

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 الى

١ - التحليل النوعي Qualitative Analysis

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

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

يهتم بدراسة ومعرفة كمية العنصر أو المواد الداخلة في تركيب المركب ويقسم الى:

أ- التحليل الكمي الحجمي Volumetric Analysis (قياس الحجم

بالتسحيحات) Titration

ب- التحليل الكمي الوزني Gravimetric Analysis (قياس الوزن بالتريسيب أو التطاير)

ج- التحليل الآلي Instrumental Analysis استخدام الأجهزة لقياس الخصائص

الفيزيائية والكيميائية .

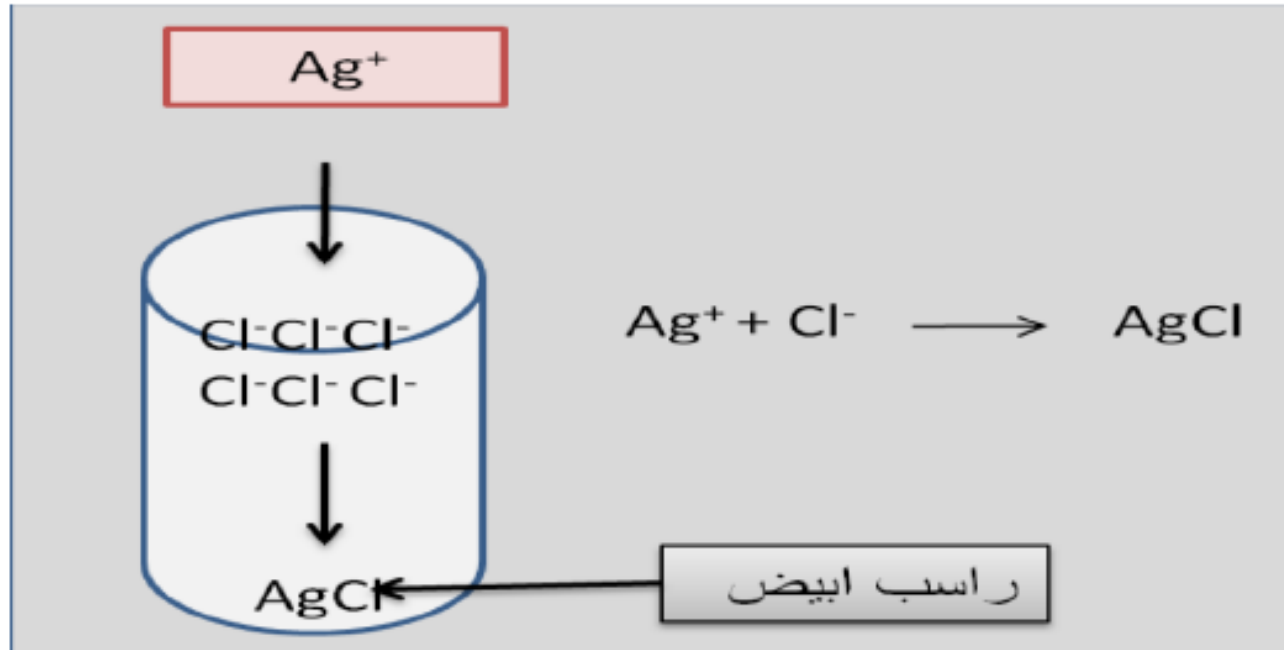
دقة التحليل الوزني:

إذا احتوى النموذج على نسبة لا تقل عن ١% للمكون المراد تقديره فإن دقة التحليل الوزني لا تقل عن دقة الكثير من طرق التحليل الكمي الأخرى، والاختفاء التي يحصل عليها لا تقل عن جزء أو جزئين من الألف، ولكن زيادة تعقيد النموذج وقلة الكميات المتوفرة للتحليل الوزني تزيد من نسبة الخطأ تجعل الطرق الوزنية أقل دقة من كثير من طرق التحليل الكمي الأخرى. وسبب ذلك يعود إلى أن هذه الطريقة تخضع إلى كثير من المتغيرات مثل الذوبانية والتلوث والمتداخلات والتغيرات التي تحصل في صيغة التركيب الكيميائي للأسباب الناتجة.

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

Gravimetric Analysis التحليل الوزني

طريقة الترسيب أو طريقة التطاير التي تعتمد على أساس تقدير وزن المادة الأساسية للتركيبية المعروفة التي ترتبط ارتباطاً كيميائياً بالمحلل. ويتضمن تحويل المكون المراد تقديره الى مادة قليلة الذوبان في المحلول المحضر فيه أو تحويل المكون الى مادة ثانية غير قابلة للذوبان. أو يتحول المكون في المحلول من طور واحد الى طورين احدهما صغير الحجم قابل للوزن يحتوي على المكون المراد تقديره. ويشمل جميع التقنيات التي تقيس الكتلة أو التغير في الكتلة ، في اغلب الاحيان تتطلب هذه الطريقة اجراء العديد من التفاعلات الكيميائية والعمليات التقنية لغرض تحويل المكون المراد تقديره الى مركب كيميائي نقي وثابت نسبيا يمكن وزنه بشكل دقيق ، من معرفه التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبالاستعانه بمعادلات التفاعل ومعرفه الاوزان الذرية يمكن وبطريقة حسابية بسيطة معرفة مقدار او النسبة المكون المجهول في النموذج.

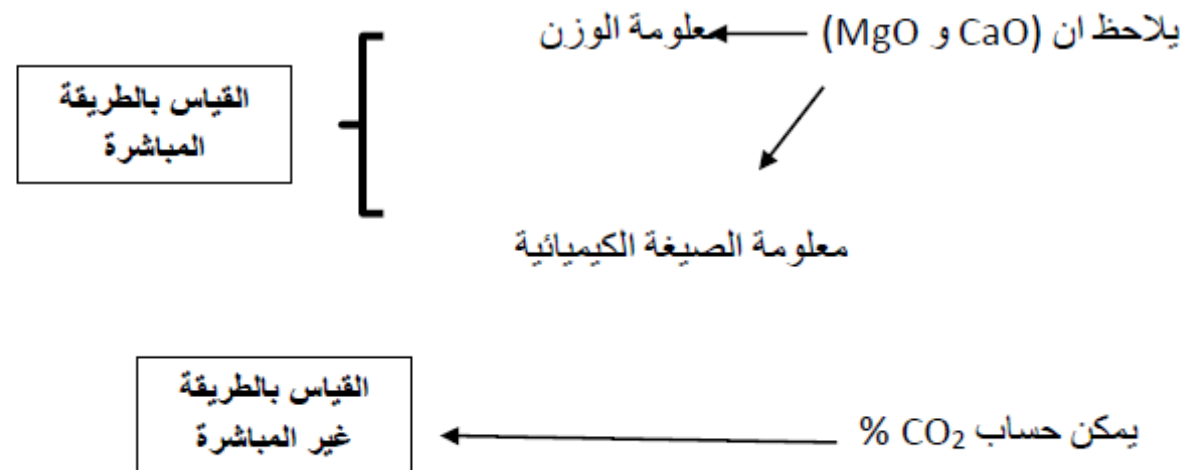
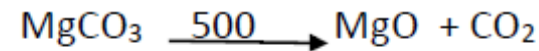
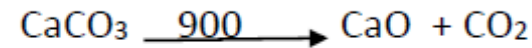


