الجامعة المستنصرية

كلية التربية الاساسية

قسم العلوم

الكيمياء التحليلية الوزنية

للمرحلة الثانية

اعداد

أ.م . رحيم جعفرعزيز

1445هـ 2024م

المحاضرة الاولى

الكيمياء التحليلية الوزنية

المصادر

- الكيمياء التحليلية، الجزء الاول، الاسس العامة للتحليل الكمي الوزني، صفاء رزوقي المرعب،. 1989
- الكيمياء التحليلية، الجزء الثاني، طرائق الفصل الحديثة، صفاء رزوقي المرعب،1989
- الاساسيات النظرية للكيمياء التحليلية اللاعضوية، التحليل الكمي الوزني والحجمي، هادي كاظم عوض واخرون،. 1986 .
- الاسس النظرية والعملية لكيمياء التحليل الكمي الوزني , أ.د.داخل ناصر واخرون. جامعة بابل

التحليل الوزني Gravimetric Analysis

يقصد بالتحليل الكمي الوزني هو تعيين المادة سواء كانت عنصر أو مركب أو ايونا من مزيج معين بطريقة كمية أما عن طريق ترسيب أو عن طريق التطاير . وإذا كان المطلوب لإيجاد تركيز عنصر معين يتم استخراج تركيز العنصر من تركيز المركب المترسب بطريقة تناسبية أو باستخدام العامل الوزني

ومع إن نتائج التحليل الوزني أكثر دقة من طرق طرق التحليل الحجمي إلا إن الأخيرة هي المفضلة بسبب بطئ التحليل الوزني . ومن بين أفضل الطرق الوزنية في التحليل هي طريقة الترسيب . حيث يتم تحويل العينة للمادة المهيأ للتحليل إلى محلول بطريقة ملائمة ثم يتم ترسيب العنصر المراد تقديره كمركب غير ذائب . وبعدها يرشح الراسب ويغسل جيدا ثم يحرق أو يجفف . ثم تحسب كمية العنصر من تحديد وزن الراسب ومعرفة صيغته التركيبية ويعبر عن العنصر بالنسبة المئويةو تتميز طرائق التحليل الوزني بالآتي:

- تعين الأوزان الذرية للعناصر
- دقتها ٠,٠١-٠,٠٢
- أدق من الطرق الحجمية
- تحتاج الى وقت طويل

١. طريقة مباشرة **Direct Method**: إذ يقاس وزن المادة الناتجة من التحليل وتكون معروفة التركيب الكيميائي.

٢. طريقة غير مباشرة **Indirect Method**: تحدد بواسطة قياسات الأوزان المفقودة أو الخسارة في الوزن نتيجة التطاير مثلا.

طرق التحليل الوزني

مكن تقسيم طرق التحليل الوزني المتعددة على ثلاث مجاميع من الطرق :

1 - طرق الانحلال والتطاير

2- طرق العزل

3 طرق الترسيب الوزني

1- طريقة الانحلال والتطاير Voltilization Method

أ – انحلال المواد الصلبة في درجات الحرارة العالية :

ان تسخين بعض المركبات الكيمياوية بدرجات حرارية عالية تنتج مركبات اوعناصر جديدة وبمواصفات تختلف عن المادة الاولى والتي يمكن وزنها

$$CaCO3\ (g) \longrightarrow CaO_{(s)} + CO_{(g)}$$

$$MgCO_{3(s)} \longrightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

نلاحظ ان المادة الصلبة $MgCO_3$, $CaCO_3$ قد انحلت الى مادة صلبة اخرى معلومة التركيب الكيميائي ويمكن وزنها بسهولة وانحلال هذه المواد يتطلب درجة حرارة عالية . وقد حررت غاز CO_2 المتطاير.

ب – امتصاص النواتج الغازية :

هذه الطريقة تعتمد على نواتج الغازات الناتجة لتحلل المادة الكيميائية لمادة ذات امتصاصية نوعية ومن ثم وزنها بالميزان مثلا" خليط من H_2O , CO_2 .
تمتص الغازات الناتجة من تحلل مادة كيميائية بمادة امتصاصية نوعية ومن وزنها بميزان حساس. ومن الأمثلة علي ذلك تحليل خليط من بخار الماء وثاني أكسيد الكربون . ويمكن امتصاص الماء بالمواد الممتصة له مثل $CaCl_2$، P_2O_5 ، H_2SO_4 وغيرها مما يستعمل بكثرة لامتصاص الماء .

