

جامعة ايشني كلية العلوم قسم الكيمياء

الكيمياء التحليلية

للمرحلة الاولى



2015

امكان م.م. جيدر شيشول محمد

المحاضرة السابعة

سوف نقوم بدراسة عدد من الطرق التقليدية في التحليل الكيميائي وفي هذه الوحدة سوف نقوم بدراسة طرق التحليل الوزني.

## طرق التحليل الوزني، Gravimetric Methods of Analysis

هي طرق كمية تعتمد على تحديد كتلة المركب النقي والذي ترتبط فيه المادة المراد معرفتها كيميائياً.

Quantitative methods that are based on determining the mass of a pure compound to which the analyte is chemically related.

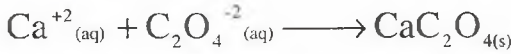
وذلك عن طريق معادلة كيميائية موزونة والحسابات الكيميائية التي مرت معنا سابقاً.

## الترسيب الوزني، Precipitation Gravimetry

سوف نقوم هنا بتحويل المادة المراد تحليلها (analyte) إلى مركب شحيح الذوبان (Sparingly soluble) ثم نقوم بفصل الراسب عن طريق ترسيبه ثم غسل هذا الراسب من الشوائب (washed free of impurities) وتحويل هذا الراسب إلى مركب ذو تركيبة معروفة (known composition) عن طريق معالجته بالحرارة بشكل مناسب

(by suitable heat treatment) ووزنه ومن خلال وزنه نستطيع معرفة وزن المادة المراد تحليلها (analyte).

**Example:**



من خلال معرفة كتلة أكسيد الكالسيوم (CaO) الناتج نستطيع معرفة كتلة وتركيز أيون الكالسيوم ( $\text{Ca}^{+2}$ )

### صفات الراسب وعوامل الترسيب

### Properties of precipitates and precipitating reagents

يجب أن يكون عامل الترسيب "Precipitating agent" المستخدم محدد (Specifically) (أي يتفاعل مع مادة واحدة فقط) أو على الأقل يكون اختياري (selectively) "يتفاعل مع عدد محدود من المواد".

A gravimetric precipitating agent should react specifically or at least selectively with the analyte.

مثال:

سوف أعطي مثال عن محلول اختياري (selectively) وهو  $\text{AgNO}_3$ ، بحيث يرسب عدد محدود من الأيونات في وسط حامضي (acidic medium) وهي (Dimethylglymoxine,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) سوف ندرسه لاحقاً بالتفصيل

والراسب الناتج من عملية الترسيب يجب أن يمتلك عدة صفات مهمة وهي:

1. سهل الفلترة والغسل من الشوائب  
Easily filtered and washed free of containants
2. له ذائبية قليلة، بحيث لا يفقد كمية مؤثرة أثناء عملية الفلترة  
Of sufficiently low solubility
3. لا يتفاعل مع العناصر الموجودة بالهواء "مستقر"  
Unceactive with constituents of the atmosphere (stable)
4. له تركيب كيميائي معروف بعد عملية تجفيفه أو حرقه إذا لزم  
known chemical composition after it is dried or if necessary ignited

حجم الجسيمات وفلترة الراسب

Particles size and filterability of precipitate

في عملية الترسيب نعمل إلى جعل جسيمات الراسب بحجم كاف لفلترتها  
وخلوها من الشوائب

عوامل تحدد حجم جسيمات الترسيب

**Factors that determining the particle size of precipitate.**

تنقسم الجسيمات الناتجة عن عملية الترسيب إلى نوعين رئيسيين:

**(1) معلق رغوي (Colloidal suspension)**

وهي جسيمات صغيرة جداً (tiny particles) لا ترى بالعين  
المجردة (invisible to the naked eye) ويكون قطرها  
(Diameter) من  $10^{-10}$  -  $10^{-4}$  cm ولا تفلتر بسهولة (not  
easily filtered).

**(2) معلق بلوري (Crystalline suspension)**

هي جسيمات أكبر من المعلق الرغوي بحيث يصل قطرها إلى  
أعشار المليمترات ويسهل فصلها وفلترتها (easily filtered) وهي  
ما نحتاج إليه في عملية الترسيب.

