خامساً : إعادة الترسيب Re precipitates : ان غسل الرواسب عملية مجدية لإزالة التلوثات الناتجة من ايونات ذائبة في المحلول او بالامتزاز السطحي إما اذا كان التلوث ناتجا عن الترسيب المصاحب بطرق أخرى او بالترسيب اللاحق فأن الغسل يكون محدود الفائدة لذا نلجأ الى عملية إعادة الترسيب وهي عملية إذابة الراسب وإعادة ترسيبه مرة أخرى.

ان حدوث التلوث بنسبة 1% من تركيز الايون الملوث، مثلا على راسب ثم ترشيحه وإعادة إذابته ثم إذابته بالحجم السابق نفسه من المذيب فهذا يعني ان نسبة الايون الملوث في المحلول الجديد هي 1% عن تركيزه في المذيب الجديد أي ان مقدار التلوث سينخفض بنسبة 99% وهكذا كلما تم إعادة الترسيب وذلك لاعتماد نسبة الشائبة المترسبة ترسيبا مشاركاً او لاحقاً على تركيزها في المحلول (معادلة هنري ومعادلة فريندلش). ومن سلبيات هذه الطريقة :-

1- احتياجها الى مذيب مناسب يمنع حدوث الحالة الغروية او شبه الغروية وضمان إعادة ترسيب الكمية السابقة نفسها دون فقدان يؤثر على النتائج.
2- الوقت الطويل نسبياً الذي تحتاجه عملية الترسيب.
3- استهلاك كمية إضافية من المذيب.

سادساً : الترسيب من المحاليل المتجانسة : يتم في هذه الطريقة توليد العامل المرسب في تفاعل آني يجهز المحلول بالايون المرسب بشكل تدريجي وبهذا تمنع تكون مناطق فوق الإشباع النسبية والحصول على رواسب بلورية ونظيفة.

طرائق الترسيب المتجانس

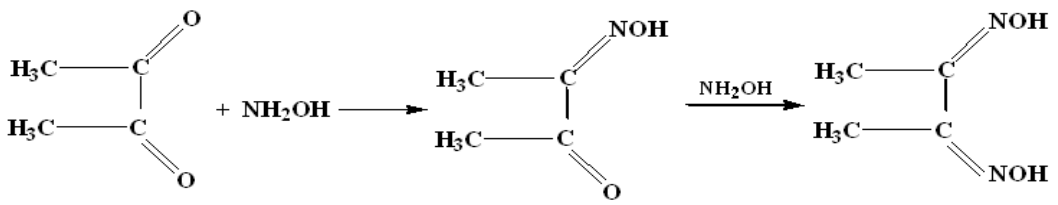
1- تغيير الأُس الهيدروجيني للمحلول

يمكن السيطرة على الدالة الحامضية عند ترسيب ايونات الحديد $Fe_2O_3.XH_2O$ والألمنيوم $Al_2O_3.XH_2O$ بواسطة الترسيب المتجانس وذلك بجعل pH المحلول بحدود 7.5 وذلك بفعل ايون الامونيوم المنظم.

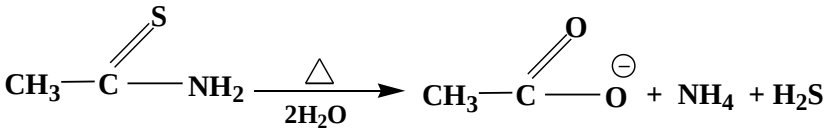
$$CO(NH_2)_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta, 100^{\circ}C} NH_3 \xrightarrow{Fe^{+3},\ Al^{+3}} Fe_2O_3.XH_2O\ ,or\ Al_2O_3.XH_2O$$

2- تحضير المواد المرسبة تجانسياً داخل المحلول بتفاعل كيميائي بسيط

مثلا تحضير DMG لترسيب النيكل تجانسيا من تفاعل 2,3 بيوتادايون مع هيدروكسيد أمين NH_2OH