2- طريقة العزل Isolation Method

نعزل في هذه الحالة كمية مكونة معينة من المادة المحللة في حالة حرة ونقية وتوزن في الميزان الحساس وتستعمل هذه الطريقة في تعيين العناصر في السبائك (هي مجموعة من العناصر تتحد مع بعضها البعض بنسب وزنية ثابتة لتعطي مركبات للعناصر تختلف في صفاتها عن صفات العناصر الحرة) تستعمل هذه الطريقة في تعيين الذهب والنحاس كميا في سبائكها , اذ يتم اذابة السبيكة في الماء الملكي ويتم عزل الذهب عن طريق اختزال ايوناته بواسطة بيروكسيد الهيدروجين الذي لايوثر على ايونات النحاس وبالتالي نحصل على الذهب بحالته النقية بعد غسله بحامض الهيدروكلوريك المخفف وتجفيفه .
اما المحلول المتبقي والذي يحتوي على ايونات النحاس فيمكن ترسيبه من خلال امرار تيار كهربائي وجمع النحاس بحالته النقية على الكاثود .

3- طرق الترسيب الوزني :Gravimetric Precipitation Methods

تتضمن طرق التحليل الوزني عملية الوزن مرتين :

الأولى : قبل العمليات التحليلية حيث توزن كمية معينة من النموذج المراد تحليله

والثانية : تكون بعد انتهاء عملية الفصل بالترسيب وعمليات الترشيح والغسل والتجفيف والحرق والتحميص

والحصول على المادة بصورة نقية وبصيغة كيميائية معلومة . وفي كل عملية تعيين وزني بالترسيب يتكون الراسب بمزج محاليل مادتين كيميائيتين أو أكثر ويجب أن تكون طبيعة التفاعلات التي تجري خلال عملية المزج لتكوين رواسب معروفة ، كما يجب أن تكون طبيعة العـ لاقة والتأثيرات المتبادلة بين الراسب والمحلول الذي انفصل عنه واضحة ، وأن يكون الترسيب كمياً وغير ملوث بمادة أخرى .

ويتطلب التحليل الوزني الترسيبي سلسلة كاملة من العمليات الكيميائية لغرض الحصول على الراسب كمياً وبنقاوة عالية جداً . وهذا يتطلب نقل الراسب نقلاً تاماً إلى ورقة ترشيح خاصة ومن ثم غسله من الشوائب بمحاليل غسل خاصة لا تترك أثراً . وأخيراً يجب أن يجفف تحت ظروف لا يحدث فيها تفكك أو تأكسد . ويجمع الراسب عادة في ورقة ترشيح على قمع مخروطي الشكل . ويجري نقل الراسب كمياً على السطح المرشح بمساعدة قنينة الغسيل . وعند جمع الراسب وغسله علي ورقة ترشيح عديمة الوزن (الرماد) Ashless filter paper فإن مخروط الورقة يجب أن ينقل إلى بودقة نظيفة جافة ذات وزن ثابت معلوم . ثم يسخن الراسب في البودقة تسخيناً تدريجياً إلى درجة 800 ° م .

وبهذه الطريقة يصبح الراسب جافاً جفافاً تاماً وتحترق ورقة الترشيح . وإذا ما جمع الراسب في بودقة ترشيح موزونة فإن الترشيح يمكن تسريعه باستعمال مضخة ماصة بلطف ، ثم تجفف بودقة الترشيح مع الراسب تحت ظروف معتدلة ، في درجة حرارة 110 م أو في مجفف مفرغ vaccum desicator

مميزات طرق التحليل الوزني:

1 -تعتبر طرق سهله لا تحتاج الى اجهزة معقدة وقليلة الكلفه.
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 تعينها.
3 -التلوث الحاصل من عدم التطاير بعض النواد او عدم خروجها اثناء الغسل والتجفيف فهذا يقلل من دقة الطريقة.

طرق الترسيب الكيميائي الوزني:

وهي اكثر الطرق شيوعا في التحليل الكيميائي الكمي الوزني ، تعتمد بالاساس على الذوبانية وحاصل الاذابة وامكنية تكوين رواسب او املاح شحيحة الذوبان نتيجة تفاعلات كيميائية معينة وان اغلب الرواسب المعروفة في التحليل الكيميائي النوعي Qualitative الوزني.