قام العلماء بدراسة تكون الراسب لعدة سنوات، لكن عملية الترسيب لأن غير مفهومة بشكل كامل، لكن لاحظوا أن حجم الراسب يتأثر عدة أمور:

1. ذائبية الراسب Precipitate solubility
2. درجة الحرارة Temperature
3. تركيز المتفاعلات Reactants concentration
4. معدل سرعة خااط المتفاعلات بعضها البعض rate at which reactants are mixed

لكننا نستطيع تبسيط الأمور أكثر وذلك بربط حجم جسيمات الراسب بصفة واحدة وهي ما نطلق عليه اسم فوق الإشباع النسبي ( Relative super saturation).

$$\text{Relative super saturation} = \frac{Q - S}{S}$$

Q = concentration of soluble at any instant

تركيز المذاب في أي منطقة من المحلول

S = Equilibrium Solubility

ذائبية الإتران "للمحلول بشكل كامل"

ونستطيع تعريف محلول فوق الإشباع (super saturation) على أنه محلول غير مستقر يحتوي كمية من المذاب فوق قدرته على الإشباع ومع مرور

الوقت يعود هذا المحلول لوضع الاستقرار وهو المحلول المشبع وذلك بترسيب كمية من المذاب على شكل راسب.

Unstable solution that can contains a higher solute concentration than a saturated solution, with time super saturation is relieved by precipitation of the excess solute.

ومن خلال القانون السابق إذا كانت قيمة  $(\frac{Q-S}{S})$  كبيرة فهذا يؤدي إلى

تكوين راسب رغوي (Collidal) أما إذا كانت قيمة  $(\frac{Q-S}{S})$  صغيرة فهذا

يؤدي إلى تكوين راسب بلوري (Crystalline solid).

ولتقليل قيمة  $(\frac{Q-S}{S})$  لإعطاء حجم جزئيات راسب أكبر يكون ذلك عن

طريق زيادة قيمة (S) وتقليل قيمة (Q) باتباع الطرق التالية: **مهم**

(1) إرتفاع درجة حرارة المحلول لزيادة ذائبية المحلول (S)

Elevated temperature to increase the solubility of the precipitate (S).

(2) تخفيف المحلول "لتقليل قيمة Q"

Dilute solution (to minimize Q)

3) إضافة عامل الترسيب بشكل بطيء مع تجريك جيد "لتقليل قيمة Q"  
Slow addition of the precipitating agent with good stirring  
"to minimize Q"

### ملاحظة هامة:

الراسب الذي يمتلك ذائبية قليلة جداً "Ksp صغيرة جداً" حال بعض رواسب الكبريتيد والأكاسيد المائية، فإنها عادة تكون راسب رغوي.

Precipitates that have very low solubilities, such as many sulfides and hydrous oxides, generally form as colloids.

### ميكانيكة تكوين الراسب

## Mechanism of precipitate formation

يحدث تكوين الراسب بميكانيكيتين مختلفتين وهما:

### (1) التتوي (Nucleation)

هي عملية يقوم فيها أقل عدد من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات بالتجمع مع بعضها البعض لإعطاء راسب مستقر.

A process in which a minimum number of atoms, ions or molecules join together to give a stable solid.

وإذا كان هذا النوع هو السائد (Predominate) في عملية الترسيب فهذا يؤدي إلى تكوين جسيمات صغيرة من الراسب (Collides)



## (2) نمو الجسيم ( Particle growth )

يتجمع الرواسب الصغيرة الناتجة لتعطي جسيم أكبر

Competition between additional nucleation and growth on existing nuclei.

عندما يكون نمو الجسيم (Particle growth) هو السائد فهذا يعطينا جسيمات بحجم أكبر وقابلة للفلتره. وهي الأفضل في عملية الترسيب.

### ترسيب المعلقات Collidal Precipitates

إذا نتج خلال عملية الترسيب أجسام معلقة (Collids) فإننا لا نستطيع ترسيبها كما مرّ معنا سابقاً وبهذا عملية الترسيب لا تؤدي عملها بشكل صحيح، لذلك لابد من ترسيب لهذه المعلقات عن طريق عملية نطاق عليها اسم تخثر المعلقات (Coagulation of colloids).

### تخثر المعلقات (Cagulation of Colloids)

السبب الذي يجعل المعلقات (colloids) بعيدة عن بعضها البعض هو وجود طبقة مشحونة حول هذه الجسيمات تعمل تنافر فيما بينها مما يمنعها من التجمع مع بعضها البعض.