وكذلك تحضير ايون الكبريتيد من التحلل المائي للثايواستامايد



$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{-2}$$

3- تغيير تكافؤ العنصر

مثلا يمكن ترسيب ايون النحاسيك Cu^{+2} بعد اختزاله الى ايون النحاسوز Cu^{+1} بواسطة حامض الاسكوربيك او مع هيدروكسيد امين NH_2OH بوجود ملح صوديوم رباعي فنيل بورون.

$$Cu^{+2} \xrightarrow{\text{Ascorbic acid}, NH_2OH} Cu^{+1} \xrightarrow{(C_6H_5)_4\ BNa} (C_6H_5)_4\ BCu$$

4- الترسيب في المذيبات المختلفة

يتم ذلك بمزج محاليل المواد المتفاعلة مع كمية من المذيب العضوي القابل للامتزاج مع الماء يسمح بإذابة المواد دون حدوث حالة ترسيب ثم يبخر المذيب تدريجيا لتبدأ عملية الترسيب التدريجي ببطء مثال، مزيج ماء – أستون وماء – كحول.

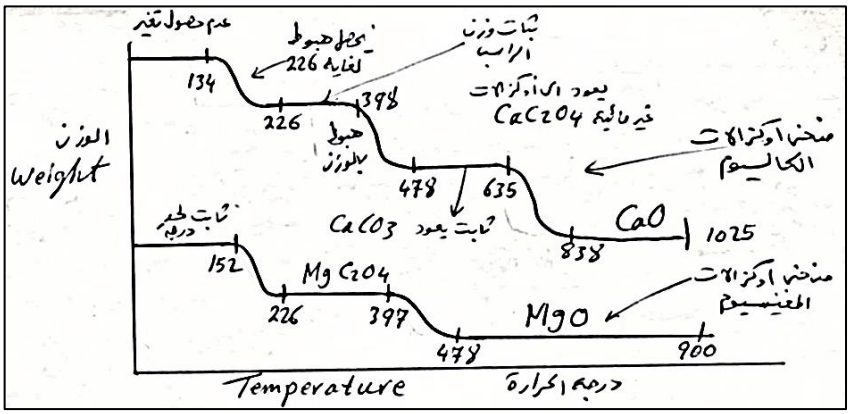
ان أهم مميزات الترسيب المتجانس يمكن إجمالها بما يأتي :-

أولا – الفوائد

1- تترسب البلورات ببطء فتكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل.
2- قابلة للترشيح والغسل بسهولة.
3- راسب سهل التجفيف.
4- راسب نظيف من الشوائب.
5- درجة الحرق واطئة نسبياً.

ثانياً – المساوئ

1) تكاليفها عالية بسبب استخدام مواد كيميائية أكثر.
2) تحتاج الى وقت أطول.
3) يبدأ الترسيب على جدران الإناء او المحرك الزجاجي.



حرق الراسب

ان الغرض الأساسي لحرق الراسب في التحليل الكمي الوزني هو تحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة وزنية كما ان الرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب او حرقه ودرجة التسخين او الحرق تعتمد على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب حيث يوجد الماء مع الرواسب على أربع إشكال هي :-

1- **ماء ممتز:** يتواجد على السطح الخارجي للراسب بكميات تعتمد على الرطوبة النسبية.
2- **ماء مكتنى:** يتواجد في الفجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة (الراسب).
3- **ماء الامتزاز الداخلي:** يُمتز خلال عملية النمو البلوري وتزداد كميته في الرواسب الجيلاتينية فمثلا $Al(OH)_3$ هو في الواقع أوكسيد مائي $Al_2O_3.XH_2O$ كمية الماء فيه غير معروفة.
4- **ماء أساسي**: موجود مع الراسب بسبب التميؤ او التبلور كما في راسب $CaC_2O_4.H_2O$ نتخلص منه بالحرق.

