الكيمياء التحليلية - المرحلة الثانية

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

التحليل الوزني :

هو أحد طرائق التحليل الكمي ، يتم فيه تقدير المادة بعد ترسيبها وعزلها عن مكونات الموضوع بشكل معلوم التركيب الجزيئي ، ويتم تقدير المادة بشكل وزن معين باستعمال وحدات غرام أو أجزاءه أو بشكل نسبة مئوية .

يمكن تقسيم طرائق التحليل الوزني الى أنواع عدة وكالاتي :

التحليل الوزني
- ① طرق الترسيب Precipitation Methods
  - الترسيب باستعمال مرسبات كيميائية
    - مرسبات عضوية
    - مرسبات لاعضوية
  - الترسيب الكهربائي

الترسيب الكهربائي

يتم ترسيب المادة بشكل طبقة رقيقة صلبة film على اقطاب خلية التحليل الكهربائي مثلاً تقدير Pb^{2+} بعد اكسدته الى PbO_2 وترسيبه على قطب pt باستعمال كاثود أو ترسيب Cu^{2+} بعد اختزاله الى Cu وترسيبه على قطب pt باستعمال كاثود في خلية التحليل الكهربائي .

- ② طرق التطاير Volatilization Methods
  - التطاير باستعمال الحرارة

التطاير بإضافة مواد كيميائية

في طرق التطاير يتم استعمال الطاقة الحرارية أو الكيميائية لإزالة وفصل المادة المطلوبة بشكل مادة متطايرة ، ويستعمل هذا الاسلوب في تقدير مكونات الرطوبة في الاغذية حيث يتبخر الماء ويمكن تقدير كمية الكربون في المركبات العضوية باستعمال الطاقة الكيميائية للاحتراق اللازمة لتحويل الكربون الى ثاني اوكسيد الكربون CO_2

- ③ الطرق الوزنية الجزيئية Particulate Gravimetry
  - الاستخلاص

الترشيح

تستعمل هذه الطرائق لتقدير المتبقي المطلوب أو المفقود من خلال عزلها حيث تتم العينة باستعمال الاستخلاص والترشيح وسيلتها تقدير المواد الصلبة المطلوبة في العينات

مميزات طريقة التحليل الوزني:

1- لا تتطلب أجهزة أو معدات معقدة أو غالية.
2- طريقة سهلة التطبيق مخبرياً.
3- تمتاز بالدقة العالية وخاصة عندما يكون الترسيب من محلول متجانس وعندما يكون الراسب ذو وزن جزيئي كبير وبلورات الراسب كبيرة ليسهل الترشيح والغسل والتجفيف.

مساوئ أو مثالب طريقة التحليل الوزني:

1- طريقة بطيئة تتطلب فترة زمنية طويلة مقارنة بطريقة التحليل الآلي.
2- تقل دقة الطريقة بسبب تلوث الراسب بسبب عدم تطاير بعض الملوثات أو عدم إزالتها في عمليات الغسل والتجفيف.
3- تقل دقة الطريقة بسبب تلوث الراسب عند عملية الترسيب بسبب وجود مواد كيميائية لها صفات كيميائية مشابهة مع المادة المطلوب تقديرها وترسب معها.

① طريقة الترسيب : Precipitation Methods

في طريقة الترسيب الكيميائي الوزني يتم تفاعل المادة المطلوب تقديرها مع كاشف كيميائي Reagent لإعطاء ملح شحيح الذوبان أو راسب ، ويتم وزن المادة الصلبة المترسبة والمعادلة التركيب الكيميائي بعد أجراء عمليات الترشيح ، الغسل ، والتجفيف ، أو أي عملية أخرى .

أن عوامل الترسيب أو الكواشف لا تكون جميعها كفوءة لترسيب أي مادة ، حيث يكون لكل كاشف انتقائية لمادة معينة دون غيرها عن المواد الموجودة في الفرع ، ولهذا يجب تحديد صفات الكاشف الراسب وكذلك صفات المادة المترسبة وقد تكون عوامل الترسيب أيونات لاعضوية أو كواشف عضوية

صفات العامل (الكاشف) المرسب :

1- ان تكون له أنتقائية عالية ليعطي مفقد أو راسب عيز بالون أو حجم البلورات عند تقدير المواد المطلوبة ، أو ان يكون الكاشف تخصصي Specificity لمادة معينة دون غيرها .

وعندما يكون عامل الترسيب غير أنتقائي وغير تخصصي ، يجب أولاً فصل المادة المراد تقديرها عن المواد الاخرى التي تتداخل معها عند الترسيب .

2- أن تعطي كمية قليلة من المادة المراد تقديرها ، كمية كبيرة من الراسب لتقليل الاخطاء الناتجة عن عملية الفصل والوزن .

صفات الراسب :

1- الذوبانية : Solubility ، يجب ان تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جداً لأن اي خسارة في وزن المادة تسبب خطأ في النتائج ودقة الطريقة .

2- التركيب الكيميائي : chemical formula ، يجب ان يكون الراسب معلوم الصيغة الكيميائية أو التركيب الكيميائي ويكون مستقراً عند درجة حرارة التجفيف .

3- النقاوة : Purity ، يجب ان يكون الراسب نقي وخالي من المواد الملوثة التي لا يمكن ازالتها أو غسلها .

4- حجم بلورات الراسب Crystals size ، يفضل ان تكون بلورات الراسب ذا حجم مناسب يتم غسلها وترشيحها بسهولة وان لا تكون كبيرة جداً لانها قد تحتجز كمية من محلول الترسيب

- الوزن الجزيئي Molecular Weight يفضل ان يكون للراسب وزن جزيئي كبير مقارنة الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها لتقليل نسبة الخطأ التجريبي عند عمليات الغسل والفصل.
- التميؤ Hydrolysis يجب ان يكون الراسب مادة غير قابلة على الاتحاد رطوبة الجو وحدوث زيادة في الوزن وخطأ في النتائج.

خطوات طريقة الترسيب

طريقة التقليل الترسيبي الوزني تتضمن الخطوات الاتية:

أولاً: تهيئة المحلول: Preparation of solution

وتتم كالتالي:

- وزن أو حجم النموذج: يتم اختيار وزن أو حجم مناسب من المادة يعتمد على طبيعة المادة المراد تقديرها وعلى نوع طريقة العمل.
- تجفيف النموذج: يتم تجفيف النموذج للتخلص من الماء، لان الماء في الجزيئات البلورية لا يكون ضمن التركيب البلوري للمادة فيرتبط بها فقط وهنا يتم تجفيف المواد في فرن oven في عدة درجات حرارة مثل 110°م لمدة ساعتين على الاقل أو لحين الحصول على وزن ثابت للمادة، أما المواد التي تتحلل ضمن هذا المدى يتم استعمال درجات حرارة أقل أو خفض الضغط عند تجفيف.
- اذابة النموذج: يتم اختيار مذيب مناسب لاذابة وتهيئة النموذج مثل الماء اي مذيب عضوي مناسب أو خليط من مذيبين أو اكثر لاذابة بعض المواد، ويعتمد اختيار المذيب على الصفة الكيميائية ونوع الاواصر الموجودة في المادة، وطبيعة المادة، وبسبب توفر الصفات الاتية في المذيب المستعمل:
  - غير متفاعل عالية جداً.
  - ان كمية قليلة من المذيب تكفي لاذابة المادة المراد تقديرها والموجودة في النموذج.

ويمكن الاستفادة من عوامل أخرى لاذابة وتهيئة المحلول مثل تثبيت الاس الهيدروجيني pH للمحلول أو استعمال درجة حرارة محلول مناسبة.

ثانياً: الترسيب: Precipitation

وهي الخطوة الأهم في عملية الترسيب الوزني الكمي ويتم فيها عزل المادة المراد تقديرها عن مكونات الفروع الاخرى وذلك بإضافة الكاشف المرسب المناسب Precipitant وتكوين الراسب الذي ينتج عن تفاعل الكاشف المرسب مع المادة المراد تقديرها، اي ان العامل المرسب: هو المادة الكيميائية التي تتسبب في ترسيب المادة المتأثرة المراد تقديرها تكوناً على شكل الذوبان أو راسب، وقد تكون العوامل المرسبة أيونات لاعضوية أو كواشف عضوية

ثالثاً: هضم الراسب: Digestion

هي عملية ترك الراسب في حالة تلامس مع محلول الترسيب الاصلي في درجات حرارة عالية لفترة زمنية مناسبة ضمن سرعة بطيء وقائق الى عدة ساعات، والفائدة من عملية هضم الراسب هي حصول تغير في الراسب وكما يلي:

- أ. أعادة الترسيب عن جديد والحصول على بلورات راسب ذات شكل منتظم يخ التصاق الشوائب عليها
- ب. ترتيب الأيونات داخل الهيكل البلوري لبلورات الراسب وليس على السطح فقط
- ج. نمو البلورات بشكل أكبر من السابق بسبب انتظام الأيونات وتكون لها حجم أكبر ولهذا يقل التلوث وتكون عملية الترشيح والغسل عملية سهلة

رابعاً: الترشيح: Filtration

هي عملية عزل الراسب عن المحلول وتتم باستعمال ورق ترشيح مناسب وملائم مع حجم البلورات المترسبة، وكلما كان حجم البلورات المترسبة كبير يكون الترشيح سهل وجيد، وتفضل الترشيح الساخن لما له من حصول الترسيب اللاحق،

خامساً: غسل الراسب: Washing

هي عملية يتم فيها التخلص من ازالة الشوائب الموجودة على الراسب والتي لم تزال في عملية الهضم ويتم الغسل باستعمال سائل مناسب يتميز بالتالي:

- أ. لا يذيب الراسب المراد فصله وتقديره

)

ب- يكون مذيب جيد لإذابة الشوائب الموجودة على الراسب المتناهي بها.
ج- يكون سهل التطاير لكي يسهل التخلص منه عند درجة حرارة التجفيف.
د- يكون استهلاك حجم سائل قليل وحدة وزنية عالي الكثافة.
هـ- يتم استعمال محاليل الكتروليتية عندما يكون الراسب غروي مثل AgCl, $Fe(OH)_3$ لانه يساعد على عملية التبادل الأيوني.
وعند حصول تلوث بشكل امتزاز، يفضل استعمال حامض النتريك المخفف HNO_3 لغسل راسب AgCl

سادساً: التجفيف والحرق: Drying & Ignition

بعد اكمال عملية غسل الراسب، قد يتبقى جزء من الشوائب المتطايرة أضافة الى المذيب المستعمل في عملية الاذابة الاولية للموزع أو المذيب المستعمل في عملية غسل الراسب ويمكن التخلص منها بالتجفيف أو الحرق، حيث يتم التخلص من الرطوبة بالتجفيف، والتخلص من الشوائب بالحرق، ويمكن تلخيص فائدة التجفيف والحرق بما يلي:
أ- ازالة الرطوبة وجميع انواع المذيبات الموجودة مع الراسب كما في حالة ازالة ماء التبلر

$$BaSO_4 \cdot xH_2O \xrightarrow{\Delta} BaSO_4 + xH_2O$$

ب- ازالة المواد المتطايرة الناتجة عن الشوائب العضوية أو محاليل الغسل.
ج- تحويل المادة المترسبة الى مادة ذات صيغة أخرى لها ثباتية أو استقرارية أفضل، كما في الامثلة الاتية:

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO$$
$$Mg_2(NH_4)_3PO_4 \cdot xH_2O \xrightarrow{\Delta} Mg_2P_2O_7$$
$$Fe(OH)_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{\Delta} Fe_2O_3$$

سابعاً: الوزن: Weighing

توزن المادة الجافة المراد تقديرها بدقة باستعمال ميزان حساس لتعيين النسبة المئوية أو التركيز.

