طرائق الفصل بالترسيب

الأساس الذي تعتمد عليه هذه الطرائق هو اختلاف المواد الكيميائية في قابلية الذوبان لذلك فأن دراسة حاصل الإذابة مهم في إجراء عملية الفصل. ان إمكانية الفصل او عدمها تعتمد على عدة عوامل منها حدوث او عدم حدوث التلوث بالترسيب المشارك او الترسيب اللاحق او تأثير العوامل المختلفة على الذوبانية او قد يكون على نوعية العامل المرسب فيما لو كانت إضافته تؤدي الى نشوء راسب غروي او بلوري ولهذا استخدمت عوامل مرسبة كثيرة عضوية ولا عضوية كما يمكن إحداث عملية الفصل عند تداخل بعض الايونات باستخدام عوامل الحجب او استخدام أسلوب إزالة الحجب.

ان طرائق الفصل بالترسيب تعتمد أساسا على نشوء طور جديد صلب عادة نتيجة تفاعل كيميائي وهذا الطور الصلب الجديد يراعى فيه ان يكون أصغر حجما من الطور الأصلي كما يفضل ان ينقل المكون المطلوب فصله الى هذا الطور الصلب الجديد دون المكونات المشوشة غير المرغوب فيها. ان اختيار الطريقة المناسبة للفصل تعتمد على المكون المراد فصله فيما لو كان متواجدا بتراكيز معتدلة او ضئيلة.

أولا"- فصل المكون المتواجد بتراكيز معتدلة بالترسيب

تستند على اختلاف ذوبانية كبريتيدات الفلزات وهيدروكسيداتها مما يسهل تصنيفها في مجاميع وطوائف فالايونات التي تشترك في عامل مرسب واحد وتكون أملاح او رواسب متقاربة في شحة ذوبانها تصنف عادة في مجموعة واحدة وعلى هذا الأساس قسمت الى ست مجاميع هي: -

1. مجموعة حامض الهيدروكلوريك
2. مجموعة كبريتيد الهيدروجين
3. مجموعة الامونيا
4. مجموعة كبريتيد الامونيوم
5. مجموعة كاربونات الامونيوم
6. فلزات ليس لها عامل مرسب مشترك. ويمكن تمثيل تلك المجاميع بالجدول التالي: -

HCl 1	H_2S 2	NH_4OH 3	$(NH_4)_2S$ 4	$(NH_4)_2CO_3$ 5	6 تكون ذائبة
$AgCl$ Hg_2Cl_2 $PbCl_2$	HgS CuS CdS Bi_2S_2 As_2S_3 Sb_2S_3 SnS فلزات لها قيمة ($K_{SP} < 10^{-25}$)	$Fe(OH)_3$ $W(OH)_3$ $Al(OH)_3$ لها قيمة ($K_{SP}<10^{-30}$)	MnS ZnS CoS NiS يكون لها قيمة ($K_{SP} > 10^{-25}$)	$BaCO_3$ $SrCO_3$ $CaCO_3$	لا يوجد لها عامل مرسب مشترك Na^+ K^+ Mg^{+2}

ثانيا"- فصل المكون المتواجد بتراكيز ضئيلة بالترسيب

يتم عن طريق الترسيب غير المباشر لفصل المكون المطلوب ومن هذه الطرق التي لها تطبيقات واسعة في الكيمياء التحليلية:

1- **المجمعات *Collectors***: وهي عملية تجميع المكون المراد فصله عن الراسب ويكون الراسب في هذه الحالة كبير نسبيا يسهل جمعه وفصله عن المحلول إلام عن طريق الترشيح وله القابلية على جمع اكبر كمية من المكون المطلوب دون المكونات الأخرى المشوشة وان لا يتداخل المجمع مع المكون وان يساعد على أغناء المكون من خلال فصله عن الحجم الكبير للمحلول إلام الى حجم صغير نسبيا وتستخدم المجمعات بشكل واسع عند ترسيب الكبريتيدات CuS مثلا يستخدم كمجمع وحامل للموليبدينيوم والزنك حيث يستخدم المجمع كحامل أيضا فمثل يمكن فصل كميات ضئيلة نسبيا من Mn على شكل MnO_2 يساعده Fe^{+3} حيث يعمل Fe^{+3} كحامل للـ MnO_2 مهما بلغت كمية هذا الاوكسيد من الصغر. كما يعمل هيدروكسيد الالمنيوم كجامع لايون التيتانيوم عندما يراد تقديره مهما كانت كميته صغيرة.