طرق التحليل الوزني :Methods of Gravimetric Analysis

١- طريقة الأنحلال والتطاير:

وتقسم الى عدة انواع

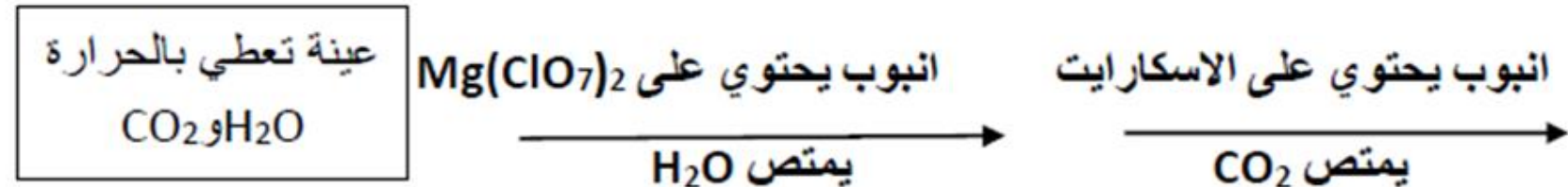
أ- حرق النموذج في الهواء او في وسط غازي مناسب مثل حرق المركبات العضوية والاعضوية في جو من الهواء لتعطي مادة او مواد اخرى معلومة الصيغة قابلة للوزن
مثل:



ب- معاملة النموذج بكاشف كيميائي يحول المكون المطلوب الى شكل متطاير مثل اضافة حامض الهيدروكلوريك الى حجر الكلس وتطاير غاز ثنائي اوكسيد الكربون.



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.



الأسكارايت 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 الأنحلال والتطاير يمكن تطبيقها في الحالات التالية:

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

55°C) او حساب ماء التبلور بتسخينها ما بين ($105 - 110^{\circ}\text{C}$) مثل $\text{BaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ،

$\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7.10\text{H}_2\text{O}$.

٢- حساب CO_2 في المواد الحاوية على الكربونات بعد تحريره وامراره على انابيب تحتوي

على الاسبستوس Asbestos مشبع بهيدروكسيد الصوديوم حيث يمتص CO_2 و

NaOH كما في المعادلة التالية:



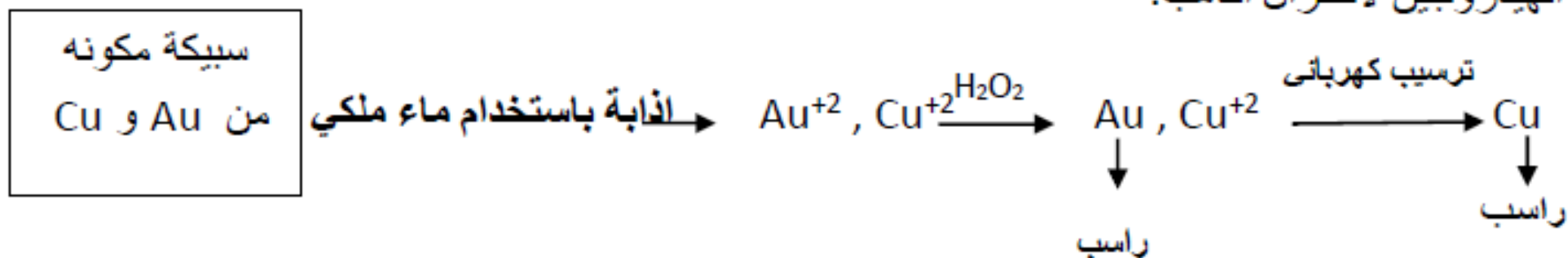
٣- تقدير الكربونات في الحديد وفي بعض السبائك.

٤- تقدير الكربون والهيدروجين في بعض المركبات العضوية.

٥- تقدير المركبات المحتوية على مجموعة الامونيوم.

٢- طريقة العزل:

في هذه الطريقة يعزل كميًا مكون معين من المادة المحللة بحالة حرة نقية ترشح وتغسل ثم تحرق وتبرد وتوزن في ميزان حساس. وتستخدم هذه الطريقة لعزل وتحضير الذهب والنحاس من سبائكهما أو من خامتهما حيث تذوب المادة في الماء الملكي وتعامل بعد ذلك ببيروكسيد 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 الكاثود. 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 وقانوني فاراداي للتحليل الكهربائي:

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

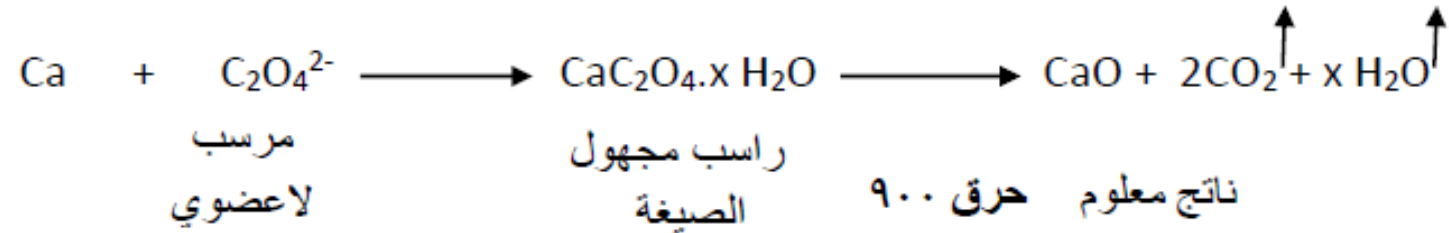
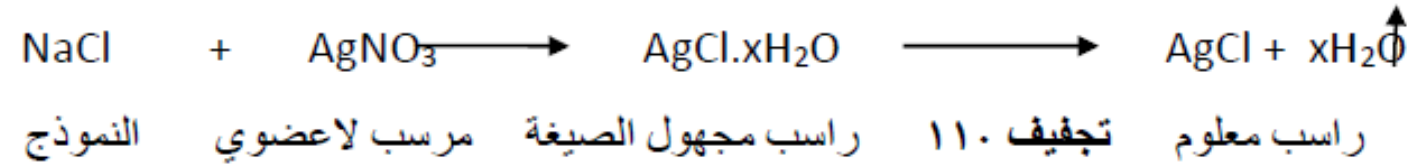
القانون الثاني لفراداي ينص على ان كمية المادة التي تترسب على القطب تتناسب طرديا مع وزنها المكافئ.

