٧

الفصل السابع

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

طرق التحليل الوزني:

هي طريق تحليل كمي تعتمد على تقدير المكونات بالوزن وتوجد طرق مختلفة للتحليل الوزني.

١ – طريقة الترسيب الكيميائي:

في هذه الطريقة يتم ترسيب المادة المراد تعيينها بإستخدام كاشف مناسب ويرشح الراسب ويغسل ويجفف ويوزن ومن الوزن يمكن تقدير المادة المراد تعيينها.

٢ – طريقة التبخير:

في هذه الطريقة تقدر كمية النقص في الوزن للمركب المراد دراسته نتيجة لفقدان عنصر معين أو ماء التبلر وذلك بالتسخين عند درجة حرارة معينة. مثل تقدير ماء التبلر في كلوريد الباريوم.

٣ – طريقة الترسيب الكهربائي:

في هذه الطريقة تقدر الزيادة في وزن القطب الكهربائي بعد عملية ترسيب العنصر كهربائياً.

٤ – طريقة التحليل الوزني الحراري:

في هذه الطريقة يتم وزن العينة المراد تحليلها عند درجات حرارة مختلفة تصل إلى ألف درجة مئوية والنقص عند درجات حرارة معينة يدل على وجود مادة معينة مثل مجموعات الهيدروكسيل وتقدر كميتها بالنقص في الوزن.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

وسوف يتم دراسة طرق الترسيب الكيميائي وهي من أكثر الطرق إستخداماً في التحليل الوزني وفيها يتم ترسيب المادة المراد تعيينها على هيئة راسب تتوفر فيه الشروط التالية:

١- أن تكون ذوبانيته ضئيلة جداً.

٢- أن يكون سهل الترشيح والغسيل.

٣- أن يكون الراسب خالياً من الشوائب وتكون حبيباته كبيرة.

٤- أن يكون الراسب ثابت عند درجات الحرارة العالية.

ومن الأمثلة على هذا النوع من الرواسب: كلوريد الفضة – أوكسيد الحديديك – كبريتات الباريوم – كرومات الرصاص.

خطوات التحليل الوزني:

١- الطحن:

تطحن العينة ويؤخذ منها وزن معين ليكون ممثلاً للعينة.

٢- التجفيف:

تجفف العينة عند درجة حرارة من 120°C - 100 لملاحظة أي نقص في الوزن نتيجة لوجود الرطوبة في العينة أو ماء تبلر.

٣- إذابة العينة:

يتم إذابة العينة في المذيب المناسب.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٤- ضبط ظروف التحليل:

يجب أن يتم ضبط الظروف المختلفة المناسبة للترسيب مثل ضبط درجة الحرارة والرقم الهيدروجيني للمحلول.

٥- الترسيب:

بعد عملية ضبط الظروف تتم عملية الترسيب للمادة المراد تعيينها بإستخدام الكاشف المناسب لتكوين راسب شحيح الذوبان حاصل الإذابة له أقل من 10^{-8} .

٦- هضم الراسب:

يجب أن تتم عملية هضم الراسب المتكون وهي عملية تهدف إلى زيادة حجم بلورات الراسب وذلك بترك الراسب في المحلول الذي ترسب فيه لفترة زمنية من ساعة إلى ثلاث ساعات. أو يجب إعادة التبلر وذلك بإذابة البلورات الصغيرة وتكوين بلورات كبيرة.

٧- عملية الترشيح:

وهي عملية فصل الراسب من السائل ويتم ذلك بالترشيح بإستخدام ورقة ترشيح أو بوتقة ترشيح مناسبة.

٨- الغسيل:

تهدف عملية غسل الراسب إلى إزالة المركبات والشوائب المدمصة على سطح الراسب.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٩- التجفيف:

لابد من تجفيف الراسب عند درجة حرارة تساوي مائة درجة مئوية تقريباً وذلك للتخلص من أي بقايا للسائل المستخدم في عملية الغسيل وللتخلص أيضاً من جزيئات الماء والشوائب المتطايرة.