ثامناً: الحسابات: Calculation

يتم حساب كمية المادة المجهولة والمراد تقديرها من معرفة وزن الراسب والعامل الوزني.

حسابات التحليل الوزني

العامل الوزني : Gravimetric Factor GF

يعتمد التحليل الوزني على وزن مادتين أثنين هما :

١- وزن المفرد الاصلي.

٢- وزن المادة المراد تقديرها بعد ان تم تحويلها بصيغة مادة أخرى.

ومن ثم يربط بين وزن المادة والوزن الناتج لإيجاد التركيز أو النسبة المئوية للمادة.

وان الربط بين هذين الوزنين يعرف بالعامل الوزني GF.

العامل الوزني : هو النسبة بين وزن الصيغة للمادة المراد تقديرها analyte الى وزن الصيغة التركيبية للمادة الناتجة والموزونة، مع الأخذ بنظر الاعتبار عدد المولات في البسط والمقام.

$$\text{العامل الوزني GF} = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (المجهولة)}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الناتجة الموزونة}}$$

ومن العامل الوزني يمكن ايجاد وزن المادة المجهولة المراد تقديرها وكالاتي :

وزن المادة المجهولة المراد تقديرها analyte = العامل الوزني GF × وزن الراسب الناتج

ويمكن حساب النسبة المئوية للمادة المراد تقديرها في المفرد وكالاتي :

$$\text{النسبة المئوية للمادة المجهولة analyte} = \frac{\text{وزن المادة analyte}}{\text{وزن المفرد الاصلي}} \times 100$$

$$= \frac{\text{العامل الوزني GF} \times \text{وزن الراسب}}{\text{وزن المفرد الاصلي}} \times 100$$

مثال ① : ما هو عدد غرامات الكلوريد الموجودة في مفرد من كلوريد الفضة وزنه 0.204 غم

(A wt Cl = 35.5, M.wt. AgCl = 143.32, Ag = 108 g.mol^{-1})

$$\text{العامل الوزني GF} = \frac{\text{الوزن الذري Cl}}{\text{الوزن الجزيئي AgCl}} = \frac{35.5}{143.32} = 0.2474$$

وزن الكلوريد = العامل الوزني GF × وزن الراسب = 0.204 × 0.2474 = 0.0505 غم .

مثال ② ما هي كمية الصوديوم الموجودة في نموذج وزنه 50 غ من كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 وما هي النسبة المئوية للصوديوم في النموذج ؟
(A.wt, Na = 23, S = 32, O = 16, M.wt Na_2SO_4 = 142.04 $g.mol^{-1}$)

العامل الوزني GF = الوزن الذري / الوزن الجزيئي

$$0.3237 = \frac{2 \times 23}{142.04} = \frac{2 \times Na}{Na_2SO_4}$$

وزن الصوديوم = العامل الوزني GF × وزن الراسب

$$= 50 \times 0.3237 = 16.19 \text{ غ}$$

النسبة المئوية Na ٪ = (وزن Na / وزن النموذج) × 100

$$= \frac{16.19}{50} \times 100 = \text{٪ } 32.38$$

مثال ③ : نموذج وزنه 1.5 غ يحتوي على الكلوريد ، أضيف له محلول نيترات الفضة وأدى إلى ترسيب AgCl وزنه 0.9214 غ . أحسب النسبة المئوية للكلوريد في النموذج ؟
(A.wt, Cl = 35.5, Ag = 108, M.wt AgCl = 143.32 $g.mol^{-1}$)

وزن الكلوريد = العامل الوزني × وزن الراسب AgCl

$$= \text{وزن AgCl} \times \frac{\text{الوزن الذري Cl}}{\text{الوزن الجزيئي AgCl}}$$

$$= 0.9214 \times \frac{35.5}{143.32}$$

$$= 0.9214 \times 0.2477 = 0.22823 \text{ غ}$$

النسبة المئوية Cl٪ = (وزن Cl / وزن النموذج) × 100

$$= \frac{0.22823}{1.5} \times 100$$

$$= \text{٪ } 15.2$$

قواعد عامة لتعيين العامل الوزني :

1- يحتوي العامل الوزني على الصيغة الكيميائية للمادة المراد تقديرها في البسط، وعلى الصيغة الكيميائية للمادة المعلومة الوزن (المراسب) في المقام.

2- في حالة عدم وجود ذرة مشتركة (ماعدا الأوكسجين) في البسط والمقام، يتم حساب العامل الوزني باستعمال القانون كما هو.

3- إذا وجدت ذرة مشتركة (ماعدا الأوكسجين) بين الصيغتين في البسط والمقام، فإنه يجب أن تتساوى هذه الذرات في البسط والمقام وذلك بضرب البسط أو المقام أو كلاهما برقم أو رقمين مختلفين.

المادة المراد تقديرها	المادة المترسبة الموزونة	العامل الوزني GF
Cl كلوريد	$AgCl$	$\frac{\text{الوزن الذري } Cl}{\text{الوزن الجزيئي } AgCl}$
SO_4 كبريتات	$BaSO_4$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } SO_4}{\text{الوزن الجزيئي } BaSO_4}$
Fe حديد	Fe_2O_3	$\frac{\text{الوزن الذري } 2 \times Fe}{\text{الوزن الجزيئي } Fe_2O_3}$
In انديوم	In_2O_3	$\frac{\text{الوزن الذري } 2 \times In}{\text{الوزن الجزيئي } In_2O_3}$
HgO أوكسيد الزئبق	$Hg_2(IO_6)_2$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 2 \times HgO}{\text{الوزن الجزيئي } Hg_2(IO_6)_2}$
I يود	$Hg_2(IO_6)_2$	$\frac{\text{الوزن الذري } 2 \times I}{\text{الوزن الجزيئي } Hg_2(IO_6)_2}$
K_3PO_4 فوسفات البوتاسيوم	$K_2P_2Cl_6$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 2 \times K_3PO_4}{\text{الوزن الجزيئي } 3 \times K_2P_2Cl_6}$
P فسفور	$Mg_2P_2O_7$	$\frac{\text{الوزن الذري } 2 \times P}{\text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}$
$BiCl_3$ كلوريد البزموث	Bi_2O_3	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 2 \times BiCl_3}{\text{الوزن الجزيئي } Bi_2O_3}$
KNO_3 نترات البوتاسيوم	$K_2P_2Cl_6$	$\frac{\text{الوزن الجزيئي } 2 \times KNO_3}{\text{الوزن الجزيئي } K_2P_2Cl_6}$

)

$\frac{\text{الوزن الجزيئي } P_2O_5}{\text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}$ =	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5
$\frac{\text{الوزن الذري } I}{\text{الوزن الجزيئي } AgI}$ =	AgI	I
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } B_4O_7}{\text{الوزن الجزيئي } B_2O_3} \times$ =	B_2O_3	B_4O_7
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } MgI_2}{2 \times \text{الوزن الجزيئي } AgI}$ =	AgI	MgI_2
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } FeS_2}{2 \times \text{الوزن الجزيئي } BaSO_4}$ =	$BaSO_4$	FeS_2
$\frac{3 \times \text{الوزن الجزيئي } Fe_2O_3}{2 \times \text{الوزن الجزيئي } Fe_3O_4}$ =	Fe_3O_4	Fe_2O_3

مثال ④ : أخذ غرض وزنه 0.703 غ من مسحوق الفسيل التجاري، وبعد الأذابة والترسيب باستعمال حامض HCl ووجود الامونيا أعطى راسب تم حرقه وتحول الى $Mg_2P_2O_7$ وزنه 0.434 غ، أحسب النسبة المئوية للفسفور في غرض مسحوق الغسيل؟

(A.wt, P = 31, Mg = 24, O = 16, M.wt $Mg_2P_2O_7$ = 222.6 g.mol^{-1})

$$\text{العامل الوزني GF} = \frac{2 \times \text{الوزن الذري P}}{\text{الوزن الجزيئي } Mg_2P_2O_7}$$

$$= \frac{2 \times 31}{222.6} = 0.278$$

وزن الفسفور = العامل الوزني × وزن الراسب $Mg_2P_2O_7$

$$= 0.434 \times 0.278 = 0.1207 \text{ غ}$$

$$\text{النسبة المئوية P\%} = \frac{\text{وزن P}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

$$= \frac{0.1207}{0.703} \times 100 = \% 17.2$$

مثال ⑤ : غرض وزنه 0.415 غ يحتوي على NaCl, KCl وزنهما 0.0715 غ، تم الحصول على راسب K_2PtCl_6 وزنه 0.1548 غ، احسب النسبة المئوية لـ Na_2O في العرض الاصلي؟ (الجواب 3.06%)

(At.wt = Na = 23, Cl = 35.5, K = 39, Pt = 195, O = 16 g.mol^{-1})

(M.wt, K_2PtCl_6 = 485.8, NaCl = 58.5, KCl = 74.46, Na_2O = 62 g.mol^{-1})

١)

مثال (12) : نموذج صلب الفلز وزنه 0.5 غ تم تذويبه لتقدير كل من الصوديوم والبوتاسيوم بترسيبهما كمخلوط من KCl, NaCl وكان وزنهما 0.361 غ . وتم ترسيب البوتاسيوم بشكل K_2PtCl_6 بوزن 0.356 غ ؟ احسب النسبة المئوية لكل من الصوديوم والبوتاسيوم على هيئة Na_2O , K_2O في النموذج الأصلي ؟

A.wt. Na=23, K=39, Cl=35.5, Pt=195

M.wt, NaCl=58.5, Na_2O=62, KCl=74.5, K_2O=94, K_2PtCl_6=486 $g.mol^{-1}$)

($\%K_2O$ = 1.378 , $\%Na_2O$ = 2.668)

