

المحاضرة الرابعة

الترسيب في التحليل الوزني:

يتصف الراسب في التحليل الوزني ببعض الصفات منها:

- 1 - أن تكون بلورات الراسب ذات حجم مناسب بحيث يمكن ترشيحها من دون أن تحوي على كمية قليلة من محلول الترسيب.
- 2 - أن يكون الراسب خالياً من الملوثات.
- 3 - أن لا يتأثر الراسب بحرارة التجفيف.
- 4 - أن تكون عملية الترسيب إنتقائية.
- 5 - أن تعطي الكمية القليلة من المادة المطلوب تحليلها وزناً كبيراً من الراسب لتقليل الأخطاء التجريبية الناتجة من عمليتي الترشيح والوزن.

ميكانيكية الترسيب:

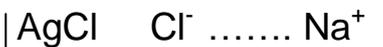
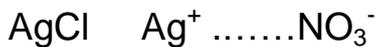
إن الراسب المستعمل في التحليل الوزني يتكون بعلميتين بحيث تتكون جسيمات صغيرة جداً تسمى النوى وتنمو هذه النوى بالعملية الثانية لتكوين جسيمات أكبر ولا يمكن ملاحظة هذه النوى إلا بعد فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب وهي الفترة الواقعة بين إضافة العامل المرسب وظهور الراسب . تختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب وتتراوح من أجزاء الثانية لكلوريد الفضة إلى بضع دقائق في حالة كبريتات الباريوم. إن نمو النوى لغرض تكوين الراسب يعتمد على ذوبانية الراسب وعلى ظروف الترسيب وعلى سبيل المثال عندما تكون الذوبانية مناسبة (غير قليلة) يتكون عدد قليل من النوى ويستهلك بعدئذ معظم العامل المرسب في نمو النوى وبذلك يتكون راسب بلوري وتكون هذه البلورات نقيه وملائمة للترشيح. أما عندما تكون ذوبانية الراسب قليلة جداً يتكون عدد كبير من النوى ويتكون بعدئذ الراسب بتراكم هذه النوى وبذلك يعد الراسب المتكون راسباً بلورياً ناعماً أو راسباً غير بلوري.

التعمير:

إن تعمير الراسب الذي يحدث خلال عملية تسمى بالهضم وهي عملية إبقاء الراسب بتماس مباشر مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية لفترة معينة تتراوح من بضع دقائق إلى عدة ساعات يعمل على نمو البلورات الأولية باندماجها وترتيب الأيونات في البلورات وبالتالي تكوين بلورات بشكلها الكامل ذات السطوح الملساء

التبعثر:

إن عملية التبعثر هي عكس عملية تخثر الراسب وهي العملية التي تنكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح. تحدث هذه العمليات عادة في الرواسب الغروية عند استعمال ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي. فعلى سبيل المثال يتبعثر راسب كلوريد الفضة عند غسله بالماء وذلك لأن سطح جسيمات كلوريد الفضة يحاط بطبقتين من أيونات ممتزة وكما يلي:



تزال الأيونات السالبة عادة مثل NO_3^- , Cl^- عندما يغسل الراسب بالماء من فوق سطح الراسب أكثر مما تزال الأيونات الموجبة وبذلك تحمل جسيمات $AgCl$ شحنة موجبة في الطبقتين مثل Na^+ , Ag^+ مما يتسبب تنافر الجسيمات وتبعثر الراسب ولهذا السبب يغسل راسب كلوريد الفضة بمحلول مخفف من حامض النيتريك الذي يقوم بتجهيز عدد كافي من الأيونات الموجبة والسالبة ويصبح بذلك عدد الأيونات السالبة مساوياً لعدد الأيونات الموجبة على سطح جسيمات الراسب وهذا يمنع حدوث عملية التبعثر . وعموماً يمكن إتباع بعض الخطوات لمنع التبعثر مثل غسل الراسب بمحلول الكتروليتي مناسب او غسل الراسب بحامض مخفف أو محلول ملح الامونيوم أو إضافة كمية ضئيلة من الجلاتين .