١٠- الحرق:

تجرى عملية حرق الراسب المتكون لتحويل الراسب من الصورة المترسبة إلى الصورة الموزونة الثابتة كيميائياً.

١١- الوزن:

يستخدم الميزان الحساس لتعيين وزن الراسب المتكون بعد تجفيفه أو حرقه ولابد من التأكد من ثبات الوزن وذلك لتقدير كمية الراسب بدقة.

١٢- الحسابات:

بعد أن تم تحديد وزن الراسب يتم حساب كمية المادة المراد تعيينها وذلك بمعرفة وزن الراسب ومعامل التحليل الوزني.

ولكي نعرف لماذا يتم حرق الراسب يجب أن نتعرف على مفهوم الصورة المترسبة والصورة الموزونة.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

الصورة المترسب:

هي الصورة الكيميائية التي يتم ترسيب المادة عليها مثل هيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$ ويجب أن يتوفر فيها الشروط التالية:

* أن تكون الصورة المترسبة عبارة عن مركب شحيح الذوبان وحاصل الإذابة لها أقل من 10^{-8} .

* يجب أن تكون الصورة المترسبة على هيئة حبيبات أو بلورات كبيرة حتى تسهل عملية غسل وترشيح الراسب.

* يجب أن تتم عملية تحويل الصورة المترسبة إلى الصورة الموزونة في يسر وسهولة وأن يكون التحول كاملاً.

الصورة الموزونة:

هي الصورة الكيميائية التي يتم وزنها وحساب كمية المادة فيها. ويشترط فيها ما يلي:

* أن تكون مركب واحد فقط له صيغة كيميائية ثابتة ومعروفة.

* يجب أن تكون الصورة الموزونة ثابتة كيميائياً بحيث لا يحدث لها أي تأكسد أو إختزال أو إمتصاص للماء أو ثاني أكسيد الكربون مثل أكسيد الكالسيوم الذي يمتص بخار الماء وثاني أكسيد الكربون وبالتالي يحدث خطأ في الوزن والحساب لذلك يفضل أن تكون الصورة الموزونة هي كبريتات الكالسيوم.

* يجب أن تكون كمية العنصر الأيوني المطلوب تقديره أقل ما يمكن بالنسبة لوزن الراسب وذلك لتقليل الخطأ الناتج عن فقد جزء من الراسب.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

الترسيب الكيميائي:

شروط الراسب المثالي:

١- أن يكون له ذوبانيه ضئيلة جداً أي أن يكون حاصل الإذابة له أقل من 10^{-8} .

٢- أن يكون سهل الترشيح والغسيل وأن يكون حجم حبيباته كبير.

٣- أن يعطي مركب غير فعال معلوم التركيب بعد التجفيف والحرق.

٤- أن يكون الراسب خالي من الشوائب.

وللحصول على الراسب المثالي يجب مراعاة الآتي:

١- ثابت حاصل الإذابة:

للحصول على راسب يجب أن يكون حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة للراسب مرفوع كـل تركيز إلى الأس الذي يساوي عدد الأيونات في معادلة تأين الراسب أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

فمثلاً فوسفات الكالسيوم $Ca(PO_4)_2$ لا يترسب الإ إذا كان

$$[Ca^{2+}]^3[PO_4]^2 > K_{sp}\ [Ca_3(PO_4)_2]$$

والكالسيوم لا يترسب كأكسالات كالسيوم الإ إذا كان:

$$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] > K_{sp}\ [Ca_2(Ca_2C_2O_4)]$$

وأيضاً As_2S_3 لا يترسب الإ إذا كان:

$$[As^{3+}]_2[S^{2-}]_3 > K_{sp}\ (As_2S_3)$$

ولا يترسب كلوريد الفضة الإ إذا كان:

$$[Ag^{+}][Cl^{-}] > K_{sp}\ AgCl$$

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب:

١- تأثير درجة الحرارة:

تزداد ذوبانية الرواسب بإرتفاع درجة الحرارة وتختلف هذه الزيادة حسب نوع الراسب.

فإذا كانت الزيادة طفيفة فيفضل الترشيح عند درجة حرارة عالية للأسباب التالية:

* سرعة الترشيح.