مثال (13) : نموذج وزنه 0.5 غ يحتوي خليط من KCl, NaCl وعولج بـ $AgNO_3$ حيث تكون AgCl وزنه 0.2453 غ . احسب النسبة المئوية لكل من Na_2O, K_2O ؟

A.wt: K=39, Na=23, Cl=35.5, Ag=108, N=14, O=16)

M.wt, NaCl=58.5, KCl=74.5, K_2O=94, Na_2O=62, AgCl=143.32 $g.mol^{-1}$)

($\%Na_2O$ = 10.6 , $\%K_2O$ = 16.08)

مثال (14) : نموذج وزنه 0.2356 غ يحتوي خليط من NaCl, $BaCl_2$ تفاعل مع AgCl , وزنه 0.4637 غ عند معالجته بـ $AgNO_3$. احسب النسبة المئوية لكل من NaCl , $BaCl_2$ في النموذج ؟

($\%BaCl_2$ = 45% , $\%NaCl$ = 55%)

A.wt. Na=23, Ba=137, Cl=35.5, Ag=108, O=16, N=14)

M.wt, NaCl=58.5, AgCl=143.32, $BaCl_2$=208.23, Na_2O=62, BaO=153 $g.mol^{-1}$)

مثال (15) : نموذج وزنه 1.5 غ يحتوي خليط من AgI , AgCl , تم اختزاله كلياً إلى معدن الفضة والتي تساوي 0.85 غ . احسب وزن كل من AgI, AgCl في النموذج ؟

A.wt. Ag=108, Cl=35.5, I=127)

M.wt, AgCl=143.32, AgI=234.77 $g.mol^{-1}$)

(AgI= 0.955 g , AgCl= 0.545 g)

مثال (16) : نموذج صلب من الفيلدسبار وزنه 0.5 غ يحتوي على وزن 0.118 غ من NaCl , KCl , وأعطى هذا النموذج راسب AgCl وزنه 0.2451 غ عند معالجته بنترات الفضة . احسب النسبة المئوية لكل من Na_2O, K_2O في النموذج الأصلي ؟

A.wt. K=39, Na=23, Cl=35.5, Ag=108, O=16

M.wt, NaCl=58.5, KCl=74.5, AgCl=143.32, K_2O=94, Na_2O=62 $g.mol^{-1}$)

($\%Na_2O$ = 3.66 , $\%K_2O$ = 10.5)

1)

مثال ⑥ : نموذج وزنه 1 غ من $CaCO_3$ و $MgCO_3$ تم حرقه وأعطى مزيج من CaO و MgO ووزنه 0.52 غ . أحسب النسبة المئوية لكل من $CaCO_3$ و $MgCO_3$ في النموذج ؟
($MgCO_3 = 49.9\%$ ، $CaCO_3 = 51.8\%$)
(A.wt, Mg = 24, O = 16, Ca = 40, C = 12)
(M.wt, $MgCO_3 = 84$, $CaCO_3 = 100$, $MgO = 40$, $CaO = 56$ g.mol^{-1})

مثال ⑦ : نموذج وزنه 1 غ يحتوي فقط AgBr و AgCl تم تحليله ووجد انه يحتوي 0.654 غ Ag ، أحسب النسبة المئوية لـ AgBr و AgCl في النموذج ؟
(A.wt, Ag = 108, Cl = 35.5, Br = 80,
(M.wt, AgCl = 143.32, AgBr = 187.8 g.mol^{-1})
(AgBr = 55.35% ، AgCl = 44.66%)

مثال ⑧ : كم مللتر من حامض الكبريتيك يتطلب لترسيب أيونات الباريوم Ba^{2+} الموجودة في 10 غ من $BaCl_2.2H_2O$ ، وان الوزن النوعي لحامض الكبريتيك 1.84 غ/سم^3 وبنسبة مئوية 98% ؟ (الجواب 2.22 مل)
(A.wt = Ba = 137.3, Cl = 35.5, S = 32, O = 16, H = 1)
(M.wt, $BaCl_2.2H_2O = 244.3$, $BaSO_4 = 233$, $H_2SO_4 = 98$ g.mol^{-1})

مثال ⑨ : ما هو حجم محلول نترات الفضة الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 10 غ (1%) من الالزم لترسيب الكلوريد الموجود في نموذج NaCl ووزنه 0.5 غ ؟ (145.13 مللتر)
(A.wt, Ag = 108, N = 14, O = 16, Na = 23, Cl = 35.5)
(M.wt, $AgNO_3 = 169.8$, $NaCl = 58.5$, $AgCl = 143.32$ g.mol^{-1})

مثال ⑩ : ما هو حجم محلول اوكزلات الامونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$ الذي يحتوي اللتر الواحد منه على 24.82 غ من الحامض اللازم لترسيب الكالسيوم كمية أوكزلات الكالسيوم CaC_2O_4 في نموذج من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ ووزنه 1 غ ؟ (49.96 ≈ 50 ml)
(M.wt, $CaCO_3 = 100$, $(NH_4)_2C_2O_4 = 124$, $CaC_2O_4 = 128$ g.mol^{-1})
(A.wt, Ca = 40, C = 12, O = 16, N = 14, H = 1)

مثال ⑪ نموذج من الطين وزنه 0.2 غ تم معالجته بكواشف مناسبة والحصول على وزن 0.123 غ من $BaSO_4$ و 0.141 غ من SiO_2 ، أحسب النسبة المئوية لكل من S و Si في النموذج ؟
(A.wt, S = 32, Si = 28, O = 16, Ba = 137)
(M.wt, $SiO_2 = 60$, $BaSO_4 = 233$ g.mol^{-1})
{ %S = 0.966% , %Si = 9.628% }

عوامل الترسيب (المرسبات) : Precipitating Agents (Precipitants)

ذكرنا سابقاً ان طرق الترسيب تقسم الى :

1 - الترسيب باستعمال المرسبات الكيميائية ← المرسبات اللاعضوية
                                          ← المرسبات العضوية

2 - الترسيب الكهربائي

1 - الترسيب باستعمال المرسبات الكيميائية :

عامل الترسيب (أو كاشف الترسيب) :

هو المادة الكيميائية (أو المحلول الكيميائي) التي يرسب المادة الذائبة أو الأيون الذائب المراد تقديرها بشكل أملاح شحيحة الذوبان أو رواسب .

تقسم المرسبات الكيميائية الى :

أ - المرسبات اللاعضوية : Inorganic Precipitants

وهي تواشف لاعضوية شائعة الاستعمال ، تكوّن وتعطي مع الأيونات أو المواد المراد ترسيبها ، أملاح أو أكاسيد شحيحة الذوبان ، ومن هذه المرسبات :
الأمونيا NH_3 ، نترات الفضة $AgNO_3$ ، حامض الهيدروكلوريك HCl ، حامض الكبريتيك H_2SO_4 ، كبريتيد الهيدروجين H_2S ، كربونات الصوديوم الهيدروجينية $NaHCO_3$ وغيرها .

من مساوئ أو مثالب هذه المرسبات أنها مرسبات غير انتقائية وغير تخصصية ، اي انه لاتكون مخصصة لأيون معين مثلاً ، أي أنها ترسب عدة أيونات عادة يؤدي الى حصول تداخل في التقدير وخطأ في النتائج

توجد عدة مرسبات تقوم بأختزال الايون الى شكل عنصر ، ومنها :

المرسب اللاعضوي (العامل المختزل)	الأيون المراد تقديره
SO_2	Au, Se
$H_2C_2O_4$	Au
$HCOOH$	Pt
$NaNO_2$	Au
H_2	Ir, Re

ب: الرسبات العضوية: Organic Precipitants

تمتاز الرسبات العضوية بأنتقائية أعلى من الرسبات اللاعضوية، والرسبات العضوية تعمل على ترسيب الأيونات المراد تقديرها أما بشكل معقدات تناسقية غير ذائبة أو بشكل أملاح شحيحة الذوبان، ولهذا تقسم الى نوعين هما:

① الرسبات العضوية التي تكون معقدات: Complex Forming Precipitants

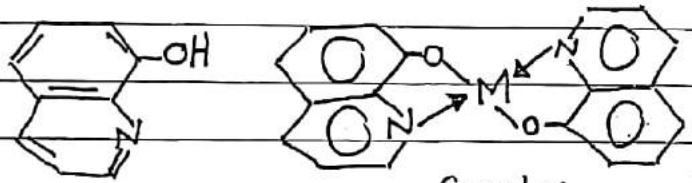
(عوامل تكوين المعقدات)

تعمل هذه الرسبات على تكوين معقدات تناسقية غير ذائبة مع الأيونات الفلزية، وتحتوي هذه الرسبات على مجاميع فعالة functional groups أثنين على الأقل وفيها ذرات مانحة للالكترونات وهذه تكون وترتبط مع الفلز بأواصر تساهمية - تناسقية، وتكون أو تنتج مركبات غير أيونية تدعى مركبة مخلبية أو كيلاتية Chelate وهذه المركبات لاتذوب في الماء ولكنها تذوب في المذيبات العضوية.

ومن هذه الرسبات:

أ- 8 هيدروكسي كوينولين: 8-Hydroxy quinoline

(أوكزين oxine)

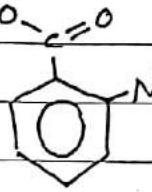


وهو كاشف غير أنتقائي، حيث يعطي معقدات تناسقية شحيحة الذوبان مع عدد كبير من الفلزات يصل الى 24 عنصر، ويمكن أستعمال pH المحلول لتكوين معقدات غير ذائبة لبعض العناصر دون العناصر الأخرى ...

يمكن ترسيب أيونات الألمنيوم Al^{3+} بتكوين معقد تناسقي يرتبط فيه الالمنيوم مع ثلاث جزيئات oxine عند pH أقل من 4 وترسب أيونات المغنيسيوم Mg^{2+} بعد تكوين معقد تناسقي مع جزيئتين من oxine عند pH أعلى من 7.

ب- حامض الأنثرانيلك: Anthranilic acid

(أورثو - أمينو حامض البنزويك)

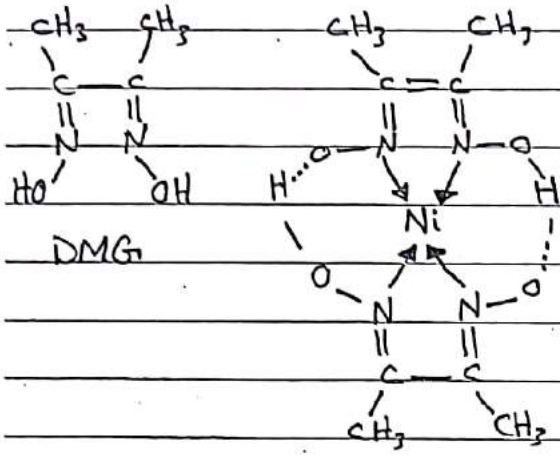


وهو كاشف أنتقائي لعنصر النحاس Cu عند pH = 2.7 ولا يتم ترسيب اي عنصر مع هذا الكاشف الا عند قيم pH أعلى من 3.3.