تلوث الراسب- Contamination of precipitate

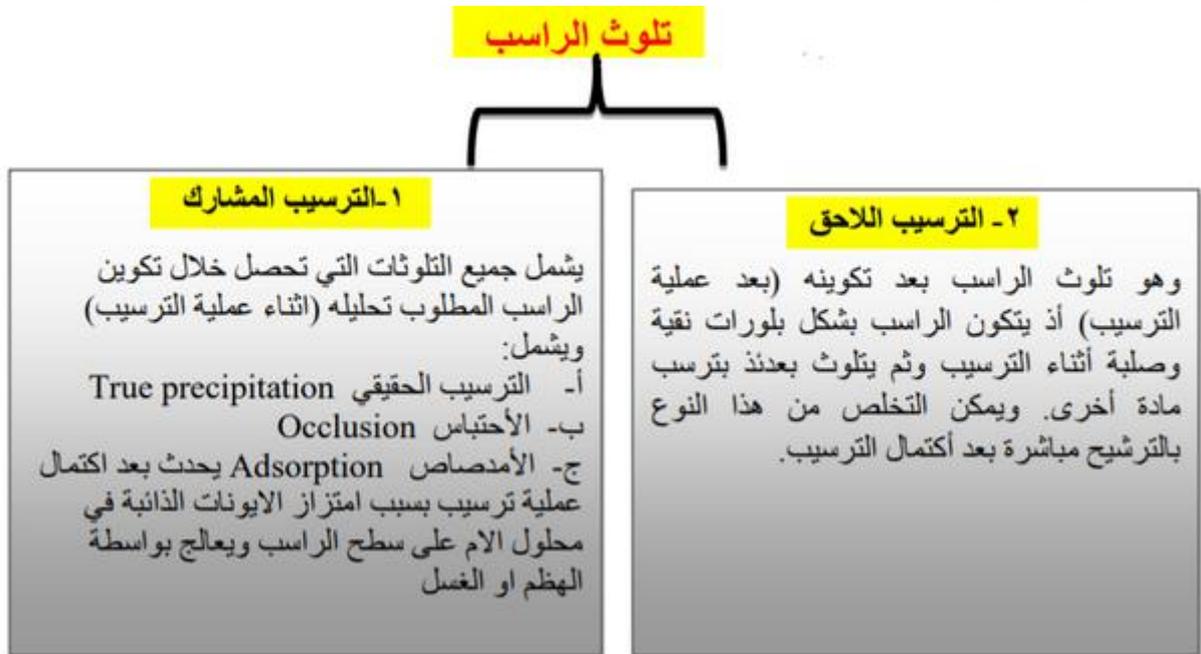
هو ترسيب راسب آخر مع الراسب المراد تقديره، ويكون حاصل الذوبان لهذا الراسب الملوث له نفس قيمة حاصل الذوبان للراسب المراد تقديره أو قريب منه - .تترسب هذه المواد الغريبة مع المادة المراد تقديرها مما يؤدي الى تلوث الراسب.

يحدث تلوث للرواسب المطلوب تحليلها في حالتين:

(1) بسبب وجود شوائب معها نتيجة للتلوث الآني أو التلقائي precipitation Simultaneous أو الترسيب المشترك أي المصاحب Coprecipitation ويحدث هذا التلوث أثناء عملية الترسيب.