* حبيبات الراسب تكون أكبر.

* للتقليل من الشوائب حيث أنها تذوب في المحلول الساخن.

أما إذا كانت الذوبانية تزداد بمقدار كبير بإرتفاع درجة الحرارة فيفضل الترشيح على البارد مثل فوسفات المغنيسيوم والأمونيوم ويرشح بعد تبريدها بالماء المثلج.

٢- تأثير المذيب:

تتغير ذوبانية الرواسب بتغير المذيب وتستخدم هذه الخاصية في فصل بعض المواد عن بعضها مثل فصل الإسترانشيوم عن الكالسيوم. حيث تذوب نترات الكالسيوم في مزيج من الكحول والإيثر وتبقى نترات الإسترانشيوم، كما يمكن فصل البوتاسيوم عن الصوديوم وذلك بترسيب البوتاسيوم على شكل بوتاسيوم كلوروبلاتينيت K_2PtCl_6 من مذيب مكون من الماء والكحول.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٣- تأثير الأيون المشترك:

تقل ذوبانية الرواسب بإزدياد تركيز الأيون المشترك وتستخدم هذه الخاصية في إضافة زيادة من الكاشف لتمام الترسيب ويستخدم أيضاً محلول يحتوي على الأيون المشترك في غسيل الراسب لتقليل الذوبانية.

ويجب أن يكون الأيون المشترك قابل للتبخير ولا يكون معقد مع الراسب يذوب في المحلول.

٤- تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول:

يتوقف تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول على ذوبانية الرواسب على نوع الأملاح ويكون هذا التأثير كالتالي:

أ- أملاح الأحماض الضعيفة:

تزداد ذوبانية أملاح الأحماض الضعيفة كلما زاد تركيز أيون الهيدروجين. وتكون المواد المرسبة في هذه الحالة هي أنيونات الأحماض الضعيفة مثل الأكسالات والكبريتيد والفوسفات وتتحد هذه الأنيونات مع أيونات الهيدروجين ليكون الأحماض الضعيفة الصعبة التأين وكلما زاد تركيز أيون الهيدروجين في المحلول كلما تكونت الأحماض الضعيفة وبالتالي ينخفض تركيز الأيون المرسب (الأنيونات).

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

ب- أملاح الأحماض القوية:

ومن الأمثلة على أملاح الأحماض القوية كلوريد الفضة وبروميد الفضة ويوديد الفضة. والمادة المرسبة في هذه الحالة هي أيونات الكلوريد والبروميد واليوديد والتي لا تميل إلى الإتحاد بأيونات الهيدروجين وذلك لأن الأحماض المكونة لها حمض الهيدروكلوريك وحمض بروميد الهيدروجين ويوديد الهيدروجين جميعها أحماض قوية تتأين تأين كلي في المحلول. وبالتالي فإن تأثير الرقم الهيدروجيني للمحلول يمكن إهماله لأن الترسيب لا يعتمد عليه. بإستثناء الكبريتات التي تتحد بأيونات الهيدروجين في حالة وجود كمية كبيرة منها وتكون حمض الكبريتيك الذي يتأين على مرحلتين وبالتالي يكون تأينه غير كامل ويفضل ترسيب الكبريتات في وسط متعادل أو قاعدي.

ج- هيدروكسيدات الفلزات شحيحة الذوبان:

في هذه الحالة فإن أيون الهيدروكسيد هو الأيون المرسب ويتأثر تركيزه بتركيز أيونات الهيدروجين حسب العلاقة:

$$[H^+] = [OH^-]$$

فإذا كانت قيمة حاصل الإذابة لهيدروكسيد الفلز (الراسب) عالية نسبياً فإنه يحتاج إلى نسبة عالية من الهيدروكسيد أي يكون الرقم الهيدروجيني عالي أيضاً. أي أنه يتم ترسيب الهيدروكسيدات في أوساط ذات رقم هيدروجيني مختلف يعتمد على حاصل الإذابة للهيدروكسيد فيجب زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول الذي يتم فيه الترسيب بزيادة حاصل الإذابة للراسب المتكون.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٥ – تأثير تكون المتراكبات:

من معادلة حاصل الإذابة:

$$K_{sp} = [A^-][B^+]$$
$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

نلاحظ أنه لو إنخفض تركيز أحد الأيونات المكونة للراسب نتيجة دخولها في تكوين مركب معقد ثابت (متراكب صعب التفكك) فإن ذلك يؤدي إلى عدم إكتمال الترسيب.

