صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني Prperties of Precipitates used in Gravimetric Analysis

1- التركيب الكيميائي *Chemical Stracture*

يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابتة خلال عملية الترسيب والحرق لكي يمكن اجراء الحسابات بشكل واضح ومعروف.

مثلا // اوكزالات الكالسيوم يكون ثابتاً عند حدود حرارية معينة ثم يتحول الى $CaCO_3$ ثم بالحرق يتحول الى CaO

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\Delta} CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO$$

وإذا أردنا حساب نسبة الكالسيوم الموجود في كل صيغة من هذه الصيغ فلا بد ان نضرب الوزن الناتج في نسبة الكالسيوم مقسومة على الصيغة الجزيئية:

$$\text{Ca in } CaC_2O_4 = \frac{wt\ of\ Ca}{wt\ of\ Ca\ C_2O_4} \times 100$$

$$\text{Ca in } CaCO_3 = \frac{wt\ of\ Ca}{wt\ of\ CaCO_3} \times 100$$

2- **الذوبانية:** يجب ان يكون الراسب قليل الذوبان جداً بحيث يمكن اتمام الترسيب واجراء عمليلت الترشيح والغسل بحيث لا يتجاوز الفقدان من الراسب عن 10^{-6} - 10^{-5}.

3- **التكوين البلوري:** يفضل الرواسب ذات التكوين البلوري الكبير بحيث يمكن ترشيح الراسب بسرعة ودون ان تمر دقائقه من خلال ورقة الترشيح.

4- **النقاوة:** كلما كانت الرواسب نقية وخالية من وجود الشوائب كانت النتائج افضل ويمكن زيادة نقاوة الراسب بعمليات الغسل والهضم ومنع حدوث الترسيب المصاحب وذلك اما بتغير الـ pH اواضافة مادة حاجبة لها القابلية على التفاعل مع الايونات الدخيلة.

5- **الثبات الحراري:** يجب ان يكون الراسب ثابتا في درجات الحرارة التي يعمل بها أي لا يتاثر باوكسجين الهواء الجوي ولا يمتص الرطوبة او CO_2.

6- يفضل ان يكون الراسب ذو وزن كبير مقارنة بوزن المادة المراد تعيينها وهذا ما يتوفر في المرسبات العضوية. ان هذا يقلل الاخطاء الناتجة عن فقدان الوزن.

7- يفضل العامل المرسب ذو النوعية او التخصصية العالية أي مرسب له انتقائية لنوع معين من الايونات كما في حالة DMG الذي يرسب ايوني البلاديوم والنيكل اعتمادا على الفرق في قيمة pH.

8- كذلك يفضل ان يكون الراسب غير متميئ, ان هذه الصفات قد لا تتوفر جميعها في راسب معين ولكن يسعى المحلل الكيميائي الى توفير اكثر هذه الصفات في المرسب المختار.

دقة الطرائق الوزنية

تعتبر الطرائق الوزنية اقل خصوصية من بعض الطرائق التحليلية الاخرى بسبب عدم خصوصية الكواشف المستخدمة كمرسبات حيث تعتبر هذه المرسبات انتقائية لنوع معين من الأيونات وبصورة عامة يمكن تطبيقها بنجاح عندما يكون تركيز المكون المطلوب ترسيبه اكثر من 1% ولا ينصح اجرائها عندما يكون اقل من 1% لأن هناك صعوبة في فصل كمية صغيرة من الراسب من حجم كبير نسبيا من المحلول الذي يحتوي على تراكيز عالية من المكونات الأخرى كما يوجد فقدان في الراسب بسبب الذوبانية وعملية الترشيح والتلوث .

المرسبات Precipitation

تقسم المرسبات الى نوعين: -

1- المرسبات اللاعضوية *Inorganic*

ان معظم المرسبات المستعملة في التحليل الوزني هي من النوع اللاعضوي مثل: الكبريتيدات والكبريتات والكرومات والهيدروكسيدات والفوسفات .... الخ

ان هذه المركبات ليست ذات خصوصية أي انها ترسب مجموعة من الايونات في نفس الوقت.

$$NH_4OH - NH_{3\,(aq)} \xrightarrow{\text{يرسب}} Ba, Al, Sc, Cr, Fe, Cu, Zn, Sn$$

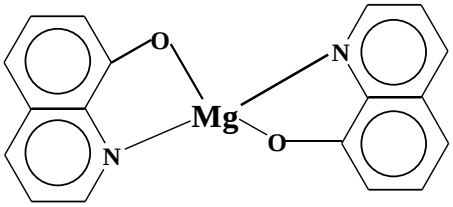
$$S^{-2} \xrightarrow{\text{يرسب}} Cu, Zn, As, Sn, Mg, Bi, Cd$$

ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى حدوث ظاهرة التداخلات التي تؤدي الى خطأ في النتائج ويجب التفكير بازالتها خلال استخدام عوامل الحجب. وينشأ فعالية معظم هذه المرسبات عن طريق تكوينها املاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية مع المجاميع المراد تحليلها.

