

Gravimetric Analysis

By

Dr. Dheyaa H. Ibrahim

2025-2026

Analytical chemistry

Analytical chemistry is often described as the area of chemistry responsible for characterizing the composition of matter, both qualitatively (what is present) and quantitatively (how much is present).

Analytical Chemistry

الكيمياء التحليلية

هي فرع من فروع الكيمياء التي تهتم بدراسة المادة (العينة) من حيث معرفة نوع العناصر وكمياتها وتقسم إلى

1- التحليل النوعي Qualitative Analysis

يهتم بدراسة ومعرفة نوع العنصر الداخل في تركيب المركب (اي هو عملية تشخيص العينة دون حساب كميّتها).

Analytical chemistry

Analytical chemistry is often described as the area of chemistry responsible for characterizing the composition of matter, both qualitatively (what is present) and quantitatively (how much is present).

٢- التحليل الكمي Quantitative Analysis

يهدف بدراسة و معرفة كمية العنصر او المواد الداخلة في تركيب المركب ويقسم الى:

ا- التحليل الكمي الحجمي Volumetric Analysis (قياس الحجم بالتسخيخات) Titration

ب- التحليل الكمي الوزني Gravimetric Analysis (قياس الوزن بالترسيب او النطاف)

ج- التحليل الالي Instrumental Analysis استخدام الاجهزه لقياس الخصائص الفيزيائية والكيميائية .

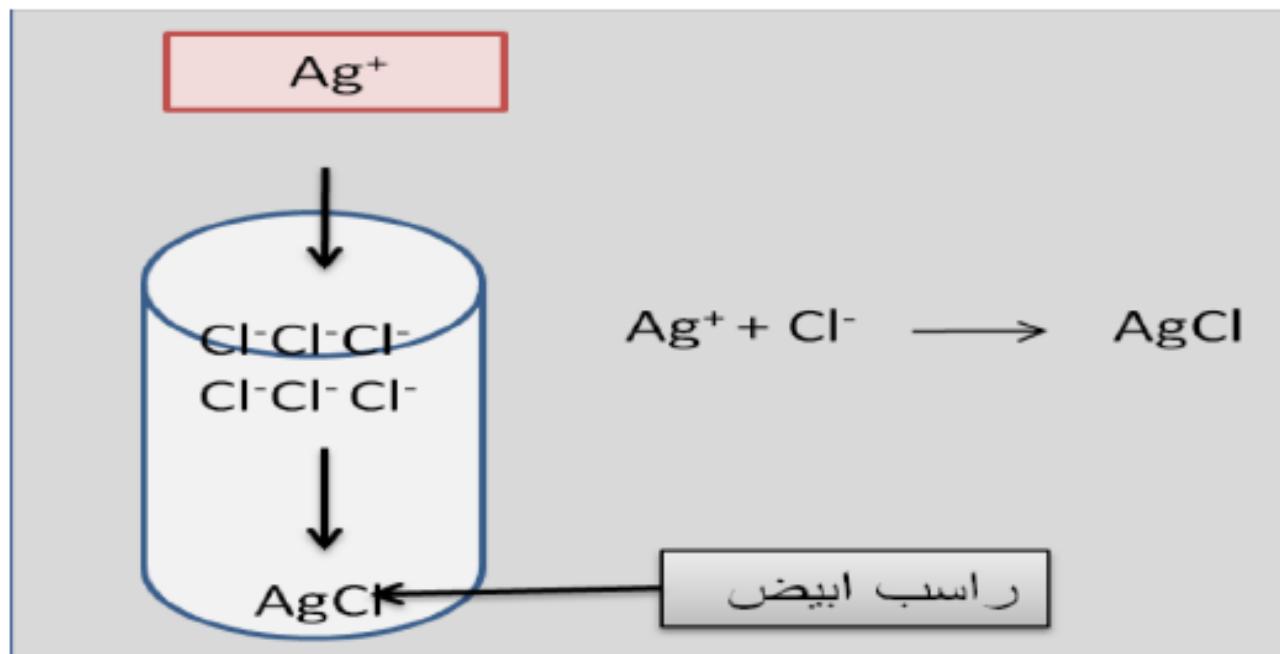
دقة التحليل الوزني:

اذا احتوى النموذج على نسبة لا تقل عن ١% للمكون المراد تقديره فان دقة التحليل الوزني لا تقل عن دقة الكثير من طرق التحليل الكمي الاخرى، والاخطااء التي يحصل عليها لا تقل عن جزء او جزئين من الالف، ولكن زيادة تعقيد النموذج وقلة الكميات المتوفرة للتحليل الوزني تزيد من نسبة الخطأ يجعل الطرق الوزنية أقل دقة من كثير من طرق التحليل الكمي الاخرى. وسبب ذلك يعود الى ان هذه الطريقة تخضع الى كثير من المتغيرات مثل الذوبانية والتلوث والمتداخلات والتغيرات التي تحصل في صيغة التركيب الكيميائي للراسب الناتج.

❖ ملاحظة / لا يمكن دراسة التحليل الكمي قبل التحليل النوعي اي يجب معرفة التحليل النوعي (اي دراسة نوع العناصر الموجودة ثم دراسة كميتها).

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

طريقة الترسيب أو طريقة التطاير التي تعتمد على أساس تقدير وزن المادة الأساسية للتركيبة المعروفة التي ترتبط ارتباطاً كيميائياً بال محلول . ويتضمن تحويل المكون المراد تقديره إلى مادة قليلة الذوبان في محلول المحضر فيه أو تحويل المكون إلى مادة ثانية غير قابلة للذوبان . أو يتحول المكون في المحلول من طور واحد إلى طورين أحدهما صغير الحجم قابل للوزن يحتوي على المكون المراد تقديره .
ويشمل جميع التقنيات التي تقيس الكتلة أو التغير في الكتلة ، في أغلب الأحيان تتطلب هذه الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل المكون المراد تقديره إلى مركب كيميائي ثابت نسبياً يمكن وزنه بشكل دقيق ، من معرفة التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبالاستعانة بمعادلات التفاعل ومعرفة الأوزان الذرية يمكن وبطريقة حسابية بسيطة معرفة مقدار أو النسبة المكون المجهول في النموذج .

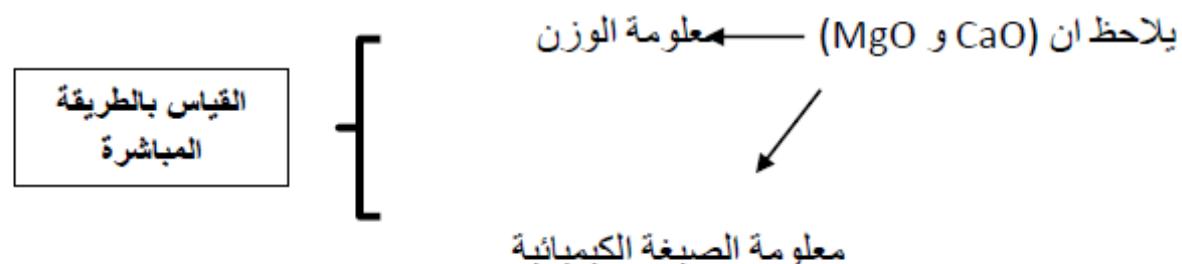
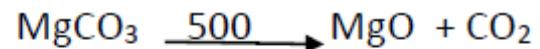


طرق التحليل الوزني :Methods of Gravimetric Analysis

١- طريقة الانحلال والتطاير:

وتقسم الى عدة انواع

أ- حرق النموذج في الهواء او في وسط غازي مناسب مثل حرق المركبات العضوية والاعضوية في جو من الهواء لتعطي مادة او مواد اخرى معلومة الصيغة قابلة للوزن مثل:



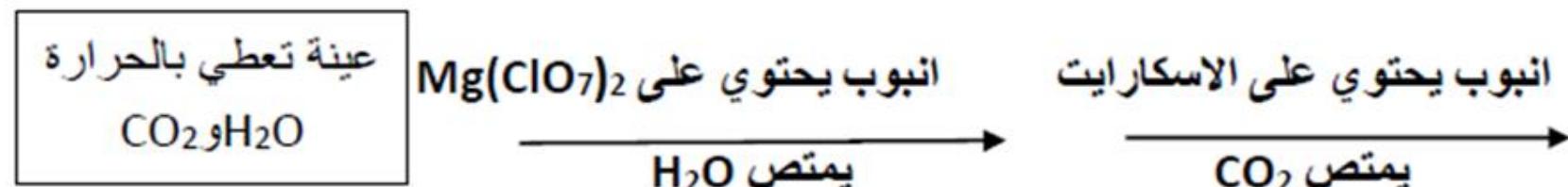
القياس بالطريقة غير المباشرة

يمكن حساب % CO_2

ب- معاملة النموذج بكاف كيميائي يحول المكون المطلوب الى شكل متطاير مثل اضافة حامض الهيدروكلوريك الى حجر الكلس وتطاير غاز ثاني اوكسيد الكاربون.



ج- امتصاص النواتج الغازية : وتعتمد هذه الطريقة على امتصاص الغازات الناتجة من انحلال مادة حراريا من قبل مواد لها القدرة على الامتصاص النوعي، ومن خلال معرفة الفرق في الوزن قبل وبعد الامتصاص نصل الى وزن الغاز الممتص.



الاسكارايت هي الياف من الأسبستوس مشبعة بهيدروكسيد الصوديوم تمتص CO_2 .

وهناك مواد اخرى لها القدرة على امتصاص الماء مثل CaCl_2 , H_2SO_4 , P_2O_7 .

