

جامعة المثنى / كلية العلوم / قسم الكيمياء

# الكيمياء التحليلية III

## للمرحلة الثانية



2018-2017

اعداد م.م. حيدر شوشول محمد

التدريس من الاحليل المتجانسة

4- **الترسيب من المذبيبات المختلفة :-** تمزج كافة محاليل المواد المتفاعلة مع كمية كافية من مذيب عضوي سريع التبخر وقابل للامتزاج بالماء ليسمح بذوبان المواد الناتجة ويمنع ترسيبها وبعدها يسخن المحلول لتبخير المذيب العضوي ببطئ وتبدأ عملية الترسيب.

### مميزات طرق الترسيب المتجانس :-

يمكن تقسيم مميزات طرق الترسيب المتجانس الى قسمين رئيسيين هما مميزات مفيدة ومميزات معوقة ويمكن تلخيصها بما يلي :-

#### 1- المميزات المفيدة :-

- تترسب البلورات ببطئ وتكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل .
- ان كبر حجم البلورات يسمح بترشيحها وغسلها بسهولة.
- ان الراسب المتكونة يسهل تجفيفه الى الوزن الثابت .
- ان الراسب المتكون يكون خاليا من الشوائب السطحية والداخلية.
- ان نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعلت بالامكان حرقه بدرجات حرارية اقل مقارنة بالراسب المتكون بالطريقة الاعتيادية.

#### 2- المميزات المعوقة :-

- يبدأ الترسيب بصورة عامة على جدران اثناء الترسيب أو على المحرك الزجاجي المستخدم للتحريك وهذا يسبب صعوبة ازالة الراسب.
- يتطلب الترسيب من المحاليل المتجانسة بصورة عامة وقتا اطول من الترسيب بالطرق الاعتيادية.
- ان استعمال المواد العضوية من مذبيبات او مرسبات تجعل تكاليف هذه الطريقة من طرق الترسيب عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاخرى.
- وجود نوى غير متجانسة.

### تلوث الرواسب :- The Contamination of precipitates

يتلوث الراسب أثناء التحليل الوزني بمادة شائبة أو بسبب ترسب راسب آخر مع الراسب المطلوب تحليله وذلك عندما يكون ثابت حاصل ذوبان رواسب المواد الغريبة مساوياً تقريباً الى ثابت حاصل ذوبان الراسب المطلوب تحليله . وتترسب هذه المواد الغريبة بنفس ظروف ترسب المادة المراد تقديرها مما يسهل عملية التلوث.

يحدث تلوث للرواسب المطلوب تحليلها في حالتين :-

- 1- بسبب وجود شوائب معها نتيجة للتلوث الانى أو التلقائي Simultaneous precipitation او الترسيب المشارك أي المصاحب Coprecipitation ويحدث هذا التلوث أثناء عملية الترسيب.
- 2- الترسيب اللاحق Post precipitation ويحصل هذا التلوث بعد أكمال عملية الترسيب.

### التلوث الانى أو التلقائي التلقائي Simultaneous precipitation :-

ويقصد به تلوث الراسب بشائبة أو شوائب اعتيادية غير ذائبة في المحلول تحت ظروف خاصة وملحة خلال عملية الترسيب , ومثال على ذلك ( فصل الكلوريد على شكل كلوريد الفضة بأضافة محلول نترات الفضة الى محلول يحتوي على ايون الكلوريد).

### الترسيب اللاحق:- Post precipitation

يحدث التلوث بالترسيب اللاحق, إذ تترسب المواد الملوثة على شكل شائبة وهي مواد ضئيلة الذوبان من المحلول بعد وقت من تكون الراسب الاولي بما يؤدي الى تلوثه بعد ان كان مادة نقية اثناء عملية الترسيب أي بعد اكمال عملية الترسيب الرئيسي ( أي بعد تكون الراسب الرئيسي المطلوب تحليله )..

لغرض تقليل حدوث التلوث بالترسيب اللاحق يمكن إجراء ما يلي:

1. ترشيح الراسب بسرعة بعد أكمال عملية الترسيب.
2. فصل الملوثات المحتملة قبل إجراء عملية الترسيب.
3. حجب الملوثات وهي في المحلول .
4. يمكن استخدام الترسيب اللاحق في حالة المحاولة لفصل ايونين بعضهما عن بعض اعتمادا على الاختلاف في سرعة تكوين راسبيهما .