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 (عضوي او لاعضوي) الى المادة المعينة ليتكون راسب (ملح شحيح الذوبان) يرشح ويغسل و(يجفف او يحرق) ثم يوزن الناتج النهائي ويكون معلوم الوزن والصيغة الكيميائية امثلة



ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مرت سابقا والتي تتضمن تكوين رواسب مثل AgCl و BaSO_4 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 متشابهة بالخواص التركيبية تترسب مع المادة المراد تعيينها.
- 3- التلوث الحاصل من عدم التطاير 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 (نانو غرام- كجم).
- 5- لا تتطلب المعايرة (باستثناء الميزان).
- 6- دقيقة.

ان طرائق الترسيب الوزني بشكل عام تتم بالخطوات التالية:

١- تحضير المحلول Preparation of the solution

٢- اضافة عامل مرسب (عضوي او لاعضوي) Precipitation

٣- هضم الراسب Digestion

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

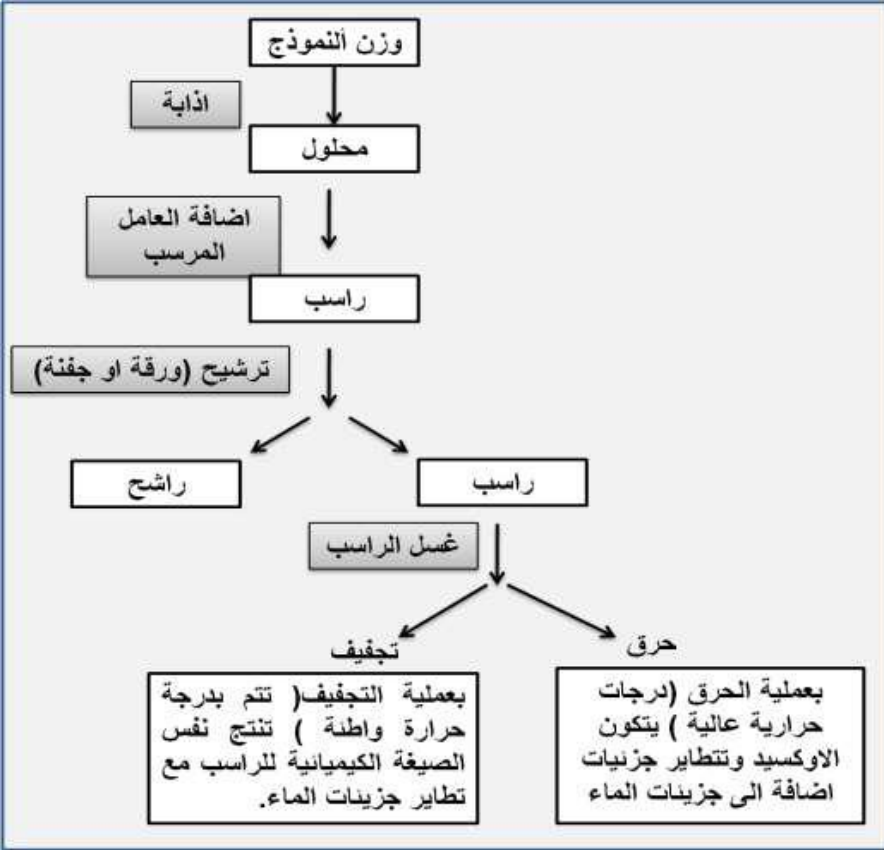
٥- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing

٦- تجفيف الراسب (نحصل على نفس الصيغة الكيميائية) حرق الراسب (يتكون

او كسيد) 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 التطايرة او كليهما .
- D – اذابة العينة واختيار المذيب المناسب ، وتتوقف عملية الاذابة على نوع الارتباطات لمكونات النموذج (العينة) .

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

E – استخدام ظروف مناسبة اخرى للتجربة وهي :

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

Removing interfering materials before the precipitation process.

1- تحضير العينة للتحليل (Preparation of sample)

ويندرج 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 0.5 – 1 g) 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 رواسب 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 ، وإلا فلا فائدة من المضي في الخطوات اللاحقة.

2 : الترسيب Precipitation of analyte :

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 .. نتيجه تفاعل كيميائي .

تتم عملية الترسيب بأضافة 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 رواسب او املاح شحيحة الذوبان في الماء والعوامل المرسبة قد تكون ايونات لا عضوية او كواشف عضوية ويجب ان يتصف العامل المرسب :

1 - الانتقائية Selectivity : يفضل ان يكون الكاشف المرسب ذو

الانتقائية العالية الامكان ويكون معقد او ملح (راسب) قليل الذوبان المحلول ومميز اما بالون 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 انتقائية 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 ($K_{sp} > Q$): المحلول غير مشبع ولن يتكون راسب

2. إذا كان ($K_{sp} < Q$): المحلول مشبع بشكل زائد، ويتكون 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 بالتكون ، لكنها تكون ذائبة في المحلول ، حيث أن حاصل ضرب تراكيزات 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 ستنبني عليها بلورات الراسب في المستقبل. وبعد إضافة كمية أخرى من المادة المرسبة ، يكون هناك خياران ، 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 أننا نرغب في الحصول على الراسب بشكل يمكن ترشيحه والتعامل معه دون فاقد يُذكر ، فإنه من المهم معرفة الظروف التي تسمح لحبيبات الراسب بالنمو ، بدلاً من الاستمرار في تكوين الأنوية. لقد بحث

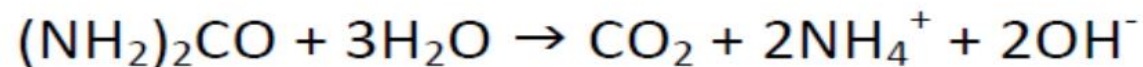
العلماء في الظروف المشجعة لنمو حبيبات الراسب على حساب تكوين المزيد من الأنوية ، حيث
أمكن توقع ذلك من خلال استخدام ما يسمى بنسبة Von Weimarn ، فقد لوحظ أن حجم
حبيبات الراسب المتكون تتناسب عكسياً مع فوق التشبع النسبي في المحلول relative
(supersaturation) ، والتي يمكن تعريفها كما في العلاقة التالية:

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

حيث أن Q تعبر عن تركيز المتفاعلات ، بينما S تعبر عن ذوبانية الراسب في الوسط الموجود
فيه (أي المحلول). ونظراً لأن حجم الحبيبة (particle size) يتناسب عكسياً 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 محاليل مخففة
- (b) إضافة المادة المرسبة على العينة ببطء
- (c) تحريك المحلول أثناء إضافة المادة المرسبة
- (d) الترسيب من محلول متجانس

ونعني بذلك توليد المادة المرسبة في المحلول مع الوقت ، عوضاً عن إضافتها إليه. وبمعنى آخر فإن تركيز المادة المرسبة سيكون أقل ما يمكن إذا تم توليده في المحلول 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 المحلول الذي يحتوي على ال Fe^{3+} ، وذلك من خلال تحلل اليوريا بالحرارة ، حيث:



إن تكون راسب ال Fe(OH)_3 بهذه الطريقة يؤدي إلى حجم حبيبات معقول يمكن ترشيحه بسهولة ، كما أن قابليته لادمصاص الأيونات من المحلول تقل بشكل ملحوظ ، مما يسهم في سهولة غسله وتنقيته ، كما سنرى لاحقاً.
تلك يساهم في تقليل Q ، لكن ما هي الإجراءات التي تسهم في زيادة الذوبانية؟

(e) الترسيب باستخدام محاليل 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 تضر 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 لتكون الراسب (ميكانيكية تكوين الراسب):

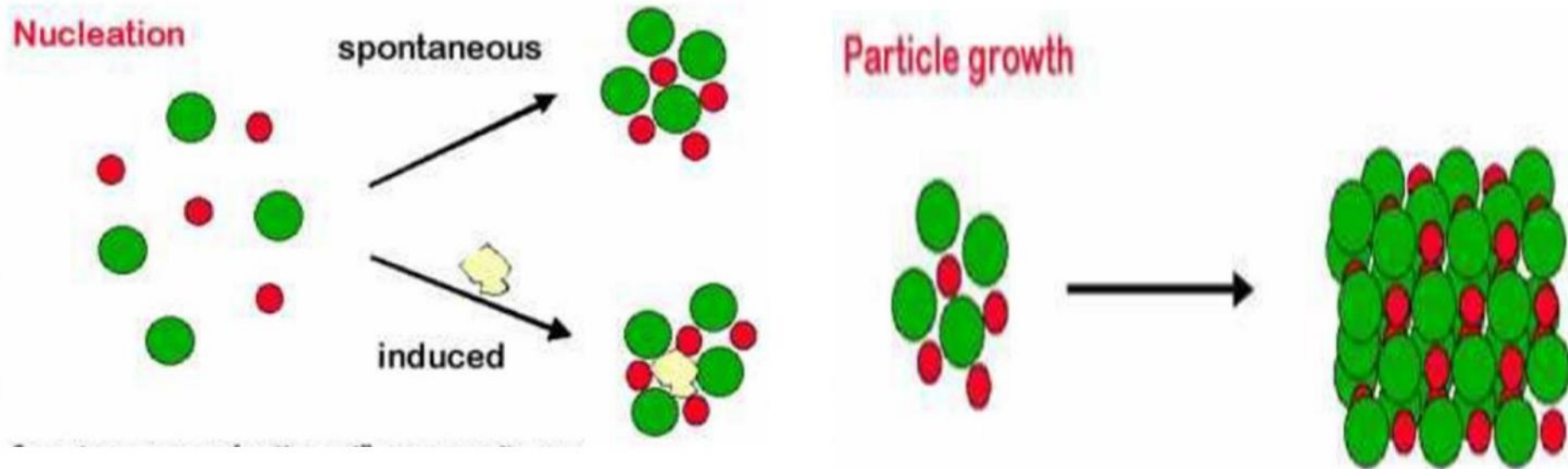
تجمع النويات (nucleation)، وفي هذه المرحلة تتجمع الجزيئات لتكون نويات الراسب وعملية تجمع الجزيئات هذه تعتمد على نوع المادة المترسبة وعلى الظروف التي يحدث فيها الترسيب. وتسمى المدة بين خلط معامل الترسيب مع محلول المادة زمن الحث (induction period)، وتتغير هذه المدة حسب طبيعة المادة المترسبة، وتركيز المادة المضافة وعلى طريقة إضافة هذه المادة. وعند خلط محاليل عالية 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 المحلول، وتتضمن إلى تجمعات النويات بطريقة منتظمة ليتكون شكلاً هندسياً. وعملية تجمع النويات لها أهمية بالغة، إذ إنها تحدد الحجم النهائي للجسيمات المترسبة، ومن ثمّ يسهل فصل هذا الراسب

نمو الجسيمات وتجمعها (Aggregates):

إن الجسيمات الصغيرة ذات التركيب الواحد ينشأ بينها قوة تماسك (cohesive force)، وبناء عليه يمكن أن تتكون جميع الرواسب من تجمعات كبيرة من البلورات، إلا أن الجسيمات الصغيرة يكون لها خواص أخرى قد تلغي قوة التماسك بين الجسيمات المتشابهة، وهذا يؤدي إلى تكون محلول غروي يكون الجسيم فيه صغير الحجم 1-100 ميكروميتر. وفي أثناء الترشيح فإن هذه الجسيمات ستمر من مسامات ورق الترشيح لهذا فإن تكون المحلول الغروي غير مرغوب فيه على الإطلاق في أثناء عملية الترسيب. إن رواسب هاليدات الفضة تُعدُّ مثلاً 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 المعروف تركيبها الكيميائي.
- 2- الذوبانية : يجب أن يكون الراسب قليل الذوبان جداً .
- 3- التكوين البلوري : يجب أن تكون بلورات الراسب كبيرة لدرجة يمكن ترسيحها
- 4- النقاوة : يجب أن يكون الراسب خاليا تماما من الشوائب .
- 5- الثبات : يجب أن يكون الراسب ثابتا عند درجات حرارة التجفيف .

