

**الباب الخامس**  
**التحليل الكمي الوزني**



## الباب الخامس

### التحليل الكمي الوزني

#### طرق التحليل الكمي الوزني Quantitative Gravimetric methods

هي طرق التحليل الكمي التي تعزل فيها مادة معلومة التركيب الكيميائي بصورة نقية و توزن في ميزان تحليلي حساس. و على الرغم من الوقت الطويل الممل الذي تتطلبه هذه الطرق لإنجازها و النواقص الكثيرة التي تعاني منها، فإنها ما تزال هي الطرق القياسية المعول عليها في تعيين الأوزان الذرية للعناصر الكيميائية و الأوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية. و لأن طرق التحليل الوزني تسمح بتعيين ذي دقة تقرب من 0.01%–0.02 (دقة مطلقة) فإنها لذلك تمتاز على دقة الطرق الحجمية. و قد تطورت هذه الطرق في السنين الأخيرة باستعمال المرسبات العضوية، كما اكتسبت أهميتها الكبرى في فصل النظائر المشعة و كذلك في التحليلات الكيميائية الإشعاعية و النووية. يمكن تقسيم طريق التحليل الوزني المتعددة الكثيرة إلى ثلاث مجاميع من الطرق:

#### ١- طرق الانحلال و التطاير Volatilization methods:

##### أ - انحلال مواد صلبة في درجات حرارة عالية:

إن أبسط طرق التحليل الوزني تعتمد على انحلال مادة صلبة بالحرارة لتعطي مادة صلبة أخرى معلومة الصيغة الكيميائية يمكن وزنها بسهولة، فمثلا تتحلل كربونات الكالسيوم  $CaCO_3$  و كربونات المغنسيوم  $MgCO_3$  بتسخينها في درجات الحرارة العالية إلى أكاسيدها  $CaO$  و  $MgO$  و محررة غاز ثاني أكسيد الكربون المتطاير.

حيث يمكن إجراء التعيين المباشر و ذلك بوزن المادة المتبقية بعد الإزالة

التامة لثاني أكسيد الكربون. و من الفرق في الوزن قبل و بعد التطاير يمكن حساب قيمة مكون معين من مكونات المركب. لذلك فإن إحدى طرق الفحص القياسية في تحليل حجر الكلس تعتمد على تسخين وزن معين من النموذج إلى أكثر من 900°م، حيث ينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون فيعتبر النقص في الوزن نتيجة لذلك مقياسا جيدا للكاربونات في حجر الكلس. و يبين الجدول التالي انحلال بعض المركبات اللاعضوية الصلبة في درجات الحرارة المقابلة لها.

انحلال بعض المواد الصلبة اللاعضوية		
التفاعل	درجة الحرارة م°	ضغط الانحلال جو
$2\text{NaHCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	270	1
$2\text{CsHCO}_3 \longrightarrow \text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$	175	1
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	910	0.05
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1180	0.05
$\text{Ca}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Ca}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2$	990	0.05
$\text{MgCO}_3 \longrightarrow \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	550	1
$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	900	1
$2\text{BaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{BaO}(\text{L}) + \text{CO}_2(\text{g})$	1350	1
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g})$	220	1
$\text{Ag}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	300	1
$\text{HgO} \longrightarrow \text{Hg}(\text{L}) +$	100	1
$\text{BaO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{BaO}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$	800	1
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{LiCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	100	0.13
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$	475	Dec. 1-2h
	-	

## ب-امتصاص النواتج الغازية:

تعتمد هذه الطريقة بالأساس على امتصاص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية Specific absorbent و من ثم وزنها بميزان حساس. و من الأمثلة على ذلك تحليل خليط من بخار الماء و ثاني أكسيد الكربون حيث يمرر الخليط أولاً في أنبوب جاف موزون يحتوي على بركلورات المغنسيوم اللامائية ليمتص الماء و ثانياً في أنبوب موزون آخر يحتوي على الاسكارايت Ascarite (ألياف اسبستوسية مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم) الذي يمتص ثاني أكسيد الكربون.

و تعود لهذه الطرق و على سبيل المثال امتصاص الماء بالمواد الممتصة له مثل  $\text{CaCl}_2$  و  $\text{P}_2\text{O}_5$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و غيرها مما يستعمل بكثرة لامتصاص الماء في الحالات التي يكون فيها الماء أحد نواتج تفاعل تأكسد المركبات العضوية المحتوية في تركيبها على الهيدروجين بواسطة الأكسجين.

## ٢- طرق العزل Isolation methods:

تعزل في هذه الحالة كميًا مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة و نقية و توزن في الميزان الحساس. و تستعمل هذه الطريقة مثلاً في تعيين الذهب و النحاس كميًا في سبائكها. حيث يتم الحصول على محلول يحتوي على أيونات الذهب و النحاس عند إذابة عينة معينة من سبيكة في الماء الملكي. و عند إضافة مادة مختزلة إلى المحلول الناتج فإن أيونات الذهب تختزل إلى عنصر الذهب و لا يؤثر المختزل على أيونات النحاس و هكذا يمكن فصل كل الذهب في حالة كيميائية نقية.

و يستعمل لهذا لغرض بيروكسيد الهيدروجين كمادة مختزلة. و نجد أن الذهب المنفصل يرشح و يغسل بمحلول مخفف من حامض الهيدروكلوريك لإزالة المواد الشائبة، ثم يوضع مع ورقة الترشيح في بودقة خزفية نظيفة ذات وزن ثابت

و تجفف و تحرق و تحمص لإزالة المواد الإنشائية المتطايرة و توزن بعد التبريد.  
و لغرض تعيين النحاس فيؤخذ الراشح المتبقي و يمرر فيه تيار كهربائي ثابت  
في ظروف معينة فيترسب فلز النحاس كميًا على كاثود موزون متعادل. و من  
الفرق في الوزن قبل و بعد التحليل نحصل على وزن النحاس. و تسمى هذه  
الطريقة بطريقة التحليل الوزني الكهربائي.

### ٣- الفصل الكمي للرواسب أو الطرق الترسيبية الوزنية:

#### Quantitative Isolation of precipitates or Gravimetric precipitation methods:

إن كثيرا من طرق الفصل الترسيبي المستعمل في التحليل النوعي يمكن  
تطبيقها في التحليل الكمي الوزني. فلتعيين أيون الكبريتات في مادة ما مثلا، يذاب  
وزن معين من تلك المادة في الماء و تحمض بحامض النتريك و يضاف إليها نترات  
الباريوم حيث تترسب كبريتات الباريوم و يفصل الراسب بالترشيح و يغسل  
الراسب بالماء المقطر و من ثم يجفف و يحرق و يوزن و يحسب وزن الراسب و  
من ثم النسبة المئوية للكبريتات في النموذج المحلل.

و يتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية  
لغرض الحصول على الراسب كميًا و بنقاوة عالية جدًا. و هذا يتطلب نقل الراسب  
بصورة تامة إلى ورقة ترشيح خاصة و من ثم غسله من الشوائب بمحاليل غسل  
خاصة لا تترك أثرا. و أخيرا يجب أن يجفف تحت ظروف لا يحدث فيها تفكك أو  
تأكسد.

