهیه شود و نیز تهیه ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۴ مولار. حال ۱۰ میلی لیتر از اگزالیک اسید را در ارلن ریخته و به آن حدود ۱۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۴ مولار اضافه کرده و تا درجه حرارت ۶۰ الی ۸۰ درجه سانتی گراد حرارت دهید (روی شعله). توجه داشته باشید که محلول نباید به جوش بیاید چون در حالت جوش و در محیط اسیدی اسید اگزالیک طبق رابطه زیر تجزیه می‌شود و از مقدار آن کم می‌گردد:



سپس در همین درجه حرارت محلول را به آهستگی با محلول پرمگنات تیترا کنید. در این

شرایط Mn^{+2} بوجود می‌آید و نقش اتوکاتالیزوری خود را ایفا نموده و واکنش ادامه می‌یابد. تا

ایجاد رنگ صورتی کمرنگ تتر را ادامه دهید. چنانچه قبل از حرارت دادن محلول یک قطره MnO_4 بریزید رنگ محلول کاملاً صورتی می‌شود. چون واکنش بین پرمنگنات و اسید اگزالیک صورت نمی‌پذیرد. اما با حرارت دادن Mn^{+2} بوجود آمده و واکنش پیش می‌رود. رنگ صورتی کمرنگ نقطه پایانی باید به مدت ۳۰ ثانیه ثابت بماند.

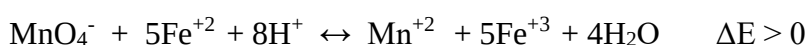
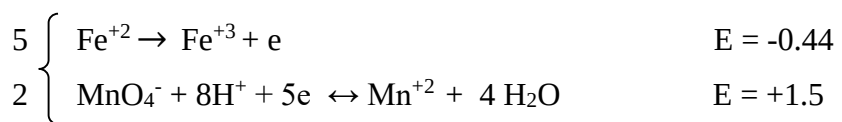
با استفاده از حجم پتاسیم پرمنگنات مصرف شده و حجم و مولاریته محلول سدیم اگزالات، مولاریته واقعی پرمنگنات پتاسیم را محاسبه کنید. نیمه واکنش‌ها و واکنش کامل قبلاً آمده است.

آزمایش شاهد (Blank Test)

برای محاسبه خطای تیتراسیون می‌توانید یک محلول بلانک تهیه کرده و آن را نیز به طریق فوق تتر نمایید. برای این منظور ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک ۴ مولار را در ارلن ریخته و تا حدود ۶۰ الی ۸۰ درجه سانتی گراد گرم کنید. سپس به آهستگی با پرمنگنات پتاسیم تتر کنید تا رنگ محلول مشابه با رنگ محلول مورد تیتراسیون گردد. حجم مصرف شده برای بلانک را از حجم مصرف شده برای اسید اگزالیک کم کنید.

ب) اندازه گیری آهن موجود در نمونه

نمک آهن II به عنوان مجهول در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر را تحویل بگیرید. هدف اکسایش Fe^{+2} توسط پرمنگنات می‌باشد.



پس از نظر ترمودینامیکی مطلوب و خودبخودی است.

۱۰ میلی‌لیتر از مجهول را به ارلن منتقل کرده و ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر به همراه ۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۴ مولار و یک میلی‌لیتر اسید فسفریک به ارلن اضافه کنید و با پرمنگنات استاندارد شده داخل بورت تیترو کنید. از روی حجم مصرفی پرمنگنات و مولاریته تعیین شده مقدار نمک آهن II (نمک موهر II) را بر حسب $\text{gr}/100$ گزارش کنید.

سوالات

- ۱- در تیتراسیون تعیین غلظت آهن II توسط پرمنگنات چرا از معرف رنگی استفاده نمی‌شود؟
- ۲- چرا برای اسیدی کردن محیط از اسید کلریدریک استفاده نمی‌کنیم؟
- ۳- چرا پرمنگنات پتاسیم نمی‌تواند استاندارد اولیه باشد؟
- ۴- از چه ترکیباتی برای استاندارد کردن پرمنگنات استفاده می‌شود؟
- ۵- چرا محلول‌های آبی پرمنگنات استاندارد نمی‌باشد؟
- ۶- چرا نباید محلول تیتروکننده خیلی غلیظ باشد؟ توضیح دهید.
- ۷- به چه دلیل محلول حاوی یون اکزالات را باید تا حدود ۶۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داد؟
- ۸- دلیل اضافه کردن اسید فسفریک در اندازه‌گیری آهن II توسط پرمنگنات چیست؟
- ۹- واکنش بین پرمنگنات و نمک موهر را نوشته و نسبت مولی بین آنها را تعیین نمایید.
- ۱۰- به چه دلیل در تیتراسیون پرمنگنات با اسید اکزالیک نبایستی اسید اکزالیک به دمای ۱۰۰ درجه برسد؟
- ۱۱- آزمایش شاهد به چه دلیل انجام می‌شود؟
- ۱۲- واکنش پرمنگنات در محیط اسید و قلیایی را بنویسید.
- ۱۳- آیا می‌توان از اسیدهای آلی برای اسیدی کردن واکنش منگنومتری استفاده نمود؟

آزمایش هشتم: یدومتری

آمادگی ید برای مبادله یون، مبنای یک سلسله سنجش‌های حجمی است. ید آزاد شبیه دیگر هالوژن‌ها می‌تواند از اجسامی که به راحتی الکترون آزاد می‌کنند (معرف‌های احیا کننده) الکترون بگیرد و بنابراین خودش اکسید کننده باشد و همچنین یون I^- به اجسامی که قابلیت گرفتن الکترون دارند (معرف‌های اکسید کننده) الکترون می‌دهد و خودش به عنوان گروه احیا کننده عمل می‌کند.

مبنای سنجش‌های حجمی روش یدومتری را فرایند اکسیداسیون و احیاء که شامل تبدیل عنصر ید به یون یدید می‌باشد، تشکیل می‌دهد.



پتانسیل اکسیداسیون استاندارد سیستم I/I_2 نسبتاً پایین است. لذا ید در مقابل یون‌های اکسید کننده $K_2Cr_2O_7$ یا $KMnO_4$ اکسید کننده نسبتاً ضعیفی است. بر عکس یون I^- به عنوان یک معرف احیاء کننده قوی‌تری نسبت به Cr^{+3} و Mn^{+2} در نظر گرفته می‌شود. چون سیستم I/I_2 در میانه‌های جدول پتانسیل استاندارد احیاء قرار دارد، می‌تواند به عنوان اکسید کننده یا احیاء کننده عمل کند.

معرفی ید و شرایط سنجش‌های یدومتری

ید جامدی سیاه رنگ بوده و دارای جلای فلزی می‌باشد. در فشار اتمسفر بدون ذوب شدن تصعید می‌شود و قابلیت حل شدن آن در آب کم (0.33g/lit) می‌باشد. چون به شکل مولکولی (I_2) در آب حل می‌شود و به صورت $I_{2(aq)}$ در می‌آید. برای حلالیت بیشتر آن در آب، بایستی I^- اضافه کرد. حلالیت I_3^- در آب خیلی بیشتر است.



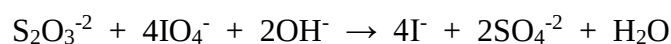
با وجود استفاده از مقدار زیادی KI و اسید، سرعت واکنش بین اکسید کننده و یون I⁻ معمولاً کم است. بنابراین بعد از اضافه کردن اکسید کننده محلول را قدری استراحت می دهند تا ید آزاد شود و سپس ید آزاد شده تیترو می شود. محلول آماده شده قبل از تیتراسیون باید در ظرف تیره نگهداری شود و یا در داخل کمد گذاشته شود زیرا نور باعث می شود که I⁻ به I₂ تبدیل شود. از طرف دیگر، از آنجا که ید میل به تصعید شدن دارد، لذا تیتراسیون باید در دمای پایین انجام شود.

محلول ید را باید در محیط های خنثی نگهداری نمود. در محیط های قلیایی، ید با یون OH⁻ واکنش داده و هیپویدیت ناپایدار را تشکیل می دهد و سپس به یدات تبدیل می شود.

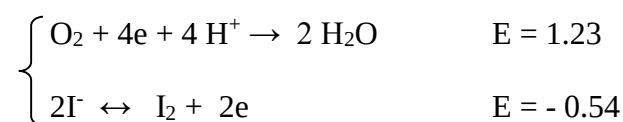


هیپویدید (IO⁻) بوجود آمده تیوسولفات را به سولفات تبدیل می کند. چون اکسید کننده

قوی تری نسبت به I₂ می باشد.



در محیط اسیدی نیز واکنش های زیر رخ می دهد:



خوشبختانه سینتیک این واکنش کند است اما نور آن را کاتالیز می کند. بنابراین محلول آماده

شده را باید در ظرف تیره نگهداری شود و یا در داخل کمد گذاشته شود.

انواع تیتراسیون های ید

تیتراسیون های با حضور ید به دو دسته تقسیم می شود:

۱- تیتراسیون های یدومتری iodometry (غیر مستقیم)

در این روش، از اکسید کننده هایی که پتانسیل آن ها از زوج ید - ید بیشتر بوده استفاده می کنیم. یدید را به ید اکسید کرده و سپس ید آزاد شده توسط محلول استاندارد تیوسولفات تیترو می گردد. اندازه گیری کلر، برم، یدات، هیپوکلریت و مس (II)، تیتراسیون هایی هستند که از اهمیت و کاربرد بیشتری برخوردار هستند.

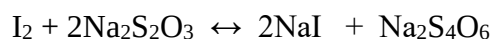
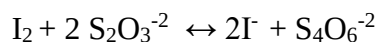
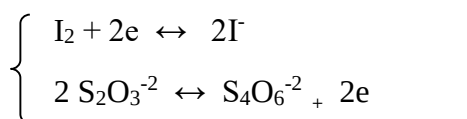
۲- تیتراسیون یدیمتری iodimetry (مستقیم)

در این روش، از محلول استاندارد I_2 برای تعیین مقدار موادی که پتانسیل اکسایش کم تر دارند، استفاده می شود. یعنی می توان مستقیماً آن ها را بوسیله محلول استاندارد ید تیترو کرد. اندازه گیری ارسنیت، سولفیت و تیوسولفات با این روش انجام می شود.