❖ طرق الانحلال والتطاير يمكن تطبيقها في الحالات التالية:

١- حساب كمية الرطوبة في النموذج من خلال تسخين المادة في درجة حرارة تصل (44 -

• BaSO₄.2H₂O او حساب ماء التبلور بتسخينها ما بين (105 - 110 C°) مثل

• CuSO₄.5H₂O ، Na₂B₄O₇.10H₂O

٢- حساب CO₂ في المواد الحاوية على الكاربونات بعد تحريره وامراره على انبيب تحتوي

على الاسبستوس Asbestos مشبع بهيدروكسيد الصوديوم حيث يمتص CO₂ و

كما في المعادلة التالية:



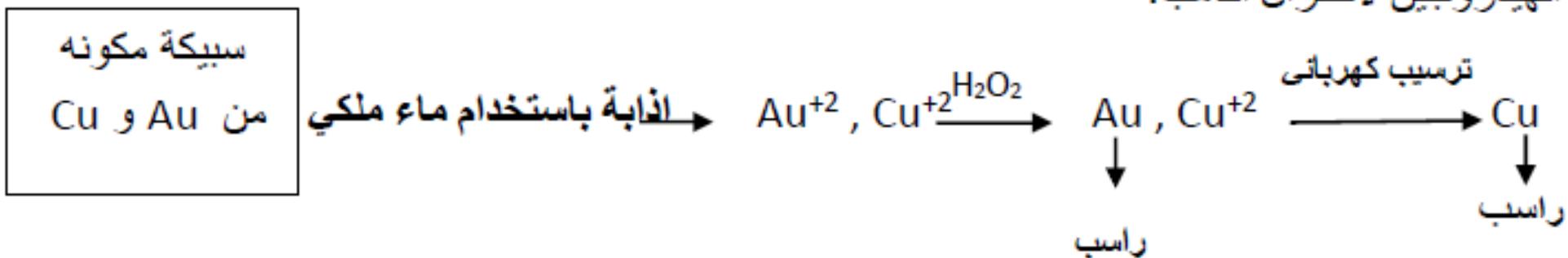
٣- تقدير الكاربونات في الحديد وفي بعض السبائك.

٤- تقدير الكاربون والهيدروجين في بعض المركبات العضوية.

٥- تقدير المركبات المحتوية على مجموعة الامونيوم.

٢- طريقة العزل:

في هذه الطريقة يعزل كميا مكون معين من المادة المحلله بحالة حرة نقيه ترشح وتغسل ثم تحرق وتبعد وتنزن في ميزان حساس. وتستخدم هذه الطريقة لعزل وتحضير الذهب والنحاس من سبائكهما او من خامتهما حيث تذوب المادة في الماء الملكي وتعامل بعد ذلك ببوروکسيد الهيدروجين لاختزال الذهب.



❖ الماء الملكي هو عبارة عن مزيج من HCl و HNO₃ المركزين.

٣- طريقة الترسيب:

وتقسم الى:

أ- الترسيب الكهربائي:

حيث يتم ترسيب الفلزات في الخلية الكهربائية على الكاتود. وتمتاز الطريقة بعدم الحاجة الى عمليات الترشيح . كما ان التلوث يكون نادرا عند السيطرة الجيدة على ظروف التفاعل الكهروكيميائي. ويمكن السيطرة على التفاعلات الكهروكيميائية وبالتالي السيطرة على عمليات الترسيب الكهربائي بالاستعانة بقانون اوم ohm وقانون فارادي للتحليل الكهربائي:

القانون الاول لفارادي ينص على ان كمية المادة المتحررة على القطب تتناسب طرديا مع كمية الكهربائية التي تمر خلال محلول الخلية.

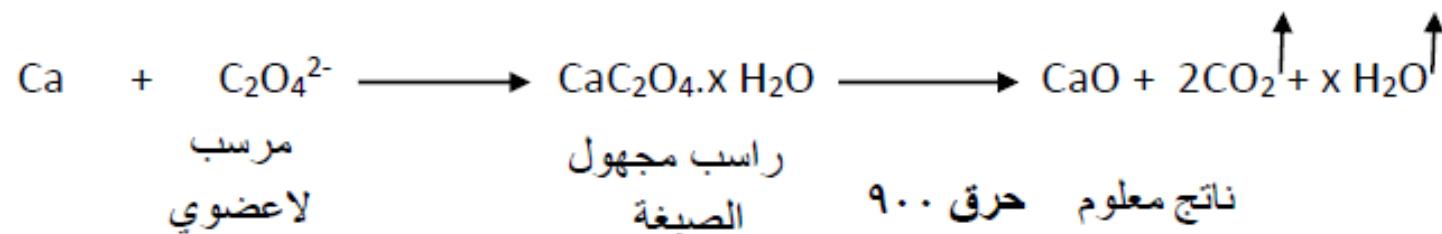
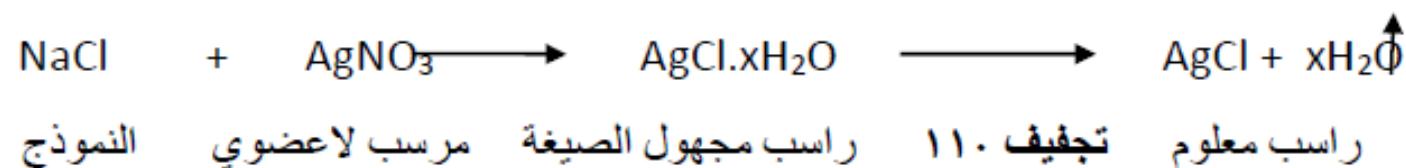
القانون الثاني لفارادي ينص على ان كمية المادة التي تترسب على القطب تتناسب طرديا مع وزنها المكافئ.

اما قانون اوم ohm يعطي العلاقة بين التيار (I) والقوة الدافعة الكهربائية (E) والمقاومة (R):

$$I = E/R \quad , \quad E = I \times R$$

ب- الترسيب الكيميائي:

وهي الطريقة التي يتم فيها اضافة مادة تدعى بالعامل المرسب (عضوی او لاعضوی) الى المادة المعينة ليكون راسب (ملح شحیح الذوبان) يرشع ويغسل و(يجف او يحرق) ثم يوزن الناتج النهائي ويكون معلوم الوزن والصیغة الكيميائية امثلة



ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مرت سابقا والتي تتضمن تكوين رواسب مثل BaSO_4 و AgCl تكون صالحة للترسيب الوزني.

مميزات طرق التحليل الوزني:

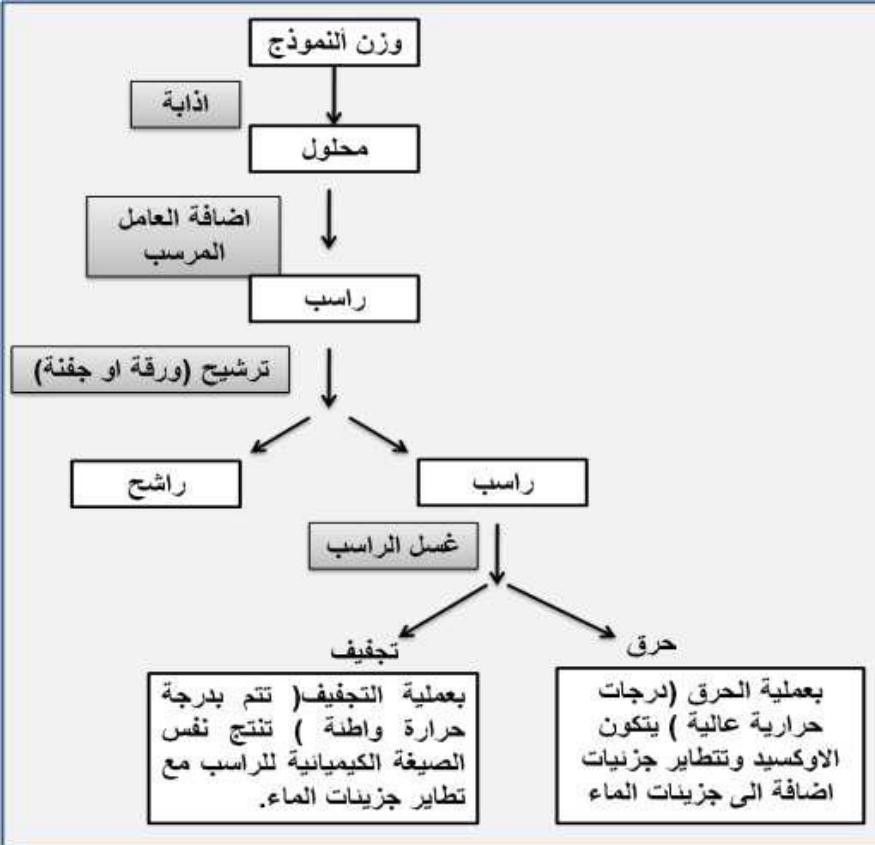
- 1- تعتبر طرق سهلة لا تحتاج الى اجهزة معقدة وقليلة الكلفة.
- 2- يكون الراسب ذو وزن جزيئي عالي وبلورات كبيرة سهلة الغسل والترشيح والتجفيف.
- 3- تمتاز بدقة عالية وخصوصا اذا كان الترسيب من محلول متجانس.

مساوئ طرق التحليل الوزني:

- 1- تعتبر طريقة بطيئة احيانا تحتاج فترة زمنية طويلة مقارنة بالطرق الالية.
- 2- حصول تلوث احيانا اثناء عملية الترسيب بسبب وجود مواد مشابهة بالخواص التركيبية تترسب مع المادة المراد تعينها.
- 3- التلوث الحاصل من عدم التطهير لبعض النواد او عدم خروجها اثناء الغسل والتجفيف فهذا يقلل من دقة الطريقة.

ما هي الخصائص المهمة للتحليل الوزني؟

1. الطريقة تقليدية.
- 2- جهاز رخيص ، متاح بسهولة ، سهل التنفيذ والاستخدام.
- 3- بطيئة ، خاصة عند الحاجة إلى نتائج دقيقة
- 4- مدى واسع من تراكيز العينة (نانوغرام- كجم).
- 5- لا تتطلب المعايرة (باستثناء الميزان).
- 6- دقيقة.



ان طرائق الترسيب الوزني يُشكل عاماً تتم بالخطوات التالية:

١- تحضير المحلول Preparation of the solution

٢- اضافة عامل مرسب (عضووي او لا عضوي) Precipitation

٣- هضم الراسب Digestion

٤- ترشيح (فصل الراسب عن الراشح) (ورق ترشيح او جفن ترشيح) Filtration

٥- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing

٦- تجفيف الراسب (نحصل على نفس الصيغة الكيميائية) حرق الراسب (يتكون اوكسيد) Drying or Igniting

٧- وزن الراسب او الناتج واجراء الحسابات Weighing

٨- اجراء الحسابات Calculation

1 : تهيئة النموذج والاذابة :

- A - اختيار وزن مناسب من العينة المراد تقديرها (تقدير مكون ما فيها) .
- B - تجفيف العينة لمدة لا تقل عن ساعتين بدرجة حرارة 100 الى 120 درجة مئوية ، لازالة الرطوبة (الحصول على وزن مضبوط) .
- C - حساب التغيرات في الوزن مثل فقدان الماء او المواد التطابرة او كليهما .
- D - اذابة العينة واختيار المذيب المناسب ، وتنوقف عملية الاذابة على نوع الارتباطات لمكونات النموذج (العينة) .

