

الفصل الثامن

التحليل الوزني

يتضمن هذا النوع من التحليل استخدام الميزان إما لوزن المعادن والمركبات النقية أو لمعرفة الزيادة في وزن بعض المواد إذا ما امتصت بخار الماء أو ثاني أكسيد الكربون، ويمكن أيضاً تعريف المادة المراد تحليلها إلى ظروف تعمل على نقص وزن هذه المادة. فماء التبلور مثلاً في بعض المركبات مثل كلوريد الباريوم يمكن تعيينه بتسخين هذه المادة إلى أن يصبح وزن العينة المأخوذة ثابتاً. ومن النقص في الوزن يمكن حساب عدد جزيئات الماء المرتبطة بجزيء من هذه المادة، ويمكن أيضاً ترسيب بعض المواد بعد إضافة معامل مناسب واستخدام ظروف ملائمة، يمكن بعدها ترشيح الراسب وتجفيفه ثم وزنه، ومن هذا الوزن يمكن معرفة تركيز بعض المكونات. وتعدُّ عملية الترسيب هذه من أقدم عمليات التحليل الكيميائية وما زالت تستخدم لمعرفة العديد من المكونات، ويمكن إجراء عملية الترسيب أيضاً باستخدام الخلية الإلكتروليتية، وتمرير تيار معين فترسب بعض المواد على أحد الأقطاب ومن الزيادة في وزن القطب يمكن معرفة تركيز المادة المترسبة. وتعدُّ عملية تكون الراسب (Gravimetry) من أكثر طرق التحليل الوزني استخداماً. وفي هذه الطريقة يتم تحويل المادة المراد تحليلها إلى راسب يتم فصله وتجفيفه ثم وزنه. ومن معرفة هذا الوزن ومن التركيب الكيميائي للراسب المتكون يمكن حساب تركيز الأيون أو المادة المراد معرفة تركيزها أو نسبتها المئوية في العينة.

وفي طريقة الترسيب تتفاعل أيونات المعادن مع أيونات سالبة (Anions) لتعطي راسباً معروف التركيب، فمثلاً أيونات الفضة تعطي أملاحاً ثابتة وغير قابلة للذوبان عند تفاعلها مع أيونات Cl^- ، Br^- ، I^- . وأيونات الكالسيوم تترسب كميّاً عند تفاعلها مع الأكسالات. أما أيونات الباريوم فترسب كميّاً عند تفاعلها مع أيونات الكبريتات SO_4^{2-} . وحتى يكون الراسب المتكون ملائماً لعملية التحليل الوزني

لا بد أن تتوافر فيه الشروط الآتية: سهولة غسله للتخلص من أي مواد غريبة ودون فقد أي كمية من هذا الراسب في أثناء عمليات الغسل أو الترشيح، وأن يكون هذا الراسب قليل الذوبان ما أمكن، وألا يتفاعل مع مكونات الهواء كالرطوبة مثلاً، هذا بالإضافة إلى كون تركيبه الكيميائي معروفاً، وألا يتغير عند تحفيفه أو تسخينه لدرجة حرارة عالية. ويمكن تلخيص الظروف الملائمة للحصول على راسب مناسب بما يلي:

1. يجب أن تكون ذوبانية الراسب أقل ما يمكن.
2. أن تسمح الخواص الطبيعية لهذا الراسب بسهولة ترشيحه وغسله.
3. أن يكون الراسب محدد التركيب الكيميائي.

1-8 خطوات التحليل الوزني:

قبل تكون الراسب المناسب هناك ثلاث مراحل مهمة وهي:

1. 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.
2. النمو البلوري (Crystal growth):

عند تكون مجموعات النويات فهذه تبدأ بالنمو على هيئة أيونات أو جزيئات إذ تترسب هذه من المحلول، وتتضم إلى تجمعات النويات بطريقة منتظمة

ليتكون شكلاً هندسياً. وعملية تجمع النويات لها أهمية بالغة، إذ إنها تحدد الحجم النهائي للجسيمات المترسبة، ومن ثمَّ يسهل فصل هذا الراسب من المحلول.

3. 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. فعند إضافة كمية زائدة من نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم في وجود حمض النتريك المخفف، تتكون بلورات صغيرة وتجمعات من كلوريد الفضة، ونظراً لوجود كمية زائدة من أيونات الفضة Ag^+ فإن هذه التجمعات تجذب إلى سطحها أيونات الفضة، وهذه الأيونات المنجذبة لن تترسب وفق الشكل البلوري بل سيتم ادمصاصها (adsorbed) على سطح الطبقة المدمصة (primary adsorbed layer). وتقوم أيونات الفضة في هذه الطبقة بجذب أيونات سالبة موجودة في المحلول مثل أيون النترات NO_3^- ، فتتكون بذلك طبقة كهربية مزدوجة تحمل على سطحها الخارجي شحنة سالبة. وكل تجمع يحمل مثل هذه الشحنة، سيتنافر مع التجمع المماثل له في الشحنة. ومن ثمَّ لن ينمو الشكل البلوري وسيكون المحلول غروياً يصعب ترشيحه. وللتغلب على ظاهرة تكون المحلول الغروي يراعى عدم إضافة كمية زائدة من المادة المترسبة مثل نترات الفضة في هذه الحالة. وبذلك تقل فرصة ادمصاص أيونات الفضة فلا تتكون الطبقة الكهربائية المزدوجة. وهذا

سيؤدي إلى نمو الشكل البلوري والتجمعات المترسبة، وستكبر بذلك حجوم جسيمات الراسب وتكون عملية غسله وترشيحه سهلة.