معرفی تیو سولفات

سدیم تیوسولفات بلورین ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) را می توان به صورت خالص تهیه کرد. ولی چون آب تبلور خود را به تدریج از دست می دهد، با وزن کردن دقیق نمی توان محلول استاندارد آن را تهیه کرد. بنابراین باید ابتدا یک محلول با غلظت مورد نظر تقریبی تهیه کرد، سپس این محلول را با استفاده از محلول های استاندارد اولیه، استاندارد نمود. جهت استاندارد کردن تیوسولفات از: یدجامد، پتاسیم یدات، پتاسیم فرو سیانید، پتاسیم برومات و پتاسیم دی کرومات استفاده می شود.

تیوسولفات برای تیترو کردن ید به کار می رود و واکنش آن به صورت زیر می باشد.



ترکیب $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ که در واکنش فوق حاصل می‌شود، سدیم تترا تیونات نام دارد. تبدیل

کامل تیوسولفات به تترا تیونات بوسیله یک واکنش بی‌نظیر است چون سایر اکسیدکننده‌ها واکنش را به طور کامل انجام نمی‌دهند.

پایداری محلول تیوسولفات

پایداری محلول تیوسولفات تحت تأثیر چند عامل قرار می‌گیرد:

۱- تأثیر pH محیط

در محیط‌های اسیدی ($\text{pH} < 5$) واکنش زیر صورت می‌پذیرد:



سرعت واکنش با افزایش غلظت H^+ افزایش یافته و در محلول‌های اسیدی غلیظ طی چند

ثانیه گوگرد تشکیل می‌گیرد. بنابراین این محلول نبایستی در تماس با اسید قرار گیرد. ولی اگر

محلول تیوسولفات به آهستگی به محلول اسیدی اضافه شود، خطایی ایجاد نمی‌شود. شواهد

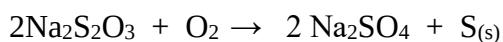
تجربی حداکثر پایداری محلول تیوسولفات در $\text{pH}=9-10$ را نشان می‌دهد.

۲- تأثیر اسید کربنیک محلول در آب



همان‌طور که ملاحظه می‌کنید در حضور H_2CO_3 در آب تجزیه شده و گوگرد آزاد می‌نماید.

۳- تاثیر اکسیژن هوا



توسط اکسیژن اکسید شده و گوگرد آزاد می‌نماید.

۴- تاثیر میکروارگانیسم‌ها

باکتری‌ها باعث تجزیه تیوسولفات شده و آن را به سولفیت، سولفات و گوگرد تبدیل می‌کند.

لذا مقداری کلروفرم، مرکوریک یدید یا مرکوریک سیانید برای جلوگیری از این تجزیه‌ها به آن اضافه می‌شود.

معرف در این روش چیست ؟

رنگ محلول ید در پتاسیم یدید قهوه‌ای بوده و در غلظت‌های بسیار کم، رنگ زرد پیدا

می‌کند که در محلول 5×10^{-5} مولار نسبت به ید توسط چشم قابل تشخیص می‌باشد. یعنی در

پاره‌ای از تیتراسیون‌ها بدون استفاده از شناساگر می‌توان خاتمه عمل را توسط همین رنگ زرد و

یا از بین رفتن آن در محیط اسیدی تشخیص داد. ولی در محلول‌های رنگی یا هنگامی که رسوبی

در محیط ظاهر می‌شود، یا اگر بخواهیم دقت بیشتری در تشخیص خاتمه عمل داشته باشیم از

شناساگر مخصوص یدومتری استفاده می‌شود. این شناساگر ویژه، محلول نشاسته Starch است.

نشاسته یک پلیمر است. $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6)_n$ که در آب حل می‌شود و کمی چسبنده است. به همین

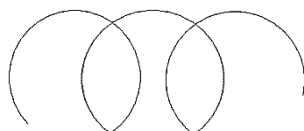
دلیل چسب نشاسته هم گفته می‌شود. نشاسته از دو ترکیب بتا β آمیلوز و آلفا α آمیلوز تشکیل

شده که I_3^- فقط با β آمیلوز کمپلکس آبی می‌دهد و دومی با یک ترکیب قرمز رنگ که به آسانی

قابل برگشت نیست در تیتراسیون مزاحمت ایجاد می‌کند. β آمیلوز خیلی در برابر باکتری‌ها مقاوم

نیست و تبدیل به آمیلو پکتین می‌شود. پس باید تازه تهیه شود و از نمک جیوه برای مقابله با باکتری‌ها در آن استفاده گردد.

مولکول نشاسته از نظر فضایی به شکل حلقه های مارپیچ است.



I₂ وقتی آزاد می‌باشد پیوند I.....I به راحتی ارتعاش می‌کند و فرکانس ارتعاش به گونه‌ای است که قرمز قهوه‌ای دیده می‌شود. اما وقتی با نشاسته تشکیل کمپلکس* می‌دهد وارد حلقه‌های فنری شده و ارتعاشات آن کم و آبی دیده می‌شود. البته باید گفت در مورد بوجود آمدن رنگ آبی دو نظر وجود دارد، عده‌ای آن را به علت تشکیل کمپلکس ید و نشاسته می‌دانند و عده‌ای دیگر وجود این رنگ را تنها به علت جذب سطحی مولکول‌های ید بر روی مولکول‌های بزرگ نشاسته می‌دانند که تحلیل بالا این بخش را شامل می‌شود. $[(C_{24}H_{40}O_{20}I)_4I]H$ *

تهیه محلول نشاسته

۲ گرم پودر نشاسته را با ۱۰ میلی گرم یدید جیوه در یک بشر کوچک ریخته و به آن ۵ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه کرده و توسط میله شیشه‌ای بهم زده می‌شود تا خمیری حاصل گردد. در همین حال ۲۵۰ میلی‌لیتر آب در یک بشر ۱ لیتری ریخته و حرارت داده می‌شود. خمیر نشاسته به آهستگی و با به هم زدن مداوم به آب در حال جوش اضافه می‌گردد. عمل جوشاندن ادامه می‌یابد تا محلول کاملاً شفاف شود. محلول پس از سرد شدن در یک شیشه قهوه‌ای ریخته شده و بر چسب می‌خورد.

معرف چه زمانی به محلول تیتراشونده اضافه گردد؟

محلول نشاسته نباید از اول تیتراسیون به محلول اضافه شود، بلکه باید ابتدا عمل تیتراسیون را شروع کرد تا رنگ زرد کمرنگ ایجاد شود، سپس محلول نشاسته به آن افزوده شود و تیتراسیون تا از بین رفتن رنگ زرد و یا ایجاد رنگ آبی ادامه یابد.

دلایل انجام این کار

۱ - در ابتدای تیتراسیون غلظت I_2 زیاد است و قدرت اکسندگی آن هم زیاد می باشد. از طرفی

نشاسته یک الکل است و می تواند توسط یک اکسنده هر چند ملایم به آلدئید، کتن و یا

کربوکسیلیک اسید تبدیل شود و تجزیه گردد. اما در نزدیکی نقطه اکی والان که غلظت I_2

کم می شود، این اتفاق نمی افتد. چراکه طبق رابطه نرنست پتانسیل به غلظت وابسته است.

$$E = E - 0.0591/2 \log([I^-]^2 / [I_2])$$

۲ - چون مولکول نشاسته بزرگ است ممکن است مقداری از ید در فضاهای مولکول آن باقی

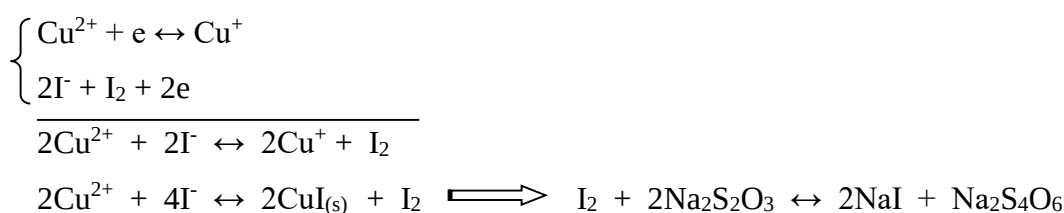
بماند و به عبارتی در تونل زنجیری نشاسته محبوس گردد و به راحتی خارج نشود. بنابراین

آزمایش دچار خطای مثبت خواهد شد.

اندازه گیری مس به روش یدومتری

یکی از مهم ترین کاربردهای یدومتری، اندازه گیری مس در آلیاژها، سنگ معدن و... می باشد.

این اندازه گیری بر اساس واکنش های زیر است:



در محلول اسیدی رقیق، مس (II) باید ید ترکیب شده و ید تولید می‌کند. ید تولید شده با تیوسولفات سنجیده می‌شود.

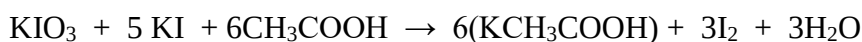
روش کار

الف) استاندارد کردن محلول تیوسولفات سدیم و تعیین مقدار KIO_3

۱- تهیه ۲۵۰ میلی لیتر تیوسولفات ۰/۰۱ مولار

ابتدا ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار تیوسولفات تهیه کنید و برای استاندارد کردن آن از محلول I_2 استفاده کنید.

۲- تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول I_2 ، ۰/۰۱ مولار



از روی نسبت‌های مولی رابطه فوق ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۰۱ مولار I_2 تهیه کنید. مقادیر

از روی روابط استوکیومتری محاسبه گردد. به دلیل عدم انحلال I_2 در محلول آبی، بایستی ید در

مقدار اضافی KI حل شود. به همین دلیل مقدار محاسبه شده KI را ده برابر می‌نماییم. همچنین

مقدار اسید را نیز به همین میزان افزایش می‌دهیم. مقادیر محاسبه شده KIO_3 ، KI و HOAC را

در یک بشر مخلوط کرده و در بالن ۱۰۰ میلی لیتر به حجم برسانید.

سپس تیوسولفات را در بورت ریخته و ۱۰ میلی لیتر از محلول استاندارد ید را در ارلن مایر

ریخته و تیتراسیون را انجام دهید. تیترا را تا وقتی رنگ محلول ید، زرد روشن شود ادامه داده و

سپس در این مرحله ۲ میلی لیتر چسب نشاسته اضافه کنید سپس تیتراسیون محلول آبی رنگ را با

تیوسولفات تا از بین رفتن رنگ آبی ادامه دهید.