س / قارن بين المنحني الحراري لكل من اوكزالات الكالسيوم واوكزالات المغنسيوم؟

ج / يمكن توضيح الفرق بالشكل البياني التالي: -

الفرق بينهما ان اوكزالات المغنسيوم تتحول بالحرارة مباشرة الى MgO دون المرور بكاربونات المغنسيوم $MgCO_3$ بينما اوكزالات الكالسيوم تتحول بالحرارة الى كاربونات الكالسيوم $CaCO_3$, ففي درجة حرارة 500 درجة مئوية يوزن الكالسيوم على هيئة $CaCO_3$ اما المغنسيوم يوزن على هيئة MgO وهذا هو الاختلاف بين اوكزالات كل من المغنسيوم والكالسيوم.

$$CaC_2O_4 \xrightarrow{\text{500 درجة مئوية}} CaCO_3$$

$$MgC_2O_4 \xrightarrow{\text{500 درجة مئوية}} MgO$$

متطلبات التحليل الوزني

س / كيف يمكن الحصول على راسب بدرجة عالية من النقاوة؟ س/ كيف يمكن انتاج بلورات ذات حجم كبير نسبياً بالترسيب؟

1- اضافة المواد المرسبة على هيئة محاليل مخففة.
2- اضافة المحاليل المرسبة ببطء مع التحريك المستمر لتقليل التركيز الآني العالق (Q) ومنع حدوث حالة فوق الاشباع موضعيا.
3- يكون الترسيب في طرائق تساعد على تقليل معدل سرعة تكوين النّويات وتكوين الراسب النهائي مما يساعد على ذلك هو زيادة قابلية ذوبان الراسب ويتم ذلك برفع درجة الحرارة واستمرار الرج والتحريك وزيادة تركيز ايونات الهيدروجين وتغير طبيعة المذيب. ان *pH* وطبيعة المذيب يؤثران على قابلية الذوبان وبالتالي على النويات المتكونة.
4- تكون اضافة المواد المترسبة بطريقة متجانسة ومنتظمة وذلك عن طريق تفاعلات كيمائية بطيئة وبسيطة داخل المحلول بما يعرف بالترسيب من المحاليل المتجانسة.

قواعد أساسية لترسيب وترشيح الرواسب

1) يجب ان يجري الترسيب من محلول مخفف تُحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب وبالدقة المطلوبة في طريقة تحليله الخاص.

2) يجب ان يضاف عامل الترسيب ببطء الى محلول ساكن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية بثبات.
3) ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بإضافة الالكتروليتات مثل أملاح الامونيوم للتأكد من حدوث تخثر الراسب.
4) يجب ان يهضم الراسب (ترك المحلول لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة) لفترة من الزمن ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين فترة وأخرى ما لم نتوقع حدوث ترسيب لاحق لمواد أخرى شائبة وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالاً او خلال فترة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق.
5) يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد ان الترشيح بكميات قليله من محلول غسيل يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم وذلك للمواد ذات الطبيعة الغروية او غسل الراسب بالعامل المرسب، على ان يزال أي مكون في محلول الغسل غير المتطاير باستعمال محلول غسل اخر لا يؤثر في الراسب المغسول.
6) اذا اقتضت الضرورة يجب ان يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه.

طرائق الفصل الكيميائي: مقدمة عامة

عندما يراد فصل مكونتين او أكثر موجودة في مزيج يجب ان نبحث عن الخواص الفيزيائية او الكيميائية التي يمكن ان يعتمد عليها في إيجاد أسلوب مقبول بفصلها عن بعضها وغالبا ما يكون التقارب او التطابق في هذه الصفات سببا في حدوث التداخلات بين المواد المحللة (المبحوث عنها) والمواد المتداخلة.

وهناك طريقتان للتغلب على تداخل الايونات مع الايون المحلل هما:

1- تغيير النظام: مثلا عند تعيين النحاس بطريقة ايودومتري فان Fe^{+3} يمكن ان يتداخل ولكن عند تكوينه معقد مع الفلوريد او ايون الفوسفات يصبح غير فعال بينما لا يتاثر Cu^{+2} بهذه الايونات السالبة.