2- **تكوين البلورات مختلطة:** تتكون البلورات المختلطة عادة عندما يكون المجمع بلورات مماثلة لبلورات المكون والتجميع سيكون تاما تقريبا وهذا يتحقق بسبب: -

a) ان أنصاف أقطار الايون المجمع قريبة او مساوية لقطر الايون المراد تجميعه.

b) يشترك الاثنان بعامل مرسب واحد يكّون معهما مركب شحيح الذوبان.

ومن الأمثلة فصل وتقدير الراديوم المتواجد بكمية ضئيلة في محلول حجمه 250 ml حيث يمكن معرفة تركيز الراديوم من قياس شدة الإشعاع وبما ان Ra مادة مشعة وتتناسب شدة إشعاعه مع تركيزه ولكن وجود تراكيز ضئيلة جدا من Ra في محلول حجمه كبير يجعل من الصعب قياس شدة الإشعاع لذا يجمع Ra عن طريق ترسيبه على شكل كبريتات مع $BaSO_4$ حيث يتبلوران بشكل متماثل ويكونّان بلورات مختلطة (Ba = 1.34 , Ra = 1.43) وكمية الراسب تكون عادة صغيرة نسبيا يمكن قياس شدة الإشعاع فيه بسهولة خاصة وان الباريوم مادة غير مشعة أي لا تتداخل او تشوش على القياس. لذا فأن Ra نصف قطره مقارب لنصف قطر Ba وان Ra و Ba كلاهما كاتيون وان العامل المرسب لهما هو SO_4^{-2}.

3 - طرائق الترسيب التجزيئي: اذا كان المحلول يحوي على المكون A_1 بتراكيز ضئيلة والمطلوب فصله ويحوي كذلك على المكون A_2 بتراكيز معتدلة فمن الممكن اختيار عامل مرسب مشترك يرسبها ترسيبا مشاركا. وهذه الطريقة تشابه إضافة المجمعات سوى ان المجمع في هذه الحالة موجود ضمن مكونات النموذج ولا يضاف من قبل المحلل الكيميائي فمثلا يمكن فصل الكادميوم بوجود كمية كبيرة من الزنك بترسيبهما على شكل كبريتيدات حيث يكون الزنك كمجمع وحامل في نفس الوقت بشرط عند التقدير النهائي للكادميوم لا يوجد تداخل للزنك يؤثر في عملية التقدير.

4 – طرائق الامتزاز: يكون لبعض الرواسب القابلية على تكوين مركبات شحيحة الذوبان مع كميات ضئيلة من المكونات الأخرى الموجودة في المحلول. مثال: $Fe(OH)_3$ له القابلية على تكوين زرنيخات الحديديك الشحيحة الذوبان مع As^{+5} و As^{+3} كذلك مع الفوسفات حيث يكون فوسفات الحديديك بسبب حصول امتزاز لزرنيخات الحديديك على راسب $Fe(OH)_3$.

5 – تكوين ملغم مع الزئبق: يمكن فصل الفلزات الموجودة بشكل تركيز ضئيل عن طريق مفاعلتها مع الزئبق مكونه رواسب على شكل ملاغم مما يؤدي الى فصل هذه الفلزات عن الفلزات الأخرى التي لا تكون ملاغم مع الزئبق. فمثلا يمكن فصل الكميات الضئيلة من العناصر الموجودة في سبيكة من الالمنيوم عالي النقاوة حيث يؤخذ النموذج من الالمنيوم ويغطى بحوالي غم واحد من الزئبق ثم يذاب في حامض الهيدروكلوريك حيث يذوب الالمنيوم بينما فلزات مثل الكادميوم والكاليوم والثاليوم والخارصين والبزموث والايريديوم تترسب مع الزئبق على شكل ملغم ومن الممكن استعادة الزئبق بعد إذابة الملغم حيث يترسب الزئبق بوساطة حامض الفورميك.

6 – الفصل بالترسيب الكهربائي: من الممكن فصل فلزين عن بعضهما إذا كان هناك فرق جهد كافي بينهما فعند مرور تيار ثابت خلال محلول يحوي ايونات نحاس وكادميوم فان ايون النحاس هو الذي يترسب على قطب الكاثود أولا لأنه يمتلك جهد اختزال أكبر، وتفضل هذه الطريقة في فصل الايونات المعتدلة التركيز.