ب) تعیین گرم درصد مجهول

نمونه مجهول داده شده را در بالن ۱۰۰ به حجم برسانید و مقدار ۱۰ میلی لیتر آن را به ارلن مایر منتقل کنید. به ارلن ۲ میلی لیتر اسید استیک غلیظ و ۱۵ میلی لیتر ۱۵٪ KI اضافه کنید. چون سیتیک این واکنش کند می باشد، شیشه ساعت را روی ارلن مایر قرار داده و به مدت ۵ دقیقه ارلن را در محیط تاریک قرار دهید تا I^- توسط نور به I_2 تبدیل نشود و فقط در واکنش با Cu تولید گردد. حال I_2 آزاد شده را توسط تیوسولفات استاندارد شده تیترو کنید.

سوالات

- ۱ - شرایط تیتراسیون یدومتری چیست؟
- ۲ - چرا $Na_2S_2O_3$ استاندارد اولیه نیست؟
- ۳ - چرا مولاریته محلول استاندارد ید به مرور زمان زیاد می شود؟
- ۴ - معایب و مزایای تیتراسیون یدومتری چیست؟
- ۵ - ید در طبیعت به چه شکل یافت می شود؟
- ۶ - چرا برای اسیدی کردن محیط در اندازه گیری مس از HCl استفاده نمی کنیم؟
- ۷ - چرا از ید جامد برای ساخت I_2 استفاده نمی شود؟
- ۸ - در روش یدومتری pH باید کنترل گردد. دلیل این کار چیست؟
- ۹ - در pH اسیدی و قلیایی چه خطایی بوجود می آید؟ واکنش ها را بنویسید.
- ۱۰ - به نظر شما اگر معرف نشاسته در ابتدای تیتراسیون به محیط اضافه شود چه خطایی در نتیجه ی آزمایش بوجود می آید؟

۱۱ - چگونه کلر موجود در وایتکس را می‌توان به روش یدومتری اندازه گرفت؟

۱۲ - اگر در اندازه‌گیری کلر وایتکس مقداری آب مقطر به ظرف حاوی آنالیت اضافه شود، نتیجه

آزمایش دارای خطا خواهد شد یا خیر؟ چرا؟

۱۳ - چرا در واکنش یدومتری اندازه‌گیری مس، محیط باید اسیدی باشد؟

تیترا سون های کمپلکسومتری

روش های تیترا سنجی که بر مبنای تشکیل کمپلکس قرار دارند، به مدت حداقل یک قرن است که مورد استفاده قرار گرفته اند. لکن رشد واقعی آنها در کاربردهای تجزیه ای عمدتاً در سال های اخیر بوده است. در بعضی از واکنش ها یک ترکیب شیمیایی یک یا چند زوج الکترون با ترکیب شیمیایی دیگر به اشتراک می گذارد. اگر چه این نوع واکنش ها در واکنش های اسید و باز لویس طبقه بندی شده است اما معمولاً به عنوان واکنش های تشکیل کمپلکس معروف اند و محصول واکنش کمپلکس نام دارد.

گروه هایی که الکترون ها را در اختیار قرار می دهند به عنوان کمپلکس کننده یا لیگند معروف هستند. یونی که الکترون دهنده را قبول می کند یون مرکزی یا اتم مرکزی نامیده می شود. یون های مرکزی معمولاً کاتیون های فلزی هستند. لیگند می تواند به صورت مولکول های خنثی نظیر آب، آمونیاک، یا به صورت یون نظیر کلرید، سیانید و یا هیدروکسید باشد. بار کمپلکس ممکن است خنثی، مثبت و یا منفی باشد.

لیگندها بر اساس تعداد زوج الکترون هایی که به اشتراک می گذارند تقسیم بندی می شوند. به لیگندی که یک زوج الکترون به اشتراک گذاشته باشد لیگند یک دندانه و به لیگندی که بیش از یک زوج الکترون به اشتراک گذاشته باشد لیگند چند دندانه می گویند. لیگندهای چند دندانه که دو، سه، چهار، پنج و یا شش زوج الکترون به اشتراک می گذارند به ترتیب لیگندهای دو دندانه ای، سه دندانه ای، ... ، شش دندانه ای گفته می شود. یون فلز مرکزی با لیگند چند دندانه در بیش از یک محل اتصال برقرار نموده و تشکیل یک ساختمان حلقوی می دهد. معمولاً تشکیل حلقه منجر

به افزایش پایداری کمپلکس شود. این مطلب را به طور کلی «اثر کی لیت» گویند. یک کمپلکس می تواند حاوی یک یا بیش از یک یون فلز مرکزی باشد. کمپلکس یک هسته ای حاوی یک یون فلزی می باشد. شیمی تجزیه بیشتر با این کمپلکس سر و کار دارد.

کمپلکسومتری بایستی مانند سایر انواع واکنش های تیتراسیون شرایط لازم را در تشکیل کمپلکس داشته باشد.

۱ - پایداری فعل و انفعالات بر اصل استوکیومتری استوار باشد تا بتوان محاسبات لازم را انجام داد.

۲ - کمپلکس حاصل به قدر کافی پایدار باشد و بی نهایت جزئی یونیزه شود.

۳ - سرعت فعل و انفعالات زیاد باشد.

۴ - خاتمه عمل به سادگی و روشنی تشخیص داده شود (معمولاً با اندیکاتور).

۵ - فعل و انفعال تشکیل شده از کمپلکس حتی الامکان دارای مراحل کمتر باشد. از نقطه نظر

تجزیه حجمی، مزیت عمده یک واکنشگر که تشکیل یک کی لیت می دهد بر واکنشگری که با

یون فلزی تولید یک کمپلکس ساده می کند در آن است که تشکیل کی لیت اصولاً یک فرایند

یک مرحله ای است، در حالی که تشکیل کمپلکس می تواند با تولید یک یا بیشتر از گونه های

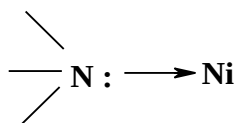
واسطه همراه باشد. هرچه مراحل تشکیل یک کمپلکس کمتر باشد، کمپلکس پایدارتر است.

۶ - ضمن ایجاد ترکیب یک کمپلکس هیچ گونه رسوبی بوجود نیاید تا پدیده هایی نظیر جذب سطحی

و غیره در ضمن تیتراسیون ایجاد مزاحمت نکند. فاکتورهای دیگر نظیر طبیعت لیگند و یون فلز

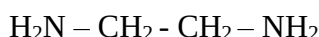
مرکزی، طبیعت شیمیایی و ساختمان هندسی کمپلکس بر پایداری کمپلکس اثر دارد.

گفته شد عوامل کمپلکس کننده می توانند یک دندانه باشند مثل NH_3 . اثر محلول آمونیاک



بر نیکل را می توان به صورت روبرو نوشت:

و یا اینکه دو دندانه مانند اتیلن دی آمین با علامت اختصاری (en):



و یا اینکه سه دندانه مانند دی اتیلن تری آمین با علامت (den):



و یا چهار دندانه مانند تری اتیلن تترا آمین با علامت (tnen)



لیگند EDTA

از عوامل کمپلکس کننده متعددی که در تیتراسیون مستقیم یون های فلزی به کار می رود،

اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و یا نام دیگر آن اتیلن دی نیترو تترا استات می باشد که نامحلول در

آب بوده و با علامت اختصاری EDTA نمایش داده می شود. EDTA در میان پلی آمینو کربوکسیلیک

اسیدها دارای بیشترین کاربرد است. اسید ضعیفی است که در آن:

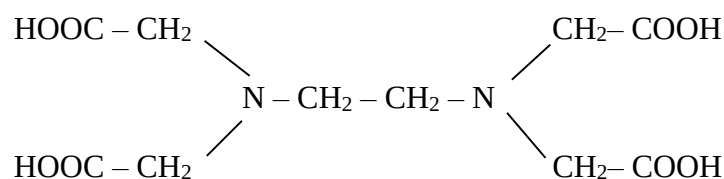
$$\text{PK}_1 = 2.0 \quad \text{PK}_2 = 2.67 \quad \text{PK}_3 = 6.16 \quad \text{PK}_4 = 10.26$$

این مقادیر نشان می دهد که دو پروتون اول خیلی آسانتر از دو پروتون دیگر رها می شود.

علاوه بر چهار هیدروژن اسیدی، هر اتم نیتروژن دارای یک زوج الکترون غیر مشترک است. لذا

مولکول دارای شش زوج آزاد برای ایجاد پیوند با یون فلزی است و می توان آن را یک لیگاند

شش دندانه در نظر گرفت.



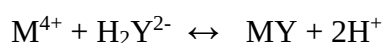
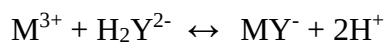
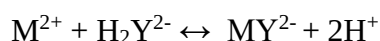
علامت‌های اختصاری H_4Y و H_3Y^- و H_2Y^{2-} و HY^{3-} و Y^{4-} اغلب در هنگام ارجاع به EDTA

و یون‌های آن به کار برده می‌شود. از نمک دی سدیک دو آب $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به دلیل محلول بودن در آب برای تهیه مستقیم یک محلول استاندارد می‌توان استفاده کرد.

یک خاصیت ویژه EDTA به عنوان تیتروکننده این است که با یون‌های فلزی صرف نظر از

بار کاتیون به نسبت ۱:۱ ترکیب می‌شود. در محلول اسیدی ضعیف می‌توان این واکنش‌ها را به این

صورت نوشت:

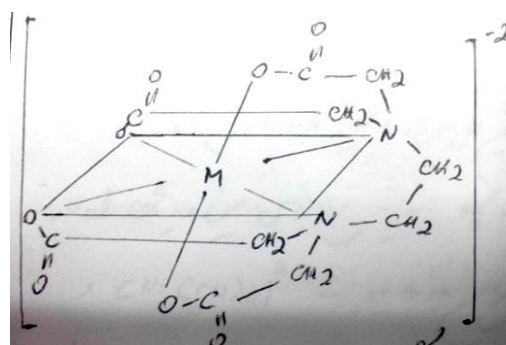


ترکیبات افزایشی فلزی EDTA پایداری زیاد داشته و کلیه کاتیون‌ها حداقل تا حدودی با EDTA

واکنش می‌دهند. بجز در مورد فلزات قلیایی. کمپلکس‌های حاصل پایداری کافی جهت استفاده در

تجزیه‌های حجمی را دارند. بدون شک این پایداری زیاد ناشی از وجود چند گروه کمپلکس‌کننده در

مولکول است که منجر به ساختمان‌هایی می‌شود که به طور موثری کاتیون را احاطه و منزوی می‌کند.