القواعد الأساسية لترسيب وترشيح الرواسب :

- 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 معقدات غروية بإضافة الإلكتروليتات
- 4- يجب أن يهضم الراسب
- 5- يجب أن يغسل الراسب حالا بعد الترشيح

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

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 مؤكد

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

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

ميكانيكية تكوين راسب : Mechanism of Precipitate Formation

إن معدل تكوين النوية يعتقد بأنه يزداد أسياً مع حالة فوق الإشباع النسبي في حين أن معدل نمو الدقائق يظهر تقريباً علاقة خطية لهذا الإحداثي، أي أن معدل تكوين

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

إذ إن 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 لكاشف المرسب مع الرج الجيد كذلك لتقليل قيمة

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 محاليل ساخنة :

2- ضبط الأس الهيدروجيني pH للمحلول :

3- زيادة العامل المرسب ببطء مع التحريك :

تخثر الغرويات :

هناك ثلاثة قياسات تجريبية تسرع من عملية التخثر وهي :

1- التسخين

2- التحريك

3- زيادة الكتروليت 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 يلي :

1- الحرارة .

2- ذوبانية الراسب في الوسط الذي يكون فيه .

3- تراكيز المتفاعلات .

4- معدل سرعة خلط الكواشف

تبعثر 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 تآثر الراسب أو عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب . إن الغسل ليس عملية فعالة علي وجه الخصوص لإزالة التلوثات الممدصة ولكنها علي أية حال تزيل الإلكتروليت المسئول عن التآثر من داخل السائل الذي يكون بتماس مع المادة الصلبة . فعندما يزال الإلكتروليت فإن طبقة الأيونات المقابلة سوف تزداد ثانية في الحجم . وإن قوي التآفر المسئولة عن تكون الحالة الغروية سوف تستعاد وأن الدقائق سوف تكسر الرابطة بين الدقائق من الكتلة المتآثرة .

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

تعمير الرواسب : Aging of Pecipitates

إن تعمير الراسب يحدث في أثناء عملية يطلق عليها الهضم **digestion** إذ تتضمن عملية الهضم إبقاء الراسب بتماس مع السائل الأصلي عند درجة حرارة عالية لزمان 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 إما 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 تكثيف الأيونات على السطوح واندماج البلورات الصغيرة معاً .

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

انواع المرسبات:

هناك نوعان من المرسبات

١ - المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitant

هي مركبات لاعضوية املاح لحوامض ضعيفة تكون غير انتقائية ولها حساسية قليلة بالتراكيز الواطئة، والرواسب التي تكونها غير ملونه وذات وزن جزيئي قليل من امثلتها



فمثلا H_2S يقوم بترسيب كل من العناصر التالية:

Cu, Zn, Co, As, Sn, Sb, Mo, Bi

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

هي مركبات عضوية تستعمل لغرض ترسيب بعض الايونات الفلزية مكونة معقدات ذات اواصره تساهمية تناسقية وايونية وهذه المرسبات تتصف بم يلي:

- 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 شحيحة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.
- ٤- رواسبها غالبا ما تكون ملونة مما يتيح فرصتا لتقديرها بالطرق اللونية ذات الحساسية العالية.
- ٥- غالبا ما تكون رواسبها ذات بلورات كبيرة الحجم يسهل ترسيبها وغسلها.
- ٦- يمكن وزن الرواسب العضوية بعد تجفيف الراسب مثل راسب ثنائي مثل كلايوكسيمات او حرق الراسب للحصول على صيغة وزنية ثابتة مثل تقدير الزركونيوم بترسيبه 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 متعددة الاثلين.

٢- لا تكون المرسبات العضوية نقية جدا لكون تنقيتها غير كاملة (تحتوي على شوائب) ويؤدي هذا الى وقوع تفاعلات جانبية غير متوقعة احيانا نتيجة تفاعل الشوائب الموجودة.

٣- المرسبات العضوية قليلة وغالية الثمن لصعوبة 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 المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية

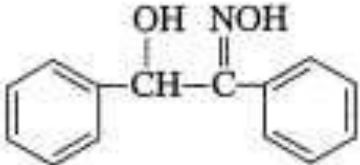
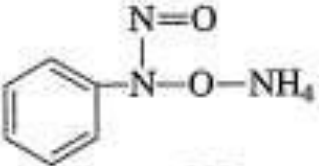
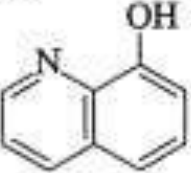
١. إن الترسيب المشترك يكون اقل في حالة استعمال المرسبات العضوية.
٢. إن المركبات المتكونة بفعل المرسبات العضوية غالبا ما تكون قليلة الذوبان في الماء وبذلك لم يحصل فقدان لبعض الراسب خلال عملية الترسيب والغسل.
٣. المركبات المتكونة معها تكون عادة ذات وزن جزيئي كبير جدا وبذلك يكون العامل الوزني صغير جدا لذلك تكون النسبة المئوية للعناصر المراد تقديرها في الراسب المتكون قليلة قياسا بالمركبات اللاعضوية .
٤. تعطي المرسبات العضوية نواتج شديدة اللون وهذا يُسهل الكشف عنها بالطرق اللونية.

الصفات الواجب توفرها في المرسب

١. أن يكون متخصص حتى لا يسبب تداخلات .
٢. أن يعطي راسب ذو وزن جزيئي كبير .
٣. يجب أن يكون الراسب المتكون 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 راسبا ذا 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 $(\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \text{MR}_2 + 2\text{H}^+)$
α -Benzoinoxime (cupron)		Cu(II) in NH_3 and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in H^+ $(\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{R} \rightarrow \text{MR} + 2\text{H}^+; \text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{MoO}_2^{2+}, \text{WO}_2^{2+})$ Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(\text{M}^{n+} + n\text{NH}_4\text{R} \rightarrow \text{MR}_n + n\text{NH}_4^+)$ Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) $(\text{M}^{n+} + n\text{HR} \rightarrow \text{MR}_n + n\text{H}^+)$
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 $(\text{M}^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \text{MR}_n + n\text{Na}^+)$
Sodium tetraphenylboron	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg(I)}, \text{Cu(I)}, \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{R}_2\text{NH}_2^+, \text{R}_3\text{NH}^+, \text{R}_4\text{N}^+$. Acidic solution $(\text{M}^+ + \text{NaR} \rightarrow \text{MR} + \text{Na}^+)$
Tetraphenylarsonium chloride	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{MnO}_4^-, \text{ReO}_4^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-, \text{I}_3^-$. Acidic solution $(\text{A}^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \text{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-)$

تحفظ رجاءاً

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
SO ₂ + H ₂ NOH	Te
H ₂ NOH	Se
H ₂ C ₂ 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 رجاءاً