تقنيات الفصل بطرائق غير مباشرة

يقصد بالطرائق غير المباشرة هو ان المحلل الكيميائي يستخدم طورا مساعدا ثانيا يضيفه للطور الأول بينما في الطرائق المباشرة ينشأ الطور الأول نتيجة تفاعل كيميائي مثلا والذي يؤدي إلى تحول الطور الواحد (عادة سائل) ألى طورين، طور طلب (مثل الراسب) وطور سائل في عمليات الترسيب. أما في الطرائق غير المباشرة فإذا كان هناك مادتين A, B متواجدتين في نفس الطور (مثلا محلول مائي) وليكن طور رقم I وأريد فصل A عن B فيجب اضافة طور ثاني (طور II) تؤدي اضافته الى الطور الأول لتسهيل عملية فصل المكون المطلوب عن المكونات الأخرى الموجودة في الطور رقم I أما من شروط الطور المضاف رقم II هو عدم امتزاجه مع طور رقم I كما ان المادة A والمادة B تتوزع بين هذين الطورين غير المتجانسين بصورة غير متساوية. ان توزع المادتين (المكونين) بشكل غير متساوي بين هذين الطورين سيؤدي إلى فصل المكون A عن المكون B أو على الأقل فصل جزء كبير من A عن الجزء الأكبر من B.

الطور رقم I

A	**B**

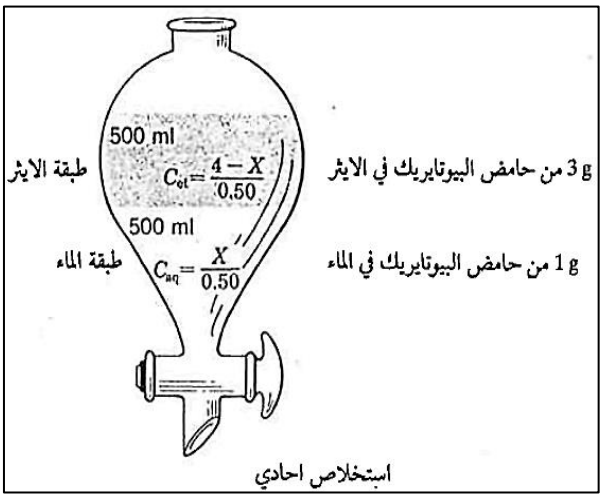
الطور رقم II

بعد تكرار تبديل الطور رقم II يحصل الاتزان الآتي:

A	**B**	⇌	**A**	**B**

ان الطرائق التي تؤدي إلى حصول التوازن أعلاه تختلف تقنيا عن بعضها البعض وأهم هذه الطرائق الاستخلاص والتوزيع والتبادل الأيوني والكروماتوغرافيا سيتم التطرق إلى كلا منها بشيء من التفصيل.

الفصل السادس: الاستخلاص بالمذيب Solvent Exrtaction



تعتمد طرائق الاستخلاص بالمذيب أو استخلاص (سائل – سائل) على مبدأ توزع المذاب بنسبة عالية بين طورين سائلين لا يمتزجان مع بعضهما البعض وان عملية التوزيع تصل إلى حالة الاتزان عند تساوي الطاقة الحرة للمذاب في كلا الطورين. اما عمليات استخلاص صلب – سائل يطلق عليها اسم الإذابة الانتقائية حيث يعامل النموذج الصلب بسائل معين (مذيب انتقائي) يذيب أحد المكونات دون المكونات الأخرى للنموذج. أن استخدام طرائق الفصل السائلي ليس فقط لغرض فصل مكون عن آخر وإنما تستخدم في أحيان كثيرة لغرض قياس تركيز المكون المراد تقديره كميا وخاصة إذا كان هذا المكون متواجد بتركيز ضئيل في المحلول المائي حيث يمكن استخدام مذيب عضوي مناسب وبكمية صغيرة منه ينتقل المكون من الحجم الكبير للطور المائي إلى الحجم الصغير من الطور العضوي مما يؤدي إلى زيادة تركيزه.

من الأمثلة على استخلاص سائل – سائل عملية استخلاص الجزيئات البسيطة مثل اليود، ان جزيئة اليود قليلة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء وجيدة الذوبان في المذيبات غير القطبية (المذيبات العضوية) ولغرض فصل اليود من المحلول المائي يجب اختيار طور ثاني مساعد يضاف إلى الطور المائي وان هذا الطور المساعد لا يمتزج مع الماء من جهة وتكون ذوبانية اليود فيه جيدة من جهة أخرى. يتم اختيار CCl_4 ليضاف إلى الطور المائي في قمع الفصل سيتوزع اليود بين الطورين المائي والعضوي حتى تنشأ حالة اتزان: -

$$I_2(w) \rightleftharpoons I_2(CCl_4)$$

$$\frac{I_2(w)}{I_2(CCl_4)} = \text{كمية ثابتة}$$

وعند تركيد الطورين السابقين سينفصلان عن بعضهما ويكون الطور الخفيف في الأعلى والطور الثقيل إلى الأسفل وبسبب الذوبانية الجيدة لليود في CCl_4 فمن المتوقع انتقال نسبة كبيرة من جزيئات اليود من الطور المائي إلى الطور العضوي.