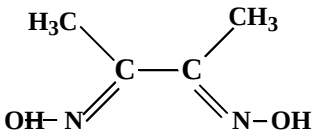
2- المرسبات العضوية *Organic*

هي مركبات عضوية لها القابلية على تكوين معقدات مخلبية ناتجة عن اواصر تناسقية بين الايون الفلزي والمرسب العضوي مما يؤدي الى تكوين مركب حلقي يسمى مركب حلقي مخلبي وهذا يتطلب وجود مجاميع فعالة في الكاشف العضوي.

من الامثلة على الكواشف العضوية التي لها تطبيقات واسعة 8- هيدروكسي كوينولين الذي يتفاعل مع عدد كبير عن الايونات تصل الى 25 ايون لذلك فأن انتقائية هذا الكاشف غير جيدة ويعتبر مرسب عام ومن أفضل الامثلة على تفاعل هذا الكاشف هو تفاعله مع Mg بنسبة 1:2. ويتم تحسين انتقائية هذا الكاشف من خلال التحكم في pH=10



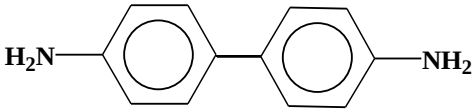
مثال آخر: داي مثيل كلايوكسيم DMG



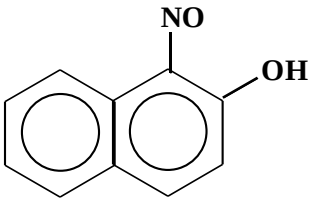
ويكون عالي الانتقائية فهو يرسب البلاديوم في وسط حامضي كما يرسب النيكل في وسط قاعدي ضعيف بلون راسب احمر قاني ليعطي كشفا حساساً للنيكل.

مثال آخر للكواشف العضوية رباعي فنيل بورون صوديوم $(C_6H_5)_4BNa^+$ بالوسط الحامضي للمحاليل المعدنية الباردة ويعتبر مرسب انتقائي لايون البوتاسيوم والأمونيوم هذه الرواسب تصلح للتحليل الوزني وتعطي وزنا ثابتا بدرجة حرارة 100–105 ºC ويمكن ان يتداخل معها الزئبق Hg^{+2} والبرليوم والسترونتيوم فقط والتي يمكن حجبها وحجزها بمعالجات اولية.

امثلة اخرى // البنزلين



والفا نايتروسو بارا نفثالين



س // قارن بين المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية؟

جـ // تكون المرسبات العضوية الاكثر والافضل استخداما للاسباب التالية:

1- تكون ذات انتقائية عالية ويمكن زيادة انتقائيتها عن طريق استخدام عوامل الحجب او تثبيت pH المحلول.

2- تكّون رواسب غير أيونية ولا تمتص الشوائب ويمكن غسلها بسهولة.

3- تجفيف الرواسب يتم فيها بسهولة عند درجة حرارة اقل من 100 درجة مئوية.

4- تعطي الكميات القليلة من الايون المترسب كميات كبيرة من الراسب بسبب زيادة الوزن الجزيئي ويؤدي ذلك الى تقليل الأخطاء التحليلية.

5 – الرواسب المتكونة ذات دقائق كبيرة تسمح بأجراء عملية الترشيح بسهولة.

6 – تقل تأثيرات التلوث.

7 - بعض الكواشف الترسيبية اللاعضوية تسبب تكوين أملاح شحيحة الذوبان او اكاسيد مائية بحيث تكون الصيغة الوزنية عبارة عن الملح نفسه او الأوكسيد وبالتالي فقدان الخصوصية في معظم الكواشف اللاعضوية.