### الترسيب المشارك :- Coprecipitation

يعد الترسيب المشارك مشكلة معقدة في التحليل الوزني حيث يتضمن جميع التلوثات التي تحدث خلال تكوين الراسب المطلوب تحليله. عندما يتلوث الراسب بشائبة أي مادة ذائبة في المحلول ولا تترسب فيه تحت نفس الظروف ولكنها تنزل مع الراسب الاصيلي مصاحبه له ,

ان ظاهرة الترسيب يمكن ان تعزى الى عدة أمور منها:-

1. الامتزاز Adsorption :- تتمز الايونات الغريبة في السائل على سطوح دقائق الراسب خلال عملية الترسيب مكونه المادة الملوثة.
2. المحلول الصلب Solution Solid :- ذوبان المادة الملوثة أي الشائبة في الراسب الاولي.

3. **الاكتئاء أو الاحتواء Occlusion** :- هي خطف الايونات الغريبة من قبل دقائق الراسب خلال عملية تكوينه ونمو البلورة بحيث تبقى هذه الايونات محاصرة ضمن بلورات الراسب.
4. **خليط من البلورات Mixed Crystals** :- ملائمة ابعاد وتكوين ايون الترسيب المشترك لتركيب الراسب البلوري بحيث يستطيع الراسب ان يحتوي هذا الايون بدون ان يؤثر على شكله.

**طرق عامة لتقليل التلوث وللحصول على راسب ذي نقاوة عالية ويسهل التعامل معه وهي كالاتي :-**

- 1- ازالة الملوثات الغريبة قبل إجراء عملية الترسيب التي قد تلوث الراسب بالاكتئاء بفصلها أو تحويلها الى شكل كيميائي لا يتداخل بالعملية.
- 2- تخفيف المحلول فكلما كان المحلول مخفف كانت البلورات المترسبة اقل تلوثا .
- 3- اختيار الالكتروليت المناسب اثناء التختث وتجنب قدر الامكان حصول امتزاز لايوناته.
- 4- الترشيح المباشر بعد اكمال الترسيب لمنع حدوث تلوث ناتج من الترسيب اللاحق.
- 5- الاضافة التدريجية والبطيئة للعامل المرسب لتجنب ازدياد تركيز العامل المرسب وحصول الترسيب المشارك.
- 6- التقليل من قيمة فوق الاشباع النسبي (R.S.S) وذلك عن طريق التحريك المستمر او الاضافة البطيئة أو رفع درجات الحرارة أو السيطرة على pH المحلول .

### المرسبات (Precipitants (precipitation agents)

هي المادة التي تضاف الى المحلول لترسيب المادة المطلوبة والمرسبات على نوعين :

1. مرسبات لاعضوية Inorganic Precipitant
2. مرسبات عضوية Organic Precipitant

1- المرسبات اللاعضوية : هي اما ان تكون املاحا لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات والكاربونات والكرومات والكبريتات او هيدروكسيدات الفلزات وينشا عنها تكوين املاحا شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها او تعيينها . ومن اهم المرسبات اللاعضوية محلول الامونيا الذي يستعمل لترسيب Al, Fe وكبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub>S لترسيب ايونات Cu , Zn , Ge , Sn , As وكبريتيد الامونيوم لترسيب ايونات Hg , Co .

2- المرسبات العضوية : وهي مركبات عضوية تستعمل لترسيب بعض الايونات الفلزية ويتم ذلك أما بتكوين مركبات معقدة تعاضدية حلقية ضئيلة الذوبان جدا أو املاح ضعيفة الذوبان جدا مثل مركب ثنائي مثل كلابوكسيم الذي يستعمل لترسيب النيكل في وسط قاعدي وايضا الكوينولين الذي يستعمل لترسيب الالمنيوم والمغنسيوم او بعضها تعطي رواسب ضئيلة الذوبان شبيهة بالاملاح مثل رباعي فنيل البورون الصوديوم BNa(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> الذي يرسب البوتاسيوم والامونيوم من وسط حامضي معدني بارد.

وتكون المرسبات العضوية على أنواع منها:-