وتكون المتراكبات على الأشكال التالية:

* تكوين متراكب مع الهيدروكسيد وهو ما يعرف بالتميه.

* تكوين متراكب مع الكاشف مثل:

$$AgCl + Cl^- \rightarrow AgCl_2^-$$
$$AgCl_2^- + Cl^- \rightarrow AgCl_3^{2-}$$
$$AgCl + Ag^+ \rightarrow Ag_2Cl^+$$

* تكوين متراكب مع أيون غريب مثل:

$$Ag^+ + NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)^+$$
$$Ag(NH_3)^+ + NH_3 \leftrightarrow Ag(NH_3)_2^{2+}$$

هذا المتراكب يذوب في الماء ولذلك تستخدم هذه الخاصية في فصل الفضة عن الزئبق في المجموعة الأولى من التحليل الكيفي.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

ميكانيكية تكوين الراسب

لكي يتكون الراسب يجب أن يكون حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة للراسب مرفوع إلى أس يساوي عدد الأيونات اكبر من حاصل الإذابة:

$$[Ag^+][Cl^-] > K_{sp}\ (AgCl)$$

وعند إضافة الكاشف المرسب فإنه يتكون تركيز فوق مشبع من الملح (الراسب) وعندما يكون التركيز فوق المشبع Q أكبر من الذوبانية S أي أن Q > S فإنه يتكون الراسب.

وتحدث عملية تكوين الراسب بطريقتين:

١ – تكوين نواة جديدة:

وهي عبارة عن إتحاد عدد بسيط من الجزيئات (أربعة أو خمسة جزيئات) مع بعضها لتشكيل حالة صلبة وسرعة تكوين هذه الحبيبات تعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{سرعة تكون الحبيبات} = K_1((Q-S)/S).n$$

حيث أن n = 4 تقريباً.

٢ – نمو حبيبات الراسب:

سرعة نمو الحبيبات تعطى بالعلاقة التالية:

$$\text{سرعة نمو الحبيبات.} = K_2((Q-S)/S)$$

وهي عبارة عن ترسيب فوق النويات الموجودة فعلاً ويحتوي الراسب على عدد حبيبات أقل وحجمها أكبر ويسمى (Q-S)/S فوق الإشباع النسبي وعندما يكون فوق الإشباع النسبي كبير فإن

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

عملية التكوين تكون أكبر من عملية النمو أما إذا كانت قيمة فوق الإشباع النسبي صغيرة فإن عملية النمو تكون أكبر من عملية التكوين.

ولكي نحصل على راسب ذو حبيبات كبيرة يجب أن يكون فوق الإشباع النسبي صغير. وعندما يكون فوق الإشباع النسبي كبير فإن عملية تكوين حبيبات جديدة هي التي تكون مسيطرة. أما عندما يكون فوق الإشباع النسبي صغير فإن نمو الحبيبات هو المسيطر وهو المطلوب للحصول على الراسب ذو الحبيبات الكبيرة لسهولة ترشيحها.

ويمكن الحصول على ذلك بتقليل قيمة فوق الإشباع النسبي وذلك إما بزيادة قيمة S أو بتقليل قيمة Q ويتم ذلك بإتباع الخطوات التالية:

زيادة قيمة S	تقليل قيمة Q
رفع درجة حرارة الوسط فتزداد الذوبانية.	الترسيب من محاليل مخففة.
تقليل الرقم الهيدروجيني أي زيادة حموضة الوسط.	إضافة كمية صغيرة من الكاشف المرسب ببطء مع التحريك المستمر للمحلول.
هضم الراسب لإذابة الحبيبات الصغيرة وتكوين حبيبات كبيرة بترك المحلول فترة زمنية طويلة.	الترسيب من محلول متجانس.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

الترسيب في محلول متجانس:

في هذه الطريقة يولد الكاشف كيميائياً داخل المحلول ببطء شديد نسبياً فيبقى تركيز الكاشف المرسب صغير (Q صغيرة) وفي هذه الحالة يبقى فوق الإشباع النسبي صغير جداً خلال عملية الترسيب كما يكون الكاشف متجانس في جميع الأجزاء.