کنترل pH در مورد تیتراسیون EDTA حائز اهمیت است. زیرا pH درجه یونیزاسیون (باتوجه به pK) گروه‌های اسیدی EDTA را تعیین می‌کند. به عبارتی درجه یونیزاسیون عامل مهم تعیین مقدار کمپلکس است. پایداری اکثر کمپلکس‌ها به pH محلول بستگی دارد. هرچقدر pH محلول زیادتر شود درجه یونیزاسیون گروه‌های عوامل اسیدی ترکیبات کمپلکس کننده نیز افزایش می‌یابد. همانطور که گفته شد EDTA با تمام فلزات بطور غیر اختصاصی واکنش می‌دهد. اما گاهی اوقات با تنظیم pH محلول می‌توان تنها یک یون فلزی مورد نظر را انتخاب نموده و آن را در تیتراسیون شرکت داد. به عنوان مثال برای تعیین کاتیون‌هایی از قبیل کلسیم و منیزیم که کمپلکس‌هایی نسبتاً ضعیف ایجاد می‌کنند، به یک محیط قلیایی نیاز است و در مقابل کاتیون‌هایی که کمپلکس‌های پایدارتری ایجاد می‌کنند مانند روی و نیکل را می‌توان در یک محیط اسیدی ملایم تیتراژ کرد.

به منظور جلوگیری از مزاحمت یون‌های فلزی در تیتراسیون یون دیگر می‌توان از عامل پوشاننده نیز استفاده نمود. این عامل با یون‌های مزاحم محصولی می‌دهد که در واکنش کمپلکسومتری شرکت نمی‌کنند. البته در صورت لزوم می‌توان بعد از پایان تیتراسیون با یک عامل دیگر یون مزاحم را به حالت اول در آورد. این عمل با تغییر pH محلول همراه است. به عنوان مثال Ca^{2+} را می‌توان در مجاورت Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} با افزایش سیانور جهت کمپلکس کردن با آنها بصورت $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ و $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ و $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ سنجش نمود. یون سیانور با عده زیادی از یون‌های فلزی مانند Ni^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ کمپلکس می‌دهد. Hg^{2+} یکی از کاتیون‌های کمیابی است که با عده زیادی از آنیون‌ها مانند Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- تولید کمپلکس می‌کند از این رو می‌توان در تیتراسیون یون‌های فوق از Hg^{2+} استفاده نمود.

برای تیتراسیون با EDTA ثابت تشکیل کمپلکس یون فلزی - معرف بایستی کمتر از ۰/۱

ثابت تشکیل کمپلکس فلز - EDTA باشد تا یک تیتراسیون موفق داشته باشیم. به عبارت دیگر اگر این نسبت کوچک باشد تاخیر در نقطه پایان صورت می گیرد.

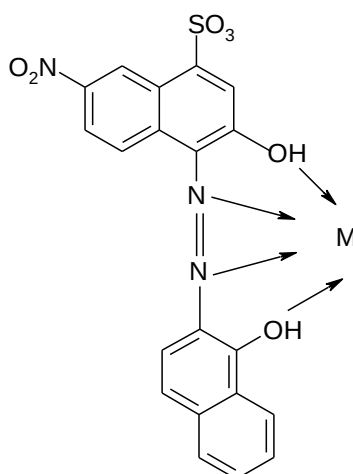
$$K_f(\text{MIn}) < 0.1 K_f(\text{MEDTA})$$

تعیین نقطه پایانی در تیتراسیون های کمپلکسومتری

اگر در طول تیتراسیون یک کمپلکس رنگی تشکیل شود می توان از اسپکترومتری و سایر روش های دستگاهی برای تعیین نقطه پایان استفاده کرد. معرف های شیمیایی نیز برای تعیین نقطه پایان تیتراسیون به کار می روند. بعضی از لیگندها را می توان به عنوان معرف در کمپلکسومتری بکار برد. لیگند معرف با یون فلزی تشکیل یک کمپلکس رنگی می دهد. البته کمپلکس یون فلز - معرف نباید پایدارتر از کمپلکس بین یون فلزی و عامل کمپلکس کننده که به صورت تیرانت بکار می رود باشد. لیگند معرف با یون فلزی محلول در ظرف تیتراسیون بصورت کمپلکس رنگی در می آید. در صورتی که یون فلزی در تیرانت وجود نداشته باشد کمپلکس یون فلزی معرف رنگی تشکیل نمی شود.

معرفی که با یون فلزی تشکیل کمپلکسی را می دهد که در تیتراسیون شرکت می نماید معرف متالوکرومیک گویند. عموماً این شناساگرها مولکول های آلی هستند که با یون های فلزی در ناحیه ای از pH تغییر رنگ می دهند. این معرف ها علاوه بر یون های فلزی با یون های H^+ نیز وارد واکنش می شوند و همان تغییر رنگ را می دهند. از این نظر بایستی در محدوده ای از pH باشند که در رقابت با یون های H^+ نباشند. از متداول ترین معرف های کاربردی در تیتراسیون های EDTA

معرف Eriochrome Black T (EBT) می‌باشد. این معرف با اکثر یون‌های فلزی قرمز رنگ می‌شود ولی فقط با بعضی از آن‌ها کمپلکس پایدار می‌دهد. تصویر لیگند EBT را در زیر مشاهده می‌نمایید که یک لیگند چهار دندانه می‌باشد.



تغییر رنگ معرف EBT از قرمز به آبی بنفش می‌باشد. محدودیت این معرف اینست که محلول‌های آن در اثر ماندن پس از مدتی تجزیه می‌شود. این معرف دارای ۴ زوج الکترون آزاد بوده (دو زوج از دو اتم ازت و دو زوج از دو اتم اکسیژن) و دو عامل فنلی آن دارای دو ثابت یونیزاسیون مختلف می‌باشد.

کمپلکس‌های تشکیل شده بین EBT و کاتیون‌هایی نظیر Zn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+}

به سبب اثر کی لیت پایداری زیادی از خودشان نشان می‌دهند و گاهی این پایداری بقدری زیاد است که کمپلکس رنگی بوسیله EDTA شکسته نمی‌شود (مانند Fe, Al).

یک اندیکاتور در کمپلکسومتری باید این مشخصات را داشته باشد:

۱ - تغییر رنگ به نحوی باشد که قبل از نقطه خاتمه زمانیکه تقریباً تمام یون‌های فلزی با

EDTA ایجاد کمپلکس کرده‌اند شدت رنگ محلول زیاد باشد.

۲ - اختلاف رنگ اندیکاتور در حالت آزاد و کمپلکس شده به اندازه کافی زیاد باشد.

۳ - کمپلکس اندیکاتور- فلز باید به اندازه کافی پایدار باشد. در غیر این صورت تغییر

رنگ در نقطه اکی والان واضح نخواهد بود. ولی در هر حال باید پایداری کمپلکس اندیکاتور- فلز

کمتر از پایداری کمپلکس EDTA فلز باشد تا در نقطه پایان EDTA بتواند یون فلز را از کمپلکس

اندیکاتور- فلز خارج سازد و پایان تیتراسیون مشخص گردد. تغییر در تعادل بین کمپلکس

اندیکاتور- فلز و EDTA فلز باید سریع و به یکباره صورت گیرد.

۴ - اندیکاتور نسبت به یون‌های فلزی بسیار حساس باشد تا تغییر رنگ حتی الامکان نزدیکتر

به نقطه اکی والان صورت گیرد.

روش های کاربرد EDTA در تیتراسیون

الف - تیتراسیون مستقیم

۲۵ یون فلزی را می‌توان با EDTA بطور مستقیم در مجاورت معرف فتالوکلیکک سنجید.

روش تیتراسیون مستقیم به آن دسته از واکنش‌هایی محدود می‌شود که راهی برای تعیین نقطه

پایانی آنها وجود دارد و همچنین به آن گروه از یون‌های فلزی که با EDTA سریعاً واکنش می‌دهند.

ب - تیتراسیون برگشتی

روشی است که برای سنجش یون‌های فلزی به کار می‌رود که با EDTA کمپلکس پایدار

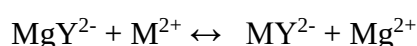
می‌دهند. ولی معرف مناسبی برای نقطه پایان ندارند. در این حالت مقدار معین و مازاد بر احتیاج

EDTA به یون فلزی اضافه می‌گردد. باقیمانده EDTA را با یک یون فلزی دیگر معمولاً Mg^{2+} که

غلظت مشخص دارد در مجاورت EBT می‌سنجند. در این روش بایستی کمپلکس فلز EDTA پایدار تر از EDTA-Mg باشد. در غیر این صورت تیتراسیون برگشتی یون فلز را جابجا می‌کند. برای فلزاتی که در حضور بعضی از آنیون‌ها رسوب ایجاد می‌کنند و در حضور EDTA از تشکیل رسوب جلوگیری می‌شود می‌توان از این روش استفاده نمود.

ج - تیتراسیون جابجایی

در صورتی که یون فلزی با EDTA کمپلکسی پایدار تر از EDTA-Mg بدهد، می‌توان با افزودن مقدار اضافی از کمپلکس EDTA-Mg به یون فلزی طبق واکنش زیر Mg^{2+} را آزاد نموده و سپس به کمک EDTA استاندارد مقدار Mg^{2+} آزاد شده را که متناسب با یون فلزی می‌باشد، اندازه گرفت.



د - تیتراسیون قلیا سنجی

محلول کافی از Na_2H_2Y به محلول خنثی یون فلزی اضافه می‌شود و یون H^+ آزاد شده را با محلول استاندارد باز اندازه‌گیری می‌کنند.

آزمایش نهم: تیتراسیون به روش مستقیم

اندازه‌گیری نترات منیزیم و نترات کلسیم

الف - استاندارد کردن EDTA توسط نترات منیزیم شش آبه $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر از نترات منیزیم ۰/۰۱ مولار تهیه کنید. به این ترتیب که مقدار محاسبه

شده را با ترازوی آنالیت توزین کرده و دقیقاً در بالن ژوژه ۱۰۰ میلی لیتر به حجم برسانید.