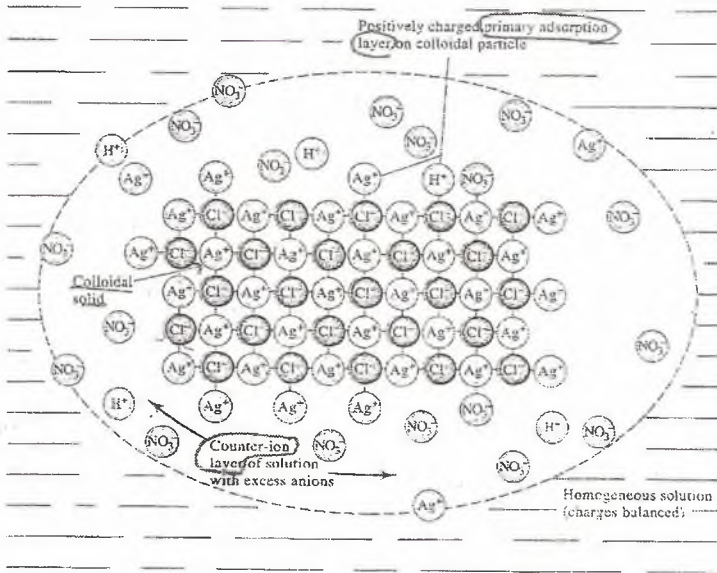
ولتجميع هذه المعقدات سنقوم بتقليل هذه الطبقة عن طريق النقاط التالية:

مهم

1. التسخين (heating)

2. التحريك (Stirring)

3. إضافة محلول كهربي مثل (Nitric acid,  $\text{HNO}_3$ ) adding an electrolyte



عزيزي الطالب هذا الشكل مهم جداً والمراد منك معرفته في هذا الرسم هو

مهم جداً

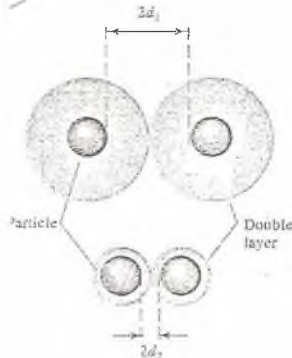
الطبقات المحيطة بالراسب وهي نوعين:

1) طبقة الإدمصاص الأولية (Primary adsorption layer) وهي أول طبقة من الأيونات تحيط بالراسب المعلق (Collide) وتتكون من الأيون الموجب (Positive ion) الذي يدخل في تكوين الراسب وهو هنا  $(Ag^+)$

2) الطبقة الأيونية المحيطة (Counter ions layer) وهي الطبقة الثانية التي تأتي بعد طبقة الإدمصاص الأولية وهي تتكون من أيونات سالبة (negative ions) في المحلول لكنها لا تدخل في تركيب الراسب وهي هنا في هذه الرسمة  $(NO_3^-)$ .

❖ ونطلق على هاتين الطبقتين معاً اسم الطبقة الكهربائية المزدوجة (Electric double layer).

وكما قلنا سابقاً لا بد من تقليل حجم هذه الطبقة لتجميع الرواسب الضرورية (collids) حسب الثلاث نقاط السابقة، وهذه الرسمة تبين هذه النقاط.



مهم

## Peptization of collids المعلقة الرواسب

هذه العملية هي عكس العملية السابقة (التذثر (Coagulation).

وفي هذه العملية يتم إعادة الرواسب المعلقة المتخثرة إلى وضع التشتت من جديد وذلك عن طريق إزالة المحلول الكهرلي بغسل الراسب بالماء.

The process by which a coagulated collid revers to its original dispers state by removal the electrolyte.

### مصطلحات هامة:

#### 1. الهضم (Digestion)

وهي عملية يسخن فيها الراسب لمدة ساعة أو أكثر في المدلول الذي تكون منه السائل (المدلول الأم).

A process in which a precipitate is heated from an hour or more in the solution from which it was formed (the mother liquor)

بحيث تعطينا هذه العملية راسب أنقى وأسهل للفلترتة.

Purer and more filtratble product.

#### 2. المدلول الأم (the mother liquor)

وهو المدلول الذي تكون منه الراسب.

The solution from which a precipitate was formed.