مميزات الراسب في المحلول المتجانس:

١- بما أن فوق الإشباع النسبي صغير إذاً تنمو بلورات الراسب وتكون ذات حجم كبير.

٢- نقاوة الراسب أفضل من نقاوته عند الترسيب العادي لأن الترسيب يتم ببطء.

مثال:

ترسيب أيونات الألومنيوم أو الحديد من محلول يحتوي على اليوريا التي ينتج عنها أيون الهيدروكسيد

$$CO(NH_2)_2 + 3H_2O \rightarrow CO_2 + NH_4^+ + OH^-$$
$$OH^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(OH)_3$$

كما تستعمل اليوريا في زيادة الرقم الهيدروجيني للمحلول فيتكون الراسب مثل:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2+} + OH^- \rightarrow CaC_2O_4$$

مثال آخر:

يمكن الحصول على أيون الكبريتات من كبريتات الميثيل حسب التفاعل التالي:

$$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + H_2SO_4$$

والذي يستخدم لترسيب الرصاص والإسترانشيوم والباريوم.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

أنواع الرواسب

يوجد نوعان من الرواسب:

١- رواسب بلورية:

وهي عبارة عن رواسب حبيباتها كبيرة ولذلك فإنها تمتاز بما يلي:

أ- ترسو في القاع بسرعة.

ب-يتم ترشيحها بسرعة وبسهولة.

ت-مساحة سطح حبيباتها صغيرة بالنسبة للحجم ولذلك تقل الشوائب المدمصة.

٢- رواسب غروية:

ومن خصائص هذا النوع من الرواسب ما يلي:

أ- حجم حبيباتها صغير جداً بحيث لا تنفصل بورقة الترشيح العادي.

ب-حبيبات هذا النوع من الرواسب تحمل شحنة موجبة أو سالبة ينتج عنها الحركة البراونية التي تمنعها من الترسيب في أسفل الإناء (الرسو).

ت-نسبة مساحة سطح الحبيبات إلى حجمها كبير جداً ويتسبب ذلك في إدمصاص الشوائب.

ث- يوجد طبقتين من الأيونات المدمصة على السطح. طبقة مدمصة أولية (من الأيون المشترك أو الأيون ذو الشحنة الأكبر) وطبقة أيونية معاكسة في الشحنة وتسمى الطبقتين بالطبقة الأيونية المزدوجة.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

تخثر الغرويات (الراسب):

للتغلب على الحبيبات الصغيرة والمشحونة بطبقة من الأيونات المدمصة يتم إتباع التالي:

١- رفع درجة الحرارة الذي يؤدي إلى تقليل الإدمصاص وزيادة حركة الحبيبات إلى حد يمكنها التغلب على قوة التنافر بينها.

٢- إستعمال ملح أيوني والذي يعمل على القضاء على الطبقة الأيونية المدمصة وذلك أنه يحتوي على أيونات ذات شحنة معاكسة للأيونات الأولية.

بعثرة الراسب:

يمكن بعثرة الراسب مرة أخرى وذلك بغسل الراسب بالماء المقطر. ولعدم بعثرة الراسب يغسل الراسب في حالة الغرويات بمحلول يحتوي على أحد المركبات المتأينة التي لا تدخل في التعيين.

الشوائب وأنواعها

الشوائب:

هي عبارة عن مواد غير مرغوب فيها توجد في المحلول وتنتقل إلى الراسب وتترسب ترسيباً غير كيميائي. ويتم هذا الترسيب عادة أثناء عملية الترسيب الأساسية Co precipitation أو بعد عملية الترسيب Post precipitation .