المرسب	العنصر المراد تحليله	المتداخلات	الصيغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
NH_4OH	Fe	Al,Cr,Co,Ni,Zn,Cu	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3
DMG	Ni	Pd , Ni , Fe	$Ni(DMG)_2$	

الفصل الثاني: ذوبانية الراسب Solubility of precipitates

تُعرف الذوبانية أو الإذابة Solubility: بأنها اختفاء ذرات أو ايونات أو جزيئات المادة المذابة بين ذرات أو جزيئات المادة المذيبة. أي إن العملية هي امتزاج جزيئي لمادتين أو أكثر لاتتفاعلان مع بعضهما كيميائيا.

ليس هناك راسب غير ذائب ولكن درجة الذوبان تختلف من مادة إلى أخرى وتقل تبعا لظروف الذوبان، إن معظم الخطأ يأتي في العمليات الترسيبية نتيجة الذوبان أما في المذيب أو في عملية الغسل.

أما قابلية الذوبان: فهي كمية المذاب القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب في درجة حرارة معينة، وتعتبر قابلية الذوبان مهمة في التحليل ألوزني لأنها مقياس للطبيعة الكمية في عملية الترسيب كما يمكن التمييز بين العملية الكمية وغير الكمية بزيادة قابلية الذوبان.

إن ذوبانية الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي يجب أن تكون على اقل ما يمكن حتى لايؤدي ذلك إلى حصول خسارة ملموسة في كمية الراسب.

ولتلافي الأخطاء الناتجة بسبب الذوبانية يجب اختيار ظروف مثلى بحيث لاتتجاوز فيها 10^{-6} مول/لتر عن طريق التحكم بحجم محلول الترسيب والغسل كذلك يمكن خفض الذوبانية باستخدام الايون المشترك أو الترسيب في محيط غير مائي.

حاصل الإذابة Solubility prodact (Ksp)

يعرف حاصل الإذابة لملح شحيح الذوبان (ذوبانيته اقل من ***0.01*** مول/لتر) بحاصل ضرب التركيز المولاري للايونات الموجودة في المحلول مرفوعاً لأس عدد الايونات المشتركة في معادلة التوازن الكيميائي.

ويطبق عادة في حالة التوازن للمحاليل المشبعة التي تحتوي على مواد متاينة قوية التأين وقليلة الذوبان. امثلة:

$$AmBn \rightleftharpoons mA^{+n} + nB^{-m}$$

$$Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na^{+} + CO_3^{-2}$$

$$Ksp = [A^{+n}]^{m} \; [B^{-m}]^{n}$$

$$Ksp = [Na^{+}]^{2} \, [CO_3^{-2}]$$

ويستخدم حاصل الإذابة Ksp بدلا من ثابت التوازن Keq عند وضع التراكيز بدلا من الفعالية أي إن حاصل الإذابة Ksp لايكون كمية ثابتة إلا في المحاليل المخففة وذلك لأنه كلما يزيد التركيز للايونات كلما ازدادت الذوبانية بسبب تأثير التجاذب للايونات.

أمثلة عن حاصل الإذابة لبعض الأملاح: -

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^{+1} + Cl^{-1}$$

$$Ksp = [Ag^{+1}] \, [Cl^{-1}]$$

$$Baf_2 \; Ba^{+2} + 2f^{-} \rightleftharpoons$$

$$Ksp = [Ba^{+2}] \; [f^{-}]^{2}$$

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{+2} + C_2O_4^{-2}$$

$$Ksp = [Ca^{+2}] \, [C_2O_4^{-2}]$$

$$BiI_3 \rightleftharpoons Bi^{+3} + 3I^{-}$$

$$Ksp = [Bi^{+3}] \, [I^{-1}]^{3}$$

ملاحظة مهمة :- من المهم جدا التمييز بين الإذابة أو الذوبانية عن حاصل الإذابة (Sp) -الحاصل الايونيIP- وثابت حاصل الإذابة (Ksp) فالذوبانية أو الإذابة هي مقدار ما يذوب من المادة في حجم معين من المذيب بدرجة حرارة معينة وقد يعبّرعنها بالغرامات في اللتر أو 100 مل من المذيب أو يعبر عنها بالمول / لتر فيكون التركيز مولاري أو يعبر عنها بالمكافئ/ لتر فيكون التركيز عياريا، أما حاصل الإذابة أو حاصل ضرب الإذابة فهو يمثل حاصل ضرب التراكيز المولارية [ ] وتساوي كميتها عدد مولات المركب أو الايون = وزن المذاب مقسوما على وزنه الجزيئي لايونات المادة المذابة في المحلول مرفوع كل منها الأس الذي يمثل عدد الايونات في درجة حرارية معينة. أما ثابت حاصل الذوبان فهو يمثل حاصل الإذابة للمادة ضعيفة الذوبان في درجة حرارة الغرفة ولكل مادة