صفات الراسب الجيد المستعمل في التحليل الوزني

1- تركيبه البلوري معروف

2- ان يكون قليل الذوبانية

3- يجب ان تكون بلوراته كبيرة بحيث يمكن ترسيبها

4- نقي (خالي من الشوائب)

5- يكون ذات ثباتية عالية بدرجات الحرار ة

6- ان يكون ذو وزن جزيئي كبير

7- ان يكون غير متميع

انواع الرواسب

1- رواسب متخثرة Curdy Precipitate: هذه الرواسب تكون على شكل عالق غروي لا يمكنها تكوين بلورات كبيرة ومثالها Ag Cl

2- رواسب جيلاتينية Gelatinous Precipitate: أثناء تكوين هذه الرواسب يتم حجر كمية من الماء والعديد من الملوثات وتكون ذات مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها.

3- رواسب بلورية Crystalline Precipitate: تكون هذه الرواسب منتظمة الشكل وذات بلورات مميزة منفصلة سهلة الترشيح واكثر نقاوة من الرواسب الأخرى.

خطوات التحليل الكمي الوزني الترسيبي (خطوات الترسيب)

1 -تهيئة النموذج والاذابة	Preparation of Sample and dissolution
2 -الترسيب	Precipitation of analyte
3 -الهضم والتعمير	Digestion ore Aging of Solution
4 -ترشيح الراسب	Filtration of precipitation
5 -غسل الراسب	Washing of precipitation
6 -تجفيف وحرق الراسب	Drying and ignition
7 -الوزن والحسابات	Weighing and Calculatio

1- تهيئة النموذج والاذابة:

1- اختيار وزن مناسب من العينة المراد تقديرها (تقدير مكون ما فيها.)

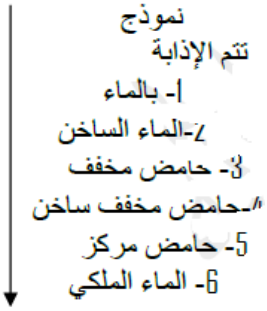
2- تجفيف العينة لمدة لا تقل عن ساعتين بدرجة حرارة 111 الى 121 درجة مئوية ، لازالة الرطوبة(الحصول على وزن مضبوط.)

3- حساب التغيرات في الوزن مثل فقدان الماء او المواد التطايرة او كليهما.

4- اذابة العينة واختيار المذيب المناسب ،

إذابة العينة:

عن طريق إجراء عدة اختبارات لذوبانية العينة واختيار المذيب المناسب ويتم ذلك بعد فحص العينة بالعين المجردة ثم تجفيف العينة لمدة ساعتين على الأقل عند درجة حرارة من120 - 100 ْ م وملاحظة أي تغيرات في الوزن نتيجة لفقدان ماء التبلور أو حدوث تفكك أو أكسدة أو اختزال لبعض مكونات العينة . اذا لم يذوب النموذج بالماء نستخدم الماء الساخن واذا لم يذوب النموذج نستخدم حامض مخفف ثم حامض مركز (ويمكن ان يسخن الحامض)ثم الماء الملكي



مخطط إذابة النمودج

ثانيا المعالجة الأولية:

وتشمل تهيئة الظروف المناسبة لعملية الترسيب (مثل ضبط الرقم الهيدروجيني حجم المحلول درجة الحرارة - -)وهي عملية إجراء عملية فصل للعناصر أو الأيونات التي يمكن أن تتداخل مع العينة المطلوبة وتؤثر على نتائج التحليل الوزني . فمثلا الطريقة في تعين العناصر في السبائك مثلا تعين الذهب و النحاس في سبيكة . حيث تذاب السبيكة اولاً في الماء الملكي(يحضر بمزج 3 مل من HCl المركز مع 1 مل) HNO3 ثم تضاف مادة مختزلة تختزل أيونات الذهب الى عنصر الذهب و يفصل من السبيكة و يوزن أما النحاس فهو لا يتاثر بالاختزال ويمكن ان يترسب باستخدام تيار كهربائي و يوزن أيضا.