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

أنواع الشوائب:

١- الشوائب الناتجة أثناء عملية الترسيب:

وتشمل الشوائب الناتجة عن الإدمصاص والشوائب الناتجة عن الحجز والشوائب الناتجة عن التجميع.

أ- الشوائب الناتجة عن الإدمصاص:

هذه الشوائب تكون موجودة على سطح الحبيبات والقوة المسئولة عنها قوة كهربائية ويزداد هذا الإدمصاص كلما:

* قلت ذوبانية المركب (الأيون المدمص + أيون البلورة) فتزيد قوة التجاذب ويزداد الإدمصاص وهذه قاعدة بانت وفاجان مان.

* كلما نقصت درجة تفكك المركب.

* كلما زادت شحنة الأيون المدمص.

* كلما قلت قدرة الأيون المدمص على التميه.

* كلما إزداد تركيز الشوائب.

* كلما زادت مساحة سطح الراسب.

* كلما إنخفضت درجة الحرارة (عملية الإدمصاص عملية طاردة للحرارة).

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

أنواع الشوائب الناتجة عن الإدمصاص:

١- إدمصاص الأيون المشترك:

وهذا الأيون له أولوية الإدمصاص عن الأيونات الأخرى مثل إدمصاص أيون الكلور أو أيون الفضة على كلوريد الفضة.

٢- إدمصاص عن طريق الإستبدال الأيوني:

في هذا النوع من الإدمصاص يتم إستبدال أحد أيونات الراسب بالأيون الغريب (الشوائب).

مثل إدمصاص أيونات الرصاص على راسب كبريتات الباريوم.

٣- إدمصاص زوج أيوني:

في هذا النوع من الإدمصاص يتم إدمصاص أيون سالب أو أيون موجب مثل إدمصاص بروميد البوتاسيوم على حبيبات راسب كبريتات الباريوم.

٤- إدمصاص طبقة وحيدة الجزئ:

في هذا النوع من الإدمصاص يتم إدمصاص طبقة وحيدة الجزئ على سطح الراسب مثل إدمصاص الفلوريسين على سطح كلوريد الفضة الذي يكون طبقة وحيدة الجزئ قد يصل إلى حد الإشباع عند التركيز المنخفض.

أ- الشوائب الناتجة عن عملية الحجز داخل الراسب:

وهذه الشوائب تحجز داخل الراسب أثناء تكوينه وهي ثلاثة أنواع:

١- تكوين المحلول الصلب:

وفي هذا النوع يتوزع المركب داخل الراسب توزيعاً منتظماً مثل توزيع المذاب في المذيب في حالة المحلول.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

مثل راسب $[Mg(NH_3)PO_4]$ الذي يحتوي على $[Mg\ K\ PO_4]$ كشوائب ويحدث هذا النوع من الشوائب عندما يكون أيون الشوائب له نفس الشحنة والحجم لأيون الراسب أو بإختلاف لا يزيد عن 10-15% .

٢- حجز الأيونات:

تتم هذه العملية بنمو الراسب حول الأيونات المدمصة وتزداد هذه العملية بإزدياد سرعة الترسيب.

٣- حجز المحلول:

ويتم ذلك عن طريق إما تكوين جيب داخل الراسب من المحلول الأساسي أو عن طريق نمو الراسب حول نقطة من المحلول وهذا يكون ناتج عن الترسيب السريع.

ج- الشوائب الناتجة عن التجميع:

وهذا النوع يستخدم لترسيب مادة من محلول ذو تركيز أقل من حاصل الإذابة وذلك بالترسيب المشترك مع مادة أخرى مثل ترسيب كمية ضئيلة من الرصاص بواسطة إضافة أملاح الكالسيوم وبعد ذلك يحدث ترسيب مشترك بواسطة الفوسفات لتكوين بلورة من فوسفات الكالسيوم مع فوسفات الرصاص.

٢- الشوائب الناتجة بعد عملية الترسيب (الترسيب المتأخر):

في هذا النوع من الشوائب يترسب الراسب الأساسي بصورة نقية وبعد ذلك تترسب الشوائب على الراسب إذا ما بقي في المحلول ويزداد تركيز هذه الشوائب كلما:

* زادت فترة بقاء الراسب في المحلول.