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*
NH ₃ (aq)	Be (BeO), Al (Al ₂ O ₃), Sc (Sc ₂ O ₃), Cr (Cr ₂ O ₃)†, Fe (Fe ₂ O ₃), Ga (Ga ₂ O ₃), Zr (ZrO ₂), In (In ₂ O ₃), Sn (SnO ₂), U (U ₃ O ₈)
H ₂ S	Cu (CuO)†, Zn (ZnO or ZnSO ₄), Ge (GeO ₂), As (<u>As₂O₃</u> or As ₂ O ₅), Mo (MoO ₃), Sn (SnO ₂)†, Sb (<u>Sb₂O₃</u>), or Sb ₂ O ₅), Bi (Bi ₂ S ₃)
(NH ₄) ₂ S	Hg (<u>HgS</u>), Co (Co ₃ O ₄)
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Mg (Mg ₂ P ₂ O ₇), Al (AlPO ₄), Mn (Mn ₂ P ₂ O ₇), Zn (Zn ₂ P ₂ O ₇), Zr (Zr ₂ P ₂ O ₇), Cd (Cd ₂ P ₂ O ₇), Bi (BiPO ₄)
H ₂ SO ₄	Li, Mn, Sr , Cd , Pb , Ba (all as sulfates)
H ₂ PtCl ₆	K (K ₂ PtCl ₆ or Pt), Rb (<u>Rb₂PtCl₆</u>), Cs (<u>Cs₂PtCl₆</u>)
H ₂ C ₂ O ₄	Ca (CaO), Sr (SrO), Th (ThO ₂)
(NH ₄) ₂ MoO ₄	Cd (CdMoO ₄)†, Pb (<u>PbMoO₄</u>)
HCl	Ag (AgCl), Hg (Hg ₂ Cl ₂), Na (as NaCl from butyl alcohol), Si (SiO ₂)
AgNO ₃	Cl (AgCl), Br (<u>AgBr</u>), I(<u>AgI</u>)
(NH ₄) ₂ CO ₃	Bi (Bi ₂ O ₃)
NH ₄ SCN	Cu [Cu ₂ (SCN) ₂]
NaHCO ₃	Ru, Os, Ir (precipitated as hydrous oxides, reduced with H ₂ to metallic state)
HNO ₃	Sn (SnO ₂)
H ₅ IO ₆	Hg [Hg ₅ (IO ₆) ₂]
NaCl, Pb(NO ₃) ₂	F (PbClF)
BaCl ₂	SO₄²⁻ (BaSO ₄)
MgCl ₂ , NH ₄ Cl	PO₄³⁻ (Mg ₂ P ₂ 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

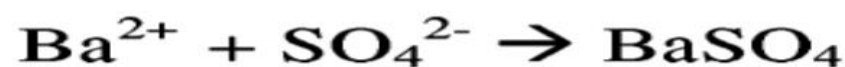
إن العامل المرسب ، في الترسيب من محلول متجانس يتولد كيميائياً بالمحلول بمعدل بطيء بحيث تكون حالة فوق الإشباع النسبي دائماً منخفضة ولا تظهر أية زيادة موضعية للكاشف بسبب أن العامل المرسب يظهر متجانساً في داخل المحلول . وعموماً فإن الرواسب الغروية والبلورية المتكونة من محلول متجانس هي أفضل للتحليل من الرواسب المتكونة من الزيادة المباشرة للكاشف .

غالبا 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 بيرسلفات البوتاسيوم :



- محاسن الترسيب المتجانس

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

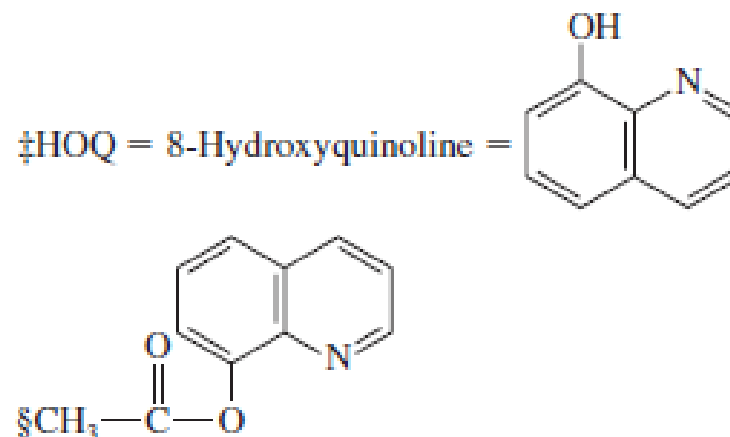
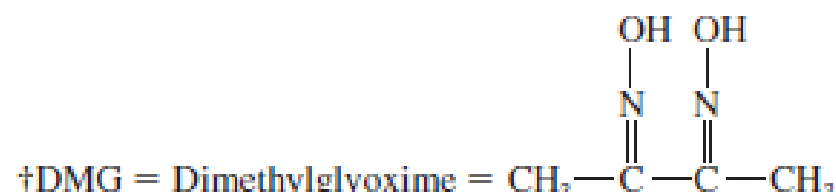
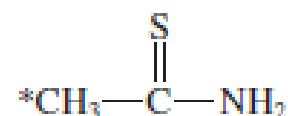
ب- مساوئ الترسيب المتجانس

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 او المرسبات تجعل 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

Methods for Homogeneous Generation of Precipitating Agents			
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^\dagger	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^\ddagger	8-Acetoxyquinoline§	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	Al, U, Mg, Zn



الشوائب المصاحبة للرواسب

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

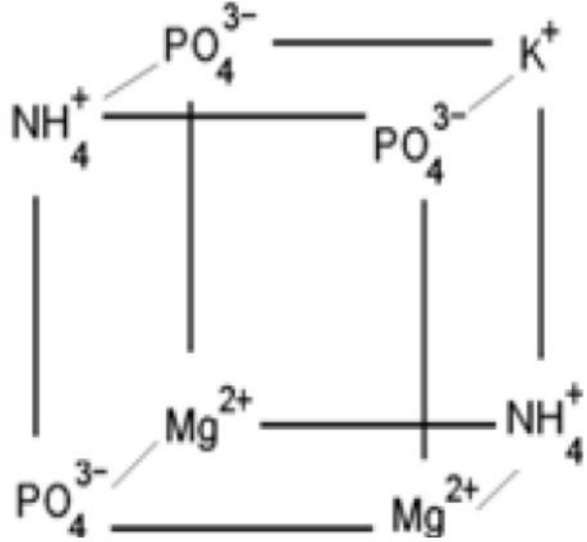
1. الاحتجاز (Occlusion)

من المشاكل التي تواجهنا في عملية الترسيب وجود بعض مكونات المحلول محتجزة داخل حبيبات الراسب. ومن أهم أسباب ذلك سرعة إضافة المادة المرسبة ، حيث ينمو الراسب بسرعة ويحتجز داخله بعضاً من مكونات المحلول. وبحسب الأيونات المحتجزة ، 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 احد أيونات المحلول محل أحد أيونات الراسب ، ويحدث ذلك بشكل واضح إذا كان الأيون الغريب في المحلول 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 ال K^+ ليصبح احد 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.