و هذه العمليات تتطلب مهارة عالية في كل خطوة و ربما كان الجزء  
الأصعب من التحليل هو جمع و غسل و تجفيف الراسب حيث يجب جمعه بصورة  
تامة دون فقدان أي جزء صغير منه و يجمع الراسب عادة في ورقة ترشيح على  
قمع مخروطي الشكل أو على سطح مرشح قوي ميكانيكي مكونا قعر بودقة ترشيح  
مثبتة على قمع. و يجري نقل الراسب كميًا على السطح المرشح بمساعدة قنينة

الغسيل و كاشطة مطاطية (قضيب زجاجي ينتهي برأس مطاطي) و ذلك بمهارة تتطلب التنسيق بين اليد الماهرة و التركيز الذهني و الرؤيا الجيدة.

و عند جمع الراسب و غسله على ورقة الترشيح عديمة الرماد Ashless filter paper فإن مخروط الورقة يجب أن ينقل إلى بودقة نظيفة جافة ذات وزن ثابت معلوم سلفا، ثم يسخن الراسب في البودقة بصورة تدريجية إلى درجة 800°م. و بهذه الطريقة يصبح الراسب جافا بصورة تامة و تحترق الورقة. و إذا ما جمع الراسب في بودقة ترشيح موزونة فإن الترشيح يمكن تسريعه باستعمال مضخة ماصة بلطف، ثم تجفف بودقة الترشيح مع الراسب تحت ظروف معتدلة، في درجة حرارة 110 °م أو في مجفف مفرغ Vacuum desicator.

و هناك أسبابا رئيسية علمية و تقنية تتطلب إدخال هذا النوع من طرق التحليل في المقررات التدريسية و ذلك لأن أسسه النظرية و تقنياته المهمة كالفصل و التبلور و التجفيف هي من بين العمليات المعملية الأساسية في الكيمياء و التي يجب أن يتعلمها الطالب بدقة و بصورة مضبوطة.

و تتضمن طرق التحليل الوزني مرتين، اولهما قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج المراد تحليله. ثانيهما أو النهائية تكون بعد انتهاء عمليات الفصل بالترسيب و الترشيح و الغسل و التجفيف و الحرق و التحميص و الحصول على المادة بصورة نقية و بصيغة كيميائية معلومة.

و في كل عملية تعيين وزني بالترسيب (عدا الترسيب الكهربائي) يتكون الراسب بمزج محاليل مادتين كيميائيتين أو أكثر و يجب أن تكون طبيعة التفاعلات التي تجري خلال عملية المزج لتكوين الرواسب معروفة، كما يجب أن تكون طبيعة العلاقة و التأثيرات المتبادلة بين الراسب و المحلول الذي انفصل عنه واضحة، و أن يكون الترسيب كمي و غير ملوث بمادة أخرى.

و لغرض فهم التحليل الوزني يجب أن نتفهم ميكانيكية Mechanism الترسيب و الذوبانية و نمو البلورات و أنواع الرواسب و طبيعتها، حيث توجد

هناك رواسب بلورية و رواسب جيلاتينية و رواسب ليس لها شكل بلوري أو رواسب غروية. كما يجب أن نفهم العوامل المؤثرة على الترسيب و العوامل المؤثرة على ذوبانها.

### الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني:

#### Properties of precipitates used in Gravimetric Analysis:

هناك صفات أساسية و أخرى مرغوب فيها يجب توافرها في الراسب الملائم للتحليل الوزني. و الصفات الأساسية تشمل ما يأتي:

#### (١) التركيب الكيميائي:

و هنا يجب أن لا تختلف النسبة المئوية لمكونات الراسب عن تلك المؤشر لها بصيغته الكيميائية. لذا فإنه من الضروري اختيار الرواسب المدروس تركيبها الكيميائي بصورة مضبوطة، إذ أنه ليس كل المواد القليلة الذوبان يمكن ترسيبها بحيث تكون النسب المئوية لمكوناتها كما هي معلومة في صيغتها الكيميائية.

و هذه الأخيرة تسمى الرواسب المتغيرة التركيب Non-stoichiometric فرواسب الكبريتيدات غالباً ما تكون متغيرة في تركيبها. فمثلاً كبريتيد الحديدوز الذي تكون صيغته عادة  $FeS$  قد تتغير كمية الحديد به بنسبة مئوية مختلفة. و الراسب ذو الصيغة الكيميائية  $MgNH_4PO_4$  و المستعمل لفصل المغنسيوم أو الفوسفات من محاليلها نادراً ما يكون له نفس التركيب الوارد في صيغته المذكورة.

#### (٢) الذوبانية:

يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً بحيث تزال المكونات المراد تعيينها وزنياً من المحلول كجزء الراسب بصورة كلية.

#### (٣) التكوين البلوري:

يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترشيحها بواسطة ورقة

الترشيح بدون أن تمر فيها و بنفس الوقت نقيه من الشوائب المحصورة بداخلها  
Occluded من المحلول الذي انفصلت عنه.

#### (٤) النقاوة :

يجب أن تكون الرواسب خالية من الشوائب Impurities التي لا يمكن  
إزالتها بالغسل أو التسخين أو التجفيف و الحرق و التحميص.

#### (٥) الثبات:

يجب أن يكون الراسب ثابتاً في درجات حرارة التجفيف كما يجب أن لا  
يكون ممتصاً للرطوبة أو ثاني أكسيد الكربون أو متأثراً بالأكسجين الجوي.

و إضافة للصفات الأساسية السابقة فإن ما يساعد على دقة عملية التحليل أن  
كون الراسب غير قابل للتفاعل مع مكونات الجو و غير ممتص Non-  
hydroscopic و ذو وزن كبير مقارنة بوزن المادة المراد تعيينها قليلاً للأخطاء  
الناجمة من فقدان جزء من الراسب هلال العمل سواء كن ذلك خلال عملية الترشيح  
أو الفصل أو التنقية من الشوائب.

و لأن استعمال الكاشف الماص النوعي Specific reagent يضمن ترسيب  
المادة المطلوبة خالية من الشوائب المصاحبة لها، لذلك فإن خصوصية الكاشف  
يجب أن تؤخذ بنظر الاعتبار عند التحليل الوزني الكمي التي تعتمد دقة نجاحها  
على مقدار ما يوفر لها من الصفات التي ذكرناها.

### ٦- المرسبات Precipitating Agents:

#### أ-مركبات لا عضوية:

إن معظم المرسبات اللاعضوية المستعملة في التحليل الكمي الوزني و فصل  
الأيونات إما أن تكون أملاحاً لأحماض ضعيفة مثل الكبريتيدات و الكاربونات و  
الكرمات أو هيدروكسيدات الفلزات و غيرها. و هذا النوع من المرسبات على

الأغلب غير متخصص Non-specific إذ أنه غالباً ما يرسب في أن واحد عدداً من أيونات الفلزات مما يسبب التداخل Interference عند تحليل أحدها باستعمال ذلك المرسب.