2- إجراء فصل فيزيائي اعتمادا على صفة فيزيائية للمادة المتداخلة عن المادة المحللة، ان جميع طرائق الفصل تعتمد على توزيع المكونات في المزيج بين طورين بحيث يمكن فصلها بطريقة ميكانيكية فعندما تكون نسبة أحد المكونات تختلف في الطورين أي ان نسبة التوزيع اختلفت فان عملية الفصل تكون ممكنة.

الأخطاء الناتجة عن عملية الفصل

ان عملية الفصل تعتمد على التوازنات بين الطورين للمكونة المحللة ولهذا لا نتوقع ان تكون عملية الفصل تامة وإنما هناك أخطاء ناتجة عن عاملين: -

1- اكتمال او عدم اكتمال استرداد المكونة المفصولة.
2- اكتمال او عدم اكتمال عملية الفصل بين المكونات المتداخلة.

النموذج المهيأ للتحليل

يكون ذو طور واحد (صلب، سائل، غاز) والمطلوب معرفة هذا النموذج وتأثير المتداخلات عليه، حيث توجد طريقتين لفحص النموذج:

1- الكواشف الحاجبة Masking Agents

بهذه الطريقة نتخلص من المتداخلات الموجودة مع النموذج بشرط لا تؤثر على فاعلية طريقة التحليل في المكون المطلوب، مثلا استخدام الكواشف التي تكون معقدات مع المواد المتفاعلة.

مثال التسحيح باليود: يتم تسحيح النحاس مع اليود ووجود ايون الحديد عامل مؤثر يمكن حجب ايونات Fe^{+3} قبل التسحيح فنجعلها غير فعالة تجاه اليود.

{Fe^{+3} , Cu^{+2} نتخلص منها} + I- → Masking → تكوين معقد

{I, Cl} + Ag → {AgCl, AgI}

عند استخدام الامونيا لفصل اليوديد عن الكلوريد يذوب AgCl اما AgI فلا يذوب مع NH_4OH لان Ksp عالي.

2- طرائق الفصل Separation Methods

حيث يحول الطور الواحد الى طور جديد (او الى نظام ذو عدة أطوار) وتقسم الطرائق الى قسمين بصورة عامة:

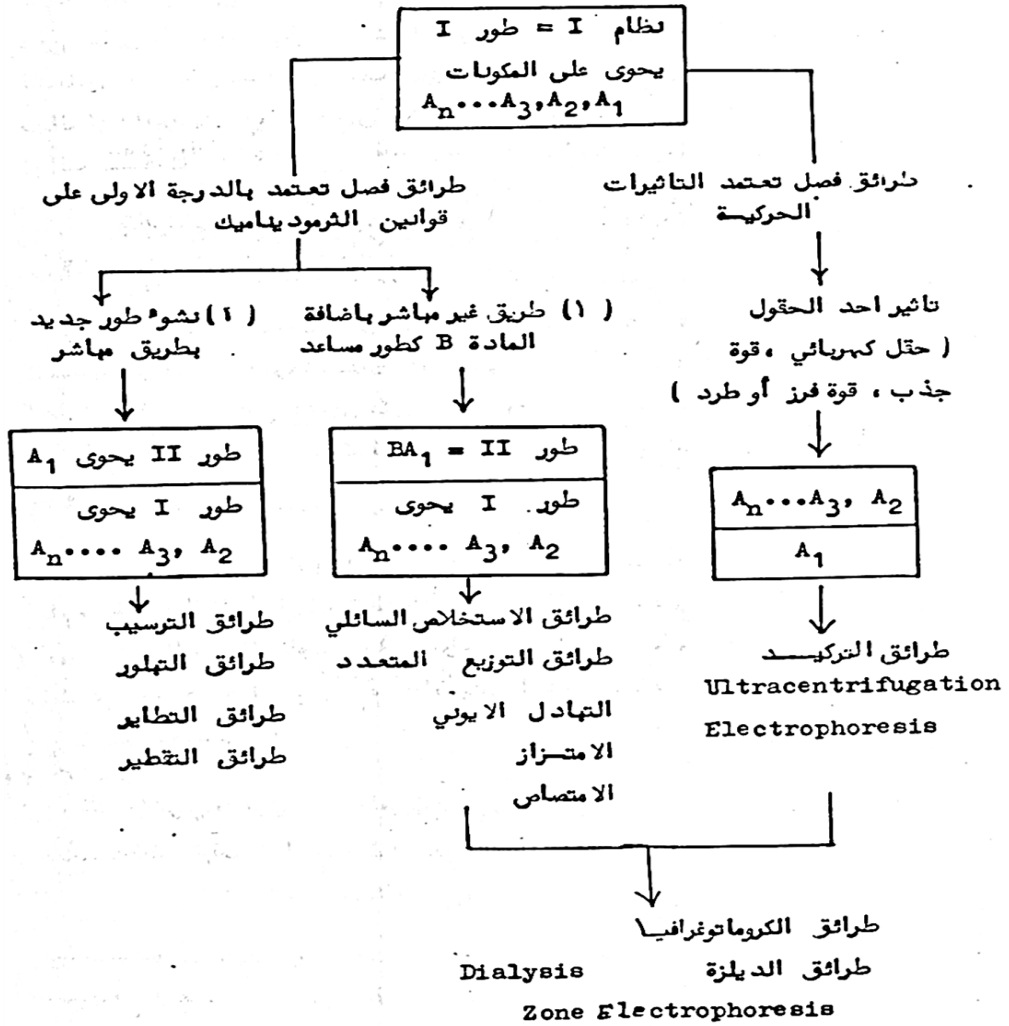
أولا: - طرائق الفصل التي تعتمد على التأثيرات الحركية