* زاد تركيز الشوائب في المحلول.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

أضرار الشوائب

تسبب الشوائب أخطاء في الوزن ويكون الخطأ إما موجب أو سالب فإذا كان وزن الراسب بالشوائب أكبر من وزن الراسب بدون الشوائب فيكون الخطأ موجب مثل إدمصاص نترات الفضة على راسب كلوريد الفضة.

أما إذا كان وزن الراسب بالشوائب أقل من وزن الراسب بدون شوائب كان الخطأ سالب مثل شوائب كلوريد الباريوم في راسب كبريتات الباريوم لأن الوزن الجزيئي لكلوريد الباريوم أقل من الوزن الجزيئي لكبريتات الباريوم.

عمليات تحسين الراسب وزيادة نقاوته:

يمكن تحسن خواص الراسب المتكون وزيادة نقاوته بإتباع الخطوات التالية:

١- إعادة بلورة الراسب:

يتم ذلك بفصل الراسب وإذابته في مذيب نقي وإعادة ترسيبه فتقل نسبة الشوائب به. مثلاً كانت نسبة الشوائب قبل عملية البلورة 10% فإنها تصبح بعد عملية البلورة 1% .

٢- هضم الراسب:

ويتم ذلك بترك الراسب في المحلول الذي تمت عملية الترسيب فيه لمدة من ساعة إلى ثلاث ساعات على حمام مائي أو يترك لمدة من 24 – 12 ساعة عند درجة حرارة الغرفة. ويتم خلال عملية الهضم إعادة البلورة بصورة مستمرة مما يؤدي إلى:

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

* القضاء على الجيوب المحجوزة داخل الراسب.

* التخلص من الشوائب.

* إنشاء جسور مما يؤدي إلى تكون حبيبات أكبر حجماً.

* تتمكن الرواسب الغروية من فقد جزيئات الماء المرتبطة بها.

* إذابة الحبيبات الصغيرة ونمو حبيبات كبيرة.

ترشيح الراسب

عملية الترشيح هي عملية فصل الراسب كمياً عن السائل الذي ترسب فيه الراسب. ويتم الترشـــيح بإستخدام:

١- ورقة ترشيح:

في التحليل الوزني يستخدم ورق ترشيح عديم الرماد ويمتاز هذا الورق بأنه:

* لا يتأثر بالأحماض والقواعد.

* كمية الرماد الناتجة عن حرقة أقل ما يمكن.

وهناك أنواع من ورق الترشيح:

أ- ورق تمت معالجته أثناء تصنيعه بحمض الهيدروكلوريك أو مخلوط من حمض الهيدروكلوريك مع حمض النيتريك وهذا النوع من الورق يترك كمية رماد قدرها 0.0002 g .

ب- ورق تمت معالجته بحمض الهيدروكلوريك مع فلوريد الهيدروجين أو بمخلوط مـــن حمـــض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك مع فلوريد الهيدروجين وهذا النوع من الورق يترك كمية رمـــاد قدرها 0.00006 g

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٢ – بوتقة من الزجاج المسامي:

ومن مميزات هذه البوتقة:

* يمكن تسخينها إلى درجة حرارة 150°C .

* مقاومة للأحماض والقواعد.

* يمكن تنظيفها بسهولة.

كما يمكن إستخدام بوتقة من البلاتين أو بوتقة من البورسلين.

غسيل الراسب

تتكون معظم الرواسب في وجود مركب أو أكثر ويهدف الغسيل إلى إزالة هذه المركبات ما أمكن من الرواسب والمدمصة على أسطحها. ويشترط في محلول الغسيل ما يلي:

* أن يحتوي على أيون مشترك ليقلل الأخطاء الناتجة عن ذوبانية الراسب.

* أن يكون محلول الغسيل مع مكوناته قابل للتبخر عند درجة حرارة التجفيف أو الحرق.

* أن لا يكون مع الراسب مركب قابل للتطاير أو متراكب ذائب.