2-8 طريقة الترسيب:

تتضمن عملية تكون الراسب خطوات قليلة، ولكن الحالة التي تجرى فيها هذه الخطوات تُعدُّ مهمة للحصول على أفضل النتائج، وتختلف عادة هذه الخطوات وفق الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمادة المترسبة:

تكون الراسب:

يراعى عند تكون الراسب أن يكون نقياً وذا جسيمات كبيرة الحجم ليسهل ترشيحه، ولقد لوحظ من التجارب العديدة أن حجم جسيم الراسب يتأثر بدوابة هذا الراسب، وبتركيز المادة المرسبة ومعدل إضافتها، ويعتمد حجم الجسم الراسب أيضاً على عملية خلط المواد المتفاعلة، وعلى درجة حرارة المحلول. ويمكن دمج كل هذه المؤثرات بخاصية للمحلول تسمى نسبة فوق الإشباع (Super Saturation Ratio) وهذه تساوي:

$$\frac{Q-S}{S} \quad (1-8)$$

حيث Q تمثل تركيز المذاب عند أي لحظة، في حين S تمثل تركيز المذاب عند حالة الاتزان. وقد وجد أن معدل تكون النويات يزيد رأسياً (exponentially) مع علاقة فوق الإشباع، في حين أن معدل النمو البلوري يتناسب طردياً مع نسبة فوق الإشباع. ويمكن الحصول على أفضل علاقة بين النمو البلوري وتكون النويات عندما تكون نسبة فوق الإشباع أقل ما يمكن. ونستطيع الحصول على هذه الحالة بإجراء عملية الترسيب من محاليل مخففة، وإضافة المادة المرسبة ببطء ثم التحريك المستمر. كل هذه العوامل تساعد على تقليل قيمة Q ، ومن ثم تقل نسبة فوق الإشباع. كما أن زيادة درجة حرارة المحلول تعمل على زيادة S التي تمثل تركيز

المذاب عند الاتزان. وهذا أيضاً يساعد على تقليل قيمة نسبة فوق الإشباع. ولقد وجد أن إضافة محلول إلكتروليتي يؤدي إلى تجميع الغرويات، وكذلك تسخين الراسب وهو ما زال في محلوله، وهو ما يسمى التخثير (digestion)، يساعد على التخلص من كثير من الشوائب ويعطي الفرصة للبلورات لتنمو وتكبر بذلك جسيمات الراسب. ويمكن عندها فصل الراسب باستخدام ورق الترشيح، ويجب أن يتم غسل الراسب بمحلول إلكتروليتي متطاير، ويراعى تجنب غسل الراسب بالماء المقطر وحده، إذ إن الماء سيؤدي إلى تفكك المحاليل الغروية؛ لأنه يزيل طبقة الأيونات المعادلة. وبعد غسل الراسب يتم تسخينه إما فوق الموقد مباشرة أو بداخل الفرن حتى يصبح وزنه ثابتاً لا يتغير حتى لو أعيد تسخينه.

8-3 حساب النتائج:

تحسب نتائج عمليات الترسيب عادة كنسبة مئوية، وهذه تبين نسبة وجود المادة المراد تحليلها إلى العينة الأصلية:

$$\% \text{ نسبة المادة المراد تحليلها} = \frac{\text{وزن المادة المراد تحليلها}}{\text{وزن العينة}} \times 100$$

وعادة من النادر أن يكون الراسب هو المادة المراد تحليلها، فمثلاً إذا ما أريد تعيين أيون الكلوريد في الماء، فإن هذا يترسب على هيئة كلوريد الفضة، فيكون الراسب في هذه الحالة عبارة عن الكلوريد متحداً مع الفضة ولتعيين الكلوريد:

$$\text{وزن الكلوريد} = \text{وزن كلوريد الفضة} \times \frac{\text{الوزن الذري للكلوريد}}{\text{الوزن الذري للفضة} + \text{الوزن الذري للكلوريد}}$$

وتسمى العلاقة بين الوزن الذري للكلوريد / الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة
معامل الترسيب (Gravimetric factor).

