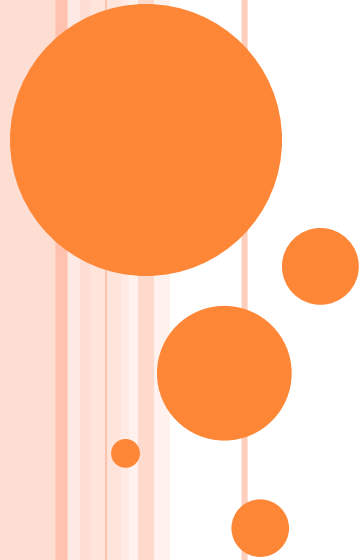


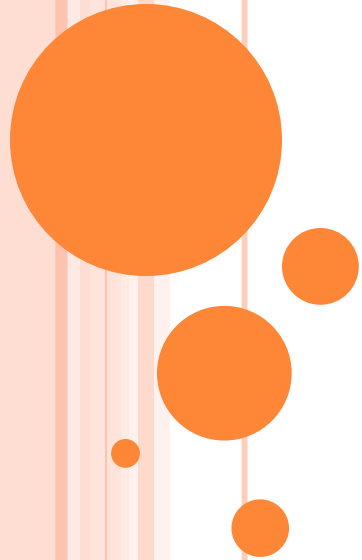
جامعة البصرة  
كلية التربية -القرنة  
قسم الكيمياء  
الكيمياء التحليلية  
المرحلة الثانية  
الدراسة الصباحية

الدكتور بسام عاشور رشيد



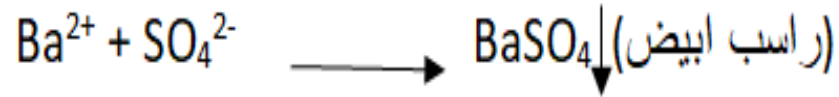
# كيفية اذابة النموذج

- (1) الماء
- (2) الماء الساخن (تسخين)
- (3) حامض مخفف
- (4) حامض مخفف + تسخين
- (5) حامض مركز
- (6) الماء الملكي



الصفات الواجب توفرها في الرواسب الجيدة:

(1) التركيب الكيميائي: يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابته بحيث يمكن معرفة نسبة العنصر المحلل في المركب (في الراسب) وان لا يكون متغيرا. مثلا يترسب  $Ba^{2+}$  على هيئة  $BaSO_4$ .



لحساب وزن  $Ba^{2+}$  لوحده لابد من ضرب وزن الراسب

بمقدار يدعى المعامل الوزني ويساوي

Atomic wight of Ba

M.wt of BaSO4

ليس كل الرواسب معروفة وثابتة التركيب, مثلا هيدروكسيد الألمنيوم والذي هو  
او كسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي  
او كسيد الألمنيوم وكذلك  $Fe(OH)_3$  يحرق ويحول الى  $Fe_2O_3$ .

(2) **الذوبانية:** يجب ان تكون الرواسب شحيحة الذوبان جدا بحيث يمكن اتمام الترسيب  
ويتم ذلك عادتاً بإضافة زيادة من العامل المرسب.

(3) **التكوين البلوري:** تفضل المرسبات التي تؤدي الى تكوين راسب ذي تكوين  
بلوري كبير بحيث يمكن فصل الراسب بالترشيح دون ان يمر من خلال ورقة  
الترشيح.

(4) **النقاوة:** كلما كانت الرواسب نقية لا تعاني من وجود الشوائب كانت النتائج افضل  
ويمكن زيادة النقاوة بالاهتمام بكيفية الترسيب والغسل والترشيح.

(5) **الثبات الحراري:** يجب ان تكون الرواسب ثابتة حرارياً ضمن المدى الحراري  
المستخدم ولا تتفكك الى مركبات اخرى.



- (6) الوزن الجزيئي للراسب: يفضل ان يكون كبيرا مما يوفر فرصة لتقدير الكميات الضئيلة من العنصر وتقليل الأخطاء.
- (7) تخصصية او انتقائية : كلما كان العامل المرسب نوعيا لمكون ما كلما كان مرغوبا به, لان ذلك يساعد على ترسيب المكون المطلوب دون غيره.



## انواع المرسبات:

هناك نوعان من المرسبات

### (1) 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  $\text{H}_2\text{S}$  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 كمجموعة واحدة ثم يؤدي الى تلوث الراسب.