ضعيفة الذوبان ثابت حاصل إذابة خاص به (علاقة مميزة له) في درجة حرارة الغرفة ومقاديرها معينة ومرتبة في جداول رياضية، فإذا كان :-

1) sp < Ksp المحلول غير مشبع *unsaturated*
2) sp = Ksp المحلول مشبع *Saturated*
3) sp > Ksp يكون المحلول في حالة فوق الإشباع (درجة حرارة المحلول أعلى من درجة الغرفة) *Super saturated*، وسيترسب الملح او المادة من هذا المحلول عند خفض درجة حرارة إلى حرارة الغرفة.

ولذلك فان لقانون فعل كتلة (وهو ثابت حاصل الاذابة) تطبيقا ذو أهمية كبيرة في حسابات تفاعلات الترسيب وبالتالي في عملية التحليل ألوزني الترسيبي وفي الواقع يتم التعبير عن التراكيز بدلالة الفعالية او النشاطية *Activity*.

كيفية حساب الذوبانية

1- حساب الذوبانية من حاصل الإذابة

مثال / ما مقدار الذوبانية لكاربونات المغنسيوم $MgCO_3$ معبرا عنها بالملي مول/لتر وبالمليغرامات/ 100 مل إذا كان ثابت حاصل الإذابة للملح 10^{-5} مول/لتر.

الحل /

$$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{+2} + CO_3^{-2}$$

$$X \qquad X \qquad X^2 = 10^{-5}$$

$$X^2 = Ksp = 10^{-5} \rightarrow X = 3.16\ 2 \times 10^{-3}\ M/L$$

الذوبانية = $3.162 \times 10^{-3} \times 84.3 = 0.26658$ غم/لتر = 266.58 ملغم/لتر

عدد المليمولات = التركيز المولاري M × حجم المحلول بالمليلتر

ملي مول / لتر $3.162 \times 10^{-3} \times 100 = 0.31622$ ملي مول/لتر .

مثال / كم ملغرام يمكن إذابته من مادة يودات الباريوم $Ba(IO_3)_2$ في 150 مل من الماء عند درجة حرارة 52 م° علما أن Ksp = 1.57×10^{-9} وان الوزن الجزيئي للملح = 487 ؟

الحل /

$$Ba(IO_3)_2 \rightleftharpoons Ba^{+2} + 2IO_3^{-}$$

$$X \qquad 2X^2$$

$$X \quad 4X^2 = 4X^3$$

$$X^3 = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} = 7.3 \times 10^{-4}\ M$$

$$wt.mg = Mw \times M \times \frac{1000}{V} = 487 \times 7.3 \times 10^{-4} \times \frac{1000}{150} = 53\ mg/L.$$

2- حساب Ksp من تركيز احد الايونات المتفككة

مثال // رشح محلول $MgCO_3$ ووجد إن تركيز المغنسيوم في الراشح 3.2×10^{-3} مول/ لتر ، احسب Ksp لـ $MgCO_3$ ؟

الحل /

$$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{+2} + CO_3^{-2}$$

$$Ksp = [Mg^{+2}][CO_3^{-2}] = [3.2\ \ 10^{-3}] \times [3.2\ \ 10^{-3}] = 1.02 \times 10^{-5} \times$$ مول/لتر

3- حساب Ksp من الذوبانية

مثال / احسب Ksp لـ $Pb_3(PO_4)_2$ علما أن مايذوب منها في اللتر الواحد بدرجة 20°C هو 1.4×10^{-4}، وان وزن الصيغة لها هو 811.4غم/مول.

الحل /

$$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Pb^{+2} + 2PO_4^{-3}$$

نحول التركيز من الغرام إلى مول / لتر ← التركيز مول / لتر = $\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم باللتر}}$ / $\frac{wt}{m.wt} = n$

$$n = \frac{1.4 \times 10^{-4} g}{811.4\ g/mol}$$

$n = 1.73 \times 10^{-4} \rightarrow$

$[Pb_3(PO_4)_2] = \frac{1.73 \times 10-4}{1}$ مول / لتر

ايونات Pb^{+2} ثلاث أضعاف ايونات PO_4^{-3} أو PO_4^{-3} ضعفين ايونات Pb^{+2}

$$Ksp = [Pb]^3 [PO_4]^2 = [3 \times 1.73 \times 10^{-4}]^3 [2 \times 1.73 \times 10^{-4}]^2 = 1.6736 \times 10^{-32}\ mol / L$$