ثانياً: - طرائق الفصل التي تعتمد على قوانين الثرموداينميك. وهي نوعين: -

1- **طرائق مباشرة:** ينتج فيها طور جديد نتيجة تفاعل كيميائي.

2- **طرائق غير مباشرة:** تعتمد على إضافة طور مساعد من قبل المحلل الكيميائي يكون على تماس مع الطور الأصلي ويكون قليل الامتزاج والتأثر والتأثير مع هذا الطور ولكنه يؤدي عند حصول الاتزان الى اختفاء اكبر كمية من المكون A الى الطور الثاني وبقاء المكونات الأخرى في الطور الأول.

ويمكن توضيح طرائق الفصل بالمخطط التالي: -



تصنيف طرائق الفصل حسب طبيعة الأطوار

نوع الطور	اسم الطريقة	حالة النموذج	معالجة النموذج	الطرائق العامة لفصل الأطوار
صلب / سائل	ترسيب	سائل	عامل مرسب	الترشيح او الفرز
	عزل او ترسيب كهربائي	سائل	تيار كهربائي	وضع القطب
	تصفية او إذابة انتقائية	صلب	مذيب انتقائي	ترشيح
	تبادل ايوني	سائل	مبادل ايوني	عمود معبأ بالمبادل
	امتزاز كروماتوغرافي	سائل	مادة مازة صلبة	عمود معبأ بالمادة المازة
صلب / غاز	تطاير	صلب	حرارة	تكثيف
	امتزاز انتقائي	غاز	مادة مازة صلبة	عمود معبأ بالمادة المازة
	كروماتوغرافيا (غاز/صلب)	غاز	مادة مازة صلبة	عمود معبأ بالمادة المازة
سائل / سائل	استخلاص	سائل	مذيب لا يمتزج	قمع فصل
	توزيع كروماتوغرافي	سائل	مذيب محمول على ساند	عمود معبأ
	ترسيب على قطب زئبق	سائل	تيار كهربائي وقطب زئبق	قمع فصل
سائل / غاز	تقطير	سائل	حرارة	عمود تقطير ومكثف
	كروماتوغرافيا (غاز/ سائل)	غاز	مذيب محمول على ساند	عمود معبأ

	امتصاص انتقائي	غاز	مذيب انتقائي	مرور الغاز خلال مذيب
ان انتقال الدقائق وتوزعها بين طورين تتوقف على عدة متغيرات منها حجوم الطورين وعدد مرات الاستخلاص وكذلك القوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار تتوقف على عوامل عديدة مثل حاصل الإذابة والتوزيع والتبادل و الامتزاز وغيرها.				