ويمكن أستعمال هذا الكاشف لترسيب العناصر Zn، Cd، Ni، Co.

5)

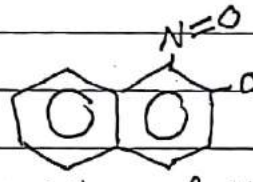
- ثنائي مثيل كلايوكسيم : Dimethyl Glyoxime (DMG)



وهو مركب عضوي انتقائي لعنصر النيكل Ni^{2+} حيث يعطي معقد تناسقي شاكيلي الذوبان في الوسط القاعدي .

ويكون مركب انتقائي لعنصر البلاديوم pd^{2+} في الوسط الحامضي حيث يعطي معقد تناسقي شاكيلي الذوبان مع البلاديوم فقط .

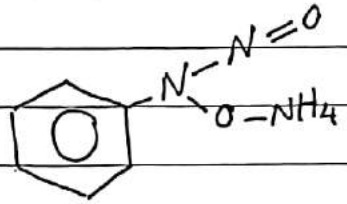
- الفا نايتروزو بيتا نفثول : α Nitroso β Naphthol



وهو كاشف انتقائي لأيون الكوبلت Co ، حيث يتأكسد الكوبلت الثنائي Co^{2+} الى الكوبلت الثلاثي Co^{3+} ويترسب بشكل معقد تناسقي .

توجد عناصر أخرى تتداخل وتعطي معقدات مع هذا الكاشف ولكن في ظروف مختلفة ، وهذه العناصر Bi^{3+} و W^{3+} ، Hg^{2+} ، Cr^{3+} .

- أمونيوم نايتروزو فنيل هيدروكسيل أمين : Ammonium Nitrosophenyl hydroxylamine



يعطي هذا الكاشف معقدات شاكيلية الذوبان مع أيونات V^{5+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} في وسط حامضي ، ولكن الراسب يتحلل ، ولهذا يتم حرق الراسب ليتحول الى أوكسيد الفلز .

ويمكن فصل هذه الأيونات عن العناصر الاتية : Cu^{2+} ، pb^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} .

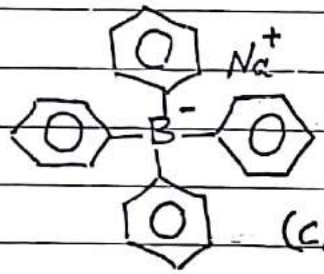
16

② المرسبات العضوية التي تكون أملاح : Salts Forming Precipitants

(عوامل تكوين الأملاح)

وهي مرسبات عضوية ترسب الأيونات على هيئة رواسب بلورية أيونية شحيحة الذوبان في الماء ، وتكون الاصرة أيونية بين الأيون الفلزي والكاشف العضوي المرسب ، ومن هذه المرسبات :

أ- بورون رباعي فنيل صوديوم : Sadium Tetraphenyl boron

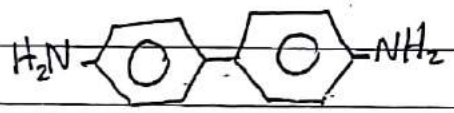


$(C_6H_5)_4\bar{B}Na^+$

وهو كاشف مرسب انتقائي وخاص لأيونات البوتاسيوم K^+ والأمونيوم NH_4^+ في محاليل الحوامض المعدنية.

تتداخل أيونات الزئبق Hg^{2+} والروبيديوم Rb والسيزيوم Cs عند وجودها ولذلك يجب ازالتها قبل بدء الترسيب.

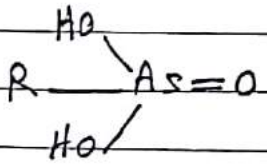
ب- البنزيدين : Benzidine



وهو كاشف خاص لأيون الكبريتات SO_4^{2-} في الوسط الحامضي ، ويجب السيطرة على درجة الحرارة وحامضية المحلول لان ذوبانية الراسب تزداد بزيادتها.

يكون الترسيب بهذا الكاشف ناتجاً بوجود أيونات النحاس Cu^{2+} ، الكوبلت Co^{2+} ، النيكل Ni^{2+} ، الزنك Zn^{2+} ، المنغنيز Mn^{2+} ، الحديد Fe^{2+} ، الكروم Cr^{3+} والالمنيوم Al^{3+}.

ج- الحوامض الأرسونية المعوضة : Substituted Arsonic acids



وهي مشتقات حامض الأرسونيك ، ويمثل R جذر عضوي مثل الفنيل أو البروبيل.

تعطي هذه الكواشف رواسب مع أيونات الفلزات رباعية التكافؤ مثل القصدير Sn ، الزركونيوم Zr ، التيتانيوم Ti والثوريوم Th.

يتكون الراسب من مولين من الكاشف ومول واحد من الأيون رباعي التكافؤ ، ولصعوبة تجفيف تلك الرواسب ، لأنها تحرق وتحول الى شكل اكاسيد فلزية يمكن وزنها.

مزايا أستعمال المرسبات العضوية : Advantages of organic precipitants

1- تعطي رواسب شحيحة أو عدية الذوبان في الماء ، ولهذا تعتبر مرسبات جيدة لأنها لا تعطي خسارة في الراسب في عملية الترسيب والغسل .
2- لها أوزان جزيئية كبيرة ، لذلك تعطي رواسب لها وزن جزيئي كبير حتى مع الكميات القليلة من الأيون ، حيث يكون العامل الوزني صغير والخطأ التجريبي صغير جداً .
3- معظم الرواسب تكون مانعة .
4- معظم الكواشف انتقائية أو يمكن زيادة إنتقائيتها من خلال التحكم في ظروف العمل مثل pH المحلول أو إضافة عوامل حجب masking agents .
5- الرواسب تكون غير أيونية ولهذا لا تتلوث بالشوائب (بالامتزاز) .
6- سهولة غسل وترشيح هذه الرواسب وتجفيفها عند درجات حرارة أقل من 100°م (يوجد شواذ)
7- الرواسب العضوية تذوب في المذيبات العضوية ولهذا يمكن فصلها من محاليل الترسيب المائية بطريقة الاستخلاص بالمذيب .

مثالب أستعمال المرسبات العضوية : Disadvantages of organic precipitants

1- الرواسب المتكونة لزجة ، لذلك تلتصق بجدران الأواني الزجاجية ويصعب نقلها لذلك تستخدم أواني من بولي أثاين التي تقلل من شدة اللزوجة .
2- الكواشف العضوية تكون غير جيدة النقاوة وقد يؤدي الى حصول تداخلات قد تقلل من دقة النتائج .
3- تتطلب عملية أكمال الترسيب أضافة زيادة من الكاشف ، ولأن هذه المرسبات قليلة الذوبان في الماء ، فأن الزيادة من هذه الكواشف تؤدي الى تلوث الرواسب .

س : قارن بين المرسبات العضوية التي تكون معقدات والمرسبات العضوية التي تكون أملاح مع الأمثلة ؟

(18)

ميكانيكية الترسيب

يتكون الراسب في مرحلتين هما : مرحلة تكوين النوى ومرحلة نمو النوى .

1- مرحلة تكوين النوى :

النوى هي جسيمات صغيرة الحجم بين 1 - 100 نانومتر ، لاتظهر النوى مباشرة بعد أضافة العامل المرسب ولكن يتطلب فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب .

فترة ظهور الراسب : هي الفترة الزمنية بين أضافة العامل المرسب وظهور الراسب وتختلف بأختلاف الرواسب ، وهي الفترة الزمنية اللازمة لتجمع عدد معين من الأيونات وبنسب متكافئة في الراسب ... مثلاً ترسيب كبريتات الفضة Ag_2SO_4 ، يكون عدد أيونات الفضة المتجمعة في المحلول هي ضعف عدد أيونات الكبريتات .

ويؤخذ بنظر الأعتبار ان تكون الأيونات في محلول مائي وأن الغلاف المائي الذي يحيط بالأيونات يتحطم في مرحلة تكوين النوى .

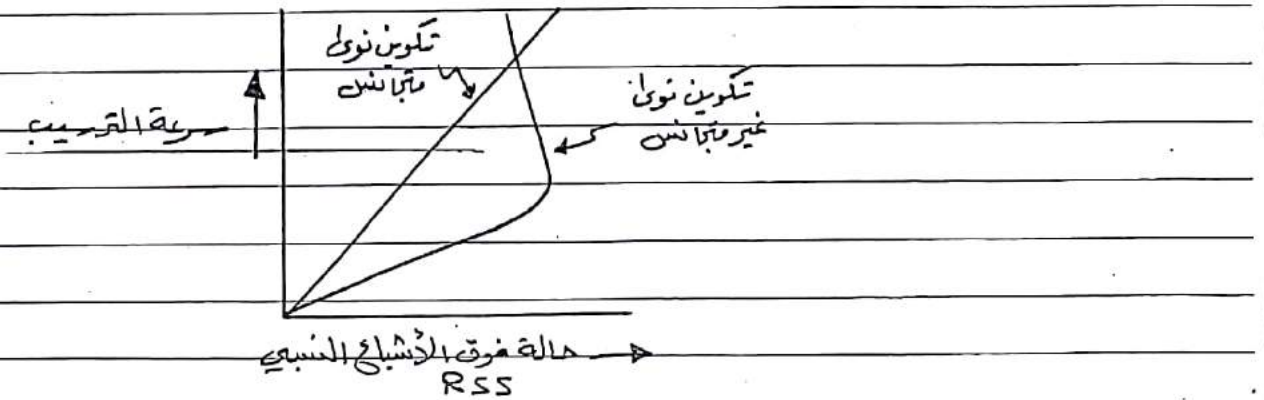
يتطلب ظهور راسب AgCl أجزاء من الثانية ، أي قصيرة جداً ، بينما تكون بضعة دقائق لظهور راسب كبريتات الباريوم $BaSO_4$.

في مرحلة تكوين النوى ، يتجمع الحد الأدنى من الأيونات لتكوين طور جديد صلب ، وهي عملية محررة للطاقة والتي تساهم في سرعة تحرر الأيونات من غلافها المائي .

تكوين النوى أما ان يكون متجانس أو تكوين غير متجانس ....

تكوين النوى المتجانس : يتم عن طريق أعادة ترتيب عدد من الأيونات أو الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة وأن سرعة تكوين النوى المتجانس تعتمد على درجة فوق الأشباع RSS .

تكوين النوى غير المتجانس : لا يعتمد على أعادة ترتيب الأيونات بل يعتمد على وجود شوائب صغيرة في المحلول (دقيقة غبار مثلاً) تعمل كنواة تتجمع حولها الأيونات أو الجزيئات لتكوين نوى كبيرة تترسب ولا يعتمد التكوين غير المتجانس على درجة فوق الأشباع RSS .