- 1- فلمكونات ذات الارتباطات الايونية يكون الماء مذيب مناسبا لها .
- 2- المكونات ذات الارتباطات الذرية يكون حامض HCl مذيبا مناسبا لها .
- 3- الارتباطات الجزيئية اللاقطبية تكون المذيبات الهيدروكربونية مثل البنزين مناسبا لها .
- 4- الارتباطات الجزيئية القطبية يعتمد اختيار المذيب على قطبية النموذج و المذيبات

E - استخدام ظروف مناسبة اخرى للتجربة وهي :

- 1- تثبية حامضية محلول pH المحلول .
- 2- درجة حرارة محلول .
- 3- ازالة المواد المتداخلة قبل بدء عملية الترسيب

Removing interfering materials before the precipitation process.

١- تحضير العينة للتحليل (Preparation of sample)

ويندمج ضمن هذه الخطوة إذابة العينة في المذيب المناسب ، حيث يجب أن يكون مذيباً نقياً لا يحتوي على أي نسبة من المادة المراد تقديرها. كما يجب أن يكون تركيز المادة المذابة مناسباً للحصول على وزنة معقولة (من 1 g - 0.5) كي يتم وزنها بسهولة ودقة عالية. أضف إلى ذلك ضرورة ضبط ال pH للمحلول كي نضمن ترسيباً كاملاً للمادة المطلوبة ، كما يجب الانتباه إلى ضرورة التخلص من أية مواد موجودة في العينة تتفاعل مع المادة المرسبة ، وبالتالي ينتج عنها أكثر من راسب. فمثلاً ، إذا أردنا قياس تركيز الباريوم في مياه البحر عن طريق ترسيبه على صورة كربونات الباريوم ، فمن المؤكد أن الكربونات المضافة إلى العينة ستتفاعل مع السترانشيوم والكالسيوم وغيرها من العناصر ، لتعطي روابط إضافة إلى كربونات الباريوم. أي أن وزنة الراسب لا تعبر عن الباريوم فقط ، وإنما عن مجموع العناصر التي يمكن أن تترسب على صورة كربونات ، لذلك لا بد من فصل الباريوم عن بقية العناصر قبل إضافة الكربونات ، للحصول على راسب من كربونات الباريوم ، الذي يمكن استخدامه لاحقاً لتقدير كمية الباريوم في مياه البحر. إن تحضير العينة للتحليل يعتبر من الخطوات الجوهرية التي لا بد من عملها بشكل صحيح ، وإنما فلا فائدة من المضي في الخطوات اللاحقة.

الترسيب : هي عملية فصل المكونات المراد تقديرها analyte عن بقية المكونات الموجودة في المحلول عن طريق اضافة العامل المرسب (precipitant) المناسب . هي عملية خلق طور جديد – عادة صلب .. نتيجته تفاعل كيميائي .

2 : الترسيب : Precipitation of analyte

تم عملية الترسيب بالإضافة زيادة من العامل المرسب الذي يتفاعل مع المكون المراد ترسيبه بشرط ان يكون لدينا مركب شحيح الذوبان يحتوي المادة المراد تقديرها .

العامل المرسب precipitant : يمكن تعريف العامل المرسب هو المادة الكيميائية التي تسبب ترسيب المادة الذائبة المراد تقديرها مكونة روابس او املاح شحيحة الذوبان في الماء والعوامل المرسبة قد تكون ايونات لا عضوية او كواشف عضوية ويجب ان يتصف العامل المرسب :

1 - الانتقانية Selectivity : يفضل ان يكون الكاشف المرسب ذو الانتقانية العالية الامكان ويكون معقد او ملح (راسبا) قليل الذوبان المحلول ومميز اما باللون او بحجم البلورات .

2 - التخصصية Specificity : بصورة عامة لا يوجد مرسب خاص جدا لايون واحد فقط دون غيره من المواد ، وان الطريقة الوزنية خصوصية من بعض الطرق الاخرى ، الواقع ان المرسبات المستخدمة هي انتقانية اكثر من كونها تخصصية حيث يمكن ان ترسب مجموعة من الايونات وليس ايون واحد . والامثلة عليها ترسيب المواد على شكل هاليدات او كبريتيدات او هيدروكسيدات او كرومات وغيرها .

- Ideally, a gravimetric precipitating agent should react specifically or at least selectively with the analyte.
- Specific reagents, which are rare, react only with a single chemical species.
- Selective reagents, which are more common, react with a limited number of species.
- In addition to specificity and selectivity, the ideal precipitating reagent would react with the analyte to give a product with suitable properties.

2- Precipitation

What about the precipitation step in gravimetric analysis, briefly explain?

- Addition of precipitating agent to the sample solution.
- Upon addition of the first drop of the precipitating agent, supersaturation occurs.
- Nucleation starts to occur where every few molecules of precipitate aggregate together forming a nucleus.
- At this point, addition of extra precipitating agent will either form new nuclei (precipitate with small particles) or will build up on existing nuclei to give a precipitate with large particles.
- This can be predicted by Von Weimarn ratio where, according to this relation the particle size is inversely proportional to a quantity called the relative supersaturation

Where: **Relative Supersaturation** = $(Q - S) / S$

The **Q** is the concentration of reactants before precipitation at any point , **S** is the solubility of precipitate in the medium from which it is being precipitated.

- Therefore, in order to get particle growth instead of further nucleation (i.e. granular precipitate and then low surface area) we need to make the relative supersaturation ratio as small as possible.
- In other words conditions need to be adjusted such that **Q** will be as low as possible and **S** will be relatively large.

Generally, precipitation reactions are slow, so when the precipitating reagent is added drop by drop to a solution of an analyte, some supersaturation is likely. Thus, when $(Q - S) / S$ is large, the precipitate tends to colloidal. When $(Q - S) / S$ is small, a crystalline solid is more

$$\text{relative supersaturation} = \frac{Q - S}{S}$$

High relative supersaturation

- Increase nucleation
- Many small crystals
- Colloidal particles form
- High surface area
- More adsorption of impurities

Low relative supersaturation

- Less nucleation
- Fewer larger crystals
- Crystalline particles form
- Low surface area
- Less adsorption of impurities

❖ مقارنة حاصل التفاعل (**Q**) بثابت حاصل الذوبان (**K_{sp}**):

1. إذا كان (**K_{sp}** > **Q**): محلول غير مشبع ولن يتكون راسب

2. إذا كان (**K_{sp}** < **Q**): محلول مشبع بشكل زائد، ويكون الراسب حتى تصبح قيمة (**K_{sp}** = **Q**)

2- عملية الترسيب (Precipitation process)

الخطوة التالية لعملية تحضير العينة هي إضافة المادة المرسبة إلى العينة ، حتى يتم تكوين الراسب المطلوب ، وهي خطوة هامة للغاية ، حيث من المعلوم أنه عند إضافة كمية قليلة جداً من المادة المرسبة ، فإنه تبدأ بعض "جزيئات" الراسب بال تكون ، لكنها تكون ذائبة في المحلول ، حيث أن حاصل ضرب تركيزات الأيونات يكون أقل من ثابت الذوبانية (k_{sp}) ، وبالتالي لا نشاهد الراسب في المحلول ، وإنما تتكون أنوية متعددة (كل نواة عبارة عن عدد محدود من "جزيئات" الراسب ، في عملية تسمى nucleation) ، والتي تكون القاعدة التي ستتبني عليها بلورات الراسب في المستقبل. وبعد إضافة كمية أخرى من المادة المرسبة ، يكون هناك خيارات ، إما أن تتكون أنوية جديدة (وهو أمر غير مرغوب) ، أو أن تتكون "جزيئات" الراسب الجديدة على الأنوية الموجودة أصلاً ، وبالتالي تبدأ حبيبات الراسب بالنمو. وحيث إننا نرغب في الحصول على الراسب بشكل يمكن ترشيحه والتعامل معه دون فاقد يذكر ، فإنه من المهم معرفة الظروف التي تسمح لحبيبات الراسب بالنمو ، بدلاً من الاستمرار في تكوين الأنوية. لقد بحث

العلماء في الظروف المشجعة لنمو حبيبات الراسب على حساب تكوين المزيد من الأنوية ، حيث
أمكن توقع ذلك من خلال استخدام ما يسمى بنسبة Von Weimarn ، فقد لوحظ أن حجم
حبيبات الراسب المترافق تتناسب عكسيًا مع فوق التسريع النسبي في المحلول
(supersaturation) ، والتي يمكن تعريفها كما في العلاقة التالية:

$$\text{Relative supersaturation} = \frac{Q - S}{S}$$

حيث أن Q تعبّر عن تركيز المتفاعلات ، بينما S تعبّر عن ذوبانية الراسب في الوسط الموجود
فيه (أي المحلول). ونظراً لأن حجم الحبّية (particle size) يتتناسب عكسيًا مع ال
Relative supersaturation فمن الواضح أنه لا بد من تقليل تركيز المتفاعلات ،
وزيادة ذوبانية الراسب في المحلول. لكن كيف يمكن القيام بذلك؟ لفعل ذلك يجب أن نحرص
على ما يلي:

- (a) استخدام محليل مخففة
- (b) إضافة المادة المرسبة على العينة ببطء
- (c) تحريك محلول أثنتان إضافة المادة المرسبة
- (d) الترسيب من محلول متجانس

ونعني بذلك توليد المادة المرسبة في محلول مع الوقت ، عوضاً عن إضافتها إليه. وبمعنى آخر فإن تركيز المادة المرسبة سيكون أقل ما يمكن إذا تم توليده في محلول بجميع أجزائه (in situ generation) ، وهو إجراء مفيد جداً في حالات الرواسب الغروية (colloidal) أو الجيلاتينية (gelatinous) ، حيث تتميز تلك الرواسب بحجم حبيبات صغير للغاية في مدى ال μm أو أقل ، والتي يصعب ترشيحها وغسلها ، مما يؤدي إلى أخطاء جسيمة. إن استخدام الترسيب من محلول متجانس يعتبر حلاً ممتازاً – إن أمكن – لمثل تلك الرواسب. ومن أمثلة هذا النوع من الترسيب ، ترسيب ال Fe^{3+} على صورة $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ، وذلك عن طريق توليد ال OH^- ببطء مباشرة في محلول الذي يحتوي على ال Fe^{3+} ، وذلك من خلال تحلل اليوريا بالحرارة ، حيث:

$$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$$

إن تكون راسب ال Fe(OH)_3 بهذه الطريقة يؤدي إلى حجم حبيبات معقول يمكن ترشيحه بسهولة ، كما أن قابليته لامتصاص الأيونات من محلول تقل بشكل ملحوظ ، مما يسهم في سهولة غسله وتنقيته ، كما سنرى لاحقاً.

