الكيمياء التحلبلبة **Analytical Chemistry**

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

۱- التحليل النوعي Qualitative Analysis

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

۲- التحليل الكمي Quantitative Analysis

يهتم بدر اسة ومعرفة كمية العنصر او المواد الداخلة في تركيب المركب ويقسم الي:

ا - التحليل الكمى الحجمى الحجوم Volumetric Analysis بالتسحيحات)Titration

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

ج- التحليل الألى Instrumental Analysis استخدام الأجهزة لقياس الخصائص الفيز يائية و الكيميائية .

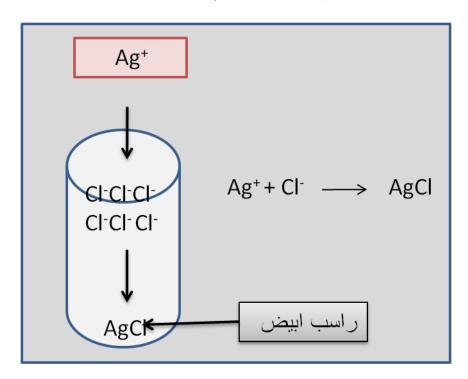
دقة التحليل الوزني:

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، والاخطاء التي يحصل عليها لا تقل عن جزء او جزئيين من الالف، ولكن زيادة تعقيد النموذج وقلة الكميات المتوفرة للتحليل الوزنى تزيد من نسبة الخطأ تجعل الطرق الوزنية أقل دقة من كثير من طرق التحليل الكمى الاخرى. وسبب ذلك يعود الى ان هذه الطريق 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

ويتضمن تحويل المكون المراد تقديره الى مادة قليلة الذوبان في المحلول المحضر فيه او تحويل المكون الى مادة ثانية غير قابلة للذوبان. او يتحول المكون في المحلول من طور واحد الى طورين احدهما صغير الحجم قابل للوزن يحتوي على المكون المراد تقديره.



ويتم قياس الأوزان بطريقتين:

١- طريقة مباشرة: اذ يقاس وزن المادة الناتجة من التحليل وتكون معروفة التركيب الكيميائي.

٣- طريقة غير مباشرة: تحدد بواسطة قياسات الأوزان المفقودة او الخسارة في الوزن نتيجة التطاير مثلا.

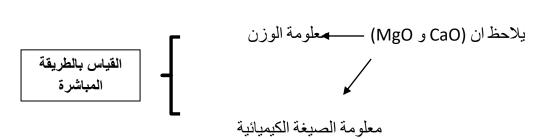
طرق التحليل ألوزني Methods of Gravimetric Analysis:

١- طريقة ألأنحلال والتطاير:

وتقسم الى عدة انواع

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

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$



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

CaCO₃ +2HCl
$$\longrightarrow$$
 CO₂ + CaCl₂ + H₂O
(NH₄)₂SO₄ + 2NaOH \longrightarrow 2NH₃ + Na₂SO₄ + H₂O

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.

ألأسكار ايت هي الياف من الأسبستوس مشبعة بهيدر وكسيد الصوديوم تمتص CO2.

و هناك مواد اخرى لها القدرة على امتصاص الماء مثل CaCl2, H2SO4, P2O7.

- ♦ طرق ألأنحلال والتطاير يمكن تطبيقها في الحالات التالية:
- 44 1 المادة في درجة حرارة تصل (1 BaSO4.2H2O مثل ($110 \, \text{C}^0$) او حساب ماء التبلور بتسخينها مابين ($110 \, \text{C}^0$) مثل $105 \, \text{C}^0$. CuSO4.5H2O ، Na2B4O7.10H2O
- ٢- حساب CO₂ في المواد الحاوية على الكاربونات بعد تحريره وامراره على انابيب تحتوي على الاسبستوس Asbestos مشبع بهيدروكسيد الصوديوم حيث يمتص CO₂ و NaOH

- 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 نقية ترشح وتغسل ثم تحرق وتبرد وتوزن في ميزان حساس. وتستخدم هذه الطريقة لعزل وتحضير الذهب والنحاس من سبائكهما او 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 الكهر وكيميائي. ويمكن السيطرة على التفاعلات الكهر وكيميائية وبالتالي السيطرة على عمليات الترسيب الكهربائي بالاستعانة بقانون اوم ohm وقانوني فار اداي للتحليل الكهربائي:

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

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

اما قانون اوم ohm يعطى العلاقة بين التيار (١) والقوه الدافعة الكهربائية (E) والمقاومة (R):

I=E/R . $E=I\times R$

ب- الترسيب الكيميائي:

و هي 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

NaCl + AgNO
$$_3$$
 \rightarrow AgCl.xH $_2$ O \longrightarrow AgCl + xH $_2$ Ô
 راسب معلوم **تجفیف** ۱۱۰ راسب مجهول الصیغة مرسب لاعضوي النموذج

Ca +
$$C_2O_4^{2-}$$
 \longrightarrow CaC₂O₄.x H₂O \longrightarrow CaO + 2CO₂ + x H₂O \downarrow cau...