2- مرحلة نمو النوى:

تنمو النوى لتكوين الراسب بطرق مختلفة وتعتمد على قابلية الذوبان وظروف الترسيب.

أ- قابلية ذوبان الراسب:

اذا كانت قابلية ذوبان الراسب ليست شحيحة جداً (اي بزيادة قابلية الذوبان) يكون نمو النوى بطيئاً وصعباً، ولهذا يتكون عدد قليل من النوى ويستهلك معظم العامل الراسب في نمو هذه النوى الموجودة، ولهذا تتكون بلورات راسب خشنة وكبيرة Coarsely crystalline precipitate وتكون نقية وجيدة لأجراء العمليات اللاحقة.

اما اذا كانت قابلية الذوبان قليلة جداً، اي ان الراسب شحيح الذوبان جداً، يتكون عدد كبير من النوى ويتكون الراسب بسبب تجمع هذه النوى aggregation of nuclei مكوناً راسب بلوري ناعم finely crystalline precipitate أو راسب غير بلوري Amorphous precipitate.

ب- ظروف الترسيب:

الحصول على بلورات راسب كبيرة يسهل ترشيحها وغسلها ولها مساحة سطحية صغيرة لتقليل التلوث بالشوائب، توجد عدة عوامل منها:

1- درجة فوق الأشباع النسبي: RSS Relative Super Saturation

وتتمثل في معادلة فون فيمرن Von Weimarn

$$RSS = \frac{Q - S}{S}$$

حيث أن:

Q: التركيز المولاري للمذاب المراد ترسيبه

S: الذوبانية (x)

عندما يكون ثابت حاصل الأذابة مقدار صغير جداً، تكون الذوبانية S صغيرة جداً، ولهذا تكون درجة فوق الأشباع النسبي RSS كبيرة، اي يتكون عدد كبير من النوى التي تتجمع لتكوين راسب بلوري ناعم أو راسب غير متبلور.

وعندما يكون ثابت حاصل الاذابة Ksp مقدار كبير، تكون الذوبانية S كبيرة، ولهذا تكون RSS صغيرة ولهذا يتكون عدد قليل ومحدود من النوى والذي يؤدي الى تكوين راسب بلورات كبيرة وخشنة.

2- سرعة الترسيب :

تتأثر درجة فوق الاشباع النسبي RSS بسرعة الترسيب، عند الاضافة البطيئة للمحلول المرسب، تزداد الذوبانية ويكون الحد Q-S مقدار صغير وتكون درجة فوق الاشباع النسبي RSS صغيرة ولهذا يتكون راسب بشكل بلورات كبيرة وخشنة
أما عند أضافة العامل المرسب بسرعة تكون قيمة الحد Q-S كبيرة، ولهذا تكون قيم RSS كبيرة ولهذا يحصل تكوين سريع للنوى وبالنتيجة تكوين راسب بلوري ناعم.

3- أستعمال محاليل مخففة :

يأستعمال محاليل ترسيب مخففة، تزداد الذوبانية ولهذا يكون الحد Q-S صغير، ولهذا نحصل على بلورات راسب كبيرة وخشنة.

وهنالك عوامل أخرى يمكن ان تزيد الذوبانية مثل تغيير pH المحلول، أو التحريك المستمر والجيد والذي يعمل على عدم تكوين درجة فوق الاشباع RSS موضعية كبيرة، أو أستعمال المسخنين.

س: متى يكون الراسب بلورات كبيرة خشنة ومتى يكون الراسب بلورات ناعمة، وكيف يمكن الحصول على بلورات راسب كبيرة ؟

مثال (17) : أحسب درجة فوق الأشباع النسبي RSS لكل من كبريتات الرصاص $PbSO_4$ وكبريتيد الرصاص PbS وقارن بين الملحين من حيث حجم الدقائق، وان تركيز الأيون المرسب 0.01 مولاري وان $K_{sp\ PbS} = 7 \times 10^{-28}$ ، $K_{sp\ PbSO_4} = 1.6 \times 10^{-8}$

مثال (18) : أحسب درجة فوق الاشباع النسبي RSS لكل من $BaSO_4$ و AgCl في الظروف الاتية :

a- 100 مل من 0.1 مولاري NaCl أضيف اليه 0.05 مللتر من 0.1 مولاري $AgNO_3$

b- 100 مللتر من 0.1 مولاري Na_2SO_4 أضيف اليه 0.05 مللتر من 0.1 مولاري $BaCl_2$

وان $K_{sp\ AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$ ، $K_{sp\ BaSO_4} = 1.3 \times 10^{-10}$ وأي ذوبانية اكثر $BaSO_4$ ؟ AgCl

1000 مرة من ذوبانية

الحالة الغروية :

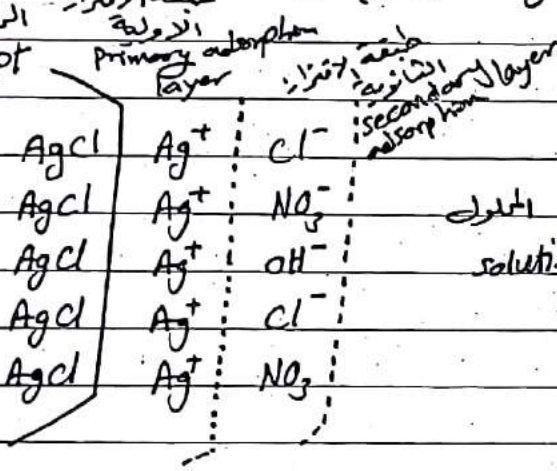
كثير من الرواسب ، تبقى دقائقها الراسب التي لا ترى بالعين المجردة ، تبقى عالقة في المحلول ، وتعرف بالحالة الغروية ولها الصفات الاتية :

1- دقائق الراسب ذات أقطار صغيرة ضمن 10^{-4} الى 10^{-7} سم ويمكن أن تنفذ من ورق الترشيح

2- لها قابلية بعثرة الضوء الساقط عليها بسبب الانعكاس على سطح هذه الدقائق وتدعى هذه الظاهرة بتأثير تندل Tyndall effect .

3- تكون مشحونة بشحنة كهربائية .

4- أنظام جزيئاتها مع جزيئات المذيب بشكل مستمر وبسرعة .



ان سبب تكوين الحالة الغروية هو التنافر الذي يحصل بين الأيونات أو الجزيئات الصغيرة المشحونة والمتجمعة حول دقائق الراسب مشابه لعملية الامتزاز والذي يؤدي الى تكوين طبقة ذا شحنة معاكسة لشحنة دقائق الراسب وتشكيل طبقة كهربائية مزدوجة electrical double layer تحيط بدقائق الراسب وتحتفظ بغلافها المائي الذي يجعلها عالقة في المحلول .

تخثر العالق الغروي : Coagulation

يتم التخلص من الحالة الغروية وتكوين بلورات متجمعة بعملية التكتل أو التخثر . التخثر Coagulation : وهي العملية التي يتم فيها نمو دقائق الراسب الغروي الى حجم اكبر وذلك بتقليل أو منع التنافر بين الجسيمات الغروية بأستعمال محلول الكتروليتي مناسب أو بالتسخين ، اي أزالة الطبقة الكهربائية المزدوجة التي تسبب تبعثر الراسب .

يعمل المحلول الالكتروليتي على أزالة الطبقة الكهربائية المزدوجة المعاكسة لشحنة الدقائق ويقلل من التنافر ويقلل من الحالة الغروية ، ويعمل التسخين على زيادة الطاقة الحركية لدقائق الراسب وزيادة التصادمات بينها . ويمكن أضافة مادة الجلاتين التي تعمل على تقريب الجسيمات وغيرها .

(22)

تبعثر الراسب : Peptization

تبعثر الراسب : هي العملية التي يتحول فيها بسيمات الراسب الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح - الى جسيمات صغيرة غروية ضعيفة الترشيح ، وتحصل في الرواسب الغروية وهي معاكسة لعملية التخثر أو التكتل وتحصل بوجود ظروف معاكسة لعملية التخثر أو استعمال الماء لغسل الراسب أو غسل الراسب بمحلول الكتروليتي غير ملائم .

مثلاً .. عند غسل راسب AgCl بالماء تزال الايونات السالبة عن سطح الراسب Cl^- ، NO_3^- ، OH^- وتبقى الأيونات الموجبة فقط Ag^+ ، وهذه الجسيمات تتنافر مع بعضها البعض وتتبعثر ، ولهذا يغسل راسب AgCl بمحلول حامض النتريك المخفف الذي يعطي أيونات موجبة وأيونات سالبة متساوية على سطح الراسب .

س : كيف يتم تجنب عملية تبعثر الراسب ؟

الترسيب من محلول متجانس : Precipitation from homogeneous solution

في الحالة الاعتيادية يتم الترسيب بإضافة العامل المرسب ببطء الى محلول مخفف وساخن من المادة المراد ترسيبها مع التحريك المستمر ، وعند تلامس أول قطرة من العامل المرسب مع سطح المذوب ، يؤدي الى تكوين مواقع لها تركيز موضعي عالي من العامل المرسب وتسمى درجة فوق الأشباع الموضعية والتي تسبب في تكوين عدد كبير من البلورات الاولية صغيرة الحجم والتي ينتج عنها راسب بلوري ناعم أو راسب غير متبلور .

للتغلب على هذه المشكلة الترسيبية ، يتم استعمال أسلوب الترسيب من محلول متجانس وهو أحد أساليب الترسيب والتي ينشأ أو يتكون فيه العامل المرسب ببطء وانتظام وبشكل متجانس في المحلول ، ومن طرق تكوين العامل المرسب :

١- تكوين العامل المرسب بالتفاعل المائي لمادة معينة :

مثلاً : التفاعل المائي لليوريا والذي يولد الأمونيا الذي يتوزع بشكل متجانس في المحلول ويرفع محلول حالة فوق أشباع موضعية ، ويستعمل هذا الكاشف لترسيب أيونات Al^{3+} ، Fe^{3+} بشكل هيدروكسيدات .