(2) الترسيب اللاحق Post precipitation ويحصل هذا التلوث بعد إكمال عملية الترسيب طرق تلوث الراسب

الشكل التالي يوضح طرق تلوث الراسب



أولاً: الترسيب المشترك Coprecipitation

-يشمل جميع التلوثات التي تحصل خلال تكوين الراسب المطلوب تحليله (اثناء عملية الترسيب) او هو تلوث الراسب المطلوب بمادة أخرى أثناء عملية الترسيب وهذه المادة الملوثة لا تترسب عندما تكون لوحدها في المحلول وتحت الظروف نفسها

يمكن توضيح بعض ميكانيكيات تلوث الراسب الناتج من الترسيب المشترك كالتالي:

1- الترسيب الحقيقي :

ترتفع ذوبانية المادة الملوثة عند تكوين الراسب الرئيسي المطلوب تحليله وبذلك تختلف بلورات الراسب الرئيسي عن بلورات المادة الملوثة بتركيبها الهندسي ولهذا يتكون خليط ذو نوعين من البلورات . لا يمكن تقليل التلوث الحاصل من الترسيب الحقيقي بواسطة الهضم أو الغسل ولا يمكن الاستعانة بعملية إعادة الترسيب لتقليل هذا النوع من التلوث اذ لا يمكن إذابة المواد الملوثة بشكل كامل . ولمنع حدوث هذا التلوث يمكن استعمال طرق فصل ملائمة قبل البدء بالترسيب .

2- الاحتواء/ الأكتناس / Occlusion

-عندما يتكون الراسب بطريقة ما تنمو بلوراته حول جزء من المحلول الأصلي يؤدي ذلك لاحتواء الراسب على شوائب ذائبة داخل البلورات.

-يعمل هضم الراسب على تقليل التلوث الناتج عن هذه الميكانيكية بصورة كاملة تقريبا حيث تحل أيونات البناء البلوري محل المحلول المحتبس في الفجوات كما يعمل الترسيب البطيء على تقليل الاحتباس وذلك بتكوين بلورات اكثر كمالاً .

3- الامتزاز :

أن ظاهرة الامتزاز هي أحد المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب . ويحدث ذلك في الغالب عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب بحيث تكون ملائمة في البناء البلوري له. وبذلك تتكون طبقتين ممتزتين وهي التي تسبب حدوث تلوث للراسب . يمكن إتباع وسائل عديدة لغرض تقليل حدوث تلوث الرواسب نتيجة للامتزاز منها : الترسيب من محاليل ساخنة ، الترسيب من محاليل مخففة ، هضم الراسب وغسل الراسب وإعادة الترسيب .

(3) الأدمصاص / Adsorption

-أن ظاهرة الامتزاز هي أحد المشاكل التي تسبب حدوث تلوث على سطح بلورات الراسب . تحدث خلال وبعد عملية ترسيب بسبب امتزاز الأيونات الذائبة في المحلول الأم على سطح الراسب . ويحدث أيضاً عند إضافة وفرة من أيونات مشتركة في المحلول خلال وبعد الترسيب لتحسين ذوبانية الراسب بحيث تكون ملائمة في البناء البلوري له. وبذلك تتكون طبقتين ممتزتين وهي التي تسبب حدوث تلوث للراسب .

-يمكن إتباع وسائل عديدة لغرض تقليل حدوث تلوث الرواسب نتيجة للامتزاز منها : الترسيب من محاليل ساخنة ، الترسيب من محاليل مخففة ، هضم الراسب وغسل الراسب وإعادة الترسيب .

ثانياً/ الترسيب اللاحق Post precipitation

يحدث التلوث بالترسيب اللاحق إذ تترسب المواد الملوثة بعد إكمال الترسيب الرئيسي (أي بعد تكون الراسب الرئيسي المطلوب تحليله . إذ يتكون الراسب بشكل بلورات نقية وصلبة أثناء الترسيب و ثم يتلوث بعدئذ بترسب مادة أخرى . يزداد التلوث بالترسيب اللاحق كميّاً مع الزمن وتزداد سرعة التلوث بالترسيب اللاحق في درجات حرارية عالية.