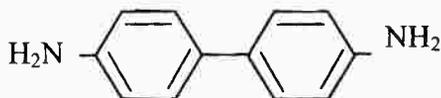
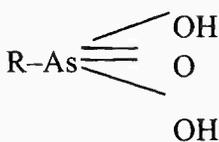
و ينشأ فعل غالبية المرسبات عن طريق تكوينها أملاحاً شحيحة الذوبان أو أكاسيد مائية في المجاميع المراد تحليلها أو تعيينها. و هناك كذلك طرق فصل الكاتيونات بتحويلها إلى شكل عنصر إما بواسطة الاختزال الكهربائي الكيميائي أو بتفاعله مع مادة كيميائية مناسبة و قد مر ذكر ذلك بالنسبة للذهب.

و من أهم المرسبات اللاعضوية محلول الأمونيا الذي يستعمل لترسيب الحديد و الألمونيوم و الكروميوم و غيرها و كبريتيد الهيدروجين لترسيب أيونات النحاس و الزنك و الزرنيخ و الجرمانيوم و القصدير و الموليبيديوم و الأنتيمون و البزموت. و كبريتيد الأمونيوم لترسيب أيونات الزئبق و الكوبلت.

#### ب- مركبات عضوية:

يمكن استعمال بعض المركبات العضوية كمرسبات لبعض الأيونات الفلزية و ذلك إما بتكوين مركبات حلقيه (مخلبية) ضئيلة الذوبان أو بتكوين أملاح ضعيفة الذوبان جداً و من أمثلتها الكوينولين الذي يستعمل لترسيب الألمنيوم و المغنسيوم و كذلك ثنائي مثيل الجلايوكسيم لترسيب النيكل في محيط قاعدي.

و من المرسبات التي تنتج رواسب قليلة الذوبان شبيهة بالأملاح مركب رباعي فنيل البورون الصوديومي  $(C_6H_5)_4Ba-Na^+$  الذي يرسب الأمونيوم و البوتاسيوم من وسط حامض معدني بارد. و هذا المركب ذو انتقائية عالية و له أفضلية على المركبات السابقة المستعملة في ترسيب البوتاسيوم.



و من هذا النوع من المركبات البنزيدين الذي يرسب الكبريتات في المحاليل خفيفة الحامضية و الأحماض الأرسونية المعوضة التي تستعمل لتعيين الثوريوم و الزركونيوم و التيتانيوم و القصدير يعد ترسيبها و فصلها و من ثم إحراق الرواسب و تحويلها إلى أكاسيد تلك العناصر .

و لقد استعملت أعداد كبيرة من الكواشف العضوية في التحليل الكيميائي و لعل السبب الأساسي لنمو استعمال المركبات العضوية يتمثل بعدد من المميزات التي تتفوق بها المرسبات اللاعضوية و منها ما يلي :

١ . أن المركبات المتكونة بفعل الكواشف العضوية غالبا ما تكون قليلة الذوبان جدا في الماء و لذا يمكن تجنب فقدان بعض الراسب خلال عملية الترسيب أو الغسل .

٢ . أن الترسيب المشترك أقل في حالة استعمال المركبات العضوية .

٣ . أن للمركبات المتكونة معها عادة وزن جزيئي عال جدا . و لذلك فإن النسب المئوية للعناصر المراد تعيينها في الراسب المتكون أقل من تلك المتكونة عن المرسبات اللاعضوية . و بالنتيجة إذا كان الراسب المتكون هو الشكل الموزون فإن المعامل الوزني يكون صغيرا نسبيا و يكون الإتقان عاليا .

٤ . تكون النواتج المتكونة بالكواشف العضوية شديدة الألوان غالبا ، و هذا يوفر إمكانية جيدة للكشف عنها و تعيينها بالطرق اللونية كما أنها تكون ذات حساسية عالية مما يسهل أمر تعيين التراكيز الصغيرة جدا و من المواد المراد تعيينها . و الجدول التالي يبين الصيغ الكيميائية التي تترسب بها بعض العناصر المألوفة و الصيغ التي توزن بها في التحليل الوزني الترسيبي .

الأشكال التي ترسب بها بعض العناصر المألوفة و الصيغ التي توزن بها في التحليل الترسيبي

العنصر	صيغة الترسيب	العناصر التي يفصل عنها العنصر المعين	العناصر و المواد المتداخلة	صيغة الوزن الذي توزن فيه
Na	NaMg(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	Ca, Mg, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Li, PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NaMg(UO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> 6.5H <sub>2</sub> O
K	KClO <sub>4</sub> أو K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Na, Li, Ca, Mg, Ba, Na, Li	Rb, Cs Rb, Co العناصر الثقيلة	KClO <sub>4</sub> Pt K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>
Cu	بالترسيب الكهربي Cu <sup>0</sup> CuCNS	Zn, Cd, Pb أكثر الفلزات	Ag, Sb, Sn, Ag, Bi, Hg Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Ag	Cu <sup>0</sup> CuO CuCNS
Ag	AgCl	معظم الفلزات	Hg, Cu <sup>+</sup>	AgCl
Mg	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	كل الفلزات الأخرى	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Ca	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Mg, Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	كل الفلزات الأخرى	CaOCaCO <sub>3</sub>
Ba	BaSO <sub>4</sub> BaCrO <sub>4</sub>	معظم الفلزات Ca, Sr	Ca, Sr, Pb	BaSO <sub>4</sub> BaCrO <sub>4</sub>
Zn	ZnS  ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Ni, Mn, Fe, Al, Cr, Ca, Mg, Na,  Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	كبريتيدات العناصر التي تترسب في محيط حامضي  كل الفلزات الأخرى	ZnO  Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Cd	CdS  CdNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Zn, Fe, Al, Co, Ni, Mn, Ca, Na, K  Na, K, NH <sub>4</sub>	مجموعة كبريتيدات المحيط الحامضي  كل الفلزات الأخرى	CdSO <sub>4</sub>  Cd <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Hg	بالاختزال الكيميائي  HgS	معظم الفلزات المألوفة Fe, Al, Ni, Co, Mn, Ca	Cu, Ag, Pt  مجموعة كبريتيدات المحيط الحامضي	Hg <sup>0</sup>  HgS