### 3. الترسيب المرافق (Coprecipitation)

هي ظاهرة يتم فيها إزالة أيونات أخرى غير الأيون المطلوب، تكون ذائبة في المحلول أثناء عملية الترسيب.

A phenomenon in which other wise soluble compounds are removed from solution during precipitate formation.

ويوجد أربعة أنواع للترسيب المرافق وهي:

- 1) الإدمصاص السطحي (Surface Adsorption)
- 2) تكوين البلورة المختلطة (mixed-crystal formation)
- 3) الإندحاس (occlusion)
- 4) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

وسوف أبدأ بذكرها بالترتيب.

#### 1) الإدمصاص السطحي (Surface adsorption)

ويتم بالتصاق الأيونات الأخرى أو ما نطلق عليها اسم الملوثات (impurities) على سطح الراسب.

وتكون هذه العملية هي المصدر الأساسي للملوثات أو الشوائب في عملية تخثر الرواسب المعلقة لكن لا يكون لها أي تأثير في عملية الترسيب البلوري.

adsorption is often the major source of contamination in coagulated colluids but of no significant in crystalline precipitate.

وإتقائل كمية الشوائب الملتصقة بالسطح " Minimizing adsorbed " : "impurities on colloids"

1. نقوم بغسل الراسب بمحلول كهربي يحتوي مادة كهربية متطايرة.  
Washing coagulated colloid with a solution containing a volatile electrolyte.

2. عملية إعادة ترسيب الراسب الناتج (Reprecipitation)

والطلاب الذين درسوا مختبر الكيمياء العضوية فهي ما نطلق عليه اسم إعادة التبلور (Recrystalization).

## (2) تكوين البلورة المختلطة (Mixed-crystal formation)

في هذا النوع، يحتل الأيون الغريب "impurities" مكان الأيون الأصلي (analyt) في داخل البلورة.

A contaminant ion replaces an ion in the lattice of crystal.

ولحل هذه المشكلة نستطيع استخدام عوامل ترسيب محددة أو اختيارية (Selective precipitating agents).

ويحدث مثل هذا النوع عادة في الترسيب البلوري (crystalline precipitates) والترسيب المعلق (collidals precipitate).

(3) الانحباس (Occlusion)

في هذا النوع فإن الأيون الغريب (impurities) يصطاد في داخل جيب يتكون أثناء التكوين البلوري السريع.

A compound or ion is trapped within a pocket formed during rapid crystal growth.

ويمكن التخلص من مثل هذا النوع من الشوائب عن طريق إعادة الترسيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع في الترسيب البلوري فقط "crystalline precipitate"

(4) المصيدة الميكانيكية (Mechanical Entrapment)

يحدث مثل هذا النوع عندما تكون البلورات قريبة من بعضها البعض أثناء عملية النمو، وعند نمو هذه البلورات المتقاربة مع بعضها البعض يحدث بينها إصطياد جزء من المحلول في جيب صغير بينها.

Mechanical entrapment occurs when crystals lie close together during growth, several crystals grow together and in so doing trap apportion of the solution in a tiny pocket.

ونستطيع التخلص منها أيضاً بإعادة الترسيب (reprecipitation) ويحدث هذا النوع في الترسيب البلوري فقط (crystalline precipitates).

### ملاحظة:

الأخطاء الناتجة عن الترسيب المرافق (Coprecipitation errors) قد تكون موجبة (positive errors) بحيث تزيد كمية الناتج عن قيمته الحقيقية أو سالبة (Negative errors) بحيث تقله.

### عملية الحسابات لنتائج بيانات التحليل الوزني

#### Calculation of result from gravimetric Data

سوف أقوم بعرض بعض الأسئلة لتوضيح عملية التحليل الوزني وهي ما مر معنا سابقاً في بداية هذه المادة والمواد السابقة.

#### **Example:**

The calcium in a 200.0 mL sample of a natural water was determined by precipitating the cation  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . the precipitate was filtered, washed and ignited in a crucible with an empty mass of 26.6002 g. the mass of the crucible plus CaO (56.077 g/mol) was 26.7134 g. calculate the concentration of Ca (40.078 g/mol) in water in units of grams per 100 mL of the water.