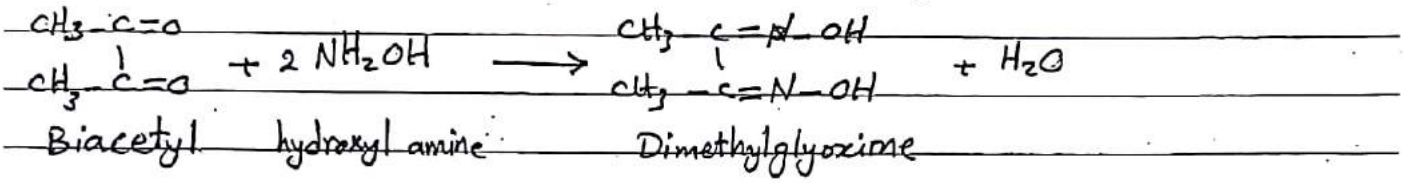
$$NH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + CO_2 \uparrow$$

أو التفاعل المائي لثايوأسيتاميد المستعمل لترسيب الكادميوم Cd^{2+} من خلال الكبريتيد الناتج :

$$CH_3-\overset{S}{\overset{\|}{C}}-NH_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_3COO^-NH_4^+ + H_2S$$

2- تكوين العامل المرسب من تفاعل مادتين :

مثلاً، يتم تحضير العامل المرسب DMG ثنائي مثيل كلايوكسيم من تفاعل هيدروكسيل أمين مع باي أسيتيل، ويستعمل هذا الكاشف في ترسيب Ni^{2+} في وسط قاعدي، Pd^{2+} في وسط حامضي.



Biacetyl hydroxyl amine Dimethylglyoxime

3- تغيير تكافؤ العنصر :

يمكن التحكم في حالة أكسدة العناصر لترسيبها من محاليل المتجانسة، مثلاً أيون السيريوم Ce^{3+} لا يعطي راسب مع الأيودات IO_3^-، بينما يترسب Ce^{4+} عند التفاعل مع IO_3^-، لهذا يضاف عامل مؤكسد مثل BrO_3^- لأكسدة Ce^{3+} وحدوث الترسيب.

$$Ce^{4+} + 4IO_3^- \longrightarrow Ce(IO_3)_4$$

مزايا الترسيب المتجانس :

1- تنمو بلورات الراسب بصورة بطيئة مكونة بلورات كبيرة الحجم منتظمة الشكل مقارنة مع بلورات الراسب المتكونة بالطريقة الاعتيادية.
2- بلورات الراسب المتكونة سهلة الترشيح والغسل وتعطي وزن ثابت عند التجفيف.
3- الراسب المتكون خالي من التلوث، ويمكن حرقه الى وزن ثابت عند درجة حرارة أقل من الراسب الناتج بالطريقة الاعتيادية.

معوقات الترسيب المتجانس :

1- يتطلب فترة زمنية أكبر للترسيب مقارنة بالطريقة الاعتيادية.
2- الترسيب يبدأ على جدار أناء الترسيب والحرك ويكون صعباً ازالة هذا الراسب.
3- الطريقة مكلفة من حيث حاجتها الى مرسبات أو مذيبات أو مواد مختبرية مقارنة بالطريقة الأعتيادية.

(24)

تلوث الرواسب : Pollution of precipitates

تتلوث الرواسب عند وجود بعض الشوائب في المحلول يمكن ان تترسب مع الراسب المطلوب ، أو عند وجود مواد لها ثابت حاصل أذابة أو قابلية ذوبان مقاربة للمادة المراد ترسيبها .
تلوث الرواسب يكون نوعين : الترسيب المشارك والترسيب اللاحق :

أولاً : الترسيب المشارك : Co-Precipitation

وهو التلوث الذي يحصل أثناء عملية الترسيب مع مادة أخرى لا تترسب عندما تكون لوحدها في المحلول وعند نفس الظروف ، ويشمل جميع أنواع التلوث التي تحصل اثناء تكوين الراسب ويمثل مشكلة معقدة في التحليل الوزني ، ويمكن توضيح بعض الميكانيكيات أو انواع طرق تلوث الراسب الناتج عن الترسيب المشارك :

1- الترسيب الحقيقي : True Precipitation

هو أحد انواع الترسيب المشارك ، وسببه ، عند تكوين الراسب المطلوب يزداد ثابت حاصل الاذابة وتزداد ذوبانية المادة الملوثة - وهنا تظهر بلورات المادة الملوثة بشكل مختلف في التركيب الهندسي عن بلورات الراسب حيث يتكون خليط من نوعين من البلورات .
التلوث الناتج عن الترسيب الحقيقي لا يمكن أزالته أو خفضه باستعمال عمليات هضم أو غسل الراسب ، ويمكن يمكن تقليل هذا التلوث بعملية أعادة الترسيب Re-precipitation بالرغم من عدم أذابة الملوثات بشكل كامل .
ولا يمكن معالجة التلوث الحقيقي الا باستعمال طرق فصل مناسبة قبل عملية الترسيب .

2- الأحتواء أو الأحتباس : Occlusion

عند نمو الراسب ونمو البلورات الصغيرة بسرعة وتشكل هذه البلورات لتكوين الراسب ، قد يحتوي هذا الراسب على شوائب ذائبة داخل هذه البلورات وليس على سطح الراسب ،
يمكن أزالة هذا التلوث بعملية هضم الراسب والتي تؤدي الى تكوين بلورات منتظمة الشكل .

3- الامتزاز (الامتصاص): Adsorption

هذا التلوث يحصل على سطح بلورات الراسب بسبب امتزاز الأيونات الموجودة في المحلول الاصلي بسبب ملائمة هذه الأيونات للبناء البلوري، أي حجم المسام والمساحة السطحية وهي تشكل طبقة امتزاز أولية primary adsorbed layer، أما الأيونات التي تحمل شحنة معاكسة والموجودة أيضا في المحلول، فانها تنجذب نحو هذه الأيونات وتشكل طبقة امتزاز ثانوية secondary adsorbed layer، وهذه الطبقة يمكن ازالتها بسهولة أكبر من الطبقة الأولية.

يزداد التلوث بالامتزاز كما يلي:

1- بزيادة المساحة السطحية لبلورات الراسب، ولهذا يفضل أن تكون دقائق الراسب كبيرة
2- عند زيادة تركيز الأيونات (عددها) في المحلول.
3- عند زيادة شحنة الأيون، يزداد ميل الأيون للامتزاز.

يمكن أتباع وسائل مختلفة لإزالة أو تقليل التلوث بالامتزاز وهي:

1- أبقاء الترسيب من محاليل ساخنة والتي تزيد من حركة الأيونات ويقل الامتزاز.
2- ابقاء الترسيب بأستعمال محاليل مخففة أو قليلة التركيز.
3- هضم الراسب الذي يؤدي الى أعادة ترتيب أيونات الراسب وبعيد انتظام التركيب البلوري للراسب.
4- غسل الراسب بأستعمال مذيب مناسب يزيل قسم من التلوث.
5- اعادة الترسيب يقلل من التلوث وينتج عنه راسب نقي.

ثانياً: الترسيب اللاحق: Post precipitation

هنا يتلوث الراسب بعد تكوينه، حيث ينتج الراسب بشكل مادة نقية ولكنه يتلوث بعد ذلك بمادة غريبة، ان التلوث يحصل بعد اكتمال الترسيب، حيث تترسب الملوثات التي لها ذوبانية قليلة أو الملوثات التي تترسب ببطء عند ترك الراسب لفترة طويلة في المحلول، اي ان التلوث بالترسيب اللاحق يزداد مع الزمن وكذلك تزداد سرعة التلوث في درجات الحرارة العالية.

ويمكن تقليل التلوث بالترسيب اللاحق وكما يلي:

1- أجراء عملية الترشيح مباشرة بعد اكمال الترسيب.
2- فصل الملوثات المحتملة قبل أجراء عملية الترسيب.
3- حجب الملوثات الموجودة في المحلول.

(26)

يمكن الاستفادة من الترسيب اللاحق في عملية فصل الأيونات عن بعضها أعتماداً على سرعة تكوين الراسب، مثلاً فصل أيون الزنك Zn^{2+} عن أيونات Cu^{2+}، Hg^{2+} بشكل كبريتيدات بالاعتماد على طريقة ترسيب كبريتيد الزنك ZnS، وكذلك فصل أيون الكالسيوم Ca^{2+} عن المغنيسيوم Mg^{2+} على هيئة أوكزالات، حيث ترسب أولاً أوكزالات الكالسيوم وتفصل بالترشيح ثم ترسب أوكزالات المغنيسيوم الموجودة في الراشح بعد فترة زمنية.

س: ماهي أوجه التشابه والأختلاف بين الترسيب المشارك والترسيب اللاحق؟

طريقة عامة لتقليل التلوث:

1- أزالة الملوثات الغريبة قبل أجراء عملية الترسيب.
2- أستعمال محاليل مخففة والتي تعطي بلورات راسب كبيرة وأقل تلوث.
3- أختيار الكتروليت مناسب لغسل الراسب وتجنب حصول أمتزاز لأيوناته.
4- الترشيح بعد أكمال عملية الترسيب مباشرة لمنع حصول تلوث ناتج عن الترسيب اللاحق.
5- الاضافة التدريجية والبطيئة للعامل المرسب لمنع زيادة تركيز العامل المرسب وحصول الترسيب المشارك.
6- تقليل درجة فوق الاشباع النسبي RSS وذلك بالتحريك المستمر والأضافة البطيئة أو رفع درجة الحرارة أو السيطرة على pH المحلول.

ج س/ اوجه الاختلاف بين الترسيب المشارك والترسيب اللاحق

1- الترسيب المشارك يحصل اثناء الترسيب اما اللاحق يحصل بعد اكمال الترسيب.
2- الترسيب المشارك لا يمكن ازالته عن طريق الغسل اما اللاحق يمكن ازالته بالغسل.
3- في حالة توفر الشوائب قد يصل التلوث بالترسيب اللاحق الى حوالي 50% من وزن الراسب.
4- الترسيب اللاحق يزداد بارتفاع درجات الحرارة اما المشارك فلا يتأثر كثيراً.

② طرق التطاير : Volatilization Methods

يعتمد هذا النوع من التحليل الكمي الوزني على صفة التطاير ، حيث يتم فصل وإزالة المادة بشكل مادة متطايرة .

يمكن أستعمال هذه الطرق لتقدير الرطوبة في الغذاء أو تقدير الكربون في المركبات العضوية ، وتقسم طرق التطاير الى قسمين :

أ- التطاير بأستعمال الحرارة (أو الحرق) .

ب- التطاير بأضافة مواد كيميائية .

أ- طرق التطاير بأستعمال الحرارة :

وتتضمن التحليل الحراري والتحليل الحراري الآلي والتقطير اعتماداً على أختلاف درجة الغليان بين المواد .

١- التحليل الحراري :

في هذه الطرق يتم تقدير الغازات المتطايرة من المادة نتيجة التسخين مثل بخار الماء H_2O ، ثاني اوكسيد الكربون CO_2 ، ثاني اوكسيد الكبريت SO_2 ، NO_2 وغيرها ، ويتم تعيين المواد المتطايرة بطريقتين :

أ- الطريقة المباشرة :

في هذه الطريقة يتم وزن المادة المتطايرة بعد أمتصاصها من مادة معينة موجودة في انبوب يسلوم الوزن بشكل حرف U ، ويتم أيجاد كمية المادة من الفرق بين الوزنين للأنبوب قبل وبعد الامتصاص .