ذلك يساهم في تقليل Q ، لكن ما هي الإجراءات التي تسهم في زيادة الذوبانية؟

e) الترسيب باستخدام محليل ساخنة

f) ضبط ال pH للمحلول بحيث تزيد الذوبانية (مع الانتباه أن المقصود بتلك الزيادة ليس زيادة كبيرة في الذوبانية ، وإنما زيادة لا تتجاوز ال 0.1% ، لأننا بالتأكيد لا نرغب في فقد كميات محسوسة من الراسب ، لأن هذا يؤدي إلى خطأ مؤكد)

g) يجب إضافة كمية قليلة زائدة من المادة المرسبة ، لدفع التفاعل إلى الأمام ، وإجبار المتفاعلات لإنتاج راسب بشكل كمي. مع الانتباه إلى عدم إضافة زيادة كبيرة من المادة المرسبة ، إذ أنه في كل الأحوال هي زيادة غير مبررة ، وتكلفة إضافية ، وفي بعض الأحيان قد تضرر ولا تنفع ، لأن بعض الرواسب تذوب في وجود كميات وافرة من المادة المرسبة ، حيث من المعلوم مثلاً أن ال AgCl راسب ممتاز ، لكن في وجود المزيد من ال Cl^- فإنه يذوب مكوناً ال AgCl_2^- ، وبنفس الصورة فإن الراسب من ال Al(OH)_3 يتحول إلى مادة ذائبة من ال Al(OH)_4^- في وجود زيادة كبيرة من ال OH^- ، وعليه يجب الانتباه إلى عدم إضافة زيادة كبيرة من المادة المرسبة ، والاكتفاء بعدة قطرات

هناك ثلاث مراحل رئيسية لتكوين الراسب (ميكانيكية تكوين الراسب):

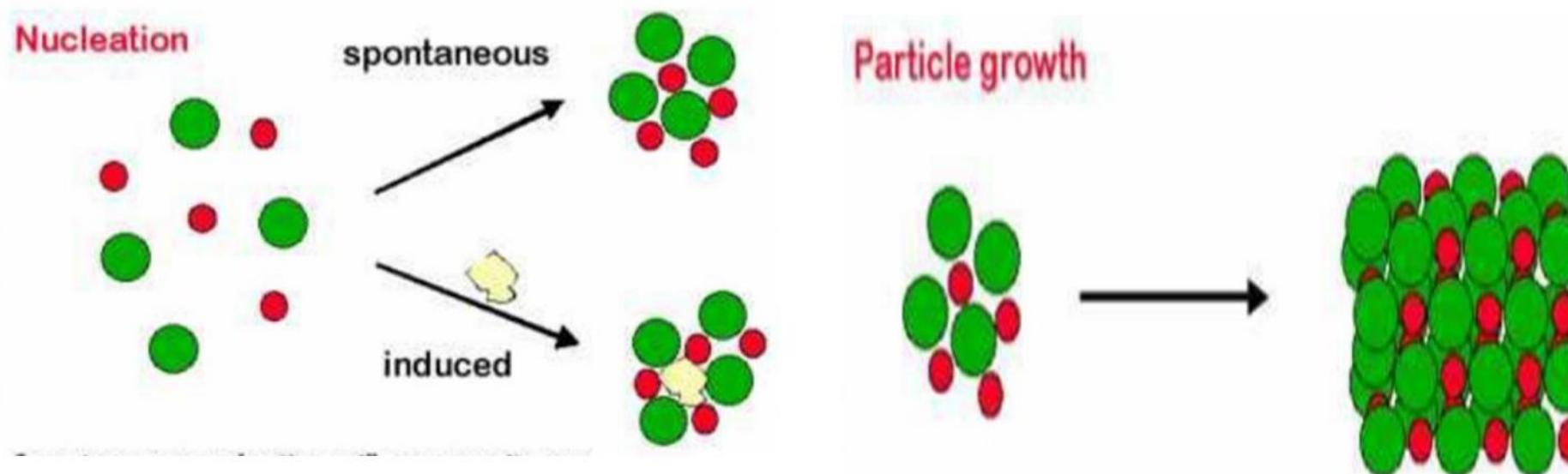
تجمع النويات (nucleation)، وفي هذه المرحلة تجتمع الجزيئات لتكوين نويات الراسب وعملية تجمع الجزيئات هذه تعتمد على نوع المادة المترسبة وعلى الظروف التي يحدث فيها الترسيب. وتسمى المدة بين خلط معامل الترسيب مع محلول المادة زمن الحث (induction period)، وتتغير هذه المدة حسب طبيعة المادة المترسبة، وتركيز المادة المضافة وعلى طريقة إضافة هذه المادة. وعند خلط محليل عالي التركيز يكون زمن الحث قصيراً جداً ويظهر الراسب على الفور. في حين يطول زمن الحث ليصل لدقائق عدة إذا ما كانت المحاليل المستخدمة في عملية الترسيب مخففة.

النمو البلوري (Crystal growth):

عند تكون مجموعات النويات فهذه تبدأ بالنمو على هيئة أيونات أو جزيئات إذ تترسب هذه من محلول، وتتضمن إلى تجمعات النويات بطريقة منتظمة لي تكون شكلًا هندسياً. وعملية تجمع النويات لها أهمية بالغة، إذ إنها تحدد الحجم النهائي للجسيمات المترسبة، ومن ثم يسهل فصل هذا الراسب

نمو الجسيمات وتجمعها : (Aggregates)

إن الجسيمات الصغيرة ذات التركيب الواحد ينشأ بينها قوة تماسك (cohesive force)، وبناء عليه يمكن أن ت تكون جميع الرواسب من تجمعات كبيرة من البلورات، إلا أن الجسيمات الصغيرة يمكن لها خواص أخرى قد تلغي قوة التماسك بين الجسيمات المتشابهة، وهذا يؤدي إلى تكون محلول غروي يكون الجسيم فيه صغير الحجم 1-100 ميكرومتر. وفي أثناء الترشيح فإن هذه الجسيمات ستمر من مسامات ورق الترشيح لهذا فإن تكون محلول الغروي غير مرغوب فيه على الإطلاق في أثناء عملية الترسيب. إن رواسب هاليدات الفضة تعدًّ مثالاً على المحاليل الغروية.



الصفات التي يجب توافرها في الرواسب المستعملة في التحليل الوزني :

Properties of Precipitates used in Gravimetric Analysis :

الصفات الأساسية تشمل ما يأتي :

- 1- **التركيب الكيميائي :** من الضروري اختيار الرواسب المعروفة تركيبها الكيميائي.
- 2- **الذوبانية :** يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً.
- 3- **التكوين البلوري :** يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترشيحها.
- 4- **النقاوة :** يجب أن يكون الراسب خاليا تماماً من الشوائب.
- 5- **الثبات :** يجب أن يكون الراسب ثابتاً عند درجات حرارة التجفيف.

القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الراسب :

- 1- يجب أن يجري الترسيب من محلول مخفف
- 2- يجب أن يضاف عامل الترسيب ببطء إلى ساخن يحرك بقضيب زجاجي
- 3- ترسيب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية بإضافة الإلكتروليتات
- 4- يجب أن يهضم الراسب
- 5- يجب أن يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح

هناك عدداً من الخصائص التي يجب أن يتحلى بها الراسب ، كي تنجح طريقة التحليل الوزني ، منها:

Properties of a suitable precipitates:

- 1. Easily filtered and washed free of contaminants. low solubility that no significant loss of the analyte occurs during filtration and washing.**
- 2. Has a known chemical composition after it is dried or, if necessary, ignited.**
- 3. High purity.**
- 4. It has a large particle size, so it can be easily filtered and separated from existing impurities**
- 5. Has high thermal stability when dried or ignited**

1. أن تكون ذوبانيته في الوسط قليلة جداً ، وذلك حتى لا يتم فقد كمية معتبرة منه تؤثر على نتيجة التحليل
2. يجب أن يكون التركيب الكيميائي للراسب معلوم بشكل مؤكّد
3. يجب أن يتمتع الراسب بدرجة نقاوة عالية ، وذلك كي نتمكن من استخدام وزنه في الحسابات بشكل دقيق
4. يجب أن يتميز الراسب بحجم حبيبات كبير نسبياً ، مما يسهل عملية فصله عن بقية المكونات ، وكذلك التخلص من أي شوائب عالقة على سطحه
5. يجب أن يكون ثابتاً عند درجات الحرارة اللازمة لتجفيفه ومعالجته ليكون جاهزاً للوزن

ميكانيكية تكوين راسب : Mechanism of Precipitate Formation :

إن معدل تكوين النوية يعتقد بأنه يزداد أسيّاً مع حالة فوق الإشباع النسبي في حين أن معدل نمو الدقائق يظهر تقرّباً علقة خطية لهذا الإحداثي، أي أن معدل تكوين النواة .

$$\text{Rate of Nucleation} = K_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right) \quad (سرعة تكوين النواة)$$

إذ افت يعتقد أن n تساوي 4 معدل تكوين النواة

$$\text{Rate of Growth} = K_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right) \quad (\text{معدل النمو})$$

تكون عادة K_2 أكبر من K_1 وعليه فعندما تكون حالة فوق الإشباع النسبي قليلة يكون النمو هو السائد وعندما تكون حالة فوق الإشباع كبيرة فإن طبيعة الدالة الحامضية ربما تجعل هذه العملية تظهر بالقرب من إخراج نمو الدقائق

السيطرة العملية على حجم الدقائق :

إن حجم دقائق الرواسب التي تعتمد في نوبانيتها على الدالة الحامضية يمكن أن تزداد بزيادة من خلال عملية الترسيب . وتتضمن المتغيرات العملية التي تقلل فوق الإشباع والتي تؤدي إلى راسب بلوري ، أن ارتفاع درجة الحرارة لزيادة S والمحاليل المخففة لتقليل Q ، والزيادة البطيئة لكافش المرسب مع الرج الجيد كذلك لتقليل قيمة Q

من المعروف ان الراسب الاقل ذوبانا يكون عامة بشكل بلورات صغيرة الحجم خلال عملية الترسيب العادية في حين يكون من المحبذ زيادة حجم البلورة إلى أكثر ما يمكن خلال مدة التحليل على هذا الأساس ومن أجل زيادة البلورة يمكن إجراء العمليات المختبرية الآتية :

1- الترسيب في محلائل ساخنة :

2- ضبط الأس الهيدروجيني pH للمحلول :

3- زيادة العامل المرسيب ببطء مع التحريك :

تحث الغرويات :

هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسريع من عملية التخثر وهي :

1- التسخين

2- التحريك

3- زيادة الكترووليت إلى الوسط .