* أن لا يتداخل في أي تعيينات في حالة إستخدام الراشح لتعيينات أخرى.

تجفيف الراسب وحرقه:

يهدف تجفيف لراسب أو حرقه إلى إزالة الماء الموجود في الراسب والذي يمكن أن يكون على إحدى الصور التالية:

* ماء مدمص على سطح الراسب.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

* ماء محجوز داخل الراسب في فجوات البلورات.

* ماء تبلور أو ماء ناتج عن تغير كيميائي في تركيب الجزئ كالماء المنطلق عند تسخين هيدروكسيد الكالسيوم.

وتهدف عملية الحرق بالإضافة إلى ذلك تحويل الراسب إلى الصورة الموزونة.

المعامل الوزني:

هو وزن المادة المراد تعيينها (المترسبة) الموجودة في واحد جرام من الراسب

المعامل الوزني = الوزن الذري للعنصر المراد تعيينه / الوزن الجزيئي للراسب

مسائل:

١- عينة وزنها 1.915 g تحتوي فقط على كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم. أذيبت العينة في الماء المقطر وأكمل الحجم إلى 500 ml في دورق حجمي. أخذنا 100 ml من المحلول ورسبنا الكلوريد على شكل كلوريد الفضة في وجود حمض النيتريك المخفف وبعد غسيل الراسب وتجفيفه كان وزنه 0.861 g .

أ- أحسبي نسبة كل من كلوريد الصوديوم وكلوريد البوتاسيوم في العينة الصلبة.

ب- أحسبي حجم نترات الفضة المضافة ككاشف مرسب مع العلم أن تركيز المحلول 1.7 % W/V وأننا أستعملنا 10 % زيادة من الكاشف لتمام الترسيب.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

٢- عينة من مبيد حشري وزنها 9.75 g بعد معالجتها بزيادة من يوديد البوتاسيوم أعطت راسب من يوديد الثاليوم TlI وزنه بعد التجفيف 0.186 g أحسبي النسبة المئوية لكبريتات الثاليوم Tl2SO4 في عينة المبيد الحشري.

٣- عينة وزنها 1.34 g من يوديد البوتاسيوم وكلوريد البوتاسيوم ومادة خاملة. أضيف إليها بعد الإذابة زيادة من نترات الفضة فترسب كلوريد ويوديد الفضة. بعد ترشيح الراسب وغسله وتجفيفه كان وزنه 1.049 g . ثم سخن الراسب بوجود تيار من الكلور فتحول يوديد الفضة كمياً إلى كلوريد الفضة وكان وزن المتبقي 0.843 g . أحسبي النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم ويوديد البوتاسيوم في العينة.

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)

المراجع

1- Fundamentals of Analytical Chemistry. Douglas A. Skoog, Donald M. West, James F. Holler and Stanley R. Crouch. Eighth Edition. THOMSON BROOKS/COLE. (2004).

2- Analytical Chemistry. Gary D. Christian. Fifth Edition.(1994).

3- Princiles of Analytical Chemistry. Kholeif S.A. and Abu-Youssef M.A. (2003).

٤- الكيمياء التحليلية (التحليل الحجمي والوزني). أ.د.إبراهيم زامل الزامل، أ.د. محمد عبدالعزيز الحجاجي، أ.دز سعد عبدالعزيز الطمره، د. محمود محمد بانه. دار الخريجي للنشر والتوزيع.

٥- التحليل الكيميائي الكمي التقليدي لطلاب الكليات والجامعات. أ.د. محمد أحمد آشي، أ.د. عبدالغني حمزة، د.توفيق عميرة، د. عبدالعزيز السباعي، د.أحمد عشي. كلية العلوم جامعة الملك عبدالعزيز. الطبعة الثانية ١٤١٨هـ ١٩٩٧م.

٦- مبادئ الكيمياء التحليلية. أ.د. سعد عبدالعزيز الطمره. أستاذ الكيمياء التحليلية قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة الملك سعود. دار الخريجي للنشر والتوزيع.

غفر الله

Create PDF files without this message by purchasing novaPDF printer (http://www.novapdf.com)