ب- الطريقة غير المباشرة :

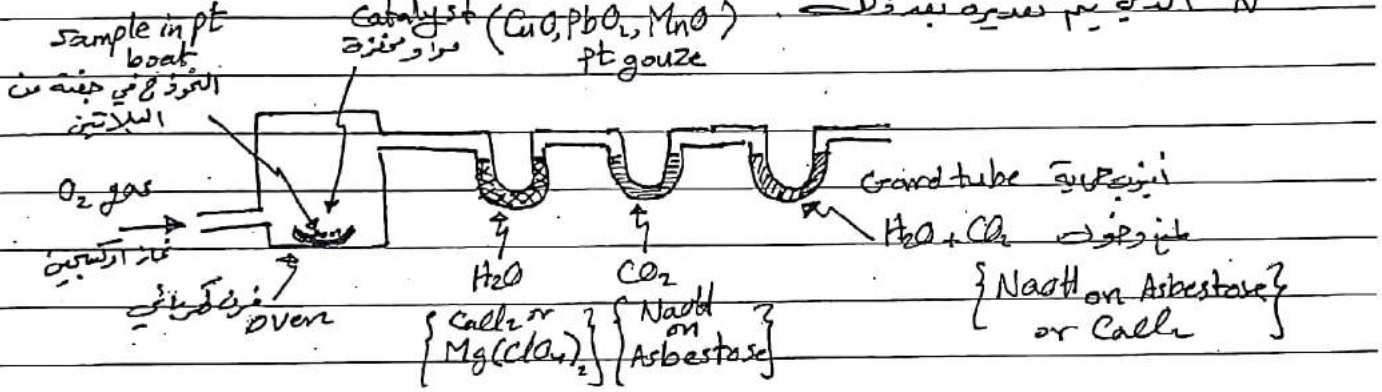
في هذه الطريقة يوزن الغذاء قبل التسخين ، وبعدها يسخن الى درجة حرارة أعلى من درجة غليان الماء ولمدة ساعتين ويوزن بعد ان يبرد ويثبت الوزن ، ويتم تعيين كمية المادة من الفرق بين الوزنين .

استخدمت طرق التطاير لأيجاد كمية الرطوبة أو ماء التبلور في المركبات الملحية ، مثلاً أيجاد كمية الماء في كلوريد الباريوم $BaCl_2.2H_2O$ من طريق التسخين الى درجة ١١٥°م وأيجاد فرق الوزن قبل وبعد التسخين ، هذه طريقة غير مباشرة أو يتم امتصاص بخار الماء على سطح كلوريد الكالسيوم اللامائي $CaCl_2$ وهو مادة قابلة لامتصاص الماء أو بركلورات المغنسيوم $Mg(ClO_4)_2$ الموجودة في انبوب بشكل حرف U ويوزن الانبوب لمعرفة كمية الماء .

(28)

أو حساب مقدار CO_2 في المركبات التي تحتوي الكربونات CO_3 بطريقة مباشرة حيث تعامل العينة بزيادة من حامض HCl ويتطاير غاز CO_2 والذي يمتص عند أمراره على انبوب موزون مسبقاً يحتوي على قطع من الاسبستوس مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم NaOH.

ثم أستعمال طرق التطاير لتقدير كل من الهيدروجين H، الكربون C والنتروجين N في المركبات العضوية وذلك بحرق المركب العضوي بتيار من الاوكسجين مع وجود مواد محفزة Catalyst مثل Cu، WO، CuO، PbO_2 (جهاز عليل آلي يسمى CHN لتعيين هذه العناصر) حيث يمتص بخار الماء الناتج أولاً في انبوب يحتوي $CaCl_2$ اللامائي ثم تمرر الغازات الناتجة على انبوب ثاني يحتوي قطع من الاسبستوس المشبع بـ NaOH لامتصاص غاز ثاني اوكسيد الكربون CO_2، ويتم تقدير نسبة النتروجين بأمرار الغازات الناتجة على محلول مركز من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH الذي يمتص كل من H_2O و CO_2 ويتبقى النتروجين N الذي يتم تقديره بعد ذلك.



مثال (19): نموذج وزنه 5.714 ملغم أعطى 14.414 ملغم من غاز CO_2 و 2.52 ملغم من بخار الماء عند حرقه في جهاز التحليل. ماهي النسبة المئوية لكل من الكربون C والهيدروجين في النموذج؟ (A.wt, H=1, O=16, C=12)

س: لديك خليط من بخار الماء و CO_2، كيف يتم تحليل هذا الخليط؟

س: كيف يتم تقدير نسبة ماء التبلور في كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 \cdot 5H_2O$؟

س: كيف يتم تقدير نسبة غاز CO_2 في عادة تمر هذا الغاز عند تسخينها؟

س: هل يتم تقدير نسبة ماء التبلور في كلوريد المغنسيوم المائي $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ باستعمال طرق التطاير المباشرة أو غير المباشرة بالحرارة، ولماذا؟

طريقة عمل جهاز CHN :

يوزن 2mg من العاينة وتوضع في كبسولة مصنوعة من الفضة أو القصدير وتغلق بإحكام . ويتم أمرار غاز الهليوم He خلال الجهاز analyzer للتخلص من أثار غازات الأوكسجين O_2 ، الهيدروجين H_2 وثاني أوكسيد الكربون CO_2 في المحتويات الداخلية للجهاز .

عند تشغيل الجهاز تمرر زيادة معلومة من غاز الأوكسجين مع تيار غاز الهليوم ثم تسقط الكبسولة التي تحتوي العنوذج على جفنة من السيراميك ساخنة ، حيث تنصهر الكبسولة ويتأكسد العنوذج .

$$C,H,N,S \xrightarrow[O_2\ gas]{1050^{\circ}C} \underbrace{CO_2\uparrow + H_2O\uparrow + N_2\uparrow + SO_2\uparrow + SO_3\uparrow}_{95\%\ SO_2}$$

تمر الغازات الناتجة على عامل مساعد WO_3 لكي تكمل عملية تأكسد CO_2 وتمر هذه الغازات على العامل المساعد Cu المسخن الى درجة $850^{\circ}C$ للتحويل جميع SO_3 الى SO_2 وتزيل الزيادة من الأوكسجين .

$$Cu + SO_3 \xrightarrow{850^{\circ}C} SO_2 + CuO_{(s)}$$
$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO_{(s)}$$

مثال (20) : عنوذج عضوي وزنه 0.4647 غم يحتوي C ، H ، O فقط ، تم حرقه في تيار من الأوكسجين حيث أعطى 0.8635 غم من CO_2 ، 0.1767 غم من H_2O . ماهي الصيغة التركيبية لهذا المركب ؟

مثال (21) : أحسب النسبة المئوية لماء التبلور لوزن 0.543 غم من كلوريد الباريوم المائي $BaCl_2.2H_2O$ بعد تسخين الملح ، ولحين ثبوت الوزن ؟

(Mwt, H_2O = 18, $BaCl_2.2H_2O$ = 244.5 g.mol^{-1}, A.wt: Ba = 137, Cl = 35.5, O = 16, H = 1)

مثال (22) : عنوذج وزنه 0.52 غم يحتوي على كربونات الصوديوم وكربونات المغنسيوم بنسبة 50٪ لكل منهما ، وبعد حرق العنوذج تطاير غاز CO_2 . أحسب وزنة CO_2 المتطاير وما هي نسبته المئوية في العنوذج ؟

(A.wt, Na = 23, C = 12, O = 16, Mg = 24)

(M.wt, Na_2CO_3 = 106, $MgCO_3$ = 84, CO_2 = 44 g.mol^{-1})

مثال (23) : 3 غم مركب عضوي وزنه الجزيئي 30 غم.مول$^{-1}$ يحتوي 0.6 غم هيدروجين ، 2.4 غم كربون ما هي الصيغة التركيبية لهذا المركب ؟

مثال (24) : 0.2121 غم من مركب عضوي تم حرقه في تيار من الأوكسجين وانطلق غاز CO_2 الذي جمع في محلول $Ba(OH)_2$ مكوناً 0.6006 غم من $BaCO_3$. ماهي النسبة المئوية للكربون في المركب العضوي ؟

(A.wt , Ba = 137 , C = 12 , O = 16 , M.wt = $BaCO_3$ = 197.3 $g.mol^{-1}$)
CO_2 = 44

مثال (25) : اظهرت نتائج تحليل مركب عضوي وزنه الجزيئي 86.1 غم.مول$^{-1}$ انه يحتوي على نسبة 55.8 ٪ ، 37.17 ٪ ، 7.03 ٪ لكل من الكربون ، الاوكسجين والهيدروجين على التوالي أوجد الصيغة التركيبية لهذا المركب ؟

مثال (26) : تم تحليل مركب عضوي وزنه الجزيئي 90 غم.مول$^{-1}$ ، واظهرت النتائج أحتواء على 40 ٪ C ، 6.71 ٪ H والباقي اوكسجين O ، ماهي الصيغة التركيبة لهذا المركب ؟

النسبة المئوية للعنصر = $\frac{\text{عدد ذرات العنصر} \times \text{الوزن الذري}}{\text{الوزن الجزيئي للمركب}} \times 100$

2- التحليل الحراري الآلي :

وهي مجموعة من الطرق تستخدم التشخيص النوعي والتقدير الكمي للحيثيات في حقول الصناعة الصيدلة البيولوجي ، البوليمرات وغيرها .

يتم في هذه الطرق قياس صفة أو ميزة فيزيائية للمادة مثل الوزن ، أو الحجم بدلالة التغير في درجة الحرارة عند تعريض المادة للتسخين أو دراسة الثبات والاستقرار الحراري للمادة والتوليدات الكيميائية مثل فقدان الرطوبة أو فقدان ماء التبلور أو تفكك المادة الى مادة أخرى .