العوامل التي تحدد حجم دقائق الراسب :

إنه من المؤكد على أية حال من أن حجم دقائق الراسب المتكون تتأثر بعدد من المتغيرات العملية . وهي كما يلى :

1- الحرارة .

2- ذوبانية الراسب في الوسط الذي يكون فيه .

3- تراكيز المتفاعلات .

4- معدل سرعة خلط الكواشف

تبخر الغرويات : Peptization of Colloids

هي العملية التي تتكسر فيها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح إلى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح ، وتحدث هذه العملية عادة في الرواسب الغروية عند استخدام ظروف معاكسة لعملية تختثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب . إن الغسل ليس عملية فعالة على وجه الخصوص لازالة التلوثات المعدضة ولكنها على أية حال تزيل الإلكتروليت المسئول عن التختثر من داخل السائل الذي يكون بتناسق مع المادة الصلبة . فعندما يزال الإلكتروليت فإن طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثانية في الحجم . وإن قوي التناقر المسئولة عن تكون الحالة الغروية سوف تتعتاد وإن الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المختبرة .

١. غسل الراسب بمحلول الكتروليتي مناسب .
٢. غسل الراسب بحامض مخفف .
٣. غسل الراسب بمحلول ملح الامونيوم .
٤. إضافة مادة جيلاتينية .

تعمير الرواسب : Aging of Precipitates :

إن تعمير الرواسب يحدث في أثناء عملية يطلق عليها الهضم **digestion** إذ تتضمن عملية الهضم إبقاء الرواسب بتماس مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية لزمن معين وربما يتغير من بضع دقائق إلى ساعات عديدة . ولقد تبين عن عملية التعمير حدوث أنواع عديدة من التغيرات في معظم الرواسب في أثناء عملية الهضم وتكون الجسيمات الأولية المترسبة حديثاً غير نقية نسبياً وغالباً ما تكون صغيرة جداً كما أنها تكون أما غروية أو غير منتظمة الشكل كما أن اتساع المساحة السطحية وعدم انتظام أشكال هذه الجسيمات يؤدي إلى التصاق الشوائب بين طياتها ويعمل التعمير على :

أولاً : ترتيب الأيونات في البلورات ليس على السطوح حسب بل في الداخل أيضاً .

ثانياً : نمو البلورات الأولية وذلك عن طريق تكتيف الأيونات على السطوح واندماج البلورات الصغيرة معاً .

ثالثاً : ذوبان الزوايا الحادة لتكوين أيونات في المحلول يجعلها تترسب مرة ثانية بأشكال مجوفة وفراغية تجعل سطوح البلورات ملساء وشكلها متكملاً .

أنواع المرسبات:

هناك نوعان من المرسبات

١- المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitant

هي مركبات لا عضوية املاح لحومض ضعيفة تكون غير انتقائية ولها حساسية قليلة بالتراكيز الواطئة، والرواسب التي تكونها غير ملونة وذات وزن جزيئي قليل من امثلتها



فمثلا H_2S يقوم بترسيب كل من العناصر التالية:

$\text{Cu, Zn, Co, As, Sn, Sb, Mo, Bi}$

ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى ترسب عدد من الايونات ان وجدت بال محلول مجموعة واحدة ثم يؤدي الى تلوث الراسب.

هي مركبات عضوية تستعمل لغرض ترسيب بعض الايونات الفلزية مكونة معدات ذات اواصره تساهمية تناصية وايونية وهذه المرسبات تتصف بمالي:

- ١- انتقائية عالية مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
- ٢- الرواسب تكون ذات وزن جزيئي عالي مما يعطي افضلية وامكانية للكشف عن تراكيز واطئة من العنصر.
- ٣- رواسبها غالبا ما تكون شحيخة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.
- ٤- رواسبها غالبا ما تكون ملونة مما يتتيح فرصتا لتقديرها بالطرق اللونية ذات الحساسية العالية.
- ٥- غالبا ما تكون رواسبها ذات بلورات كبيرة الحجم يسهل ترشيحها وغسلها.
- ٦- يمكن وزن الرواسب العضوية بعد تجفيف الراسب مثل راسب ثنائي مثل كلابيوكسيمات او حرق الراسب للحصول على صيغة وزنية ثابتة مثل تقدير الزركونيوم بترسيبها مع حامض المنديليك.

❖ ان من سلبيات هذه الكواشف

- ١- تكون بعض المرسبات العضوية لزجة تلتصق بشدة على الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى آخر ولهذا يلجأ الى استعمال اوعية متعدد الالاتين.
- ٢- لا تكون المرسبات العضوية نقية جدا لكون تتفقيها غير كاملة (تحتوي على شوائب) و يؤدي هذا الى وقوع تفاعلات جانبية غير متوقعة احيانا نتيجة تفاعل الشوائب الموجودة.
- ٣- المرسبات العضوية قليلة و غالباً الثمن لصعوبه مراحل تحضيرها مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
- ٤- ان رواسبها تكون زاحفة على جدران حاوياتها اثناء الترشيح والغسل مما يؤدي الى الخسارة في بعض الراسب عند عدم الاحتياط لذلك.

الفرق بين المرسيبات العضوية والمرسيبات اللاعضوية

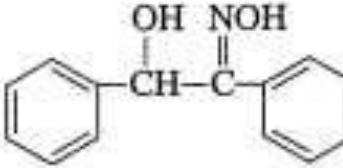
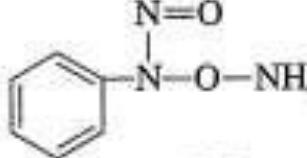
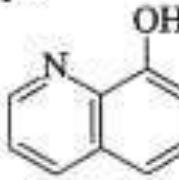
١. إن الترسيب المشارك يكون أقل في حالة استعمال المرسيبات العضوية.
٢. إن المركبات المكونة بفعل المرسيبات العضوية غالباً ما تكون قليلة الذوبان في الماء وبذلك لم يحصل فقدان لبعض الراسب خلال عملية الترسيب والغسل.
٣. المركبات المكونة معها تكون عادة ذات وزن جزئي كبير جداً وبذلك يكون العامل الوزني صغير جداً لذلك تكون النسبة المئوية للعناصر المراد تقديرها في الراسب المكون قليلة قياساً بالمركبات اللاعضوية.
٤. تعطى المرسيبات العضوية نواتج شديدة اللون وهذا يُسهل الكشف عنها بالطرق اللونية.

الصفات الواجب توفرها في المرسيب

١. أن يكون متخصص حتى لا يسبب تداخلات.
٢. أن يعطي راسب ذو وزن جزئي كبير.
٣. يجب أن يكون الراسب المكون منه قليل الذوبانية.
٤. أن يعطي ناتج شديد اللون.
٥. أن تكون بلورات الراسب الناتج منه كبيرة الحجم حتى يسهل غسله وترشيحه.
٦. أن يكون راسباً ذات نقاوة عالية.

Table 10.2

Some Organic Precipitating Agents

Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{NOH} \end{array}$	Ni(II) in NH ₃ or buffered HOAc; Pd(II) in HCl ($\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_2} + 2\text{H}^+$)
α -Benzoinozime (cupron)		Cu(II) in NH ₃ and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in H ⁺ ($\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}} + 2\text{H}^+$; $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$, MoO_2^{2+} , WO_2^{2+}) Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) ($\text{M}^{2+} + n\text{NH}_4\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{NH}_4^+$) Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) ($\text{M}^{2+} + n\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{H}^+$)
Sodium diethyldithiocarbamate	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}-\text{S}^-\text{Na}^+ \end{array}$	Many metals from acid solution ($\text{M}^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{Na}^+$)
Sodium tetraphenylboron	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{Cu}(\text{I})$, NH_4^+ , RNH_3^+ , R_2NH_2^+ , R_3NH^+ , R_4N^+ . Acidic solution ($\text{M}^+ + \text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}} + \text{Na}^+$)
Tetraphenylarsonium chloride	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ClO_4^- , I_3^- . Acidic solution ($\text{A}^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \text{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-$)

تحفظ رجاءً

واجب: اكتب الصيغ التالية :

Benziden,
 α - Nitroso- β -Naphthol,
Mandelic acid)

TABLE 12-3

Some Reducing Agents Used in Gravimetric Methods

Reducing Agent	Analyte
SO_2	Se, Au
$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	Te
H_2NOH	Se
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Au
H_2	Re, Ir
HCOOH	Pt
NaNO_2	Au
SnCl_2	Hg
Electrolytic reduction	Co, Ni, Cu, Zn Ag, In, Sn, Sb, Cd, Re, Bi

تحفظ رجاءً

Table 12-2 lists common inorganic precipitating agents. These reagents typically form slightly soluble salts or hydrous oxides with the analyte. As you can see from the many entries for each reagent, few inorganic reagents are selective.

TABLE 12-2

Some Inorganic Precipitating Agents

Precipitating Agent	Element Precipitated*
$\text{NH}_3(aq)$	Be (BeO), Al (Al_2O_3), Sc (Sc_2O_3), Cr (Cr_2O_3)†, Fe (Fe_2O_3), Ga (Ga_2O_3), Zr (ZrO_2), In (In_2O_3), Sn (SnO_2), U (U_3O_8)
H_2S	Cu (CuO)†, Zn (ZnO or ZnSO_4), Ge (GeO_2), As (As_2O_3 or As_2O_5), Mo (MoO_3), Sn (SnO_2)†, Sb (Sb_2O_3 , or Sb_2O_5), Bi (Bi_2S_3)
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Hg (HgS), Co (Co_3O_4)
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Al (AlPO_4), Mn ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zn ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Zr ($\text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Cd ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$), Bi (BiPO_4)
H_2SO_4	Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba (all as sulfates)
H_2PtCl_6	K (K_2PtCl_6 or Pt), Rb (Rb_2PtCl_6), Cs (Cs_2PtCl_6)
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO_2)
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Cd (CdMoO_4)†, Pb (PbMoO_4)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg_2Cl_2), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO_2)
AgNO_3	Cl (AgCl), Br (AgBr), I (AgI)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Bi (Bi_2O_3)
NH_4SCN	Cu [$\text{Cu}_2(\text{SCN})_2$]
NaHCO_3	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides, reduced with H_2 to metallic state)
HNO_3	Sn (SnO_2)
H_5IO_6	Hg [$\text{Hg}_5(\text{IO}_6)_2$]
$\text{NaCl}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	F (PbClF)
BaCl_2	SO_4^{2-} (BaSO_4)
$\text{MgCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$	PO_4^{3-} ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$)

*Boldface type indicates that gravimetric analysis is the preferred method for the element or ion. The weighed form is indicated in parentheses.

