جامعة المثنى/ كلية العلوم/ قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية III

للمرحلة الثانية

2018-2017

اعداد م.م. حيدر شنشول محمد

القواعد الاساسية لترسيب الرواسب

الصفات التي يجب توفرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :-

(Properties of precipitates used in gravimetric analysis)

1- التركيب الكيميائي:-
2- الذوبانية:-
3- التكوين البلوري :-
4- النقاوة:-
5- الوزن الجزيئي :-

القواعد الاساسية لترسيب وترشيح الرواسب :-

(Rules of precipitation and filtration of precipitation principle)

1- يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب ,لان ذلك يبطئ تكون الراسب , ويعرقل الترسيب المشترك لايونات أخرى موجودة في المحلول , وبالتالي يتم الحصول على راسب ذو نقاوة عالية.
2- يجب ان يضاف العامل المرسب ببطئ الى المحلول مع التحريك بأستخدام المحرك الزجاجي لدرجة كافية وبثبات, وهذا بدوره يؤدي الى نمو بلورات الراسب , ويقلل من درجة فوق الاشباع , وبالتالي يقلل من ادمصاص الراسب المتكون لايونات أخرى.
3- يجب أن يتم الترسيب من المحاليل الساخنة ,لان التسخين يقلل من عملية تشكل الراسب , ويؤدي الى الحصول على بلورات من الراسب كبيرة الحجم.
4- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بأضافة الالكتروليتات مثل املاح الامونيوم أو الجيلاتين للتأكد من حصول عملية التخثر للرواسب.
5- هضم الراسب, وهي عملية ترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الاصلي الذي رسب منه تحت تأثير ظروف حرارية معينة لفترة من الزمن تتراوح من (24-1) ساعة أو في درجة حرارة الغرفة. وتؤدي هذه العملية الى تحويل البلورات الدقيقة الى بلورات أكبر مما يساعد على عملية الترشيح,والتقليل الى حد كبير من التلوث بالترسيب المشترك.
6- يجب أن يغسل الراسب حالا بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول الغسيل الذي يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم او نترات الامونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل الراسب بالعامل المرسب, وايضا يزال أي مكون غير متطاير من محلول الغسل بأستخدام محلول غسل اخر لايؤثر على الراسب المغسول .

للتأكد من تمام عملية الترسيب نضيف بضع قطرات من محلول العامل المرسب الى المحلول الحاوي على الراسب ,اذا لوحظ عدم تعكر المحلول ,فهذا يدل على اكتمال عملية الترسيب وتكوين الراسب المطلوب.

2- يجب أن تكون الصورة الموزونة ثابتة كيميائياً بحيث لا يحدث لها أي تأكسد أو اختزال أثناء عملية الحرق او امتصاص الماء أو ثاني أكسيد الكربون مما يؤدي إلى زيادة في الوزن وأخطاء في نتائج التحليل الوزني.

3- يجب أن تكون كمية العناصر أو الأيون (المطلوب تقديره) في الصورة الموزونة أقل ما يمكن.

ويمكن إثبات ذلك بالعملية الحسابية التالية التي تثبت أن كمية الكروم في راسب كرومات الباريوم أقل من كمية الكروم في راسب أوكسيد الكروم .

الصورة الموزونة (كرومات الباريوم) $BaCrO_4$		الصورة الموزونة (أوكسيد الكروم) Cr_2O_3
$BaCrO_4$ يحتوي على Cr	⟵	Cr_2O_3 يحتوي على 2Cr
253.4 mg يحتوي على 52 mg Cr	⟵	152 mg تحتوي على 104 mg Cr

وبالإضافة إلى المتطلبات السابقة فإن العامل المرسب يجب أن يكون على درجة معقولة من التطاير حتى يسهل التخلص من الزيادة المستخدمة من هذه المادة ,

ويجب أيضاً اختبار العامل المرسب الذي يرسب العنصر أو الأيون المطلوب تقديره فقط ,أي يجب يكون ذو انتقائية عالية, وذلك لمنع الأخطاء التي تنتج عن وجود أكثر من مركب واحد في الراسب,

فعند تقدير الألمنيوم مثلاً فإنه يرسب على هيئة هيدروكسيد إلالمنيوم الا ان وجود أيون الحديد في المحلول قد يؤدي إلى تكون خليط من الرواسب (هيدروكسيد الحديديك,وهيدروكسيد الالمنيوم) ,ولتجنب مثل هذه الحالة يجب ان يتم اختيار عامل مرسب يكون أكثر انتقائية في ترسيب الألمنيوم, لمنع تداخل أيون الحديد في عملية الترسيب يفضل استخدام العامل المرسب ثايوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ لهذا الغرض حيث يتم ترسيب الألومنيوم فقط بينما يختزل Fe^{3+} إلى Fe^{2+} .