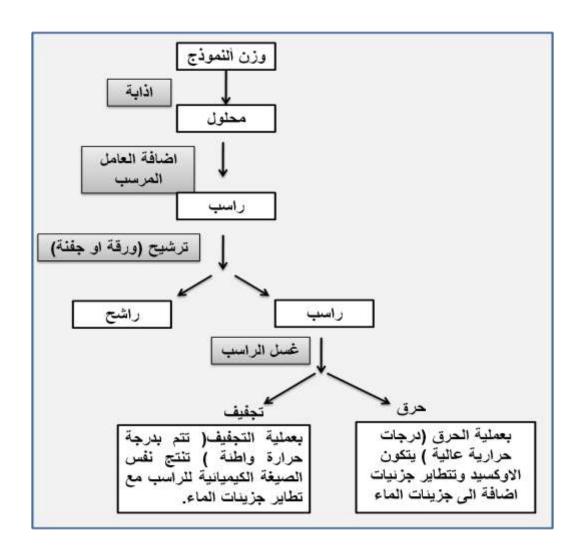
Ca + $C_2O_4^{2-}$ \downarrow caO + 2CO₂ + x H₂O \downarrow cau...

Ca + $C_2O_4^{2-}$ \downarrow caO + 2CO₂ + x H₂O \downarrow cau...

ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مرت سابقا والتي تتضمن تكوين رواسب مثل AgCl و BaSO4 تكون صالحة للترسيب الوزني.

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) حالراشح
 - ٥- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing
- ٦- تجفيف الراسب (نحصل على نفس الصيغة الكيميائية) حرق الراسب (يتكون اوکسید)Drying or Igniting
 - ٧- وزن الراسب او الناتج واجراء الحسابات Weighing
 - ۸- اجراء الحسابات Calculation



كيفية اذابة النموذج

- الماء
- الماء الساخن (تسخين)
 - حامض مخفف
- حامض مخفف + تسخين
 - حامض مركز
 - 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 +BaSO على هيئة BaSO.

لحساب وزن $^{+2}$ Ba $^{2+}$ لوحده لابد من ظرب وزن الراسب بمقدار يدعى المعامل الوزني ويساوي $\frac{Atomic\ wight\ of\ Ba}{M.wt\ of\ BaSO4}$

- ❖ ليس كل الرواسب معروفة وثابتة التركيب، مثلا هيدروكسيد الألمنيوم والذي هو اوكسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي اوكسيد الألمنيوم وكذلك Fe(OH)₃ يحرق ويحول الى Fe₂O₃.
- ۲- الذوبانية: يجب ان تكون الرواسب شحيحة الذوبان جدا بحيث يمكن اتمام الترسيب ويتم
 ذلك عادتا بإضافة زيادة من العامل المرسب.
- ٣- 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.
- النقاوة: كلما كانت الرواسب نقية لا تعاني من وجود الشوائب كانت النتائج افضل ويمكن
 زيادة النقاوة بالاهتمام بكيفية الترسيب والغسل والترشيح.
- ٥- الثبات الحراري: يجب ان تكون الرواسب ثابتة حراريا ضمن المدى الحراري المستخدم
 ولا تتفكك الى مركبات اخرى.

- 7- الوزن الجزيئي للراسب: يفضل ان يكون كبيرا مما يوفر فرصة لتقدير الكميات الضئيلة من العنصر وتقليل الأخطاء.
- ٧- 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

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

 $NO_3^ C_2O_4^{2-}$ S^{2-} $OH^ SO_4^{2-}$ CO_3^{2-}

فمثلا H2S 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.

7- المرسبات العضوية Organic Precipitant

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 عالى مما يعطى 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 ترشيحها وغسلها.
- 7- 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 تاتصق بشدة على الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى آخر ولهذا يلجأ الى استعمال اوعية متعدد 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.

❖ والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية (تحفظ رجاءءءء")