حال توسط نترات منیزیم مولاریته EDTA را به طور دقیق محاسبه کنید. بدین صورت که ۱۰ میلی لیتر از نترات منیزیم را توسط پیپت برداشته و در ارلن بریزید و به آن ۵ میلی لیتر از بافر ۱۰ اضافه کرده و ۳-۴ قطره EBT اضافه نموده و با EDTA تیترا کنید. نقطه پایان تغییر رنگ از قرمز به آبی می‌باشد. با استفاده از حجم EDTA مصرفی مولاریته دقیق آن را پس از انجام تیتراسیون و گرفتن میانگین تعیین کنید. طرز تهیه بافر ۱۰ : ۵۷ میلی لیتر آمونیاک غلیظ را با ۷ گرم کلرید آمونیوم مخلوط کرده و با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. این محلول بایستی در زیر هود تهیه شود.

ب- تعیین گرم درصد کلسیم نترات به روش مستقیم : $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

مجهول به صورت جامد در اختیار شما گذاشته می شود. پس از حل کردن به بالن ژوژه منتقل کنید و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر برسانید. ۱۰ میلی لیتر از آن را با پیپت برداشته، ۵ میلی لیتر بافر $\text{pH} = 10$ و ۳-۴ قطره معرف EBT اضافه نموده و با همان EDTA سنجیده شده تا تغییر رنگ قرمز به آبی تیترا نمایید. تیتراسیون را سه مرتبه انجام دهید و بین مقادیر مصرفی EDTA میانگین گرفته و مقدار مجهول را گزارش کنید.

آزمایش دهم: تعیین سختی آب شهر

سختی به غلظت تمام یونهای M^{n+} در آب گفته می‌شود که $n > 1$ دارند. در آب‌ها از آنجا که معمولاً $\text{pH} > 7$ است و OH^- حضور دارد، تمام فلزات بصورت $\text{M}(\text{OH})_n$ رسوب می‌کنند بجز $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و $\text{Mg}(\text{OH})_2$ چون خیلی محلولند. بنابراین غلظت Ca و Mg در آب خیلی بیشتر است و در واقع سختی آب به مجموع میلی گرم‌های کلسیم و منیزیم در یک لیتر آب گفته می‌شود. برای آب ۳ نوع سختی وجود دارد : ۱- سختی دائم ۲- سختی موقت ۳- سختی کل

سختی موقت مربوط به مقدار ترکیبات بیکربنات کلسیم و منیزیم می باشد و در اثر جوشاندن آب به صورت کربنات های نامحلول رسوب می کنند. سختی دائم مربوط به سولفات، کلرید و نیترات منیزیم و کلسیم بوده که در اثر جوشاندن آب باز هم به صورت محلول باقی می ماند. سختی کل مجموع سختی دائم و سختی موقت است.

تعیین سختی کلسیم و منیزیم

چون در آب یون های Mg^{2+} و Ca^{2+} وجود دارند اگر در $pH=10$ تیتراسیون انجام گیرد، هر دو این یونها در واکنش شرکت می کنند و سختی کل به دست می آید. در صورتی که $pH>11$ باشد، یون Mg^{2+} به صورت هیدروکسید رسوب کرده و فقط یون Ca^{2+} در واکنش کمپلکسومتری شرکت می کند و به این ترتیب می توان سختی آب را جداگانه برحسب Mg^{2+} و Ca^{2+} بدست آورد. به کمک پیت ۵۰ دقیقاً یک نمونه آب شهر را برداشته و در ارلن مایر ۲۵۰ بریزید. سپس ۵ میلی لیتر بافر و ۴ قطره EBT اضافه نمایید و با EDTA استاندارد تا تشکیل رنگ آبی خالص تیترا نمایید. حجم EDTA برای کل یون های Mg^{2+} و Ca^{2+} می باشد (V)

بار دیگر آزمایش فوق را تکرار کنید با این تفاوت که به جای بافر ۱۰ در محلول سود ۲ مولار و به جای معرف قبل، از معرف موراکساید استفاده نمایید و تغییر رنگ را از قرمز به آبی بنفش مشاهده کنید. حجم EDTA مصرفی برای Ca^{2+} می باشد (V_1)

$$V - V_1 = V_2 \quad \text{میلی لیتر EDTA مصرفی برای } Mg^{2+}$$

از روی حجم مصرفی EDTA سختی را بر مبنای کلسیم کربنات بر حسب ppm و بار دیگر بر حسب منیزیم کربنات گزارش کنید. حال می توان سختی دائم و سختی موقت را بدون تفکیک یون های Mg^{2+} و Ca^{2+} به دست آورد.

تعیین سختی دائم و موقت

ابتدا ۵۰ میلی لیتر آب شهر را داخل بشر ۱۰۰ میلی لیتر ریخته و روی شعله می گذاریم تا بیکربنات ها رسوب کنند (در اثر جوشیدن سختی موقت آب که مربوط به بیکربنات ها می باشد از بین می رود). پس از ۱۵ دقیقه جوشیدن شعله را خاموش می کنیم تا محلول سرد شود. سپس در حضور ۵ میلی لیتر بافر با $\text{pH} = 10$ و معرف EBT توسط EDTA ۰/۰۱ مولار تیترو می کنیم. نقطه پایانی از صورتی به آبی خواهد بود. حجم مصرفی EDTA را یاد داشت می کنیم. از این جا سختی دائم آب محاسبه می شود. حال ۵۰ میلی لیتر آب شهر را مستقیماً داخل ارلن ریخته و تحت شرایط فوق تیترو می کنیم. از روی حجم مصرفی EDTA سختی کل بر حسب ppm کلسیم کربنات گزارش نمایید. سختی موقت نیز بدین ترتیب محاسبه می شود.

$$\text{سختی موقت} = \text{سختی دائم} - \text{سختی کل}$$

سؤالات:

- ۱ - در صورت تنظیم نکردن pH آیا نتیجه آزمایش دچار خطا خواهد شد؟ چرا؟
- ۲ - آیا در تیتراسیون Mg^{2+} توسط محلول استاندارد EDTA حضور Ca^{2+} در محلول مزاحمت ایجاد می کند؟ چرا؟
- ۳ - درجه سختی آب را چه املاحی تشکیل می دهد؟
- ۴ - چند نوع سختی آب داریم؟ توضیح دهید.
- ۵ - برای جداسازی کاتیون ها و تیترو آنها با EDTA در آب چه راهی پیشنهاد می کنید؟
- ۶ - طرز تهیه بافر $\text{pH} = 10$ را توضیح دهید.

۷ - چرا EDTA نمی‌تواند استاندارد اولیه باشد؟

۸ - کمپلکس‌های کی لیت را تعریف کنید؟

۹ - روش‌هایی را که در تیتراسیون‌های کمپلکسومتری کاربرد دارند نام ببرید.

۱۰ - چه فلزاتی را می‌توان به کمک EDTA تعیین مقدار کرد؟

روش های تجزیه وزنی

گراویمتری

وزن سنجی یکی از شاخه های تجزیه کمی است که در آن جسم مورد سنجش به یک عنصر یا یک جسم خالص معلوم تبدیل می شود و سپس با وزن کردن جسم حاصل مقدارهای مورد نظر مشخص می گردد.

تجزیه وزنی به روش های مختلف انجام می شود. مهمترین روش گراویمتری روش رسوب گیری می باشد. در این روش توسط اضافه کردن یک معرف، جزء مورد نظر را از بقیه اجزا به صورت رسوبی که ترکیب شیمیایی آن معلوم است، جدا کرده و سپس رسوب را صاف کرده، شستشو داده و خشک می کنند. بعد از انجام تکلیس (Calcination) در یک بوته چینی، وزن نموده و نهایتاً درصد وزنی جزء مورد نظر را محاسبه می کنند. در این روش مهمترین کار فراهم کردن شرایط مناسب برای انجام عمل رسوب گیری می باشد.

عواملی نظیر قدرت یونی و pH محیط می توانند بر روی میزان حلالیت یک رسوب اثر بگذارند. هرچه قدرت یونی یک محلول بیشتر شود حلالیت رسوب در آن بیشتر می شود. چون در این حالت ضریب فعالیت از یک کمتر شده و در نتیجه حلالیت افزایش پیدا می کند.

$$K_{sp}(AB) = a_A \cdot a_B [A][B] \cdot f_A \cdot f_B \quad S = [A] = [B] = \sqrt{\frac{K_{sp}(AB)}{f_A f_B}}$$

عامل دیگری که به شدت می تواند بر روی حلالیت رسوب هیدروکسیدهای فلزی نظیر $Al(OH)_3$ و $Fe(OH)_3$ و نمک های کم محلول حاصل از اسیدهای ضعیف (نظیر نمک های کم محلول حاصل از کاتیون ها با آنیون های CO_3^{2-} ، $C_2O_4^{2-}$ ، S^{2-} و PO_4^{3-}) اثر بگذارد pH محیط می باشد.

در این گونه موارد هرچه pH محیط افزایش پیدا کند رسوب گیری کاملتر (حلالیت کمتر) می شود. در رسوب گیری شرایط عمل باید طوری باشد که از یک طرف حلالیت رسوب تشکیل شده به کمترین مقدار ممکن برسد و از طرف دیگر تا آنجا که ممکن است رسوب های تشکیل شده درشت باشند. چون هرچه ذرات رسوب درشت تر باشند صاف کردن آنها راحت تر و ناخالصی هایی موجود در رسوب کمتر می گردد.

تجربه نشان می دهد که اندازه ذرات جامد تشکیل شده در یک فرآیند رسوب گیری بالا بودن دما، زیاد بودن حلالیت در حین رسوب گیری، کم بودن غلظت واکنشگرها و اضافه نمودن آهسته عامل رسوب دهنده توام با خوب بهم زدن عواملی هستند که باعث درشت شد رسوب می شوند. تاثیر این عوامل را می توان در رابطه «فوق اشباع نسبی» مشاهده نمود. طبق رابطه فوق اشباع نسبی، هرچه R.S.S کوچکتر شود، رسوب ها بلوری تر می شوند. بعبارت دیگر هرچه Q کوچکتر و S بیشتر شود، رسوب ها بلوری شده و از حالت لجنی فاصله می گیرند.

$$R.S.S = (Q-S) / S$$

Q غلظت لحظه ای عامل رسوب دهنده در محلول و S غلظت ماده حل شونده می باشد.