مميزات وصفات الترسيب اللاحق

- (1) يحدث الترسيب اللاحق بعد تكوين الراسب من معظم المادة الرغوية .
- (2) يزداد التلوث كميّاً في الترسيب اللاحق مع الزمن.
- (3) تزداد سرعة الترسيب اللاحق بزيادة درجات الحرارة .
- (4) من المحتمل أن يبلغ الترسيب اللاحق 55% من وزن الراسب الرئيسي.
- (5) أن الهضم يزيد من التلوث الترسيب اللاحق.

طرق تقليل التلوث بالترسيب اللاحق

- (1) ترشيح الراسب بسرعة بعد أكمال الترسيب
- (2) فصل الملوّثات المحتملة قبل إجراء عملية الترسيب
- (3) حجب الملوّثات وهي في المحلول باستخدام مواد كيميائية مناسبة.

-يمكن استخدام الترسيب اللاحق في حالة المحاولة لفصل أيونين بعضهما عن بعض إعتماًداً على الاختلاف في سرعة تكوين راسبيهما .

على سبيل المثال يمكن فصل أيون النحاس من أيون الخارصين على هيئة كبريتيدات إذ يترسب كبريتيد النحاس مباشرة وبذلك يمكن فصله بسرعة بالترشيح ويترسب بعدئذ كبريتيد الخارصين ببطء كما يمكن فصل أيون الكالسيوم عند أيون المغنسيوم إذ يترسب اوكزالاات الكالسيوم قبل اوكزالاات المغنسيوم ويفصل بالترشيح أولاً ثم يترسب اوكزالاات المغنسيوم الموجودة في الرشيع بعد فترة زمنية معينة.

العمليات التي تعالج التلوث بشكل عام

- (1) عمليات هضم الراسب
- (2) غسل الراسب بمحلول مناسب يتناسب وصبغة الراسب
- (3) إعادة الترسيب

الترسيب من محلول متجانس :

طريقة الترسيب المتجانس هنا تعتمد على مزج كافة محاليل المواد المتفاعلة مع مذيب عضوي يمتاز بسرعة التبخر ويكون قابل للامتزاج بالماء ليعمل على ذوبان المواد الناتجة ويمنع من ان تترسب وبعدها يسخن المحلول لغرض تبخير المذيب العضوي ببطيء لتبدأ عملية الترسيب.

محاسن ومساوي الترسيب المتجانس**أ- محاسن الترسيب المتجانس**

- 1- تترسب البلورات ببطء وبذلك تكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل.
- 2- إن كبر حجم البلورات يجعلها سهلة الترشيح والغسل.
- 3- إن الراسب المتكونة يسهل تجفيفه الى الوزن الثابت.
- 4- الراسب المتكون يكون خاليا من الشوائب السطحية والداخلية.
- 5- إن نقاوة الراسب وكبير حجم بلوراته جعلت بالإمكان حرقه بدرجات حرارة اقل مقارنة بالراسب المتكون بالطرق الاعتيادية.

مساوي الترسيب المتجانس

- 1- يبدأ الترسيب عادة على جدران الإناء أو أعلى قضيب التحريك وهذا يسبب صعوبة إزالة الراسب.
- 2- الترسيب في المحاليل المتجانسة يتطلب وقتا أطول مما في الطرق الاعتيادية.
- 3- إن استعمال المذيبات العضوية او المرسبات تجعل هذه الطريقة عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.

يستخدم الترسيب من محلول متجانس للتغلب على هذه المشكلة ففي هذا النوع من الترسيب ينتج العامل المرسب ببطء وبانتظام وبشكل متجانس في المحلول من تفاعل كيميائي معين يحدث في المحلول إما عن طريق تحلل مائي لمادة ما أو من تفاعل مادتين كما هو واضح من الأمثلة التالية:

مثال : يحتوي الحديد في أنموذج $FeCO_3$ على شوائب تم تحويله بالإذابة والأكسدة والترسيب والحرق الى Fe_2O_3 . فإذا علمت ان وزن Fe_2O_3 يبلغ غرام واحد من وزن الحديد الموجود على شكل FeO ، Fe ، $FeCO_3$.