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> , Ti, Zn مجموعة كبريتيدات المحيط الحامضي	Fe <sup>2+</sup> , Mn, Ca معظم العناصر الثقيلة	A(OH) <sub>3</sub> Al(C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> NO) <sub>3</sub>	Al
SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	معظم الفلزات	SiO <sub>2</sub>	Si
TiO <sub>2</sub>	Zr, Th	Fe, Al	TiO <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O (pH 1.5, SO <sub>2</sub> )	Ti
SnO <sub>2</sub>	Sn, SiO <sub>3</sub>	Fe, Pb, Zn, Cu	H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub>	Sn
PbSO <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca, Sr, Ba Ag, Bi, Mn, As, Sn, PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	معظم الفلزات المألوفة معظم الفلزات المألوفة	PbSO <sub>4</sub> PbO <sub>2</sub>	Pb
Mg <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> كل الفلزات الثقيلة	Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MgNH <sub>4</sub> AsO <sub>4</sub>	As
BiOCl	Ag, As, Sn, Sb	معظم الفلزات الثقيلة	BiOCl	Bi
BaSO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	أيونات الأحماض الضعيفة	BaSO <sub>4</sub>	S
AgCl	CN <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	AgBr	Br
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Mn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	W, Sn كل الفلزات الثقيلة	Fe, Ni, Zn, Cu Na, K, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	MnO <sub>2</sub> MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	Mn
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al, Cr, Co, Ni, Zn, Cu, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Mg, Ca, K, Na	Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe
ثنائي مثيل جلايوكسيم النيكل	Fe <sup>2+</sup> , Co سوية و Pd, Cu	Fe, Co و كل الفلزات	ثنائي مثيل جلايوكسيم النيكل	Ni

## القواعد الأساسية لترسيب و ترشيح الرواسب:

### Rules of Precipitating and filtration of precipitates principle:

علمنا أن عملية تكوين الرواسب و غسلها و تنقيتها من الشوائب و أهمية حجم البلورات المتكونة. و هذا ما يدفعنا إلى ضرورة إتباع القواعد التالية المبينة على معلومات و ممارسات عامة مع الأخذ بنظر الاعتبار وجود استثناءات للقواعد التي نلخصها بما يلي:

١- يجب أن يجري الترسيب من محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بدوابنية الراسب و بالدقة المطلوبة في طريقة تحليلية خاصة.

٢- يجب أن يضاف عامل الترسيب ببطء إلى محلول ساخن يحرك بقضيب زجاجي لدرجة كافية و بثبات. إن أفضل أشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسب ببطء و ينتشر عبر المحلول بصورة منتظمة.

٣- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقة غروية بإضافة الاليكترولينات مثل أملاح الأمونيوم أو مواد أخرى كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر الرواسب.

٤- يجب أن يهضم الراسب - ترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه تحت ظروف حرارية معينة - لفترة من الزمن و يفضل أن يجري ذلك في محلول حار يحرك بين أونة و أخرى ما لم نتوقع حدوث ترسب لاحق post precipitation لمواد أخرى شائبة و في هذه الحالة يجب أن يرشح الراسب حالا أو خلال فترة لا يحدث فيها مثل هذا الترسيب اللاحق.

٥- يجب أن يغسل الراسب حالا بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايرة مثل حامض الهيدروكلوريك أو كلوريد الأمونيوم أو نترات الأمونيوم و ذلك بمواد ذات الطبيعة الغروية أو غسل الراسب بالعامل المرسب، على أن يزال أي مكون

في محلول الغسيل غير متطاير باستعمال محلول غاسل آخر لا يؤثر في الراسب المغسول.

٦- و إذا اقتضت الضرورة يجب أن يعاد الترسيب و ذلك لتتقىة الراسب من شوائبه.

و الجدول التالي يبين ظروف الترسيب و نقاوة الراسب.

ظروف الترسيب و نقاوة الراسب				
تأثير مختلف مصادر التلوث				
ترسيب لاحق Post Precipitation	تكوين بلورات مختلطة Mixed Crystals	الاكتناء Occlusion	الامتزاز Adsorption	نوع الترسيب
لا تأثير	لا تأثير	أفضل	أفضل	محلول مخفف
لا تأثير	أسوأ	أفضل	أفضل	حرارة عالية
لا تأثير	أفضل	أفضل	أفضل	التحريك
أسوأ	يعتمد على معدل انتشار الشائبة في الراسب	أفضل	أفضل	ترسيب بطيء
لا تأثير	أفضل	أفضل	أفضل	اهتضام مستمر
أفضل	يعتمد على معدل انتشار الشائبة في الراسب و يفضل استعمال مرسب آخر لمنع حدوث التلوث	أفضل	أفضل	غسل الراسب

**Calculation of Gravimetric precipitation Analysis:**

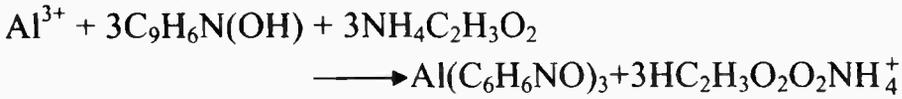
تبين أن طريقة التحليل الكمي المبنية على القياس المضبوط لوزن مادة معينة مفصولة بالترسيب بحالة كيميائية نقية أو على شكل مادة أخرى ذات تركيب كيميائي معلوم ملائمة لها تحتوي في تركيبها على الأيون أو المادة المراد تعيينها تسمى بطريقة التحليل الكمي الوزني الترسيبي.

فصل أو عزل المادة المراد تعيينها في نموذج يراد تحليله بصورة نقية كيميائياً و بطريقة مباشرة ليس من الأمور اليسيرة في كثير من الحالات و لهذا غالباً ما تحول المادة المراد تعيينها إلى راسب شحيح الذوبان ذي كيميائية معلومة. و لهذا الغرض يؤخذ وزن معين مضبوط من النموذج (عينة) و يذاب في مذيب ملائم و يضاف إلى المحلول المتكون كاشف كيميائي مناسب يتفاعل مع واحد من مكونات النموذج و هو العنصر أو الأيون المراد تعيينه في النموذج المأخوذ للتحليل، و يكون معه راسباً شحيح الذوبان جداً نقياً معلوم الصيغة الكيميائية يفصل عن بقية مكونات النموذج على شكل ملح أو هيدروكسيد.

و من ثم يرشح الراسب المنفصل على ورق الترشيح التحليلي أو بطريقة العزل المركزي، بعدها يغسل بغاسل ملائم لإزالة الشوائب التي تذوب فيه، و من يجفف الراسب و يوزن أو يحرق في جفنة ذات وزن ثابت و من يحمص في الفرن الكهربائي Muffle furnace بدرجة حرارية عالية إلى حين الحصول على وزن ثابت و يوزن في الميزان التحليلي الحساس.

فمثلاً لتحليل سبيكة تحتوي على الألمنيوم و فلزات أخرى ( Mg, Cu, Cd, Ti) يتطلب الأمر تعيين النسبة المئوية للألمنيوم في السبيكة بالطريقة الوزنية، و يؤخذ وزن معين و مضبوط من السبيكة بصورة عامة، و من ثم تذاب العينة في مذيب ملائم و بعد الاستحضارات المناسبة لجعلها في حالة محلول متجانس يرسب الألمنيوم في المحلول على شكل أوكسي كوينولات الألمنيوم الذي صيغته

$Al(C_6H_6NO)_3$  و بعد فصل الراسب عن المحلول بالترشيح أو الطرد المركزي يجفف و يوزن في الميزان التحليلي، إن التفاعل الذي يحدث هو التالي:



و من أوكسي كوينولات الألمنيوم الناتجة تحسب محتوى الألمنيوم في الشبكة المذكورة و على نمط هذه الطريقة يمكن تعيين محتويات العناصر الأخرى.