افزودن آرام عامل رسوب دهنده، Q را کوچک و حرارت و هم زدن مداوم را S بزرگ و در نتیجه رسوب ها را بلوری و درشت تر می کنند.

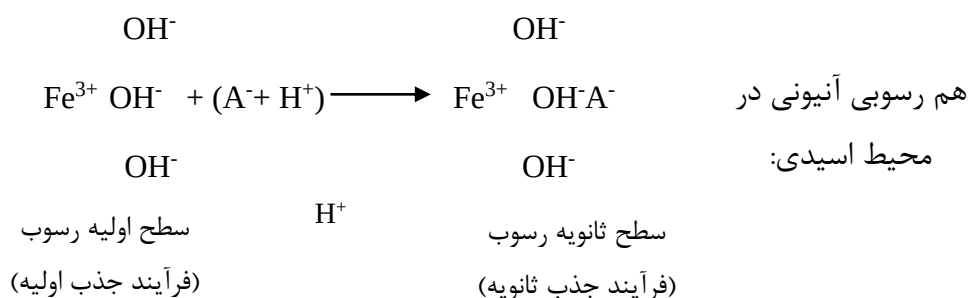
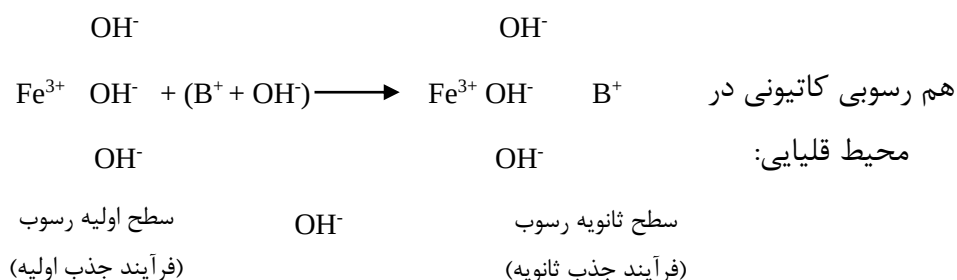
هرچه حلالیت یک رسوب کمتر باشد، ذرات جامد حاصل از آن بیشتر حالت کلوییدی به خود می گیرند. (در حالت کلوییدی ذرات جامد انقدر کوچک هستند که با چشم غیر مسلح رویت نمی شوند) و در این حالت احتمال هم رسوبی آنیونی و کاتیونی برای رسوب خیلی زیاد می شود. (چون سطح موثر رسوب در این حالت خیلی زیاد می شود). از طرفی ذرات جامد در حالت

کلوئیدی هیچ‌گونه تمایلی به ته نشینی (راسب شدن) از خود نشان نمی‌دهند. در این گونه موارد بایستی ذرات کلوئید را به طریقی با لخته کردن (انعقاد) به صورت یک توده صاف شدنی غیر بلورین که به راحتی در محلول ته نشین شود درآورد و سپس آن را صاف نمود. مثلاً در مواردی که بخواهیم ترکیباتی نظیر هیدروکسیدهای آبدار آهن (III)، آلومینیوم و کروم (III) و سولفید اکثر یون‌های فلزات سنگین را به صورت وزن سنجی مورد سنجش قرار دهیم، چون حلالیت این ترکیبات بسیار کم است و رسوب آنها کلوئیدی است، باید از پارامترهای تجربی نظیر گرم کردن، بهم زدن، و افزایش یک الکترولیت مناسب به محیط لخته کردن ذرات جامد کلوئید استفاده کرد.

در سنجش گراویمتری آهن، رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ تشکیل می‌گردد که دارای حلالیت خیلی پایینی می‌باشد ($K_{sp} = 3.8 \times 10^{-38}$) و به همین جهت در هنگام رسوب‌گیری از آن اگر دقت‌های لازم بعمل نیاید خطای کار زیاد می‌شود. چون در این رسوب‌گیری اغلب ذرات جامد کلوئیدی حاصل می‌شوند که به راحتی می‌توانند با برخی از ناخالصی‌ها (نظیر ناخالصی‌های ناشی از هم رسوبی آنیونی و کاتیونی) آلوده شده و باعث خطای سنجش شوند. در سنجش یون فریک اگر یون‌های مزاحم وجود داشته باشند، رسوب‌گیری در محیط اسیدی با هم رسوبی آنیونی و در محیط قلیایی با هم رسوبی کاتیونی همراه می‌گردد. در محیط قلیایی برای جلوگیری از هم رسوبی کاتیونی به محیط عمل املاح آمونیاکی (نظیر کلروآمونیم) اضافه می‌شود. املاح آمونیاکی علاوه بر اینکه باعث لخته شدن یا انعقاد ذرات جامد کلوئیدی می‌شود، از هم رسوبی کاتیونی هم جلوگیری می‌کند.

یون‌های NH_4^+ که در این حالت بجای کاتیون‌های دیگر جذب رسوب می‌شوند در مرحله تکلیس به صورت بخار از رسوب جدا می‌شود. برای اینکه در حین رسوب‌گیری هم رسوبی آنیونی

انجام نشود، بایستی اضافه کردن آمونیاک را با سرعت نسبتاً زیادی انجام داد. چون در صورتی که اضافه کردن آمونیاک به آهستگی انجام شود. محلول برای یک مدت نسبتاً طولانی اسیدی باقی می ماند و در نتیجه هم رسوبی شدیدی از آنیون صورت می پذیرد.



پس از آنکه رسوب گیری انجام شد، برای شستشوی رسوب صاف شده بایستی از یک محلول رقیق الکترولیت فرار مناسب استفاده نمود. عمل شستشو باعث می شود که ناخالصی های جذب شده بر روی رسوب از آن زدوده شوند. مناسب ترین محلول برای شستشوی رسوب هیدروکسید فریک، محلول رقیق نترات آمونیوم می باشد.

چرا بایستی از الکترولیت های فرار برای شستن رسوب استفاده کرد؟

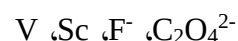
در بعضی مواقع جهت شستشوی رسوب از کلرید آمونیم (NH_4Cl) استفاده می شود. در این حالت کلرید آمونیوم باعث می شود که قسمتی از آهن به شکل کلرورفریک از داخل بوته تصعید

شود و باعث کم شدن وزن رسوب گردد. ولی اگر مقدار کلرور آمونیوم در رسوب کم باشد، مقدار تصعید شده نمی تواند خطای چندانی را ایجاد کند. به همین جهت ترجیح داده می شود، در صورت استفاده از کلرید آمونیوم جهت شستشو، کاغذ صافی شسته شده با کلرید آمونیوم بدون شستشوی بعدی با آب خالص، مستقیماً خشک و سوزانده شود. چون آب باعث و الختگی کلونید لخته شده می شود و در این حالت رسوب دوباره به حالت کلونیدی در می آمده و از کاغذ صافی عبور کرده و در نتیجه خطای کار چند برابر می شود.

برای راحتی کار بجای NH_4Cl از NH_4NO_3 استفاده می کنیم. این محلول، مشکل خطای کلرید آمونیوم را ندارد و در حین عمل تکلیر بطور کامل بصورت گازهای NO_2 و NH_3 خارج شده و هیچ وزنی به وزن رسوب اضافه نمی کند.

یون های مزاحم در سنجش گراویمتری آهن چیست؟

۱- کلیه یون هایی که با Fe^{3+} تولید ترکیبات کم محلول تر از هیدروکسید فریک می کنند، نظیر:



۲- کلیه یون هایی که توسط آمونیاک بصورت هیدروکسید رسوب می کنند، نظیر: As(V)

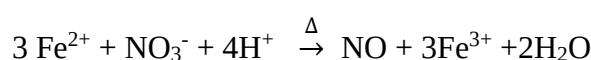
آزمایش یازدهم: اندازه گیری آهن به روش گراویمتری

روش کار

محلول های مورد نیاز: ۱- HCl ۱:۱ ۲- HNO_3 غلیظ ۳- محلول آمونیاک ۲۰٪

۴ - محلول نترات آمونیوم ۲٪

مجهول را که حاوی نمک Fe^{3+} می باشد در بشر ۲۵۰ cc تحویل بگیرید. سپس ۲۰ میلی لیتر آب مقطر و ۱۰ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱:۱ به آن اضافه کنید و آن را حرارت دهید تا محلول به جوش آید. در حالت جوش با احتیاط ۲-۲/۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ را قطره قطره به محلول اضافه کنید و مرتباً بهم بزنید. این عمل باعث می شود تا چنانچه مقداری هم Fe^{2+} در نمونه وجود داشته باشد، طبق واکنش زیر توسط اسید نیتریک به Fe^{3+} اکسید گردد.



عمل جوشان را ادامه دهید تا هرگونه گاز اکسید نیتروژن موجود در محلول از آن خارج شده و محلول رنگ زرد روشنی پیدا کند (حدود ۳-۵ دقیقه جوشاندن کافی است).

سپس ۱۰۰ میلی لیتر آب داغ به محتویات بشر اضافه کرده و آن را حرارت دهید تا جوش آید. پس از جوش آمدن محلول بشر را از حرارت دور کرده و به کمک یک بورت یا قطره چکان به آهستگی و ضمن به هم زدن مداوم به آن محلول آمونیاک ۲۰٪ اضافه کنید. تا اینکه مقدار کمی آمونیاک در محیط باقی بماند. در این مرحله اولاً باید محلول گرم باشد. ثانیاً دائماً بهم زده شود. تا رسوب های قهوه ای رنگ تشکیل شده از حالت کلوئیدی خارج و به صورت لخته شده در آیند.

برای تشخیص آمونیاک اضافه در محلول می توانید با دست بخارات متصاعد شده از بشر را به طرف بینی خود هدایت کنید در صورتی که بوی آمونیاک استشمام کردید دلیل بر کامل شدن رسوب گیری می باشد. در روش دیگر اجازه دهید ۵ دقیقه محلول راکد بماند و رسوب ها ته نشین شوند. سپس بر روی محلول زلال بالای رسوب یک قطره آمونیاک بریزید. اگر آن قطره در محلول رسوبی تشکیل داد دلیل بر آن است که مقدار بیشتری آمونیاک لازم است. در زمان ۵ دقیقه راکد ماندن محلول عمل هضم (Digestion)

هم انجام می‌گیرد. یعنی رسوب‌ها مرتب حل شده و دوباره تشکیل شده و ناخالصی‌های محبوس از آنها خارج می‌گردد. ضمناً ذرات ریز به هم چسبیده و ذرات درشت‌تر را تشکیل می‌دهند.