من طرق التحليل الحراري الآلي

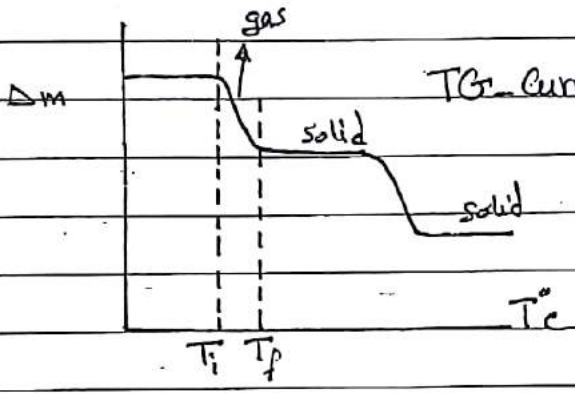
أسم ورمز الطريقة	الصفة المقيسة	الآلة المستعملة	شكل المخطط الحراري Thermal Curve
التحليل الوزني الحراري Thermal Gravimetric Analysis TGA	تغير الكتلة أو الوزن Δm	الميزان الحراري Thermal balance	TG-Curve Δm $T^\circ c$
التحليل الحراري الوزني الاشتقاقي DTG Derivative Thermo-gravimetric Analysis	معدل تغير الكتلة $\frac{dm}{dt}$	الميزان الحراري الاشتقاقي Derivative Thermal balance	$\frac{dm}{dt}$ ΔTG-Curve $T^\circ c$
التحليل الحراري التفاضلي DTA Differential Thermal Analysis	كمية الحرارة المشعة أو الممتصة ΔT	جهاز التحليل الحراري التفاضلي	ΔT DTA-Curve + 0 - $T^\circ c$
المسح المسعري التفاضلي DSC Differential Scanning Calorimetry	معدل جريان الحرارة الى العينة $\frac{dH}{dt}$	مسعر المسح التفاضلي	$\frac{dH}{dt}$ DSC-Curve + - $T^\circ c$

32

1- التحليل الوزني الحراري : Thermal Gravimetric Analysis, TG

يتم في هذا التحليل متابعة وقياس التغير في وزن أو كتلة العينة بمرور الزمن عند تغيير درجة الحرارة بمعدل تسخين أو تبريد ثابتة (تسخين غير متقارب Temp programmed) أو بمرور الزمن وثبوت درجة الحرارة (تسخين متقارب isothermal)

يظهر التحليل منحنى التحليل الوزني TG curve بين تم التغير في وزن أو كتلة المنزرع مقابل درجات الحرارة أو الزمن.

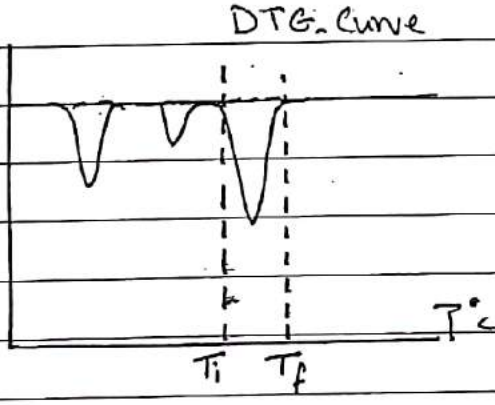


كل خطوة step تمثل مرحلة تفاعل واحدة، ويمكن معرفة درجة الحرارة الأبتدائية Ti والنهائية Tf للتفاعل (الخط المائل) ويمثل الخط المستقيم الاستقرار الحراري للمادة.

يمكن معرفة المواد الأولية والوسطية والناتجة والاستقرار الحراري لها.

2- التحليل الحراري الوزني الاشتقاقي : Derivative Thermal Gravimetry, DTG

يتم قياس مشتقة التغير في الوزن أو الكتلة عند التسخين بزيادة درجة الحرارة مع الزمن $\frac{dm}{dt}$ ، ويظهر منحنى التحليل الوزني الاشتقاقي DTG curve شكل قمم تتناسب طردياً مع كمية المادة المتحررة.



في هذه الطريقة يمكن تحديد درجة الحرارة الابتدائية Ti والنهائية Tf للتفاعل بوضوح وتفادياً لما أمكانية معرفة التفاعلات المتقاربة والتي لا تظهر بشكل واضح بطريقة TG.

س : ماهي أوجه التشابه والاختلاف بين طريقة TG وطريقة DTG ؟

(3)

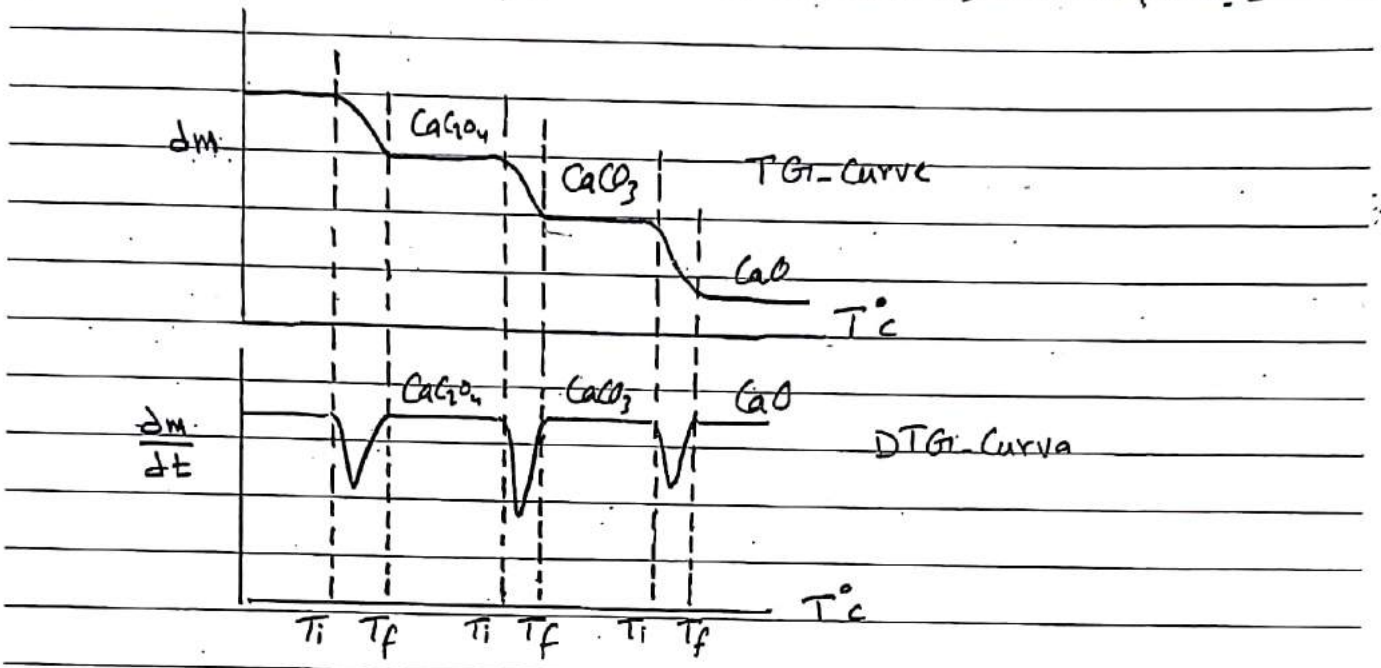
تفكك أوكزالات الكالسيوم المائية $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ باستمرار التسخين كما في الخطوات الآتية :

1) $CaC_2O_4 \cdot H_2O \longrightarrow CaC_2O_4 + H_2O$

2) $CaC_2O_4 \longrightarrow CaCO_3 + CO$

3) $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$

ويمكن رسم منحنى TG ومنحنى DTG لهذا التفكك كما يلي :



مزايا التحليل الحراري الوزني TG :

1- تعطي معلومات عن الاستقرار الحراري للمادة ونواتج التفكك والمادة النهائية.
2- تعطي معلومات عن عدد و وزن النواتج الوسطية واستقرارها والتركيب الكيميائي لها.
3- تعطي معلومات عن الاستقرار الحراري والتي تساعد في اختيار درجة حرارة التجفيف أو الحرق المناسبة للمواد.

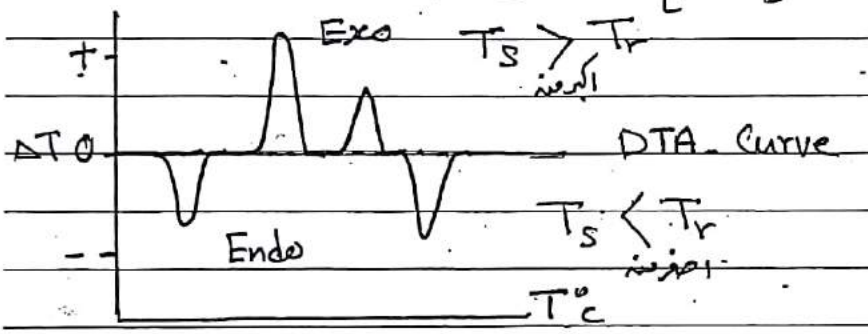
س : ارسم TG curve و DTG curve لتفكك أوكزالات المغنيزيوم المائية من المعطيات الآتية :

0-176 °c $MgC_2O_4 \cdot H_2O$
233-397 °c MgC_2O_4
480-700 °c MgO

3 - التحليل الحراري التفاضلي : Differential Thermal Analysis , DTA

في هذه الطريقة يتم تسجيل درجة حرارة المفرغ T_S عند التسخين ومقارنتها مع درجة حرارة المادة المرجع T_R (المرجع مادة مستقرة حرارياً مثل أوكسيد الالمنيوم) وينتج من التحليل منحنى التحليل الحراري التفاضلي DTA- Curve بين قيم ΔT ودرجة الحرارة.

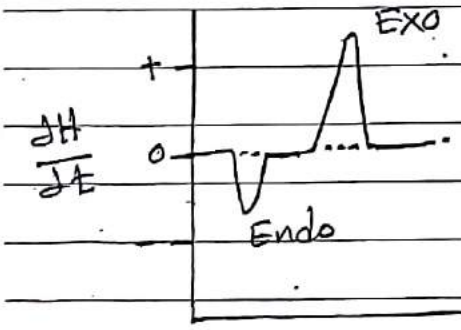
قيمة ΔT تكون سالبة عندما تكون درجة حرارة المادة أقل من درجة حرارة المادة المرجع ($-\Delta T$ ، $T_S < T_R$) ، اي يكون التفاعل ماص للحرارة endothermic ويعطي قمة نازلة ، وعندما تكون ΔT موجبة ($+\Delta T$ ، $T_S > T_R$) اي ان المفرغ اكثر حرارة من المادة المرجع ويكون التفاعل باعث للحرارة ويعطي قمة صاعدة exothermic وعندما تكون $\Delta T = 0$ يكون المفرغ والمرجع لهما نفس درجة الحرارة.



4- المسح المسعري التفاضلي : Differential Scanning Calorimetry , DSC

في هذه الطريقة تبقى درجة حرارة المفرغ والمادة المرجع ثابتة عند التحليل حيث يقوم الجهاز بإعطاء حرارة عند حصول فرق بين درجات الحرارة لهما.

يمثل منحنى المسح المسعري التفاضلي DSC Curve العلاقة بين معدل جريان أو وصول الحرارة الى العينة $\frac{dH}{dt}$ مقدرة بوحدات $(\frac{mg}{sec})$ مقابل درجة الحرارة.



المادة المرجع هي الانديوم In الذي يمتلك صفات حرارية جيدة :