الحل

$$\text{Wt. of Fe} = \text{Wt. of } Fe_2O_3 \times \frac{\text{A.wt. of Fe} \times 2}{\text{M.wt. of } Fe_2O_3}$$

$$\text{Wt. of Fe} = 1 \times \frac{55.8 \times 2}{159.7} = 0.699 \text{ g}$$

$$\text{Wt. of FeO} = \text{Wt. of } Fe_2O_3 \times \frac{\text{M.wt. of FeO} \times 2}{\text{M.wt. of } Fe_2O_3}$$

$$\text{Wt. of FeO} = 1 \times \frac{143.6 \times 2}{159.7} = 0.899 \text{ g}$$

$$\text{Wt. of } FeCO_3 = \text{Wt. of } Fe_2O_3 \times \frac{\text{M.wt. of } FeCO_3 \times 2}{\text{M.wt. of } Fe_2O_3}$$

$$\text{Wt. of } FeCO_3 = 1 \times \frac{231.6}{159.7} = 1.450 \text{ g}$$

ظروف الترسيب والتحليل:

- يمكن توضيح القواعد العامة للظروف المثالية اللازمة للترسيب المستخدم في التحليل الوزني بالشكل التالي:
- 1- يجب أن يجري الترسيب في محاليل مخففة مما يؤدي إلى تقليل الخطأ الناتج من الترسيب المشترك.
 - 2- يجب مزج المحلول عن طريق الرج الثابت مما يساعد على نمو البلورات الكبيرة المنتظمة. وللتأكد من اكتمال الترسيب يجب إضافة كمية فائضة من العامل المرسل.
 - 3- يجب أن يجري الترسيب في محاليل ساخنة حيث يتكون راسب مستقر من درجة حرارة عالية علما أن هذا لا يكون صحيحا في حالة العديد من العوامل المرسل العضوية.
 - 4- يجب أن يتم هضم الراسب البلوري لفترة طويلة في حمام بخاري لتجنب مشكلة الترسيب المشترك.
 - 5- يجب أن يغسل الراسب بمحاليل مخففة علما أن الماء لوحده يسبب تبعثرا للراسب.
 - 6- لتجنب مشاكل الترسيب المشترك والترسيب اللاحق ينصح بإجراء عملية إعادة الترسيب.

غسل الراسب:

إن الغرض من غسل الراسب هو لإزالة الملوثات من على سطح الراسب ويعتمد تركيب محلول الغسيل على مدى حدوث التبعثر للراسب لهذا نتجنب استعمال الماء لوحده كمحلول غسيل. يستعمل عادة محاليل الكتروليتية قوية للغسيل ولهذه المحاليل أيون مشترك مع الراسب وبذلك تقلل الأخطاء الناتجة من الذوبانية والتي يمكن لها أن تتبخر بسهولة ولا تؤثر على وزن الراسب. ولهذا يمكن استعمال محاليل أملاح الامونيوم كمحاليل للغسيل وتفضل أن تكون ساخنة.

يمكن تصنيف محاليل الغسيل إلى ثلاثة أصناف:

- 1- محلول يمنع حدوث تكوين راسب غروي الذي ينفذ خلال مسامات ورقة الترشيح كمحلول NH_4NO_3 حيث يستعمل لغسل $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- 2- محلول يخفض من ذوبانية الراسب مثل الكحولات
- 3- محلول يمنع حدوث التحلل المائي للأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة.

حرق الراسب:

ربما يحتوي الراسب على ماء ممتز أو محتوي أو يحتوي الراسب على ماء تبلور. تعتمد درجة حرارة الحرق على معلومات الصفات الكيميائية للمادة وأن التسخين يجب أن يستمر لحين الحصول على وزن ثابت.