سپس مایع روی رسوب را بر روی کاغذ صافی از نوع بدون خاکستر (Ash less) دکانته کنید. بعد رسوب را چند دفعه با استفاده از نیترات آمونیوم ۲٪ داغ شستشو دهید و تمام رسوب را روی کاغذ صافی منتقل کنید. پس از شستشوی رسوب آن را همراه کاغذ صافی در داخل یک کروزه که به وزن ثابت رسیده قرار دهید و لبه‌های کاغذ صافی را روی هم تا کرده و سپس با ملایمت به آن حرارت دهید تا کاغذ صافی سوخته و از بین برود.

در این مرحله کروزه در یک کوره برقی قرار می‌دهید تا در دمای بالاتر از ۹۰۰ درجه و پایین‌تر از ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد (مثلاً ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد) تا رسیدن به وزن ثابت تکلیس شود. (حدود ۳۰-۴۰ دقیقه) و پس از خشک کردن آن در دسیکاتور توسط ترازوی آنالیت بوتله را توزین کنید. از توزین مقدار کل Fe_2O_3 موجود در محلول اولیه را محاسبه کرده و از روی آن مقدار یون فریک را گزارش کنید.

سوالات

۱ - رسوبی از $Fe(OH)_3$ تشکیل شده است.

A: در یک محلول که حاوی NaOH اضافی است.

B: در یک محلول که حاوی $FeCl_3$ اضافی است.

فرایندهای جذب اولیه و ثانویه را در هر حالت توضیح دهید.

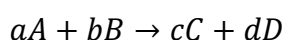
۲ - فوق اشباع نسبی چیست و چگونه در رسوب‌گیری کنترل می‌شود؟

- ۳- آیا در دمای شعله Fe_2O_3 توسط کربن حاصل از کاغذ صافی احیا می‌شود؟
- ۴- اگر دما از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد بالاتر رود چه اتفاقی می‌افتد؟
- ۵- هر یک از عوامل بالا بودن دما و زیاد بودن حلالیت در حین رسوب‌گیری و کم بودن غلظت واکنشگرها و اضافه نمودن آهسته عامل رسوب دهنده توام با خوب به هم زدن چگونه باعث درشت شدن رسوب می‌گردند؟
- ۶- چرا از الکترولیت‌های فرار برای شستشوی رسوب استفاده می‌گردد؟
- ۷- شرایط یک رسوب‌گیری مناسب برای تجزیه وزنی چیست؟
- ۸- آیا می‌توان کروزه و محتویات آن را در حالی که گرم است وزن نمود؟
- ۹- چرا محلول آمونیاک باید آهسته آهسته به محیط تشکیل رسوب اکسید آهن (III) اضافه شود؟

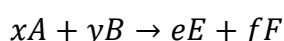
ضمایم

استوکیومتری

استوکیومتری از کلمه یونانی Stoikheion و Metry مطالعه مول و ارتباط جرمی در واکنش-های شیمیایی می باشد. هرکسی که می خواهد شیمی تجزیه کار کند یا نتایج تجزیه ای را تفسیر کند درک واضحی از استوکیومتری نیاز دارد، چرا که محاسبه مقادیر تولید شده یا مصرف شده در واکنش های شیمیایی پایه و اساس شیمی تجزیه کمی است. اگر استوکیومتری از ابتدا فهمیده نشود مطالعه بیشتر در شیمی اتلاف وقت می باشد. همه شیمی دانان معادلات موازنه شده را به کار می برند که می توان آن ها را به فرم کلی زیر نشان داد.



حروف کوچک نشان دهنده ضرایب استوکیومتری و حروف بزرگ نماینده واکنشگرها و محصولات اند. استوکیومتری تمیز از نقطه نظر شیمی تجزیه بسیار مهم بوده و آن حالتی است که ماده A با ماده B دقیقاً به نسبت a/b واکنش دهد. لکن ممکن است A با B بیش از یک واکنش داشته باشد.



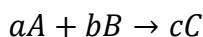
در مخلوط واکنش F, E, D, C به مقادیر نسبی که بستگی به دما، سرعت افزایش A به B، اسیدیته، حضور یا عدم حضور کاتالیزگر و غیره دارد، تشکیل می شوند. بنابراین استوکیومتری به جای تمیز بودن متغیر خواهد بود. چنین رفتاری در شیمی آلی سنتزی مهم نبوده چرا که مثلاً هدف تهیه محصول C می باشد و حتی درصد پائینی از آن برای بعضی از مقاصد مثل تعیین ساختمان کریستالی کفایت می کند. در مقابل، شیمی تجزیه معمولاً استوکیومتری تمیز با بازده ۱۰۰٪ نیاز دارد و از واکنش هایی که به طور قابل ملاحظه ای از این حالت فاصله دارند؛ اجتناب می شود. جستجو برای واکنش ها

شرایط، کاتالیزورها و غیره که استوکیومتری مناسب فراهم کند، یکی از موضوعات جالب تحقیق در شیمی تجزیه است.

روابط اساسی در استوکیومتری

محاسبات در تجزیه کمی عمدتاً با مفاهیم زیر و تلفیق آنها سرو کار دارد:

- ۱- مقادیر نسبی (مولها) واکنشگرها و محصولات دخیل در یک تغییر شیمیایی به سهولت از معادله شیمیایی موازنه شده واکنش به دست می آیند. مثلاً برای واکنش زیر می توانیم بنویسیم:



$$a(\text{mol})A \equiv b(\text{mol})B \equiv c(\text{mol})C$$

- ۲- مقدار مطلق (مولها) ماده مستقیماً متناسب با جرم ماده است. این ارتباط را وزن فرمولی (F_w) مشخص می کند:

$$\left(\text{مولها} \right) n_A = \frac{w_A}{F_{wA}} \text{ or } w_A = n_A \times F_{wA}$$

- ۳- مقدار مطلق (مولها) ماده حل شده در محلول مستقیماً با غلظت (مولاریته) محلول و حجم آن است.

$$n_{\text{Sol.}} = V(L) \times M \left(\frac{\text{mol}}{L} \right) \quad n_{\text{Sol.}} = V(L) \times M \left(\frac{\text{mmol}}{L} \right)$$

- ۴- یک مول الکترون مشهور به یک فارادی معادل با بارالکتریکی به میزان ۹۶۴۸۷ کولمب می باشد.

این ارتباط به صورت زیر است:

برای جریان ثابت:

$$Q \left(\text{کولمب} \right) = i \left(\text{آمپر} \right) \times t \left(\text{ثانیه} \right)$$

$$n_{\text{الکترون}} = Q / 96487$$

۵- به هنگام رقیق کردن محلول‌ها غلظت جدید را می‌توان از رابطه $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$ محاسبه کرده که از واحد C بستگی به غلظت بکار رفته شده دارد.

محلول سازی

غلظت محلول‌ها را به صورت مختلف از قبیل مولاریته، نرمالیه، مولالیه، درصد و... برحسب نیاز بیان می‌کنند. در شیمی تجزیه اغلب مولاریته و نرمالیه به کار می‌رود. علیرغم آنکه کار با نرمالیه از نظر محاسبه در بدو امر ساده به نظر می‌رسد ولی به دلیل اینکه یک محلول ممکن است در موارد مختلف دارای نرمالیه‌های مختلف (بسته به واکنش) باشد از پرداختن به آن خودداری کرده و به مولاریته می‌پردازیم. ضمناً اشکال مذکور باعث می‌شود که محلول نرمالی که از قبل تهیه شده و روی ظرف آن اطلاعاتی از واکنش آن وجود ندارد، بعداً قابل استفاده نباشد. متون جدید شیمی تجزیه نظیر کتاب‌های مؤلفینی مثل Skoog و Harris نیز در متن اصلی خود از مولاریته استفاده و نرمالیه را در بخش ضمیمه کتاب آورده‌اند.

محلول‌هایی که معمولاً در آزمایشگاه تهیه می‌کنیم از مواد جامد یا محلول‌های غلیظی است که به صورت تجاری به فروش می‌رسد. با توجه به مشخصاتی که روی بسته‌بندی این مواد نوشته شده است، می‌توان با محاسبات لازم و عمل رقیق کردن محلول‌های مورد نظر را تهیه کرد.

۲ نمونه از برچسب مواد آزمایشگاهی جامد و محلول در صفحه بعد آورده شده است.

محاسبات لازم جهت محلول‌سازی از جامد یا محلول‌های غلیظ را در قالب مثال‌ها آورده و

مراحل آن را توضیح می‌دهیم.

مثال: روش تهیه ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۱ مولار از NaCl را از نمکی با درجه خلوص ۹۸٪

و وزن فرمولی ۵۹/۵g/mol بنویسید؟

پاسخ: برای حل این نوع مسائل همیشه از قسمت معلوم شروع کرده و سپس با استفاده از تبدیلات

لازم می‌رسیم به حالت ماده‌ای که موجود است و در واقع جواب مسائل است. مسأله فوق حالتی است

که محلولی را از یک ماده جامد می‌خواهیم تهیه کنیم. پس باید نهایتاً به وزن آن ماده برسیم:

$$(100\text{ml NaCl} \times 0.1\text{M})\text{mmol NaCl} \times \frac{59.5\text{mg NaCl}}{1\text{mmol NaCl}} \times \frac{1.0\text{g NaCl}}{1000\text{mg NaCl}} \times \frac{100.0\text{g NaCl}}{98.0\text{g NaCl}} \\ = 0.6071\text{g NaCl}$$

بنابراین باید ۰/۶۰۷۱ گرم از نمک موجود را حل کرده و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رساند.

توجه داشته باشید که تمام دیمناسیون‌ها در رابطه‌ی فوق حذف می‌شوند و فقط دیمناسیون

نتیجه مورد نظر یعنی وزن نمک موجود در آزمایشگاه باقی می‌ماند. در صورتیکه دیمناسیونی بیش

از آنچه گفته شد باقی بماند، اشتباه کرده‌ایم و این خود راهنمای چک کردن محاسبات است.