و غالبا ما يحمص الراسب المتكون بعد حرق ورقة الترشيح حيث يصهر و يحول إلى مادة ذات صيغة كيميائية معلومة تكون أكثر ملائمة من حيث أن صيغتها معروفة بصورة مضبوطة و ثابتة كما أنها تكون خالية من عوامل التلوث بالإضافة إلى سهولة تجفيفها أو عدم تأثرها بالعوامل الجوية و الكيميائية المحيطة.

فمثلا يرسب أيون الحديد الثلاثي  $Fe^{3+}$  بمحلول الأمونيا حيث نحصل على راسب  $Fe(OH)_3$  و عند حرقة و تحميصه يفقد الماء و يتحول إلى  $Fe_2O_3$  الذي يوزن بهذه الصيغة و على هذا الأساس تميز في التحليل الوزني صيغتان هما صيغة الترسيب في المثال المذكور و هي  $Fe(OH)_3$  بينما تكون صيغة الوزن هي  $Fe_2O_3$ . و أحيانا تكون صيغة الترسيب هي نفسها صيغة الوزن. فأيون الباريوم  $Ba^{2+}$  مثلا يرسب بمحلول حامض الكبريتيك المخفف  $BaSO_4$  و يرشح و يجفف و تحرق ورقة الترشيح و من ثم يحمص في الفرن الكهربائي و يبرد و يوزن على شكل  $BaSO_4$  أيضا، لأن تركيبه الكيميائي لا يتغير نتيجة تحميصه في الدرجات الحرارية العالية جدا.

و وجد أن نتائج التحليل الوزني تحسب وفقا للنسب البسيطة من أوزان المواد ذات العلاقة و أوزانها الجزيئية و العلاقات و القوانين الرياضية التي تعبر عن هذه النسب من الأوزان. فإذا ما وزن مثلاً نموذجاً يحتوي على كبريتات البوتاسيوم و أذيب من ثم رسبت الكبريتات على شكل كبريتات الباريوم و رشح الراسب

وأحرق و حمص. و وزن فإن الحسابات تكون على النمط التالي:



الوزن الجزيئي 174.3      الوزن الجزيئي 233.4

إذن (وزن  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ÷ وزنه الجزيئي) = (وزن  $\text{BaSO}_4$  ÷ وزنه الجزيئي)  
 وزن  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = وزن  $\text{BaSO}_4$  × (الوزن الجزيئي  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ÷ الوزن الجزيئي  $\text{BaSO}_4$ )  
 فإذا ما عرف وزن  $\text{K}_2\text{SO}_4$  فإن نسبته المئوية يمكن حسابها:  
 النسبة المئوية لـ  $\text{K}_2\text{SO}_4$  = (وزن  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ÷ وزن النموذج (العينة)) × 100  
 و بدمج الخطوتين ينتج أن :

$$100 \times \frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{K}_2\text{SO}_4}{\text{الوزن الجزيئي } \text{BaSO}_4} \times \text{وزن } \text{BaSO}_4 = \text{النسبة المئوية لـ } \text{K}_2\text{SO}_4$$

وزن النموذج

و من غير الضروري طبعا أن نعبر عن النسبة المئوية لنفس المواد التي كانت موجودة في النموذج. فمثلا يمكن حساب النسبة المئوية للكبريت في النموذج السالف الذكر بدلا من  $\text{K}_2\text{SO}_4$  كما يلي:

$$100 \times \frac{\text{الوزن الجزيئي S}}{\text{الوزن الجزيئي } \text{BaSO}_4} \times \text{وزن } \text{BaSO}_4 = (\text{S}\%)$$

وزن النموذج

و تسمى نسبة الأوزان الجزيئية للمادتين ذات العلاقة:

$[\text{K}_2\text{SO}_4/\text{BaSO}_4]$  أو  $[\text{S}/\text{BaSO}_4]$  في المسألة المذكورة أنفاً بمعامل التحويل الوزني gravimetric conversion factor أو المعامل الوزني gf، حيث يظهر الوزن الجزيئي للمادة المبحوث عنها في البسط أما الوزن الجزيئي للمادة الموزونة فيظهر في المقام نفس العدد من الذرة المشتركة يجب أن يظهر في البسط مثلما تظهر في المقام. و في الحالة التي ذكرت يكون الكبريت هو الذرة المشتركة و أنه يوجد ذرة واحدة منه في البسط و أخرى مساوية لها في المقام.

و إذا ما كان المطلوب معرفة النسبة المئوية لكبريتات الحديدك  $Fe_2(SO_4)_3$  في النموذج فإن المعامل الوزني يكون  $Fe_2(SO_4)_3/3BaSO_4$  لأنه من الواضح أن جزيئة واحدة من كبريتات الحديدك تنتج 3 جزيئات من كبريتات الباريوم. و على العموم، تحسب نتائج التحليل الوزني من الصيغة الآتية:

$$100 \times \frac{\left[ \frac{(A \text{ الجزئي } x) \text{ وزن}}{(B \text{ الجزئي } y) \text{ وزن}} \right] \times B}{\text{وزن النموذج}} = \%A$$

حيث  $x$  و  $y$  معاملان بحيث يحتوي البسط و المقام على نفس العدد من الذرة المشتركة في  $A$  و  $B$  و من الممكن على سبيل المثال أن نعين فيرسيانيد البوتاسيوم  $K_3Fe(CN)_6$  (سيانيد البوتاسيوم الحديدكي) في نموذج بتحويله إلى فيرسيانيد الفضة  $Ag_3Fe(CN)_6$  و من ثم تحويل الأخير إلى كلوريد الفضة الذي يكون المادة الموزونة وفقاً للتفاعلات التالية:



فإذا ما رغبتنا الحصول على النسبة المئوية لفيرسيانيد البوتاسيوم  $K_3Fe(CN)_6$  فإن معامل التحول الوزني  $g.f$  المستعمل يكون:

$$[K_3Fe(CN)_6/3AgCl]$$

و لقد حسبت المعاملات الوزنية لكل التحليلات المألوفة التي يطلب من المحلل الكيميائي إجراؤها، حيث رتبنا هذه القيم في جداول مكثفة يوجد في أي مرشد كيميائي جيد Handbook of Chemistry.

و في بعض التحليلات الوزنية تتضمن الخطوة الأخيرة تبخر المادة و قياس مقدار الفقدان بالوزن و ذلك بوزن البودقة قبل و بعد عملية التبخير. فمثلاً عند إجراء التحميص في درجة 800 م تتفكك كاربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم و ثاني أكسيد الكربون المتطاير.