## (2) المرسبات العضوية Organic Precipitant

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

- (1) انتقائية عالية مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
- (2) الرواسب تكون ذات وزن جزيئي عالي مما يعطي افضلية وامكانية للكشف عن تراكيز واطئة من العنصر.
- (3) رواسبها غالبا ما تكون شحيحة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.
- (4) رواسبها غالبا ما تكون ملونة مما يتيح فرصتا لتقديرها بالطرق اللونية ذات الحساسية العالية.



(5) غالباً ما تكون رواسبها ذات بلورات كبيرة الحجم يسهل ترشيحها وغسلها.

(6) 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.





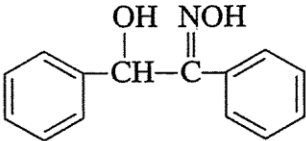
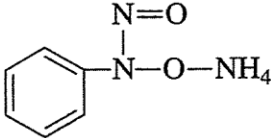
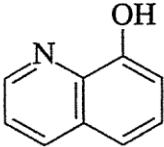
## ان من سلبيات هذه الكواشف

- (1) تكون بعض المرسبات العضوية لزجة تلتصق بشدة على الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى آخر ولهذا يلجأ الى استعمال اوعية متعدد الاثلين.
- (2) 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.
- (3) المرسبات العضوية قليلة وغالية الثمن لصعوبة مراحل تحضيرها مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
- (4) ان رواسبها تكون زاحفة على جدران حاوياتها اثناء الترشيح والغسل مما يؤدي الى الخسارة في بعض الراسب عند عدم الاحتياط لذلك.



## Table 10.2

### Some Organic Precipitating Agents

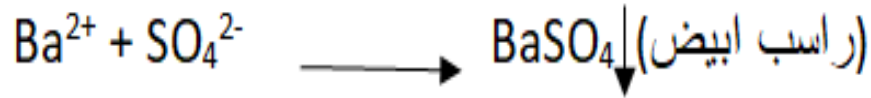
Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \end{array}$	Ni(II) in $\text{NH}_3$ or buffered HOAc; Pd(II) in HCl $(\text{M}^{2+} + 2\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_2} + 2\text{H}^+)$
$\alpha$ -Benzoinoxime (cupron)		Cu(II) in $\text{NH}_3$ and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in $\text{H}^+$ $(\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}} + 2\text{H}^+; \text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{MoO}_2^{2+}, \text{WO}_2^{2+})$ Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(\text{M}^{n+} + n\text{NH}_4\text{R} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{NH}_4^+)$ Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) $(\text{M}^{n+} + n\text{HR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{H}^+)$
Sodium diethyldithiocarbamate	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C} - \text{S}^- \text{Na}^+$	Many metals from acid solution $(\text{M}^{n+} + n\text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}_n} + n\text{Na}^+)$
Sodium tetraphenylboron	$\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	$\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Tl}^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}(\text{I}), \text{Cu}(\text{I}), \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{R}_2\text{NH}_2^+, \text{R}_3\text{NH}^+, \text{R}_4\text{N}^+$ . Acidic solution $(\text{M}^+ + \text{NaR} \rightarrow \underline{\text{MR}} + \text{Na}^+)$
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 $(\text{A}^{n-} + n\text{RCl} \rightarrow \text{R}_n\text{A} + n\text{Cl}^-)$

## القواعد الأساسية لعملية الترسيب:

- (1) يجب ان يجري الترسيب في محلول مخفف تحدد درجة تخفيفه بذوبانية الراسب.
- (2) يجب ان يضاف العامل المرسب ببطئ الى محلول ساخن مع التحريك بقضيب زجاجي. ان افضل اشكال الترسيب هو الذي يتم من محلول متجانس يتولد فيه العامل المرسب ببطئ وينتشر عبر المحلول بصورة منتظمة.
- (3) ترسب المواد التي تكون بسهولة معقدات غروية باضافة الكتروليت مثل املاح الامونيوم او مواد اخرى كالجيلاتين للتأكد من حدوث تخثر للراسب.
- (4) يجب ان يهضم الراسب أي يترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين الحين والآخر مالم تتوقع ترسب لاحق لمواد اخرى شائبه وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالاً.
- (5) يجب ان يغسل الراسب حالاً بعد الترشيح بكميات قليلة من محلول غسيل الذي يحتوي على تراكيز ملائمة من مادة الكتروليتية متطايره مثل حامض الهيدروكلوريك او كلوريد الامونيوم او نترات الامونيوم وهذا للمواد ذات الطبيعة الغروية او غسل الراسب بالعامل المرسب على ان يزال أي مكون في محلول الغسيل غير متطاير وذلك باستعمال محلول غسل آخر لا يؤثر في الراسب.
- (6) واذا اقتضت الضرورة يجب ان يعاد الترسيب وذلك لتنقية الراسب من شوائبه.