تمرین: روش تهیه ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۰/۵ مولار از NaOH را از نمکی با درجه خلوص

۹۹٪ و وزن فرمولی ۴۰g/mol بنویسید؟

مثال: روش تهیه ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۱ مولار HCl را از اسیدی با دانسته ۱/۱۸ گرم بر

میلی لیتر و ۳۷ درصد وزنی و وزن فرمولی ۳۶/۴۶۱ گرم بر مول بنویسید؟

پاسخ: در این حالت نتیجه باید دارای دیمناسیون حجم باشد. چون از محلول غلیظ می‌خواهیم

محلول‌سازی می‌کنیم.

$$(250\text{ml HCl} \times 1\text{M})\text{mmol HCl} \times \frac{1\text{ mol HCl}}{1000\text{mmol HCl}} \times \frac{36.461\text{ g HCl}}{1\text{mol HCl}} \times \frac{100.0\text{g HCl}}{37.0\text{g HCl}} \\ \times \frac{1\text{ ml HCl Stock}}{1.18\text{g HCl}} = 20.9\text{ ml HCl Stock}$$

بنابراین باید ۲۰/۹ میلی‌لیتر از محلول HCl غلیظ را به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر رقیق کرد تا محلول HCl ۱ مولار تهیه شود. ضمناً این محاسبات را در صورت تمایل می‌توان به صورت مرحله به مرحله هم انجام داد و تنها باید به دیمانسیون‌های استوکیومتری توجه کرد.

مثال: ارزش حجمی محلول آب اکسیژنه با مشخصات زیر را به دست آورید:

درصد وزنی ۳۰٪، وزن مولکولی ۳۴/۰۱ g/mol، دانسیته ۱/۱۱ Kg/Lit.

پاسخ: برای حل این مثال، ابتدا تعریف ارزش حجمی را می‌آوریم، مشخص شود چه

اطلاعاتی برای محاسبه آن نیاز است

ارزش حجمی: حجم اکسیژن آزاد شده به ازای یک حجم محلول آب اکسیژنه.

با توجه به تعریف فوق ابتدا باید مقدار H_2O_2 موجود در هر حجم از محلول آب اکسیژنه مشخص شده، سپس با توجه به واکنش تجزیه‌ی H_2O_2 به اکسیژن، میزان اکسیژنی که آزاد می‌شود را محاسبه کرد.

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

$$1ml H_2O_2 Sol. \times \frac{1.11g H_2O_2 Sol.}{1ml H_2O_2 Sol.} \times \frac{30g H_2O_2 Sol.}{100g H_2O_2 Sol.} \times \frac{1 mol H_2O_2}{34.01g H_2O_2} \times \frac{0.5 mol O_2}{1mol H_2O_2}$$

$$\times \frac{22400 ml O_2}{1 mol O_2} = 109 ml O_2$$

بنابراین ارزش حجمی آب اکسیژنه با مشخصات فوق ۱۰۹ می‌باشد. یعنی هر میلی‌لیتر آن

می‌تواند ۱۰۹ میلی‌لیتر اکسیژن تولید کند.

مثال: مولاریته محلول غلیظ $HClO_4$ ۷۰/۵ درصد با دانسیته ۱/۶۷ g/ml را به دست آورید.

پاسخ: طبق تعریف مولاریته باید تعداد مول‌های اسید پرکلریک موجود در یک لیتر محلول

مشخص شود.

$$\frac{1670 \text{ g Sol.}}{1 \text{ Lit.}} \times \frac{70.5 \text{ g HClO}_4}{100 \text{ g Sol.}} \times \frac{1 \text{ mol HClO}_4}{100.47 \text{ g HClO}_4} = 11.7 \text{ M HClO}_4$$

در جدول زیر مشخصات چند محلول غلیظ آزمایشگاه آورده شده است.

جدول ۱ خلاصه‌ای از اسید و بازهای معدنی مورد نیاز در آزمایشگاه‌ها

نام ترکیب	فرمول	وزن مولکولی (g/mol)	دانسیته (g/ml)	درصد وزنی	مولاریته
اسید هیدرکلریدریک	HCl	۳۶/۴۶	۱/۱۹	۳۷/۲	۱۲/۲
اسید نیتریک	HNO ₃	۶۳/۰۱	۱/۴۲	۷۰/۴	۱۵/۹
اسید هیدرو فلئوئوریک	HF	۲۰/۰۰	۱/۱۸	۴۹/۰	۲۸/۹
اسید پرکلریک	HClO ₄	۱۰۰/۴۷	۱/۶۷	۷۰/۵	۱۱/۷
اسید استیک	CH ₃ COOH	۶۰/۰۵	۱/۰۵	۹۹/۸	۱۷/۴
اسید فرمیک	HCOOH	۴۶/۰۳	۱/۲۰	۹۰/۵	۲۳/۶
اسید سولفوریک	H ₂ SO ₄	۹۸/۰۸	۱/۸۴	۹۶/۰	۱۸/۰
اسید فسفریک	H ₃ PO ₄	۹۸/۱۰	۱/۷۰	۸۵/۵	۱۴/۸
آمونیاک	NH ₃	۱۷/۰۳	۱/۹۰	۲۸/۰	۱۴/۵
سدیم هیدروکسید	NaOH	۴۰/۰۰	۱/۵۴	۵۰/۵	۱۹/۴
پتاسیم هیدروکسید	KOH	۵۶/۱۱	۱/۴۶	۴۵/۰	۱۱/۷

به‌عنوان تمرین مولاریته چند محلول فوق را خودتان به دست آورید.

پس از محلول‌سازی محاسبات لازم در اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای را نیز در قالب مثال‌های

آورده توضیح دهید.

خام آبیو مال

درصد حلولی

Sodium iodide
extra pure

Yoduro de Sodio
purissimo

Iodure de Sodium
très pur

Ioduro di Sodio
puriss.

Iodeto de Sódio
purissimo

Mol.-Gew. 149.89

250 g Art. 6520

Natriumjodid reinst

DAB 7. Ph. Eur. I. B. P. 1973. Cod. Franc. 1915.
F. U. VII Ph. Belg. IV. Heiv. V. Internat. I.
U. S. P. XVIII

Na J

MERCK

E. Merck & Darmstadt

Gesundheitsschädlich,
besonders beim Verschlucken.

Typanalyse

Delikat (argentometric)	99.5
Sulfat (50 g)	0.005 %
Chlorid und Bromid (als Cl)	0.03
Chloridschwefel (N)	0.02
Schwermetalle (als Pb)	0.01
Fluor (F)	0.005
Barium (Ba)	0.005
Natrium (K)	0.01

U. v. angegebenem
V.ayensindes sind keine
Vorkontrollen.

E. Merck

E. Merck & Darmstadt

وزن ملکولی

فمول

مارک نمائی

روشن فکری در داخل

Acetaldehyde para síntesis Alérgico inflamable irritante a ojos y respiratorio tóxico Cool storage below +15°C Aldéhyde acétique pour la synthèse Allergique inflammable irritant pour les yeux et les voies respiratoires Conservation en lieu frais moins de +15°C Aldéide acética para síntesis Alérgico inflamable irritante para los ojos y las vías respiratorias Conservación en lugar fresco por debajo de +15°C	500 ml Art. 800004 Acetaldehyde zur Synthese CH_3CHO MERCK-Schuchardt 3/5	Spezifikation Gehalt (GC) > 99% Dichte (d₂₀/4) 0,779-0,782 IR-Spektrum entspricht 567375 VbF B	Keep container in a well-ventilated place. Keep away from sources of ignition - No smoking. Do not empty into drains. Take precautionary measures against static discharges. Conservier le récipient dans un endroit bien ventilé. Conservez à l'écart de toute source d'ignition - Ne pas fumer. Ne pas jeter les résidus à l'égout. Éviter l'accumulation de charges électrostatiques. Conservare il recipiente in luogo ben ventilato. Conservare lontano da fiamme e scintille - non fumare. Non gettare i residui nelle fogliature. Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche.
Acetaldehyde WV syntese Allergisch irritant, irriterend voor ogen, brandgevaarlijk, brandstof Opbergen onder +15°C Acetaldehyde voor syntese Allergisch irritant, irriterend voor de ogen en de ademhalingswegen Koel bewaren beneden +15°C	Schuchardt, 8011 Hohenbrunn bei München Kühlhaltung unter +15°C Hochentzündlich. Reizt die Augen und die Atmungsorgane.	<i>EM</i> 567375	Emballage sceller à l'épreuve du feu et godt ventilé et st. Hoides væk fra antændelskilder - Rygning forbudt. Må ikke komme i kloakfælt. Træf foranstaltninger mod statisk elektricitet. Op een goed geventileerde plaats bewaren. Verreijde houden van ontstekingsbronnen - Niet roken. Afgeeft niet in de gootsteen wagen. Maatregelen treffen tegen ontladings van elektrostatische Aufladungen treffen.

دانشیه
وزن ملکوی

منابع

۱. مبانی شیمی تجزیه، اسکوگ و وست، ترجمه هوشنگ خلیلی، جلد اول، مرکز نشر دانشگاهی.
۲. شیمی تجزیه کیفی، فریتس و شنگ، ترجمه محمد علی صادقی، جعفر خراسانی، کاظم امینی و صادق کلاکر، جلد اول، انتشارات دانشگاه اصفهان.
۳. آزمایشگاه شیمی تجزیه ۱، تألیف محمود پایه قدر، انتشارات دانشگاه پیام نور.
۴. شیمی تجزیه آزمایشگاهی، تألیف دکتر ناهید پوررضا، دکتر هوشنگ پرهام، دانشگاه شهید چمران اهواز، ۱۳۸۹.
۵. دستور کار آزمایشگاه تجزیه ۱، گردآوری، دکتر محمد مظلوم اردکانی، دکتر زارع، مریم هاشمی، دانشگاه کاشان، ۱۳۶۹.
۶. دستور کار آزمایشگاه تجزیه I، گردآوری دکتر محمد مظلوم اردکانی، مریم هاشمی، دانشگاه کاشان، ۱۳۷۴.
۷. دستور کار آزمایشگاه تجزیه I، گردآوری دکتر علی غلامی، دانشگاه کاشان، ۱۳۸۵.