†A dagger indicates that the gravimetric method is seldom used. An underscore indicates the most reliable gravimetric method.

الترسيب من محلول متجانس :

Precipitation from homogeneous solution

إن العامل المرسب ، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الإشباع التعببي دائمًا منخفضة ولا تظهر آية زيادة موضعية للكاشف بسبب أن العامل المرسب يظهر متجانساً في داخل محلول . وعموماً فإن الرواسب الغروية والبلورية المكونة من محلول متجانس هي أفضل للتحليل من الرواسب المكونة من الزيادة المباشرة للكاشف . غالباً ما تستخدم اليوريا لتوليد محلول متجانس لأيون الهيدروكسيد . ويمكن التعبير عن التفاعل بالمعادلة الآتية :



وكمثال على هذه العملية هو توليد أيونات الكبريتات التي تعمل على ترسيب أيون الباريوم ، وذلك عن طريق تميؤ بيرسلافات البوتاسيوم :



- محسن الترسيب المتجانس

١. تترسب البلورات ببطء وبذلك تكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل .
٢. إن كبر حجم البلورات يجعلها سهلة الترشيح والغسل .
٣. إن الراسب المتكون يسهل تجفيفه إلى الوزن الثابت .
٤. الراسب المتكون يكون خاليا من الشوائب السطحية والداخلية .
٥. إن نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعلت بالإمكان حرقه بدرجات حرارة أقل مقارنة بالراسب المتكون بالطرق الاعتيادية.

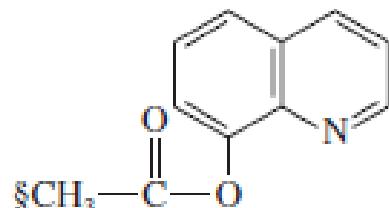
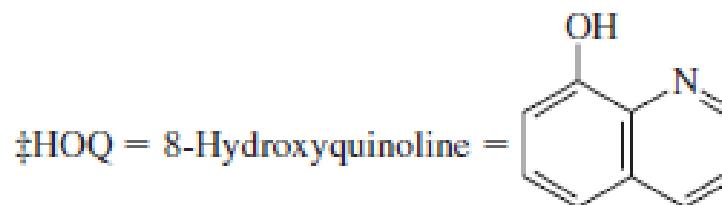
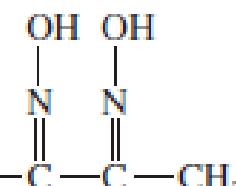
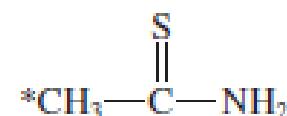
ب- مساوى الترسيب المتجانس

١. يبدأ الترسيب عادة على جدران الإناء أو أعلى قضيب التحريك وهذا يسبب صعوبة إزالة الراسب .
٢. الترسيب في المحاليل المتجانسة يتطلب وقتا أطول مما في الطرق الاعتيادية .
٣. إن استعمال المذيبات العضوية أو المرسبات يجعل هذه الطريقة عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.

Representative methods based on precipitation by homogeneously generated reagents are given in **Table 12-1**.

TABLE 12-1

Precipitating Agent	Reagent	Generation Reaction	Elements Precipitated
OH^-	Urea	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn
PO_4^{3-}	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Ethyl oxalate	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Mg, Zn, Ca
SO_4^{2-}	Dimethyl sulfate	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
CO_3^{2-}	Trichloroacetic acid	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	La, Ba, Ra
H_2S	Thioacetamide*	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
DMG†	Biacetyl + hydroxylamine	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
HOQ‡	8-Acetoxyquinoline§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



هناك عدة أنواع من أنواع الشوائب التي تؤثر على دقة التحليل الوزني ، ومن أهمها ما يلي:

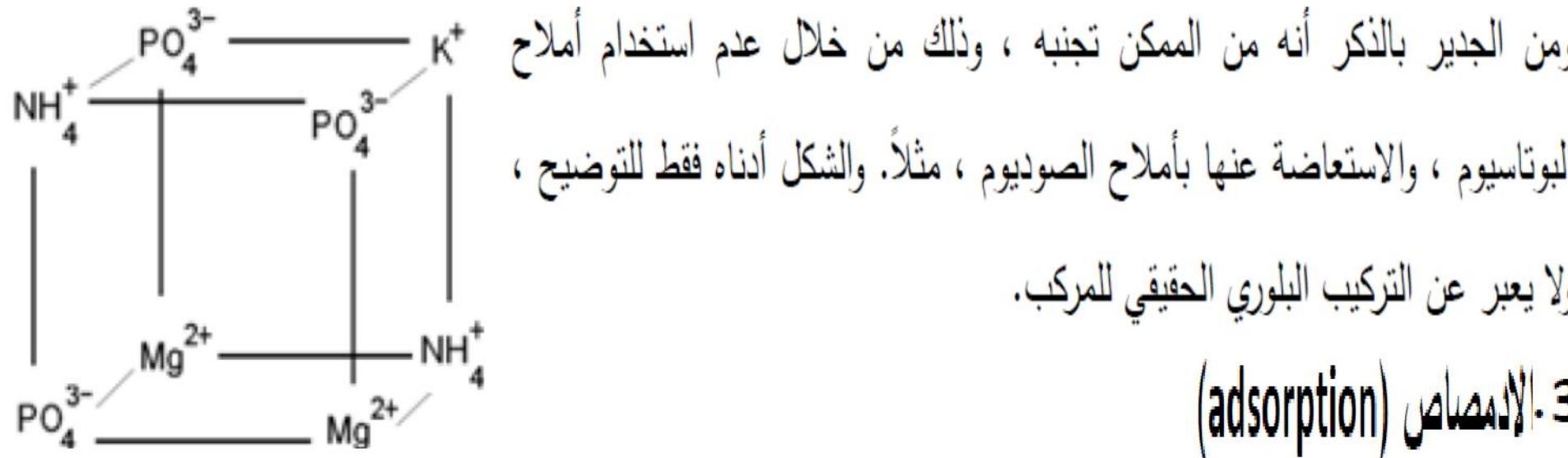
1. الاحتجاز (Occlusion)

من المشاكل التي تواجهنا في عملية الترسيب وجود بعض مكونات محلول متحجزة داخل حبيبات الراسب. ومن أهم أسباب ذلك سرعة إضافة المادة المرسبة ، حيث ينمو الراسب بسرعة ويتحجز داخله بعضا من مكونات محلول. وبحسب الأيونات المتحجزة ، يمكن ان يؤدي ذلك إلى خطأ إيجابي أو سلبي. لكن يجب أن يكون معلوماً أنه لا يمكن تصحيح ذلك عن طريق غسل الراسب ، لأن المواد المحجوزة ليست موجودة على السطح ، وإنما داخل الحبيبات. أما الحرارة ، ففي أحسن الأحوال يمكن أن تؤدي إلى تبخير الماء والسوائل الأخرى ، بينما تتحول الأيونات الذائبة إلى صلبة ، يتم وزنها مع الراسب.

2. الإحلال (Inclusion)

وفيه يحل أحد أيونات محلول محل أحد أيونات الراسب ، ويحدث ذلك بشكل واضح إذا كان الأيون الغريب في محلول له نفس حجم وشحنة الأيون في الراسب. فمثلاً يمكن لل K^+ أن يحل محل أيون ال NH_4^+ في الراسب $MgNH_4PO_4$ ، ذلك لأن حجم أيون البوتاسيوم قريب جداً من حجم أيون الأمونيوم ، والأيونان لهما نفس الشحنة. وفي هذه

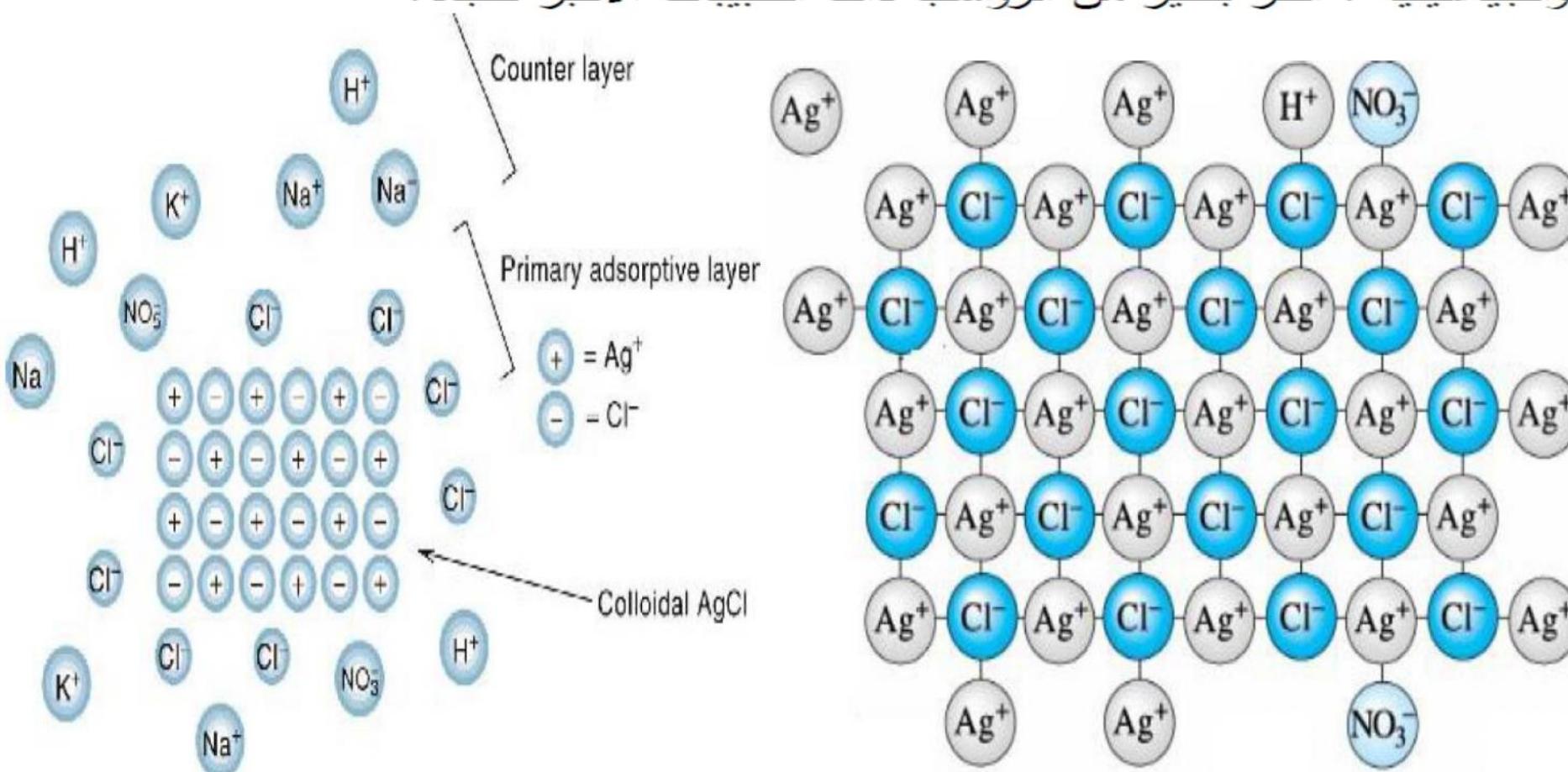
الحالة يدخل أيون الـ K^+ ليصبح أحد مكونات الشبكة البلورية للراسب ، ولا يمكن التخلص منه عن طريق الغسل. لكننا نعلم أن الوزن الجزيئي لأيون الأمونيوم هو 18 ، بينما الوزن الذري لأيون البوتاسيوم هو 39 ، أي أن الإحلال ينشأ عنه (في هذه الحالة) خطأً إيجابياً. ويسمى هذا النوع من الإحلال isomorphous replacement.