## الحسابات في التحليل الكمي الوزني:

في التحليل الكيميائي الكمي الوزني عادة يكون الوزن النهائي ليس للمادة المبحوث عنها مباشرة, بل على الاغلب لمادة اخرى تحويها فمثلا عند ترسيب كبريتات الباريوم من محلول كلوريد الباريوم يحرق الراسب ويوزن على شكل كبريتات الباريوم وليس باريوم.



ولغرض معرفة وزن المادة المبحوث عنها يجب اجراء حسابات معينة تعتمد على النسبة والتناسب. وذلك من خلال استخدام

المعامل الوزني **Gravimetric Factor** مصطلح مهم يستخدم في التحليل الوزني يمثل الصيغة الكيميائية للمادة المطلوبة في البسط مقسوم على الصيغة الكيميائية للمادة الناتجة في المقام من خلاله يمكن حساب نسبة اي مكون

$$\frac{\text{الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (المجهولة)}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة الناتجة (الراسب)}} = \text{العامل الوزني}$$

(الناتج من الحرق)

وإذا كانت هناك ذرة مشتركة بين الصيغتين (عدا الأوكسجين) في البسط والمقام فيجب ضرب احدهما او كليهما برقم معين بحيث يؤدي ناتج الضرب الى تساوي عددها أي الذرة المشتركة في البسط والمقام والجدول التالي يوضح ذلك.



المعامل الوزني	المادة المعلومة	المادة المجهولة
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{MgI}_2}{2 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{AgI})}$	AgI	MgI <sub>2</sub>
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{FeS}_2}{2 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{BaSO}_2)}$	BaSO <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>
$\frac{\text{الوزن الجزيئي } \text{P}_2\text{O}_2}{\text{الوزن الجزيئي } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_5}$	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
$\frac{2 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{K}_3\text{PO}_4)}{3 \text{ (الوزن الجزيئي } \text{K}_2\text{PtCl}_6)}$	K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>



ويمكن ايجاد النسبة المئوية لمكون ما في عينة من خلال العلاقة التالية:

$$100 \times \frac{\text{وزن الراسب} \times \text{العامل الوزني}}{\text{وزن العينة}} = \text{وزن المادة المحللة} \%$$

فمثال لايجاد وزن الكلوريد في راسب كلوريد الفضة  
وزن  $\text{Cl}^-$  = وزن  $\text{AgCl}$   $\times$  العامل الوزني

$$\frac{\text{وزن ذري Cl}}{\text{وزن جزيئي AgCl}} = \text{العامل الوزني}$$

$$\frac{\text{وزن ذري Cl}}{\text{وزن جزيئي AgCl}} \times \text{وزن AgCl} = \text{وزن Cl}^-$$



اما النسبة المئوية للكلوريد في العينة (النموذج) فتكون  
 $Cl \% = (\text{وزن الكلوريد} \div \text{وزن النموذج}) \times 100$

مثال اخر حساب وزن الحديد في الاوكسيد الناتج من الحرق  $Fe_2O_3$   
العامل الوزني (الكيميائي) = (الوزن الذري  $2 \times Fe$ ) \الوزن الجزيئي  $Fe_2O_3$

$2 \times (\text{الوزن الذري } Fe)$

وزن  $Fe = \text{وزن } Fe_2O_3 \times$

$\frac{\text{الوزن الجزيئي } Fe_2O_3}{\text{الوزن الجزيئي } Fe_2O_3}$





مثال / رسبت ايونات الكلوريد على شكل كلوريد الفضة, وعومل الراسب وجفف ووزن. وكان وزن كلوريد الفضة (0.129 gm), احسب كمية الكلوريد؟

الحل:

$$\begin{array}{r} \text{وزن ذري Cl} \\ \hline \text{وزن Cl}^- = \text{وزن AgCl} \times \\ \text{وزن جزيئي AgCl} \end{array}$$
$$\begin{array}{r} 35.45 \\ \hline \text{وزن Cl}^- = 0.129 \times \\ 143.32 \end{array}$$
$$= 0.03492 \text{ غم}$$