لا يمكن استخدام الكحول الأثيلي بدلا من CCl_4 لغرض فصل اليود وذلك لأن الكحول الأثيلي يمتزج مع الماء وبالتالي يحدث تأثيرا متبادلا بين الطورين أي يصبح كانه طور واحد وتصبح ذوبانية اليود متساوية في هذا الطور الواحد بدلا من اختلاف ذوبانية الجزيئة في الطورين.

قد تتم عملية ازالة المذاب من الطبقة العضوية (المذيب) لغرض اجراء التحليل النوعي الكمي وهذه العملية تسمى انصال (النزع *Stripping*) وقد لا تتطلب عملية الكشف عملية انصال بسبب امكانية اجراء الكشف دون تداخل المذيب سواء كان في قياس الامتصاصية او الشدة اللونية وغير ذلك وقد يكتفى في الانصال اجراء عملية تبخير المذيب ولكن يجب الانتباه إلى قيمة *pH* المحلول الموجود فيه المعقد خشية تغير صيغة المعقد المتكون.

ان ثوابت الاتزان في هذه العمليات تختلف حسب المذابات المختلفة وبهذا يمكن الاستفادة من هذا الاختلاف في التوزيع لغرض الفصل.

نسبة التوزيع ومعامل التوزيع Distripution & Coefficent Distripution

تشمل نسبة التوزيع جميع المكونات للمذاب في كل طور، وفي المحاليل المثالية ينسب معامل توزيع المادة A بين الطورين الى الطاقة الحرة اللازمة لنقل مول واحد من A من طور إلى آخر فإذا فرضنا زوج من المحاليل المثالية فالجهد الكيميائي للمذاب المتجزء بين الطورين يمثل بما يلي:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \quad \dots (1)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2 \quad \dots (2)$$

μ_1 μ_2 يمثلان الجهد الكيميائي للمذاب في الطورين المائي والعضوي. μ_1^0 و μ_2^0 يشيران الى الجهد القياسي للمذاب في الطورين المائي والعضوي.

X_1, X_2 التراكيز المولارية للمكون A في الطورين المائي والعضوي.

R الثابت العام للغازات و T درجة الحرارة المطلقة.

ففي حالة التوازن يكون الجهد الكيميائي للمذاب متساويا في الطورين أي $\mu_1 = \mu_2$

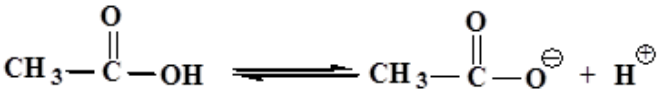
$$\mu_1^0 + RT \ln X_1 = \mu_2^0 + RT \ln X_2 \quad \ldots\ldots\ldots (3)$$

باعادة ترتيب المعادلة

$$\frac{x_2}{x_1} = k_d = e^{-\frac{\Delta \mu^o}{RT}} \ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

والفرق في الجهد الكيميائي القياسي يعبر عن الشغل اللازم لنقل مول واحد من المذاب من طور الى اخر. ويعني الحد Kd معامل التوزيع وعند الوصول الى النقطة التي يصبح فيها أحد او كلا الطورين مشبعا بمذاب معين يكون Kd غير معتمد على التركيز الكلي الحقيقي في كل طور اي يعتبر معامل التوزيع كمقياس لقابلية الذوبان النسبية لنوع معين في كل من الطورين. وعندما تتضمن عملية التوزيع عبر حدود الطور أكثر من مادة واحدة فينص قانون نيرنست على ان كل مكونة تتوزع بصورة مستقلة عن المكونات الاخرى.

يستعاض احيانا عن Kd بنسبة التوزيع D (اي Kd = D) حيث ان المعادلة (4) تصح عندما تكون دقائق المكون على نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين ولكن وجود المذاب على نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين يكون نادرا عند اجراء عملية الفصل بالاستخلاص بسبب حصول عملية اتحاد او تكوين معقدات مما يؤدي الى نشوء توازنات كيميائية ثانوية في أحد الاطوار او كليهما فمثلا الحوامض الكربوكسيلية مثل حامض الخليك تتواجد في الطور المائي بشكل متفكك وغير متفكك:



لذلك يستعاض عن معامل التوزيع Kd بنسبة التوزيع D

$$D = \frac{[C_A]_{org}}{[C_A]_{aq}}$$

$[C_A]_{orq}$ التركيز الكلي للمذاب في جميع صيغه بالطور العضوي

$[C_A]_{aq}$ التركيز الكلي للمذاب في جميع صيغه بالطور المائي

ان معامل التوزيع D = Kd في المجاميع التي تكون فيها المادة على نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين.

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.