4- حساب تركيز احد الايونات من قيمة Ksp

مثال // أ- احسب تركيز ايونات Ag في محلول مشبع من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 التي لها Ksp تساوي 3.4×10^{-12} مول/لتر

الحل /

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+1} + CrO_4^{-2}$$

$[Ag]^2 \quad [CrO_4] = Ksp$

$2X^2 \quad X = 4X^3 = Ksp$

$X^3 = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{4}$

$= 8.5 \times 10^{-13} \rightarrow X = 9.47 \times 10^{-5}\ mol / L$

ب – احسب تركيز ايونات Ag^{+1} إذا كان هذا المحلول يحوي زيادة من ايونات CrO_4^{-2} مقدارها 2×10^{-2} M

الحل /

$$Ksp = [Ag^{+1}]^2 [CrO_4^{-2}] = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$[Ag]^2 [2 \times 10^{-2}] = 3.4 \times 10^{-12}$$

$$[Ag^{+1}]^2 = \frac{3.4 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-2}} \rightarrow Ag = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-12}}{2 \times 10^{-2}}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5}\ mol/L$$

امثلة واجب

1- ماهو التركيز الادنى لايونات الفضة اللازمة لبدأ ترسيب برومات الفضة $AgBrO_3$ من محلول 0.01 F من برومات البوتاسيوم علما ان ثابت حاصل الاذابة لبرومات الفضة يساوي 6×10^{-5} M.

2- يهضم الراسب لاوكزالات الكالسيوم في محلول حجمه 300 مل احسب النسبة المئوية لفقدان 0.25 % غم من الراسب علما ان $Ksp\ CaC_2O_4 = 1.9 \times 10^{-9}$ M .

3- ثلاث محاليل منفصلة حجم كلا منها 50 مل , المحلول الاول يحوي 0.1 M من ايونات الكاربونات والثاني 0.1 M من ايونات الكبريتات والثالث 0.1 M من ايونات الفلوريد اضيف لكل منها زيادة من ايونات الكالسيوم ووجد ان تركيز ايونات الكالسيوم 10^{-5} M احسب التركيز النهائي لكل من ايونات الكاربونات والكبريتات والفلوريد المتبقية في المحلول علماً ان $Ksp\ CaCO_3 = 4.8 \times 10^{-9}$ M, $Ksp\ CaSO_4 = 1.2 \times 10^{-6}$ M , $Ksp\ CaF_2 = 4.0 \times 10^{-11}$ M.

4- هل يتكون راسب $AgBrO_3$ عند خلط حجوم متساوية من نترات الفضة 0.001M ومحلول برومات البوتاسيوم $KBrO_3$ تركيزه 0.02 إذا علمت أن $Ksp\ AgBrO_3 = 6 \times 10^{-5}$ اشرح ذلك حسابيا؟

5- اذا كان $Ksp\ AgCl = 1.08 \times 10^{-10}\ M$ فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن ان يؤدي الى فقدان 0.1 ملغم من ايونات Cl^- ؟ وفقدان 0.1 ملغم من الراسب؟

6- تترسب ايونات الفضة في محلول باضافة ايونات الكلوريد في محلول حجمه 500 سم^3 ماهو تركيز ايونات الكلوريد إذا لم يبقى أكثر من 0.1 ملغم من الفضة غير مترسب. علما ان $Ksp\ AgCl = 1.08 \times 10^{-10}\ M$؟

المصادر

الكتاب المنهجي

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب، 1989.
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب، 1989.

كتب مساعدة

- "Fundamental of Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge, Donald M. West and James Holler, Eighth Edition, 1988.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, Purnendu K. (Sandy) Dasgupta, Kevin A. Schug, 7th Edition, 2014.
- "An Introduction to Analytical Chemistry" by Doglas A. Skooge & Donald M. West, 4th Edition, 1986.
- "Analytical Chemistry" by Gary D. Christian, John Wiley and Sons, Inc. 6th Edition, 2004.
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون، 1986.
- طرائق وتقنيات حديثة في التحليل الكيميائي الآلي د. جميل موسى ضباب
- مفتاح الابداع للكيمياء التحليلية Analytical Chemistry، عمر جبر حلوة، الطبعة الاولى، 2008.