ويمكن تقسيم هذه القوى الى: -

1. قوى التشتت Dispersion يعتمد الذوبان على انتشار دقائق المذاب بين دقائق المذيب وطبيعة القوى قطبية او غير قطبية.
2. قوى استقطاب Orientation المذاب والمذيب يمتلكان دايبول ثابت.
3. قوى الحث Induction عندما يحوي أحد المكونات على دايبول ثابت قد يؤدي الى تكوين دايبول في دقائق المكون الأخر عن طريق الحث.
4. قوى كيميائية: منها: ا- المقدرة على بناء شبكة أيونية او عدمها
   ب- تكوين أواصر هيدروجينية
   ج- تكوين معقدات
   د- تفاعلات أكسدة واختزال

أولا - طرائق الفصل التي تعتمد على التأثيرات الحركية Separation depend on kienatic effect

وتعتمد على استغلال الخصائص الحركية للدقائق وتستخدم على الأغلب في فصل الغرويات او المركبات ذات الجزيئات الكبيرة، حيث يمكن الاستفادة من الاختلاف في الجاذبية او القوة الطاردة عندما يكون الفرق في كتلة دقائق المكون المراد فصله تختلف عن دقائق المكونات الأخرى الموجودة في النظام. ان سرعة ترسيب الجزيئات تعتمد على قوة الجاذبية من جهة وعلى قوة احتكاك الدقائق والجزيئات المتحركة خلال الوسط العالق من جهة أخرى وتصل سرعة الترسيب الى حالة الاستقرار عند تساوي هاتين القوتين ومن الأمثلة على هذا النوع من الفصل هو: -

طرائق الكروماتوغرافيا Chromatography

هي طرائق متعددة لفصل مكونات خليط حيث يجري توزيع المكون المطلوب فصله بين طورين طور ثابت وطور متحرك وفي اغلب الأحيان تكون هذه الطرائق لفصل وتقدير في نفس الوقت وإنها تمتاز بالسهولة والسرعة أضافة لكونها تحتاج كمية صغيرة من المكونات.

طرائق الديلزة (النضوح) Dialysis

أساس الطريقة دراسة التنافذ خلال المحاليل وان هناك نوعين من المحاليل غروية وحقيقة حيث ان الغرويات او العوالق لا يمكنها النفوذ خلال الأغشية على عكس المحاليل الحقيقية التي تنفذ خلال الأغشية المسامية يمكن ان تسمى بظاهرة النضوح Dialysis ودقائق المذاب تنفذ خلال الغشاء من المناطق ذات التركيز العالي الى المناطق الاوطأ بالتركيز.

الانتقال الكهربائي Electrophoresis

هو انتقال الدقائق المشحونة في محلول الكتروليتي تحت تأثير مجال كهربائي فهذه الدقائق ستتحرك نحو الانود إذا كانت مشحونة بشحنة سالبة ونحو الكاثود إذا كانت مشحونة بشحنة موجبة لذا حركة أي ايون داخل المجال الكهربائي تسمى الانتقال الكهربائي.

ثانيا-طرائق الفصل التي تعتمد على التوازنات الثرموداينميكية Separation depend on thermodynamicequilibrium

يتم هذا النوع اما بطرائق مباشرة او غير مباشرة فلغرض فصل المكون A1 ستتوزع كميته الأصلية m_0 –إثناء عملية الفصل– بين الطورين وعملية التوزع هذه هي عملية ديناميكية حيث يستمر انتقال دقائق المكون A1 من الطور الأول الى الطور الثاني وبالعكس حتى نشوء حالة التوازن وبعد نشوء حالة التوازن هذه ستكون كمية A1 في الطور الأول مساوية للمقدار M_1 وفي الطور الثاني مساوية للمقدار M_2 ويمكن تمثيل هذه العلاقة بين هذه الكميات في الأطوار المختلفة بالعلاقة التالية:-

$$\frac{M_2}{M_2+M_1} = \frac{M_2}{M_O} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