و يمكن استخدام الفقدان بالوزن لحساب النسبة المئوية للكالسيوم في النموذج باستعمال الصيغة العامة السابقة آخذين بنظر الاعتبار أن الوزن المفقود هو ثاني أكسيد الكربون.

$$\text{النسبة المئوية لـ Ca} = \frac{\text{الفقدان بالوزن} \left[ \frac{\text{Ca}}{\text{CO}_2} \right]}{\text{وزن النموذج}} \times 100$$

و عليه يمكن تبسيط حسابات التحليل لالوزني إلى الصيغة التالية:

$$\text{النسبة المئوية لـ A} = (\text{وزن B} \times \text{F} \div \text{وزن النموذج}) \times 100$$

حيث F هي قيمة المعامل الوزني لتحويل وزن المادة B (المادة الموزونة في نهاية التحليل) إلى الوزن A. فإذا كان وزن النموذج المأخوذ للتحليل يساوي إلى F بالغمات فإن الحدين يختصران و تكون النسبة المئوية لـ  $100B = A$ .

و نرى أن هذا التبسيط يستعمل في المعامل الصناعية و التجارية عندما يكون هناك عدد كبير من العينات التي يجب إجراؤها لنفس المكونات فمثلا لتعيين النيكل في الفولاذ و زنيا يتم ترسيب النيكل و وزنه على شكل (ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل) و معامل تحويل وزن هذا المركب إلى وزن النيكل هو 0.2032 فإذا كان وزن النموذج يساوي إلى 0.2032 جرام فإن نتائج التحليل يمكن حسابها كما يلي:

$$\% \text{Ni} = (\text{وزن راسب ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل} \times 0.2032 \div 0.2032) \times 100$$

أي أن وزن الراسب مضروباً في 100 يعطي النسبة المئوية للنيكل في النموذج. إذا كان المعامل الوزني صغيراً جداً و لا يناسب وزن النموذج بالجرامات، فإن حجم النموذج يمكن زيادته و مضاعفته. فمثلا يرسب الصوديوم و يوزن على شكل ملح قليل الذوبان من أملاح الخللات الثلاثية  $\text{NaMg}(\text{VO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$  و الذي يحتوي على 1.528% من الصوديوم.

فإذا كان وزن النموذج مساويا إلى المعامل الوزني بالجرامات 0.01528 جرام فإنه يكون صغيرا لا يسمح بالحصول على تحليل دقيق و لذلك يؤخذ وزن من النموذج اكبر من المعامل الوزني بـ 100 مرة (1.528 جرام) و في هذه الحالة يمكن حساب النسبة المئوية للصوديوم كما يلي:

$$\%Na = (\text{وزن ملح الخللات الثلاثية} \times 0.01528 \div 1.528) \times 100$$

و الذي بدوره يساوي إلى وزن الخللات الثلاثية أي أن النسبة المئوية للصوديوم = وزن راسب الخللات الثلاثية.

**مثال(1):**

عند تحليل نموذج وزنه 1.5 جم يحتوي على الكلوريد  $Cl^-$  أضيفت نترات الفضة إلى محلوله لتكون راسباً من كلوريد الفضة وزنه 0.9214 جم. ما هي النسبة المئوية للكلوريد في النموذج المذكور.

### الحل

إن النسبة بين وزن الكلوريد إلى كلوريد الفضة هي كنسبة الوزن الذري للكلوريد إلى الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة، أي أنه:



كمية الكلوريد في النموذج  $\div$  وزن كلوريد الفضة =  $Cl^-/AgCl$

أي أن: وزن الكلوريد في النموذج = وزن كلوريد الفضة المترسب  $\times$  المعامل

الوزني للكلوريد = وزن كلوريد الفضة المترسب  $\times (AgCl \div Cl^-)$

$$= 0.9214 \times (143.34 \div 35.46)$$

$$= 0.2282 \text{ جم كلوريد في النموذج}$$

النسبة المئوية للكلوريد = (وزن الكلوريد في النموذج  $\div$  وزن النموذج)  $\times 100$

$$= 100 \times (0.2282/1.5)$$

$$= 15.20\% \text{ كلوريد.}$$

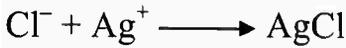
و كما بينا سابقا فإن كل هذه الخطوات يمكن جمعها في المعادلة التالية:  

$$\%Cl = ((\text{المعامل الوزني} \times \text{وزن الكلوريد}) \div \text{وزن النموذج}) \times 100$$

**مثال (٢):**

نموذج من كلوريد الصوديوم غير النقي أذيب في الماء و رسب الكلوريد بمحلول نترات الفضة معطيا جراما واحدا من كلوريد الفضة فما هو وزن الكلور في النموذج؟

**الحل**



وزن الكلور = وزن الراسب (كلوريد الفضة) × المعامل الوزني

$$= (Cl/AgCl) \times 1.000 =$$

$$= (35.45/143.32) \times 1.000 = 0.2474 \text{ جرام كلور.}$$

**مثال (٣):**

الحديد الموجود في نموذج  $FeCO_3$  يحتوي على شوائب متعادلة حول بالإذابة و الأكسدة و الترسيب و التحميص إلى  $Fe_2O_3$  وزنه 1.000 جم. فما هو وزن الحديد الموجود على شكل  $FeCO_3$  أو على شكل  $Fe$  أو  $FeO$  في النموذج.

**الحل**

لما كان مولين من  $FeCO_3$  (231.72 جم) تعطي مولا واحدا من  $Fe_2O_3$

(159.70) فإن 1.000 جم من  $Fe_2O_3$  نحل عليها من:

$$1.000 \times (2FeCO_3/Fe_2O_3) = 1.000 \times (231.70/159.69)$$

$$= 1.4510 \text{ g } FeCO_3$$

$$1.00 \times (2Fe/Fe_2CO_3) = 1.000 \times (2 \times 55.85)/159.69 = 0.6994 \text{ g } Fe$$

$$1.00 \times (2FeO/Fe_2CO_3) - 1.000 \times (2 \times 71.85)/159.69$$

$$= 0.8998 \text{ g } FeO$$

### مثال (٤):

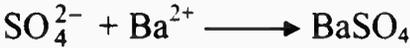
ما هي النسبة المئوية للكبريت (S) في عينة من الفحم وزنها 2 جم، أعطت راسبا من كبريتات الباريوم وزنه 0.0840 جم. استعمل في حساباتك المعامل الوزني.