3. الامصاص (adsorption)

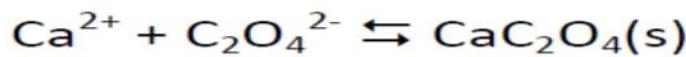
إن ادمصاص الأيونات على سطح الرواسب هو أمر طبيعي ، إذ أن للراسب قابلية لادمصاص أيوناته الموجودة بوفرة ، فمثلاً في حالة ترسيب الكلورايد عن طريق إضافة أيون الفضة ، فإنه قبل انتهاء عملية الترسيب يحدث ادمصاص لأيون الكلورايد على سطح كلوريد الفضة (مكوناً طبقة الامصاص الأولية) ، لأنه موجود بوفرة: أما عند انتهاء الكلورايد (بعد انتهاء عملية الترسيب) فإنه يحدث ادمصاص لأيونات الفضة الناتجة عن أول نقطة زائدة من أيون الفضة ، كما في الشكل:

إن عملية الامتصاص تؤدي دائمًا إلى خطأ إيجابي ، لكن لحسن الحظ فإنه يمكن التغلب عليها عن طريق الغسل الجيد للراسب. كما تجدر الإشارة إلى أن تأثير الامتصاص وشنته (على كمية الراسب الإجمالية) تزداد كلما قل حجم حبيبات الراسب ، وذلك للزيادة الكبيرة في مساحة الراسب السطحية التي نحصل عليها كلما قل حجم الحبيبات. لذلك ، فإن تأثير الامتصاص يكون كبيراً جداً على الرواسب الغروية والجيلاتينية ، أكثر بكثير من الرواسب ذات الحبيبات الأكبر حجماً.

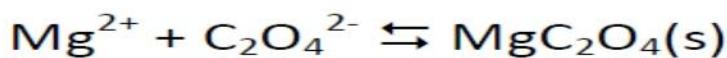


4. تكون راسب فوق الراسب الأصلي (postprecipitation)

في بعض الحالات التي يحتوي فيها محلول على مادة لا تعطي راسبًا فوريًا مع المادة المرسبة ، فإنه من الممكن تكون راسب من تلك المادة مع الوقت. فمثلاً ، يمكن ترسيب الكالسيوم على صورة أكسالات الكالسيوم:



إلا أنه في حالة وجود الـ Mg^{2+} في محلول ، وبالرغم من أن الـ Mg^{2+} لا يكون راسبًا فوريًا مع الـ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ إلا أنه لو ترك الراسب في محلول فترة طويلة فإننا نلاحظ أن التفاعل التالي يتم (وإن كان ببطء):



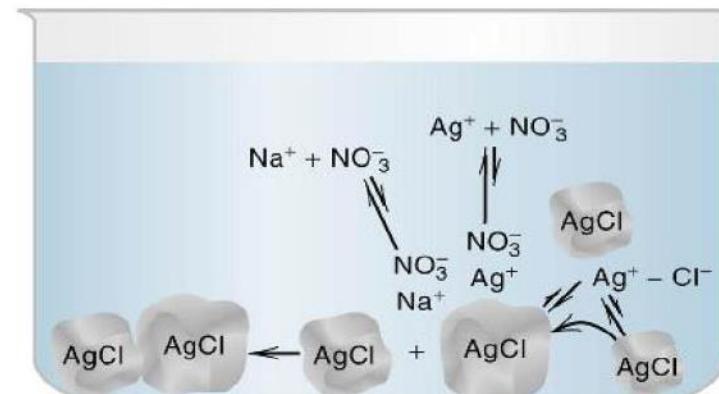
وبالتالي تكون طبقة من راسب الـ MgC_2O_4 فوق الراسب الأصلي من الـ CaC_2O_4 ، مما يؤدي إلى خطأ إيجابي بالطبع. وبنفس الكيفية ، فإن ترسيب الـ Cu^{2+} على صورة CuS يعتبر ممتازًا ، لكن في وجود الـ Zn^{2+} وبالرغم من أن تفاعل هذا الأيون مع الـ S^{2-} بطيء جدًا ، إلا أنه مع الوقت يتكون راسب من الـ ZnS فوق الراسب الأصلي من الـ CuS ، والخطأ جسيم لا يمكن تحمله.

من أجل ذلك ، لا بد من معرفة مكونات العينة قبل المضي في إجراء التحليل الوزني ، وفي الحالات التي يكون فيها احتمال تكون راسب فوق الراسب ، فإنه علينا عدم الانتظار ، و مباشرة الترشيح فوراً لفصل الراسب الأساسي عن مكونات محلول ، وبديهي أنه لا يصلح مع هذا النوع من الأخطاء أن نقوم بغسل الراسب للتغلب على المشكلة.

Digestion

الهضم

بعد أن تتم عملية الترسيب بالشكل الموصوف أعلاه ، فإن الخطوة التالية تتضمن تسخين الراسب في محلول الترسيب عند درجة أقل من درجة الغليان (عادة من $60^{\circ}\text{C}-80^{\circ}\text{C}$) لمدة تتراوح بين 30 إلى 45 دقيقة. وخلال هذه العملية ، نلاحظ ذوبان الحبيبات الصغيرة من الراسب ، وحفاظاً على الاتزان ، تترسب أيونات الراسب الذائبة في محلول على الحبيبات الكبيرة ، مما يؤدي في النهاية إلى تلاشي الحبيبات الصغيرة ، وزيادة الحبيبات الكبيرة في الحجم (يطلق على هذه العملية Ostwald ripening) ، وهي عملية مرغوبة للغاية. كما أن هذه العملية تجبر الحبيبات المختلفة على الحركة والتصادم ، مما ينشأ عنه أيضاً حبيبات أكبر ، وهذا يؤدي بدوره إلى فائدة إضافية حيث يقل ادمصاص الشوائب من الأيونات الذائبة في محلول على السطوح ، لأن المساحة السطحية للراسب (ككل) تقل كلما زاد حجم حبيباته. والشكل التالي يوضح هذه العملية لراسب AgCl :



٣- هضم الراسب او التعمير (Digestion or (Aging

وهي عملية تسخين الراسب والمحلول الأم (عادة ٩٠ أو ٩٥ م°) وتركه لفترة زمنية .
حيث إن عملية التسخين تعمل على :

- ١- تعجيل ذوبانية الدقائق الصغيرة .
- ٢- ترك الراسب مع المحلول الأم لفترة زمنية تتيح الفرصة لهذه الدقائق لكي تترسب على الدقائق الكبيرة .

والفائدة من عملية هضم الراسب (التعمير) هي :

- ١- تساعد على نمو البلورات .
- ٢- تساعد على تكتل الرواسب الغروية .

4,5 - ترشيح الراسب وغسله : Filtration of washing
الترشيح تكون سهله عند اتباع الطرق والاساليب الصحيحة
في عملية الترسيب ، تستخدم ورقة الترشيح او المواد
الاخري ويكون الترشيح جيدا كلما كان حجم البلورات
المترسبة كبير ، ويفضل الترشيح السريع لمنع الترسيب
اللاحق .

ان عملية غسل الراسب تجري ضمن قواعد معينة و اختيار (المذيب) محلول الغسل المناسب
يسمح بازالة الملوثات المتبقية على الراسب والتي لم تزول بعملية الهضم وان سائل الغسل
يمتاز بما يلي، حيث يكون حجم قليلة ولعده مرات .

- A- ان لا يذوب الراسب المراد ترشيحه بل يذيب المواد الغريبة .
- B- مناسبا لاذابة الشوائب الموجودة على الراسب .
- C- يفضل استخدام مذيبات الكتروليتيه للراسب الغروية مثل $AgCl$ و $Fe(OH)_3$ كونه يساعد
على عملية التبادل الايوني في حالة حصول تلوث بالامدصاص يفضل استخدام حامض التريك
المخفف مثل لغسل راسب $AgCl$.
- D- يفضل ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لاتؤدي الى تكوين ايونات معقدة
زائدة .
- E- يجب ان لاختيار محليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب او يشتت دقائق الراسب
المتكللة .
- F- ان يكون سهل التطوير في درجات حراره التجفيف .