يتم تحديد الكالسيوم في عينة من الماء الطبيعي بحجم 200.0 ml عن طريق ترسيب أيون الكالسيوم ( $\text{Ca}^{2+}$ ) على شكل  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ، الراسب يفاثر ويغسل ويحرق في وعاء فخاري وزنه وهو فارغ (26.6002 g)، ووزن الوعاء زائد وزن الراسب من CaO (Mw=56.077 g/mol) هو (26.7134 g).



احسب تركيز Ca ( $M_w=40.078$ ) في هذا الماء بوحدة (g/100ml).

**Solution:**

$$M_{CaO} = 26.7134 - 26.6112 = 0.1022 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} n_{CaO} &= \frac{m}{M_w} \\ &= \frac{0.1022}{56.077} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

نلاحظ أن CaO تحتوي ذرة واحدة من Ca

$$\Rightarrow n_{Ca} = n_{CaO} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow m_{Ca} &= n \times M_w \\ &= 1.82 \times 10^{-3} \times 40.078 = 0.073 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{con. Ca/100 ml} &= \frac{m}{V} \times 100 \\ &= \frac{0.073}{200} \times 100 = 0.0365 \text{ g/100 ml} \end{aligned}$$

**Example:**

An iron ore was analyzed by dissolving a 1.1324 g sample in concentrated HCl. The resulting solution was diluted with water, and the iron (II) was precipitated as the hydrous oxid  $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$  by the addition of  $NH_3$ . after filtration and  $Fe_2O_3$  (159.69 g/mol). Calculate (a) the % Fe (55.847 g/mol) and (b) the %  $Fe_3O_4$  (231.54 g/mol) in the sample.

خام للحديد تم تحليله بإذابة عينة من هذا الخام ووزنها (1.1324 g) في محلول (HCl) مركز، والمحلول الناتج تم تخفيفه بالماء، وأيون  $Fe^{3+}$  تم ترسيبه على شكل أوكسيد مائي هو  $(Fe_2O_3 \cdot XH_2O)$  بإضافة  $(NH_3)$  بعد فلتريته وغسله ثم حرق الراسب عند درجة حرارة مرتفعة ليعطي مركب نقي من  $(Fe_2O_3)$  ( $Mw=159.69 \text{ g/mol}$ ) وزنه (0.5394 g) احسب:

(a) التركيز المئوي لـ  $\%Fe$  ( $Mw=55.847 \text{ g/mol}$ )

(b) التركيز المئوي لـ  $\%Fe_3O_4$  ( $Mw=231.54 \text{ g/mol}$ )

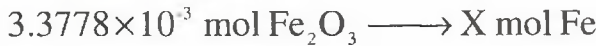
### Solution:

عزيزي الطالب لا يهمنا كثرة المعطيات بالسؤال لكن ما يهمنا هو الناتج النهائي والمطلوب.

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{m}{Mw}$$

$$n_{Fe_2O_3} = \frac{0.5394}{159.69} = 3.377 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

a)



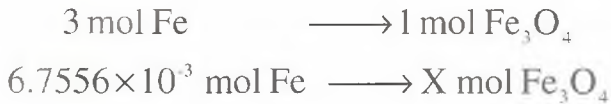
$$\Rightarrow n_{Fe} = 2 \times 3.3772 \times 10^{-3} = 6.7556 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{Fe} = n \times Mw$$

$$= 6.7556 \times 10^{-3} \times 55.847 = 0.37728 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \% \text{ Fe} &= \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{sample}}} \times 100\% \\ &= \frac{0.37728}{1.1324} \times 100\% = 33.32\%\end{aligned}$$

b)  $n_{\text{Fe}} = 6.7556 \times 10^{-3} \text{ mol}$  (من الفرع السابق)



$$n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = \frac{6.7556 \times 10^{-3}}{3} = 2.2518 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = n \times MW = 2.2518 \times 10^{-3} \times 231.54 = 0.5214 \text{ g}$$

$$\begin{aligned}\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 &= \frac{m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}{m_{\text{sample}}} \times 100\% \\ &= \frac{0.5214}{1.1324} \times 100\% = 46.04\%\end{aligned}$$



**Example:**

A 0.2356 g sample containing only NaCl (58.44 g/mol) and BaCl<sub>2</sub> (208.23 g/mol) yielded 0.4637 g of dried AgCl (143.32 g/mol). Calculate the percent of each halogen compound in the sample.