وتؤدي عملية حرق الراسب السابق إلى تطاير الكبريت وتحول هيدروكسيد الألمنيوم إلى الأوكسيد الذي يمكن وزنه وتقديره , وفي النهاية نحصل على راسب تتوفر فيه الشروط المطلوبه سابقا" . وأحيانا تكون الصورة المترسبة هي نفسها الصور الموزونة (ان وجدت).

الحسابات في التحليل الوزني الترسيبي :-

(Calculations of gravimetric precipitation Inalysis)

ان طريقة التحليل الكيميائي الوزني مبنية على قياس وزن مادة مفصولة بالترسيب بحالة كيميائية نقية أو تعتمد على تكون مادة أخرى ذات تركيب كيميائي معروف وأكثر ملائمة تحتوي في تركيبها على الايون او المادة المراد تعيينها وتدعى هذه الطريقة بالتحليل الكمي الوزني الترسيبي.

ان فصل المادة المراد تعينها في نموذج مراد تحليليه بصورة نقية كيميائيا يجب ان يتبع طريقة ترسيب وترشيح الرواسب .فمثلا لدينا سبيكة تحتوي على الالمنيوم ومطلوب لدينا تعيين النسبة المئوية للالمنيوم في السبيكة بالطرق الوزنية أي **بطريقة مباشرة** , فلهذا يجب ان نتبع الخطوات الاتية:-

1- يؤخذ وزن معين من السبيكة والتي تمثل وزن النموذج الذي يستخدم في الحسابات الكيميائية.
2- تطحن العينة ومن ثم تذاب في مذيب ملائم .
3- بعد ضبط الظروف التحليلية واضافة العامل المرسب الملائم , يتم ترسيب الالمنيوم من محلول متجانس على هيئة اوكسي كوينولات الالمنيوم $Al(C_9H_6NO)_3$ وتمثل هذه الصيغة (الصيغة الترسيبية أي الصيغة التي تم ترسيب الالمنيوم فيه)
4- يفصل الراسب بالترشيح ثم يجفف ويحرق ويحمص أي يصهر لكي يتحول الى مادة كيميائية معلومة اخرى, وتكون اكثر ملائمة من الصيغة الترسيبية وتدعى هذه الصيغة بالصيغة الوزنية ,ثم يوزن المركب الاخير بأستخدام الميزان التحليلي. التفاعل الترسيبي الذي يحدث يكون بالشكل الاتي:-

$$Al^{3+} + 3C_9H_6N(OH) + 3NH_4C_2H_3O_2 \longrightarrow Al(C_9H_6NO)_3 + 3H_2H_3O_2NH^+_4$$

أحيانا تفضل الصيغة الوزنية على الصيغة الترسيبية لعدة اسباب منها:-

1- لكون هذه الصيغة معلوم التركيب وثابتة .
2- خالية من عوامل التلوث .
3- سهولة تجفيفها وعدم تأثرها بالعوامل الجوية والكيميائية المحيطة.

لهذا يتم تحديد في التحليل الوزني صيغتين هما الصيغة الوزنية والصيغة الترسيبية.ومثال اخر على ذلك (يرسب ايون الحديد الثلاثي Fe^{3+} بأستخدام العامل المرسب محلول الامونيا وبذلك تم الحصول على الراسب $Fe(OH)_3$ والذي يمثل الصيغة الترسيبية وعندها تم حرق الراسب الناتج وحمص لحين فقدان الماء, وعندها تم الحصول على المركب الاتي Fe_2O_3 والذي يمثل الصيغة الوزنية التي يتم وزنها باستخدام الميزان التحليلي .

$$A : X$$

$$M : N$$

A :وزن المادة الموزونة (الراسب)

X :وزن المادة المبحوث عنها

M : وزن الجزيئي او وزن الصيغة للمادة الشكل الموزون (الراسب)

N : وزن الجزيئي او وزن الصيغة للمادة او للعنصر المراد تقديره .