Table 8.1 Selected Gravimetric Method for Inorganic Cations Based on Precipitation

Analyte	Precipitant	Precipitate Formed	Precipitate Weighed
Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	BaCrO_4	BaCrO_4
Pb^{2+}	K_2CrO_4	PbCrO_4	PbCrO_4
Ag^+	HCl	AgCl	AgCl
Hg^{2+}	HCl	Hg_2Cl_2	Hg_2Cl_2
Al^{3+}	NH_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Al_2O_3
Be^{2+}	NH_3	$\text{Be}(\text{OH})_2$	BeO
Fe^{3+}	NH_3	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Fe_2O_3
Ca^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	CaC_2O_4	CaCO_3 or CaO
Sb^{3+}	H_2S	Sb_2S_3	Sb_2S_3
As^{3+}	H_2S	As_2S_3	As_2S_3
Hg^{2+}	H_2S	HgS	HgS
Ba^{2+}	H_2SO_4	BaSO_4	BaSO_4
Pb^{2+}	H_2SO_4	PbSO_4	PbSO_4
Sr^{2+}	H_2SO_4	SrSO_4	SrSO_4
Be^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	NH_4BePO_4	$\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Mg^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	NH_4MgPO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Sr^{2+}	KH_2PO_4	SrHPO_4	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Zn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	NH_4ZnPO_4	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
CN^-	AgNO_3	AgCN	AgCN
I^-	AgNO_3	Agl	Agl
Br^-	AgNO_3	AgBr	AgBr
Cl^-	AgNO_3	AgCl	AgCl
ClO_3^-	$\text{FeSO}_4/\text{AgNO}_3$	AgCl	AgCl
SCN^-	$\text{SO}_2/\text{CuSO}_4$	CuSCN	CuSCN
SO_4^{2-}	BaCl_2	BaSO_4	BaSO_4

امثلة للاستفادة ومعرفة الفرق بين الصيغة الترسيبية والصيغة الوزنية

6- التجفيف والحرق :- بعد اكمال من ترشيح وغسل الراسب وقبل اجراء عملية الوزن قد يتبقى جزء من الشوائب الطيارة اضافة الى المذيب المستخدم في عملية الاذابة الاولية لنموذج والترسيب ، والمذيب المستخدم في عملية الغسل فيمكن التخلص منها اما بالحرق او التجفيف فعند وجود الشوائب يمكن التخلص منها بالحرق ، اما الرطوبة فيمكن التخلص منها بعملية التجفيف .

ومن الجدير بالذكر ان المكون المراد تقديره ال analyte يربس احيانا على شكل او هيئة تركيبها غير مطابق لما يشار له بصيغتنا الوضعية لذا فراسب الناتج يتحول الى شكل اخر لغرض وزنه .

- ان الصيغة الاولى تسمى بالصيغة الترسيبية والصيغة الثانية تسمى بالصيغة الوزنية .

في ما يلي امثلة توضح الصيغة الترسيبية والوزنية لتحليل بعض العناصر :

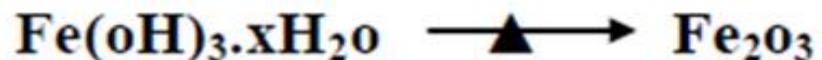
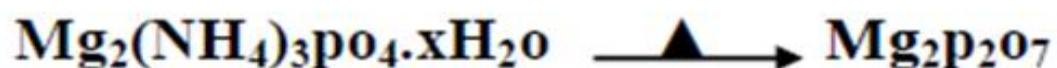
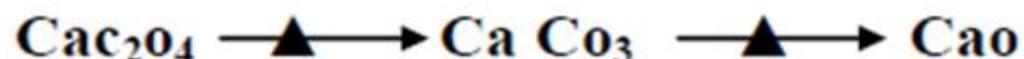
العنصر محلل (Analyte)	الصيغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
Al	$\text{Al}(\text{oH})_3$	Al_2O_3
Fe	$\text{Fe}(\text{oH})_3$	Fe_2O_3
Zn	$\text{Zn}(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
V	$\text{Hg}_4\text{V}_4\text{O}_4$	V_2O_3

أي ان بعض الرواسب تحرق لتحويل صيغتها الترسيبية الى صيغة الوزنية . اضافة الى ذلك فالرواسب تحتوي كميات غير معروفة من الماء وقد تكون ملتصقة بها خارجيا او موجودة معها بشكل من الاشكال وقبل وزن الراسب يجب التخلص من هذا الماء عن طريق تسخين الراسب (التجفيف) او حرقه وتعتمد هذه الحالة على نوع وشكل تواجد الماء مع الراسب .

- 1- ماء ممثّز adsorbed water على السطح الخارجي وتعتمد كمية على رطوبة الجو .
- 2- ماء محتبس Occluded water وهذا الماء يحويه الراسب في فجوات الداخلية الموجودة ضمن البلورة .
- 3- ماء الامتزاز الداخلي : ويكون قد امتاز خلال عملية النمو البلوره وتزداد كمية في الرواسب الجلاتينية .
- 4- ماء التبلور .

ان فوائد عملية التجفيف والحرق يمكن تلخيصها :

- 1- ازالة الرطوبة وجميع انواع الماء المتواجد مع الراسب كما ذكر سابقا .
- 2- ازالة المواد المتطايرة الناتجة من ماء الغسيل والشوائب العضوية .
- 3- تحويل المادة المترسبة الى مادة اخرى مثلا تحويل الاوكزالات الى الكاربونات ، وهناك امثلة منها :



7. الوزن (weighing): حيث يستخدم الميزان الحساس لغرض الوزن وعادة تستخدم الميزان ذو الاربعة مراتب لهذا الغرض

8. Calculations:

Gravimetric factor (GF) represents the weight of **analyte** per **unit weight of the precipitate**. It is obtained from the ratio of the formula weight of the analyte to that of the precipitate, multiplied by the moles of analyte per mole of precipitate obtained from each mole of analyte.

•How Do We Get %A?

$$\% A = \frac{\text{weight of A}}{\text{weight of sample}} \times 100$$

Weight of analyte (A) = **weight of precipitate ppt X Gravimetric factor (GF)**

$$G.F. = \frac{a \text{ FW[analyte]}}{b \text{ FW[precipitate]}}$$

where **a** and **b** are the stoichiometric coefficients from the balanced chemical equation, and **FW** stands for the formula weight.

$$\% A = \frac{\text{weight of ppt} * \text{gravimetric factor (G.F.)}}{\text{weight of sample}} \times 100$$

Q1\ 100 mL of 0.06 mol/L $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solution. Calculate the mass of $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ produced

• **Examples: This is how to do the G.F. and place the coefficients:**

Table 4 shows the calculations some of gravimetric factors.

<i>Substance to be determined</i>	<i>Precipitate weighed</i>	<i>Gravimetric Factor</i>
Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{2 \times \text{A.mass of Mg}}{1 \times \text{M.mass of Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
Cr ₂ O ₃	BaCrO ₄	$\frac{1 \times \text{M.mass of Cr}_2\text{O}_3}{2 \times \text{M.mass of BaCrO}_4}$
K ₃ PO ₄	K ₂ PtCL ₆	$\frac{2 \times \text{M.mass of K}_3\text{PO}_4}{3 \times \text{M.mass of K}_2\text{PtCL}_6}$
P ₂ O ₅	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{1 \times \text{M.mass of P}_2\text{O}_5}{1 \times \text{M.mass of Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}$
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	B ₂ O ₃	$\frac{1 \times \text{M.mass of Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}}{2 \times \text{M.mass of B}_2\text{O}_3}$

- Indicate the gravimetric factor for each of the following: (provide the expression only; there is no need for calculation)

Q2\ Calculate the gravimetric factor of the following:

Analyte	Known
MgCl_2	CoCl_3
H_3PO_4	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
AgCl	Ag_2CO_3
Fe_2O_3	Fe_3O_4

Q3\ Calculate the mass of CaCO_3 that produced form 10 g of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Q4\ A sample containing Iron is analyzed by precipitating and igniting it into pure Iron(III) Oxide Fe_2O_3 . Calculate the gravimetric factor (GF) needed to convert the mass of the precipitate (Fe_2O_3) to the mass of the analyte (Fe).

Q5\ 5 grams of pure $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ were analyzed gravimetrically. Calculate the following: %Ca, %P, %O, % PO_4 .

Q6\ An ore is analyzed for the manganese content by converting the manganese Mn to Mn_3O_4 precipitate. If 1.52 g of sample yield (0.126 g) ppt. Calculate the percent of %Mn and % Mn_2O_3 in the sample.

Home Work The calcium in a 200.0-mL sample of a natural water was determined by precipitating the cation as CaC_2O_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. **Answer:**

= 0.04045 g/100 mL sample

Q7\ Orthophosphate (PO_4^{3-}) is determined in the form of ammonium phosphomolybdate ($(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (1876.35 g/mol) precipitate. If (1.1682 g) of the precipitate were obtained from a (0.2711g) sample. Calculate the percent of (%P and % P_2O_5) in the sample.

Answer: %P = 7.111% % P_2O_5 = 16.30%

Q8\ What weight of pyrite ore (impure FeS_2) must be taken for analysis so that the BaSO_4 precipitate weight obtained will be **equal to one-half (1\2) that of the percent %S in the sample?**

Q9\ Consider a 1.0000 g sample containing 75% potassium sulfate (FW 174.25) and 25% MSO_4 . The sample is dissolved and the sulfate is precipitated as BaSO_4 (FW 233.39). If the BaSO_4 ppt weighs 1.4900g, what is the atomic weight of M^{+2} in MSO_4 ?

- ANS: Mg^{2+}

Q10\ Home Work ** An iron ore was analyzed by dissolving a 1.5419-g sample in concentrated HCl. The resulting solution was diluted with water, and the iron(III) **was precipitated as the hydrous oxide Fe_2O_3 by the addition of NH_3 as precipitating agent. After filtration and washing, the residue was ignited at a high temperature to give 0.5394 g of pure 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.

Q11\ A 0.2356-g sample containing only NaCl (58.44 g/mol) and BaCl₂ (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.

Q12\ Home Work \ A 5.95-g sample containing only AlCl_3 (133.34 g/mol) and FeCl_3 (162.2 g/mol) converted gravimetrically to 2.62-g of aluminum oxide Al_2O_3 (101.96 g/mol) and ferric oxide Fe_2O_3 (159.69 g/mol). Calculate the percent of each %Al and %Fe in the sample.

Answer: %Al = 9.56% %Fe = 18.17%

Q13 \Exercise\ A sample of an impure iron ore is approximately 55% w/w Fe. The amount of Fe in the sample is to be determined gravimetrically by isolating it as Fe_2O_3 . What mass of sample do you need to ensure that you isolate at least 1 g of Fe_2O_3 ?

Q14\ A 4-g sample containing pbCl_2 (278.1 g/mol) and pbBr_2 (367.01 g/mol) were dissolved in 500-mL solution. 50-mL aliquot the mixture above were treated with AgNO_3 solution to give exactly 0.3062-g of AgCl (143.32 g/mol) and AgBr (187.77 g/mol). Another 75-mL aliquot were treated $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ to give exactly 0.7060-g of Hg_2Cl_2 (472.09 g/mol) and Hg_2Br_2 (560.99 g/mol). Calculate the percent of % pbCl_2 and % pbBr_2 in the original sample.

Answer: % pbCl_2 = 21% % pbBr_2 = 53.67%

Q15 \Homework\ A 0.415 g sample of Feldspar has a mixture of **NaCl** and **KCl** weighing **0.0715 g**. From these chlorides, **0.1545 g** of **K₂PtCl₆** was obtained. Calculate the percentage of **Na₂O** present in the Feldspar.