2- الترسيب Precipitation :

الترسيب : هي عملية المكونات المراد تقديرها ال analyte عن بقية المكونات الموجودة في المحلول عن طريق اضافة العامل المرسب)) precipitant تعتبر أهم خطوات التحليل الوزني والغرض الأساسي من عملية الترسيب هو عزل المكون المطلوب تقديره عنبقية المكونات التي قد تكون موجودة في المحلول وذلك عن طريق إضافة(ا لمادة المرسبة)للحصول على الصورةالمترسبة. أحيانا يحدث تفكك جزئي لبعض الرواسب أي تتغير فيه الصيغة الكيميائية لجزء من الراسب(الصورة المترسبة) أثناء عملية التجفيف مما يؤدي إلى تحول الراسب إلى مخلوط من مركبين وبنسب غير معروفة وهذا يؤدي إلى خطأ في الحسابات ولتجنب الأخطاء الناتجة عن ذلك نقوم بعملية حرق لهذه الرواسب وذلك لضمان تحويل كل أجزاء الراسب إلى صورة واحدة فقط لهت صيغة كيميائية ثانية تعرف(بالصورة الموزونة.)

$$Al(OH)_3 \ x\ H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + \ H_2O$$

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 قدتكون 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 اوملح (راسبا) قليل الذوبان المحلول ومميز اما بالون او بحجم البلورات.

2 -التخصصية : Specificity بصورة عامة لايوجد 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.

3 -هضم الراسب :- Digestion عملية ابقاء الراسب المتكون في حالة تماس مع المحلول (السائل الاصلي) في درجات حرارة معينة لفترات تتراوح بين بضع دقائق الى عشرة ساعات. و في هذه العملية حصول تغيرات عديدة.

أ - تر تيب الايونات داخل الهيكل البلوري لبلورات الراسب.

ب- ا عادة ترسيب من جديد مما يجعل البلورة ملساء وشكلها المنتظم ويمنع الملوثات (الامتزاز)على السطح او بين الطبقات في حالة الترسيب الغير منتظم بعبارة اخرى يقلل التلوث.

ج- نمو البلورات بشكل اكبر من السابق.

4 -ترشيح الراسب ان عملية الترشيح تكون سهله 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.

5- غسل الراسب

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:

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

2- مناسبا لاذابة الشوائب الموجودة على الراسب.

3- 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 النتريك المخفف مثلا لغسل راسب Agcl .

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

5- يكون الغسل اكثر فائدة عندما يكون حجوم قليلة ولعدة مرات.
6- يجب ان لانختار محاليل غسل قد تعيد الحالة الغروية للراسب او يشتت دقائق الراسب المتكتلة.
7- ان يكون سهل التطاير في درجات حراره التجفيف.

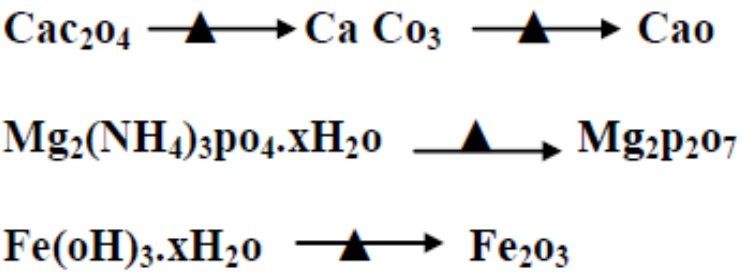
6- التجفيف والحرق -: بعد اكمال من ترشيح وغسل الراسب وقبل اجراء عملية الوزن قد يتبقى جزء من الشوائب الطياره اضافة الى المذيب المستخدم في عملية الاذابة الاولية لنموذج والترسيب ، والمذيب المستخدم في عملية الغسل فيمكن التخلص منها اما بالحرق او التجفيف فعند وجود الشوائب يمكن التخلص منها بالحرق ، اما الرطوبة فيمكن التخلص منها بعملية التجفيف.
ومن الجدير بالذكر ان المكون المراد تقديره ال analyte يرسب احيانا على شكل او هيئة تركيبها غير مطابق لما يشار له بصيغتا الوضعية لذا فلراسب 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)	اليغة الترسيبية	الصيغة الوزنية
Al	$Al(oH)_3$	Al_2o_3
Fe	$Fl(oH)_3$	Fl_2o_3
Zn	$Zn(NH_4)_3Po_4.6H_2o$	$Zn_2p_2o_7$
V	$Hg_4\ Vo_4$	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 مميز 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.

<u>ان فوائد عملية التجفيف والحرق يمكن تلخيصها:</u>
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 والحسابات : يستخدم الميزان الدقيق في الوزن لوزن المادة بعد تجفيفها او حرقها وان الصيغة الموزونة هي التي تعتمد في عملية الحسابات التالية. (المحاضرة الثانية)