في التحليل الوزني نحتاج الى اثنين من القياسات هما وزن النموذج ووزن الناتج المعلوم التركيب المشتق من النموذج وهذه المعلومات يعبر عنها بالعلاقة الرياضية الاتية:-

$$\%A = \frac{\text{وزن A}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

مثال :- اذيب نموذج من كبريتات البوتاسيوم ثم رسبت الكبريتات على هيئة كبريتات الباريوم باستخدام العامل المرسب كلوريد الباريوم ورشح الراسب واحرق وحمص ووزن . اوجد النسبة المئوية لكبريتات البوتاسيوم؟

الحل/ المعادلة العامة للتفاعل الترسيبي كالاتي:-

$$K_2SO_4 + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 + 2KCl$$

اذن بالاعتماد على النسب المتمثلة بالاوزان والاوزان الجزيئية

$$\frac{\text{وزن } K_2SO_4}{\text{وزنه الجزيئي}} = \frac{\text{وزن } BaSO_4}{\text{وزنه الجزيئي}}$$

وبالنسب والتناسب نحصل على وزن الراسب K_2SO_4 وكالاتي :-

$$\text{وزن } K_2SO_4 = \text{وزن } BaSO_4 \times \frac{\text{الوزن الجزيئي } K_2SO_4}{\text{الوزن الجزيئي } BaSO_4}$$

ويمكن حساب النسبة المئوية بأستخدام العلاقة الرياضية الاتية:-

اذا عرف وزن K_2SO_4 فأن نسبته المئوية يمكن حسابها من :

$$\text{النسبة المئوية ل } K_2SO_4 = \frac{\text{وزن } K_2SO_4}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

وبدمج الخطوتين ينتج التالي :-

$$\text{النسبة المئوية ل } K_2SO_4 = \frac{\left(\frac{\text{الوزن الجزيئي } K_2SO_4}{\text{الوزن الجزيئي } BaSO_4}\right) \times \text{وزن } BaSO_4}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

يمكن حساب النسبة المئوية للمادة ككل من القانون اعلاه , لكن لحساب النسبة المئوية لعنصر في نموذج ما يمكن حساب من القانون الاتي:-

$$\text{النسبة المئوية ل (S\%)} = \frac{\left(\frac{\text{الوزن الجزيئي S}}{\text{الوزن الجزيئي } BaSO_4}\right) \times \text{وزن } BaSO_4}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

وتدعى نسبة الاوزان الجزيئية لمادة ما **بمعامل التحويل الوزني Gravimetric conversion factor** أو المعامل الوزني **gf** .ويجب ان تتوفر عدة نقاط لذلك :-

1- يظهر الوزن الجزيئي للمادة المبحوث عنها في البسط اما الوزن الجزيئي للمادة الموزونة أي الراسب فيظهر في المقام.

2- نفس العدد من الذرة المشتركة يجب ان يظهر في البسط مثلما تظهر في المقام . ومثال على ذلك الكبريت (S) هو الذرة المشتركة وانه يوجد ذرة واحدة منه في البسط واخرى مساوية لها في المقام .

وعلى العموم يمكن حساب النسبة المئوية لنموذج ما من خلال استخدام القانون العام الاتي:-

$$\text{النسبة المئوية ل (X \%)} = \frac{\left(\frac{\text{الوزن الجزيئي (N) ل X}}{\text{الوزن الجزيئي (M) ل A}}\right) \times \text{وزن A}}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

اهمية المعامل الوزني : يقوم بتحويل وزن المادة الناتجة الى مايعادلها من وزن المادة (X) ويعبر احيانا عن نسب الاوزان الجزيئية بالمعامل الوزني F أو gf ,يحسب المعادلة الاتية:-

$$\text{النسبة المئوية ل (X\%)} = \frac{\text{وزن A} \times F}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

$$\text{النسبة المئوية ل (X \% المادة المبحوث عنها X)} = \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{المعامل الوزني}}{} \times 100$$