### الحل

يتأكسد الكبريت إلى كبريتات كما يلي:



ترسب كبريتات الباريوم بإضافة أيون الباريوم  $Ba^{2+}$  (كلوريد الباريوم  $BaCl_2$ )



لذا فإن ذرة واحدة من الكبريت الموجود في الفحم تعطي وزنا جزيئيا واحدا من كبريتات الباريوم  $BaSO_4$  الذي هو الناتج النهائي في عملية التحليل. فالمعامل الوزني في هذه الحالة هو:

$$S/BaSO_4 = 32.066/233.426 = 0.1374$$

حيث أن وزن الكبريت في العينة = المعامل الوزني  $\times$  وزن كبريتات

$$0.00115416 = 0.0840 \times 0.1374 = \text{الباريوم المترسبة}$$

$$\%S = (\text{وزن الكبريت} \div \text{وزن العينة}) \times 100$$

$$\%0.577 = 100 \times (2 \div (0.1374 \times 0.0840)) =$$

### مثال (٥):

ما هي النسبة المئوية للحديد في أحد خاماته الحاوية على  $Fe_3O_4$  إذا ما أعطت عينة منه وزنها 0.0917 جم راسبا من  $Fe_2O_3$  وزنه 0.0917 جم بواسطة التحليل الكمي الوزني؟ و ما هي النسبة المئوية لـ  $Fe_3O_4$  في خام الحديد المذكور؟

## الحل

إن المعامل الوزني لتحويل الحديد إلى أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  هو:

$$2Fe/Fe_2O_3 = 2 \times 55.85/159.7 = 0.6994$$

وزن الحديد = وزن أكسيد الحديد المتكون  $\times$  المعامل الوزني

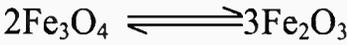
$$0.065135 = 0.6994 \times 0.0917 =$$

$$\%Fe = (\text{وزن الحديد} \div \text{وزن العينة}) \times 100 =$$

$$= 0.2824 \div (0.0917 \times 0.6994) = \%22.71$$

و لحل الجزء الثاني من السؤال علينا أن نستخرج أولاً المعامل الوزني

لتحويل  $Fe_3O_4$  إلى  $Fe_2O_3$  المترسب وفقاً للمعادلة:



حيث نجد أن كل من وزنين جزيئيين من  $Fe_3O_4$  تتحول إلى 3 أوزان من

$Fe_2O_3$ . و على هذا فإن المعامل الوزني في هذه الحالة هو:

$$2Fe_3O_4/3Fe_2O_3 = (2 \times 231.55) \div (3 \times 159.7) = 0.9666$$

∴ وزن  $Fe_3O_4$  = المعامل الوزني  $\times$  وزن الراسب

$$0.0917 \times 0.9666 =$$

$$\%31.4 = \%Fe_3O_4 = 100 \times (0.2824 \div (0.0917 \times 0.9666)) =$$

مثال (٦):

ما هي النسبة المئوية للكlor في نموذج وزنه 2.000 جم من كلوريد

الصوديوم غير النقي الذي أذيب في الماء و رسب بنترات الفضة فترسب 4.6280

جرام من كلوريد الفضة ؟

## الحل

المعامل الوزني للكlor في  $AgCl$  هو:

$$0.2474 = (35.45/143.32) = Cl/AgCl$$

$$\%Cl = (\text{وزن راسب كلوريد الفضة} \times \text{المعامل الوزني} \div \text{وزن النموذج}) \times 100$$

$$= 57.25\% = 100 \times (2 \div 0.2474 \times 4.628)$$

**مثال (٧):**

نموذج من المجناتيت غير النقي ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) وزنه 0.5 جم حوله بالتفاعل الكيميائي إلى  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  وزنه 0.4110 جم. ما هي النسبة المئوية لـ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  في المجناتيت؟

**الحل**

$$\begin{aligned} \text{المعامل الوزني} &= 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \div 2\text{Fe}_3\text{O}_4 = 0.9666 \\ \%79.46 &= 100 \times (0.9666 \times 0.4110 / 0.500) = \% \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

**مثال (٨):**

أعطيت 2.56823 جم من كلوريد الصوديوم النقي جدا. وزنا مقداره 6.2971 جم من كلوريد الفضة. فإذا كانت الأوزان الذرية للكلور و الفضة هي 35.457 ، 107.880 على التوالي. فما هو الوزن الذري للصوديوم؟

وزن  $\text{NaCl}$  = وزن الراسب  $\times$  المعامل الوزني

$$= \text{وزن } (\text{NaCl}/\text{AgCl}) \times \text{AgCl}$$

$$2.56823 = (107.88 + 35.457) \div (\text{Na} + 35.457) \times 6.2971$$

$$\therefore \text{الوزن الذري لـ Na} = 23.002$$

**مثال (٩):**

احسب وزن النموذج المأخوذ للتحليل إذا كان المعامل الوزني لتحليل ما

يساوي 0.3427 و كانت الرغبة في تنظيم وزن النموذج بحيث أن:

أ- كل سنتيغرام (1/100 من الجرام) من الراسب المحصل يمثل 1% من المادة المبحوث عنها.

ب- النسبة المئوية تكون ضعف عدد سنتيغرامات الراسب.

فما هو وزن النموذج الذي يجب أن يؤخذ في كل حالة؟

### الحل

أ- إن العلاقة بين وزن الراسب و النسب المئوية للمكون المبحوث عنها كانت بحيث أن 0.01 جم = 1% و عليه يكون وزن النموذج x جرام كما يلي:

$$x \div (0.01 \times 0.3427) = 1$$

∴  $x = 0.3427$  جم وزن النموذج في الحالة الأولى.

$$x \div (0.01 \times 0.3427) = 2 \quad \text{ب-}$$

$$0.1714 = x \quad \therefore$$

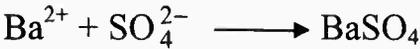
### مثال (١٠):

كم مللتر من محلول كلوريد الباريوم (الذي يحتوي على 90.0 جراما و  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  في اللتر) يجب إضافتها لترسيب الكبريتات على شكل  $\text{BaSO}_4$  من محلول يحتوي على 10.0 جم من مادة  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  النقية؟

### الحل

لما كان كل مول واحد من  $\text{Ba}^{2+}$  يتفاعل مع مول واحد من  $\text{SO}_4^{2-}$  كما في

المعادلة:



فإن مولا واحدا من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (244 جم) تتفاعل مع مول واحد من  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (322 جم). و عليه فالنسبة البسيطة بين الأوزان الجزيئية تكون هي المعامل الوزني لإجراء التحويل الضروري للأوزان هكذا.

$$\text{وزن } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 10.0 \times (\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$

$$= 10.0 \times (244/322) = 7.58 \text{ جم من } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

و لما كان كل مللتر من محلول الكاشف المرسب يحتوي على 0.09 جم من  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  فإن حجم المحلول هو

$$7.58/0.0900 = 84.2$$

### مثال (١١):

كم مللترًا من محلول الأمونيا المائي ذي الوزن النوعي 0.95 (يحتوي على 12.74% بالوزن من الأمونيا) يحتاجه لترسيب الحديد من 8.00 جم كبريتات الحديدوز الأمونية النقية فيه  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  بعد أكسدة الحديدوز إلى الحديدك ؟

### الحل

نحتاج إلى ثلاث جزيئات من الأمونيا لترسيب أيون واحد من الحديدك



و عليه فإن وزن الأمونيا اللازم لترسيب الحديد من 0.800 جم كبريتات الحديدوز الأمونية هو:

$$(51.09/392.1) \times 0.800 = (3\text{NH}_3 / \text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \times 0.800 \\ = 0.1042 \text{ جم NH}_3$$

