

جامعة المثنى / كلية العلوم / قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية



2018-2017

اعداد م.م. حيدر شوشول محمد

انواع الرواسب

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 ترسيبها 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 تتفصل 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.

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 .

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 المسؤولة عنها قوة كهربائية ويزداد هذا الإدمصاص كلما:

- * قلت ذوبانية المركب (الأيون المدمص + أيون البلورة) فتزيد قوة التجاذب ويزداد الإدمصاص وهذه قاعدة بانث وفاجان مان.
- * كلما نقصت درجة تفكك المركب.
- * كلما زادت شحنة الأيون المدمص.
- * كلما قلت قدرة الأيون المدمص على التمييه.
- * كلما إزداد تركيز الشوائب.
- * كلما زادت مساحة سطح الراسب.
- * كلما إنخفضت درجة الحرارة (عملية الإدمصاص عملية طاردة للحرارة).

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 الاستبدال 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.

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 باختلاف 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.

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 12 - 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة. ويتم خلال عملية الهضم إعادة البلورة بصورة مستمرة مما يؤدي إلى:

* 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 كميّاً عن السائل الذي ترسب فيه الراسب. ويتم الترشيح

بإستخدام:

١- ورقة ترشيح:

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

* لا يتأثر بالأحماض والقواعد.

* كمية الرماد الناتجة عن حرقه 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 من حمض

الهيدروكلوريك وحمض النيتريك مع فلوريد الهيدروجين وهذا النوع من الورق يترك كمية رماد

قدرها 0.00006 g

٢- بوتقة من الزجاج المسامي:

ومن مميزات هذه البوتقة:

* يمكن تسخينها إلى درجة حرارة 150°C .

* مقاومة للأحماض والقواعد.

* يمكن تنظيفها بسهولة.

كما يمكن استخدام 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 ليقبل 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 مترابك ذائب.

* أن لا يتداخل في أي تعيينات في حالة استخدام 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.