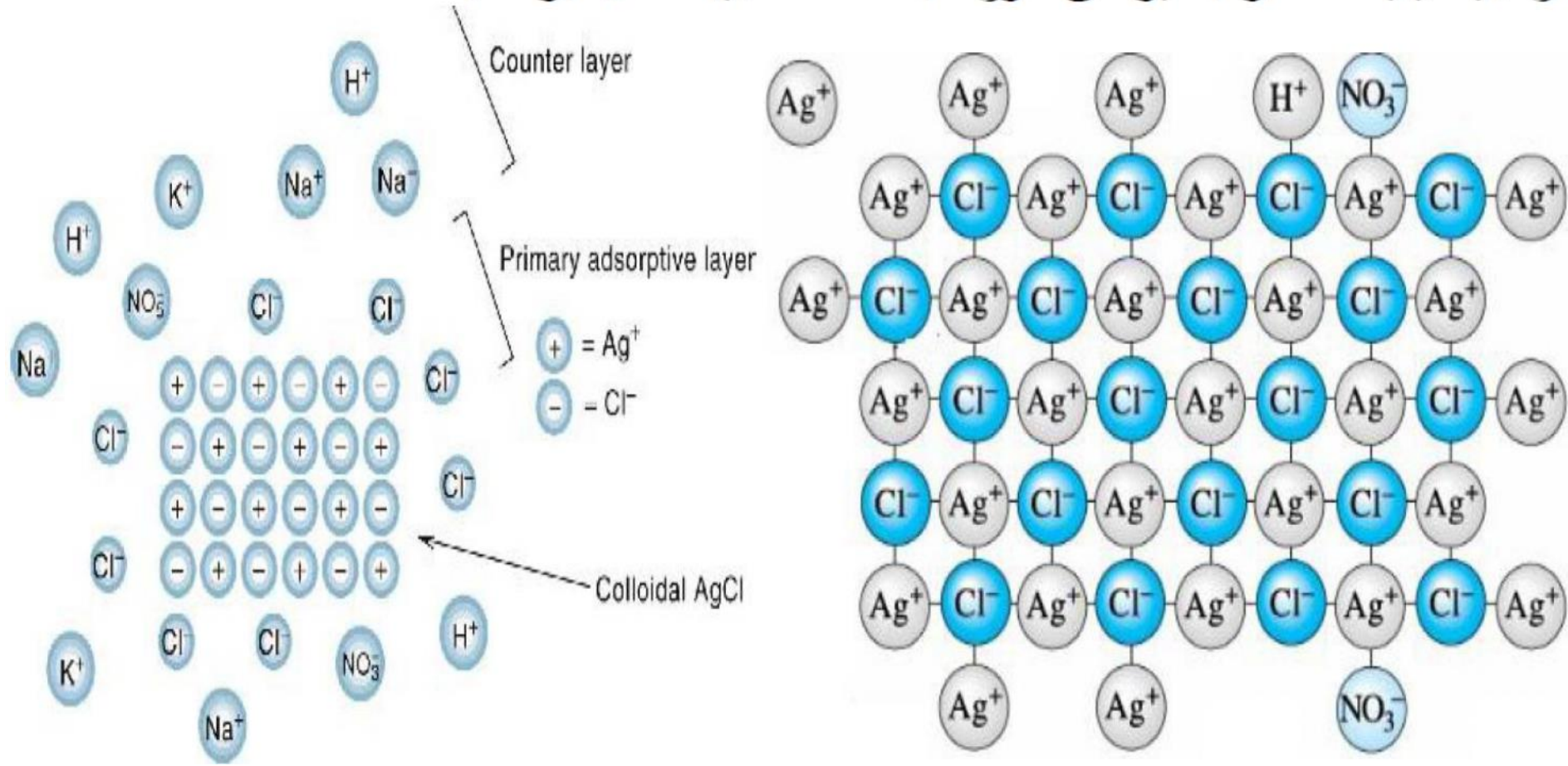


ومن الجدير بالذكر أنه من الممكن تجنبه ، وذلك من خلال عدم استخدام أملاح البوتاسيوم ، والاستعاضة عنها بأملاح الصوديوم ، مثلاً. والشكل أدناه فقط للتوضيح ، ولا يعبر عن التركيب البلوري الحقيقي للمركب.

3. الامصاص (adsorption)

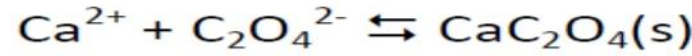
إن ادمصاص الأيونات على سطح الرواسب هو أمر طبيعي ، إذ أن للراسب قابلية لادمصاص أيوناته الموجودة بوفرة ، فمثلاً في حالة ترسيب الكلورايد عن طريق إضافة أيون الفضة ، فإنه قبل انتهاء عملية الترسيب يحدث ادمصاص لأيون الكلورايد على سطح كلوريد الفضة (مكوناً طبقة الادمصاص الأولية) ، لأنه موجود بوفرة: أما عند انتهاء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

إن عملية الادمصاص تؤدي دائماً إلى خطأ إيجابي ، لكن لحسن الحظ فإنه يمكن التغلب عليها عن طريق الغسل الجيد للراسب. كما تجدر الإشارة إلى أن تأثير الادمصاص وشدته (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 الادمصاص يكون كبيراً جداً على الرواسب الغروية والجيلاتينية ، أكثر بكثير من الرواسب ذات الحبيبات الأكبر حجماً.