Table 10.2 Some Organic Precipitating Agents

Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime	CH ₃ — C = NOH CH ₃ — C = NOH	Ni(II) in NH ₃ or buffered HOAc; Pd(II) in HCl $(M^{2+} + 2HR \rightarrow MR_2 + 2H^+)$
α-Benzoinozime (cupron)	OH NOH	Cu(II) in NH ₃ and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in H ⁺ (M ²⁺ + H ₂ R \rightarrow <u>MR</u> + 2H ⁺ ; M ²⁺ = Cu ²⁺ , MoO ₂ ⁺ , WO ₂ ²⁺) Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)	N=0 N-O-NH ₄	Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) $(M^{n+} + nNH_4R \rightarrow MR_u + nNH_4^+)$ Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)	OH	Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) $(M^{n+} + nHR \rightarrow \underline{MR_n} + nH^+)$
Sodium diethyldithiocarbamate	S $\ $ $(C_2H_5)_2N-C-S^-Na$	Many metals from acid solution $(M^{n+} + nNaR \rightarrow \underline{MRn} + nNa^{+})$
Sodium tetraphenylboron	$NaB(C_6H_5)_4$	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , Ag^+ , $Hg(I)$, $Cu(I)$, NH_4^+ , RNH_3^+ , $R_2NH_2^+$, R_3NH^+ , R_4N^+ . Acidic solution $(M^+ + NaR \rightarrow MR + Na^+)$
Tetraphenylarsonium chloride	(C ₆ H ₅) ₄ AsCl	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ClO_4^- , I_5^- . Acidic solution ($A^{n-}+nRCl \rightarrow R_nA+nCl^-$)

(Benziden, α - Nitroso- β -Naphthol, Mandelic acid) واجب الصيغ التالية

القواعد الإساسية لعملية الترسيب:

- ١- يجب ان يجرى الترسيب في محلول مخفف تحدد درجة تخفيفيه بذوبانية الراسب.
- ٢- 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.
- ٣- ترسب المواد التي تكون بسهولة معلقات غروية باضافة الكتروليت مثل املاح الامونيوم أو مواد أخرى كالجيلاتين للتاكد من حدوث تخثر للراسب.
- ٤- يجب ان يهضم الراسب أي يترك الراسب لفترة بهدوء مع المحلول الذي رسب منه ويفضل ان يجري ذلك في محلول حار يحرك بين الحين ولاخر مالم تتوقع ترسب لاحق لمواد اخرى شائبه وفي هذه الحالة يجب ان يرشح الراسب حالا.
- ٥- يجب ان يغسل الراسب حالا 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 لايؤثر في الراسب.
 - ٦- 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 ای مکون

الوزن الجزيئي للمادة المراد تقديرها (المجهولة) العامل الوزني = الوزن الجزيئي للمادة الناتجة (الراسب)(الناتج من الحرق)

واذا كانت هناك ذرة مشتركة بين الصيغتين (عدا ألأوكسجين) في البسط والمقام فيجب ظرب احداهما او كليهما برقم معين بحيث يؤدي ناتج الظرب الى تساوي عددها أي الذرة المشتركة في البسط والمقام والجدول التالى يوضح ذلك.

المعامل الوزني	المادة المعلومة	المادة المجهولة Mgl ₂
اثوزن الجزيني Mgl ₂ 2 (اثوزن الجزيني Agl)	AgI	
الوزن الجزيني FeS ₂ 	BaSO ₂	FeS ₂
الوزن الجزيئي P ₂ O ₂ الوزن الجزيئي Mg ₂ P ₂ O ₅	$Mg_2P_2O_5$	P ₂ O ₂
2 (الوزن الجزيني K ₃ PO ₄) (الوزن الجزيني K ₂ PtCl ₆)	K ₂ PtCl ₆	K₃PO₄

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

♦ فمثال لايجاد وزن الكلوريد في راسب كلوريد الفضة وزن $-CI^-$ وزن AgCl × وزن

$$Cl$$
 وزن (c, c, c, c) \times AgCl وزن $-Cl$ وزن جزیئی AgCl وزن جزیئی

اما النسبة المئوية للكلوريد في العينة (النموذج) فتكون

۱۰۰ ×(وزن الكلوريد وزن النموذج) > CI

مثال اخر حساب وزن الحديد في الأوكسيد الناتج من الحرق Fe2O3

 Fe_2O_3 الوزني (الكيميائي) = (الوزن الذري Fe_2O_3) الوزن الجزيئي

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

$$Cl$$
 وزن $(20)^{-1}$ \times AgCl وزن جزیئي AgCl وزن جزیئي

مثال / اذيبت كمية مجهولة من MgSO4.7H2O ورسبت على شكل MgNH4PO4 ثم عومل الراسب وحرق ووزن على شكل Mg2P2O7 الذي كان وزنه (0.3515 gm) احسب وزن كبريتات المغنيسيوم المائية؟

$$m MgSO_4.7H_2O$$
 الوزن الجزيئي MgsO $_4.7H_2O$ $m Mg_2P_2O_7$ وزن MgsO $_4.7H_2O$ $m Mg_2P_2O_7$ الوزن الجزيئي Mg $_2P_2O_7$

س واجب/ كم هو وزن راسب يوديد الفضة الذي يمكن الحصول عليه من 0.073غم يوديد المغنيسيوم؟

س واجب / احسب النسبة المئوية للفضة في احد املاحها اذا علمت ان الترسيب من محلول يحتوي على 0.5 غم من هذا الملح يعطي 0.4216 غم من راسب كلوريد الفضة؟