و لما كان المحلول المائي للأمونيا وزن نوعي 0.950 و يحتوي على 12.74% بالوزن من الأمونيا فإن 1 مل من محلول يزن 0.950 الذي منه 12.74% بالوزن أمونيا و 87.26% بالوزن ماء. لذلك فالوزن الحقيقي للأمونيا في 1 مل من المحلول يكون:

$$0.1274 \times 0.950 = 0.121 \text{ جم}$$

و لما كنا نحتاج إلى 0.1042 جم من الأمونيا لترسيب الحديد و لما كان كل مل من محلول يحتوي على 0.121 جرام أمونيا، فإنه يتبع من ذلك أن حجم المحلول المطلوب يكون  $(0.1042/0.121) = 0.861$  مل و يكون مجمل الحل كالآتي:

$$0.861 = (0.1274 \times 0.950 \times 392.1) \div (51.09 \times 0.800) = \text{حجم محلول الأمونيا}$$

مللتر

### مثال (١٢):

عند تحليل نموذج من الفلسبار وزنه 0.4150 جم وجد أن وزن مزيج NaCl + KCl يساوي إلى 0.0715 جم. و قد حصلنا من هذه الكلوريدات على 0.1548 جم من  $K_2P_4Cl_2$  اسحب النسبة المئوية لـ  $Na_2O$  في الفلسبار.

#### الحل

افرض أن وزن NaCl في مجموع الكلوريدات = x

عندئذ يكون

$$\text{وزن KCl} = (\text{الوزن الكلي للكلوريدات} - \text{وزن NaCl}) = x - 0.0715$$

و لما كان وزن  $K_2P_4Cl_2$  = وزن الراسب KCl × المعامل الوزني

$$0.1548 = (x - 0.0715) \times (2NaCl \div K_2P_4Cl_2)$$

و منه نجد أن  $x = 0.0240$  جم

$$\therefore \% Na_2O = ((Na_2O/2NaCl) \times 0.0240) \div (0.415)$$

$$= 3.07 \% Na_2O$$

و الطريقة العامة الأخرى للتحليل غير المباشر تتم بفصل وزن مادتين سوية ثم يجري قياس المادتين إما بتحويلهما إلى مركبين مختلفين و إيجاد وزنهما المشترك مرة ثانية أو بتعيين كمية الكاشف المطلوبة لإجراء مثل هذا التحويل. و بهذه الطريقة تستعمل الرموز الجبرية للتعبير عن الكميات المجهولة، حيث نحصل على معادلتين مستقلتين يمكن أن نعين منهما قيمة كل مكون.

كما يمكن تطوير هذه الطريقة لتعيين عدة مكونات في آن واحد بشرط أن تتوفر لدينا معطيات كافية تمكننا من وضع عدد من المعادلات الجبرية يضاهي عدد المجاهيل المطلوب معرفتها. و إن نتائج التحليلات من هذا النمط عادة أقل ضبطاً و اتقاناً من نتائج التحليل المباشر الذي يجري لتعيين مكونة واحدة.

### مثال (١٣):

عند تحليل نموذج من الفلسبار وزنه 1/2 جم وجد أن وزن خليط كلوريدات الصوديوم و البوتاسيوم يساوي إلى 0.1180 جم كما وجد أن معاملة عينة مماثلة من هذا النموذج بمحلول نترات الفضة يعطي 0.2451 جرام من كلوريد الفضة AgCl فما هي النسبة المئوية لكل من  $\text{Na}_2\text{O}$  و  $\text{K}_2\text{O}$  في النموذج.

#### الحل

نفرض أن وزن  $\text{KCl} = x$  ، و وزن  $\text{NaCl} = y$

$$\therefore x + y = 0.1180 \quad \dots (1)$$

عدد الجرامات  $\text{AgCl}$  التي نحصل عليها من  $x$  جرام  $\text{KCl} = \text{وزن} \text{KCl} \times \text{المعامل}$  الوزني

$$= \text{وزن} (\text{AgCl}/\text{KCl}) \times \text{KCl}$$

$$= 1.922 x$$

عدد الجرامات  $\text{AgCl}$  التي نحصل عليها من  $x$  جرام  $\text{NaCl} = \text{وزن} \text{NaCl} \times \text{المعامل}$  الوزني

$$= 2.452 y = (\text{AgCl}/\text{NaCl}) \times y$$

$$2.451y + 1.922x = 0.2451 \quad \dots (2)$$

باعتبار أن مجموع وزن  $\text{AgCl}$  الحاصل من كلوريد الصوديوم و البوتاسيوم (

و بحل المعادلتين الجبريتين (1) و (2) أنيا نحصل على

$$x = 0.0834 \text{ جم } \text{KCl}$$

$$y = 0.0346 \text{ جم } \text{NaCl}$$

#### الأسئلة

- ١- ما هي أسس التعيين الوزني —بالترسيب ب- بالتبخير ؟
- ٢- عرف الصيغة الترسيبية و الصيغة الوزنية و اذكر المتطلبات الضرورية لكل منهما في التحليل الوزني.

٣- اشرح مصطلح (الفعالية) و المصطلح (معامل الفعالية) و ما أهميتهما في حساب الذوبانية.

٤- ما هي قيم  $a_{Fe^{3+}}$  و  $a_{Cl^-}$  في محلول  $0.0083 M FeCl_3$  إذا علمت أن قيمة  $f_{Fe^{3+}} = 0.020$  و  $f_{Cl^-} = 0.80$ .

٥- ما هي القوة الأيونية للمحلول ؟ احسب القوة الأيونية للمحاليل التالية الموجودة في لتر من المحلول .

أ-  $0.1M KCl$  ج-  $0.1M MgSO_4$

ب-  $0.1M K_2SO_4$  د-  $0.1M K_2SO_4$

هـ-  $0.01M K_2SO_4 + 0.01M Al_2(SO_4)_3$

٦- ما الغرض من استعمال زيادة من المادة المرسبة عند الترسيب؟ ولماذا يجب أن لا تكون الزيادة كبيرة جدا؟

٧- أضيفت 50 مل من محلول  $0.03M K_2SO_4$  (و كانت تؤلف زيادة مقدارها 50% على المطلوب) إلى 50 مل من محلول  $0.02M CaCl_2$  فما هي كمية  $CaSO_4$  التي تبقى ذائبة في المحلول؟ هل تعتبر الرواسب مثل  $CaSO_4$  ملائمة للتحليل الوزني؟

٨- ماذا نعني بالمعامل الوزني؟ احسب المعامل الوزني لاجاد:

أ- كمية الكبريت من وزن  $BaSO_4$

ب- كمية الفضة من وزن  $Ag_2S$

ت- كمية الزنك من وزن  $Zn_2P_2O_7$

٩- حدد النسبة المئوية للفضة في  $AgNO_3$  إذا علمت أن الترسيب من محلول

يحتوي 0.5 جم من هذا الملح يعطي 0.4216 جم من  $AgCl$

١٠- ما هو وزن كبريتات الحديدوز  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  الذي ينبغي أن يؤخذ لتعيين

الحديد بصورة أكسيد الحديد  $Fe_2O_3$  إذا كان وزن الأخير يساوي 0.2 جم.