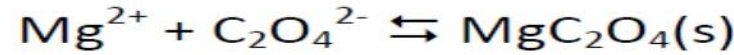


4. تكون راسب فوق الراسب الأصلي (postprecipitation)

في بعض الحالات التي يحتوي فيها المحلول على مادة لا تعطي راسباً فورياً 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 ال Mg^{2+} في المحلول ، وبالرغم من أن ال Mg^{2+} لا يكون راسباً فورياً مع ال $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ إلا أنه لو ترك الراسب في المحلول فترة طويلة فإننا نلاحظ أن التفاعل التالي يتم (وإن كان ببطء):



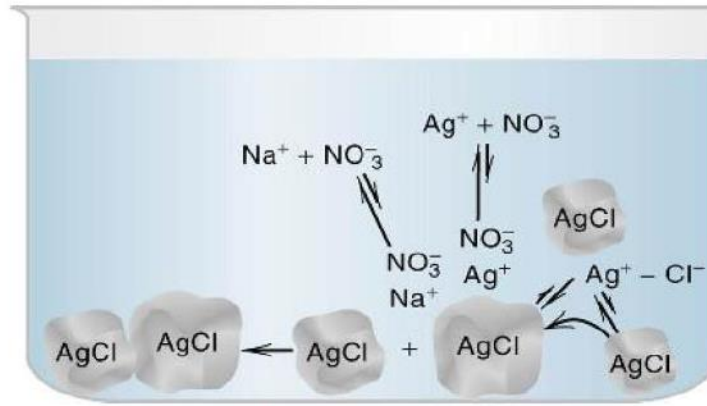
وبالتالي تتكون طبقة من راسب ال MgC_2O_4 فوق الراسب الأصلي من ال CaC_2O_4 ، مما يؤدي إلى خطأ إيجابي بالطبع. وبنفس الكيفية ، فإن ترسيب ال Cu^{2+} على صورة CuS يعتبر ممتازاً ، لكن في وجود ال Zn^{2+} وبالرغم من أن تفاعل هذا الأيون مع ال S^{2-} بطيء جداً ، إلا أنه مع الوقت يتكون راسب من ال ZnS فوق الراسب الأصلي من ال 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 ، ومباشرة الترشيح فوراً لفصل الراسب الأساسي عن مكونات المحلول ، 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°C - 80°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 المحلول 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 المحلول على السطوح ، لأن المساحة السطحية للراسب (ككل) تقل كلما زاد حجم حبيباته. والشكل التالي يوضح هذه

العملية لراسب ال AgCl :



٣- هضم الاسب او التعمير Digestion or (Aging):

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

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

والفائدة من عملية هضم الاسب (التعمير) هي :

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

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

ان عملية غسل الراسب تجري ضمن قواعد معينة واختيار (المذيب) محلول الغسل المناسب يسمح بازالة الملوثات المتبقية على الراسب والتي لم تزول بعملية الهضم وان سائل الغسل يمتاز بما يلي، حيث يكون الغسل اكثر فائدة عندما يكون حجوم قليلة ولعدة مرات .

A- ان لا يذوب الراسب المراد ترشيحه بل يذيب المواد الغريبة .

B- مناسباً لاذابة الشوائب الموجودة على الراسب .

C- يفضل استخدام مذيبات الكتروليتية للراسب الغروية مثل $AgCl$ و $Fe(OH)_3$ كونه يساعد على عملية التبادل الايوني في حالة حصول تلوث بالامدصاص يفضل استخدام حامض الفترك المخفف مثلاً لغسل راسب $AgCl$.

D- يفضل ان يكون ايون مشترك مع الراسب بكمية معتدلة لاتؤدي الى تكوين ايونات معقدة زائدة .

E- يجب ان لا تختار محاليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب او يشتت دقائق الراسب المتكتلة .

F- ان يكون سهل التطاير في درجات حراره التجفيف .

Table 8.1 Selected Gravimetric Method for Inorganic Cations Based on Precipitation

Analyte	Precipitant	Precipitate Formed	Precipitate Weighed
Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	BaCrO ₄
Pb ²⁺	K ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	PbCrO ₄
Ag ⁺	HCl	AgCl	AgCl
Hg ₂ ²⁺	HCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
Al ³⁺	NH ₃	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Be ²⁺	NH ₃	Be(OH) ₂	BeO
Fe ³⁺	NH ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ or CaO
Sb ³⁺	H ₂ S	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃
As ³⁺	H ₂ S	As ₂ S ₃	As ₂ S ₃
Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	HgS
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	PbSO ₄
Sr ²⁺	H ₂ SO ₄	SrSO ₄	SrSO ₄
Be ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ BePO ₄	Be ₂ P ₂ O ₇
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ MgPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Sr ²⁺	KH ₂ PO ₄	SrHPO ₄	Sr ₂ P ₂ O ₇
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇
CN ⁻	AgNO ₃	AgCN	AgCN
I ⁻	AgNO ₃	AgI	AgI
Br ⁻	AgNO ₃	AgBr	AgBr
Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
ClO ₃ ⁻	FeSO ₄ /AgNO ₃	AgCl	AgCl
SCN ⁻	SO ₂ /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 الازابة الاولى 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 يرسب احيانا على شكل او هيئة تركيبها غير مطابق لما يشار له بصيغتنا الوضعية لذا فمراسب الناتج يحول 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 :

Analyte (العنصر المحلل)	الصيغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Fe	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Zn	Zn(NH ₄) ₃ PO ₄ .6H ₂ O	Zn ₂ P ₂ O ₇
V	Hg ₄ V ₂ O ₄	V ₂ O 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 ممتز 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 امتز خلال عملية النمو البلوره وتزداد كمية في الرواسب الجلاتينية .

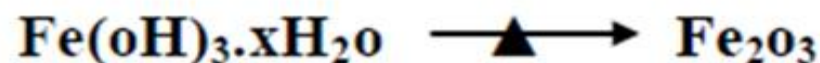
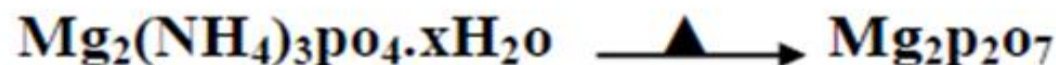
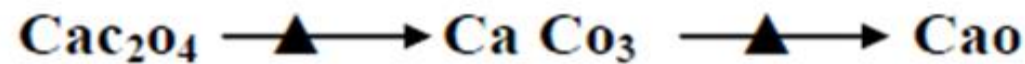
4 - ماء التبلور .

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 الكربونات ، وهناك امثلة منها :



7. الوزن (weighing): حيث يستخدم الميزان الحساس لغرض الوزن وعداة 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)**

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

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 ₃ PO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂
AgCl	Ag ₂ CO ₃
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O 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 %P₂O₅**) in the sample.

Answer: %P = 7.111% %P₂O₅ = 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 K_2PtCl_6 was obtained**. Calculate the percentage of Na_2O present in the Feldspar.