هذا التوزع بين الطورين يعد مقياس لمدى او فاعلية عملية الفصل المطلوب كما ان هذا التوزيع يبين احتمالية بقاء او انتقال دقائق المكون A1 في الطور رقم 2. وعند ثبوت درجة الحرارة فان هذه الاحتمالية تتوقف على عدة متغيرات هي حجم الأطوار والقوى المؤثرة بين الدقائق في كل طور من الأطوار وعدد مرات التوزيع بين الأطوار ويمكن تمثيلها بالمعادلة التالية: -

$$\frac{M_2}{M_2 + M_1} = F\,(W_1, W_2, V_1, V_2, n) = S \ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

حيث W_1 و W_2 هي القوى المؤثرة بين الدقائق بين الطورين رقم 1 و 2 على التوالي V_1 و V_2 حجم الطور الأول والثاني على التوالي اما n فهي عدد مرات (خطوات) التوزيع حيث تتوقف قيمتها (وكذلك حجم الأطوار) على اختيار طريقة العمل. اما القوى

المؤثرة في الطور الأول W_1 فتقررها على الأغلب طبيعة النموذج وعلى هذه القوى والقوى المؤثرة بين الدقائق في الطور الثاني تتوقف مقدار احتمالية انتقال الدقائق او توزعها بين الطورين عند ثبوت المتغيرات الأخرى أي V_1 و V_2 و n ومن القوى المؤثرة والمهمة في عملية الفصل هي K_{SP} وقانون التوزيع والتبادل الأيوني وايزوثرمات الامتزاز وغيرها. ويمكن ان تؤثر أكثر من قوى واحدة على فاعلية طريقة الفصل المختارة.

وهذا التأثير قد يكون باتجاه واحد او أكثر قد يفصل مادة أخرى مع المادة المراد فصلها وفي طرائق الفصل التي ينشأ فيها حالة توازن لا يمكن ان يكون هناك فصل تام 100 % في الواقع العملي ويكفي وجود الشروط التالية للوصول الى فصل يقارب الفصل التام.

الشرط الاول - ان لا يزيد المتبقي من المكون A1 في الطور الأول على 0.1 % (0.001) ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة التالية: -

$$1 \geq \frac{M_{1,2}}{M_{1,1}+M_{1,2}} = S1 \geq 0.999 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$M_{1,1}$ و $M_{1,2}$ هي كمية A1 في الطور الأول والثاني على التوالي اما S1 فتمثل مقدار استرجاع A1 من الطور الأول.

الشرط الثاني - عدم جواز انتقال أكثر من 0.1 % من المكون المشوش A2 او أي مكون مشوش أخر في الطور الثاني ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلة: -

$$1 \geq \frac{M_{2,1}}{M_{2,2}+M_{2,1}} = R1 \geq 0.999 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

$M_{2,1}$ و $M_{2,2}$ هي كمية المكون A2 في الطور الأول والثاني على التوالي إما R فتمثل مقدار او كمية الاستبقاء Retention وتسمى أيضا عامل الإعاقة او الاحتجاز Retartation Factor وبذلك ينبغي ان تخضع النسبة بين كمية المكون A1 وكمية المكون A2 في الطور الثاني الى العلاقة التالية: -

$$\frac{M_{2,2}}{M_{1,2}} \leq 0.001 \ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

وإذا اعتبرنا R الجزء المتوازن من المذاب في الطور رقم 1 فيكون الجزء المتوازن من المذاب في الطور رقم 2 مساوي للمقدار 1-R وبهذا فان المقدار $\frac{R}{1-R}$ سيمثل الجزء من جزيئات المذاب في الطور 1 مقسوما على الجزء في الطور 2 أي ان:-

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_1V_1}{C_2V_2} \ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث ان: - $M_{2,1} = C_1V_1$ و $M_{2,2} = C_2V_2$

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.