مثال: عينة وزن 644.0 ملغم وتحتوي على كبريتات الماغنيسيوم ومادة خاملة تمت
إذابة العينة ومفاعلتها مع فوسفات الأمونيوم الهيدروجينية $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ لترسيب
الماغنيسيوم على هيئة $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. وبعد ترشيحها وغسلها تم حرق الراسب
عند درجة حرارة 1050 درجة مئوية ليتكون المركب $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ، وبعد تبريده كان
وزنه 293.0 ملغم. احسب نسبة Mg المئوية في العينة؟
الحل:

$$\% \text{Mg} = \frac{\text{wtMg}}{\text{wt.sample}} \times 100$$

كل جزيء من $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ يحتوي على ذرتين من Mg :

$$\begin{aligned} \text{وزن Mg} &= \text{وزن } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{\text{At.wtMg}}{\text{MWMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2 \text{molMg}}{1 \text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ &= 0.2930 \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{24.31 \text{gMg} / \text{molMg}}{222.6 \text{gMg}_2\text{P}_2\text{O}_7 / \text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times \frac{2 \text{molMg}}{1 \text{molMg}_2\text{P}_2\text{O}_7} \\ &= 0.06400 \text{gMg} \end{aligned}$$

$$\% \text{Mg} = \frac{0.06400 \text{gMg}}{0.6440 \text{g عينة}} \times 100 = 9.938\%$$

4-8 معاملات الترسيب (Precipitating reagents):

يتم اختيار معاملات الترسيب بحيث تكون من النوع الذي يكون منتجاً للمادة
المراد تحليلها، وليكون راسباً غير قابل للذوبان ما أمكن. ويمكن غسل هذا
الراسب وترشيحه بسهولة، والجدول التالي يبين بعض معاملات الترسيب غير
العضوية والعضوية.

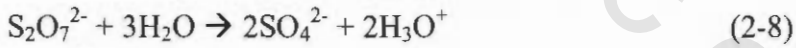
جدول (1-8) معاملات الترسيب غير العضوية والعضوية لبعض العناصر

معامل الترسيب	العنصر المترسب	تركيب الراسب	تركيب المادة الموزونة
NH ₃	Al	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Fe	Fe	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	Ca	CaC ₂ O ₄ .H ₂ O	CaCO ₃
BaCl ₂	Ba	BaSO ₄	BaSO ₄
AgNO ₃	Cl	AgCl	AgCl
"	Br	AgBr	AgBr
"	I	AgI	AgI

5-8 الترسيب من محلول متجانس:

للحصول على راسب بلوري ذي جسيمات كبيرة الحجم رأينا أنه يجب أن تكون نسبة الترسيب المشبع منخفضة، غير أن هذه من الصعب التحكم فيها إذا ما أضيف معامل الترسيب من الخارج، إلا أن هناك طريقة ذات كفاءة عالية للتخلص من تكون مناطق ذات نسبة ترسيب مشبع عالية، وذلك عن طريق توليد العامل المرسب ببطء داخل المحلول بواسطة تفاعل كيميائي. وتسمى هذه عملية الترسيب من وسط متجانس، وهذه تؤدي إلى تقليل تكون النويات وزيادة نمو الشكل البلوري منتجة بذلك راسباً نقياً ذا جسيمات كبيرة الحجم.

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

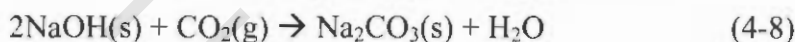


6-8 التحليل الوزني عن طريق التبخير المباشر (Direct Volatilization):

عند وجود مواد متطايرة في عينة ما فإنه بالإمكان فصل هذه المواد عن طريق غلي العينة، ثم جمع البخار الناتج كي يمكن وزنه. فالماء وغاز ثاني أكسيد الكربون

عادة يتم تعيينهما بهذه الطريقة. فالماء الموجود في كثير من العينات غير العضوية يمكن تعيينه عن طريق تسخين العينة وتمرير البخار الناتج على أنبوبة بها مادة مجففة (desiccant) مثل بيركلورات الماغنيسيوم كان قد سبق وزنها. وبعد تمرير بخار الماء وانتهاء عملية التبخير توزن الأنبوبة ثانية والفرق بين الوزنين يمثل وزن الماء الموجود في العينة المأخوذة، ومن ثم يمكن حساب النسبة المئوية للماء في العينة.

وهناك بعض الكربونات غير العضوية إذا ما تمت مفاعلتها بحمض غير متطاير مثل حمض الكبريتيك وتم تسخينها، فإن غاز ثاني أكسيد الكربون سيتصاعد، وإذا ما تم تمرير هذا الغاز على سطح من السيلكا تنتشر عليها كمية من هيدروكسيد الصوديوم فإن CO_2 سيتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم:



وإذا ما تم وزن الأنبوبة المحتوية على هيدروكسيد الصوديوم قبل إجراء التجربة وبعدها فيمكن تعيين كمية غاز ثاني أكسيد الكربون من الزيادة في الوزن.

7-8 التبخير غير المباشر (Indirect Volatilization):

تعتمد هذه الطريقة على تقدير النقص في الوزن (weight loss)، الناجمة عن التسخين. وتتم هذه الطريقة بوزن العينة ثم تسخينها ثم تبريدها ثم وزنها وإعادة التسخين والتبريد والوزن حتى يصبح الوزن ثابتاً، ومن ثم يمكن معرفة كمية المادة المتطايرة. ومثال على ذلك تعيين ماء التبلور في كلوريد الباريوم.

8-8 تمارين:

1. ما الظروف الواجب توافرها لعملية الترسيب؟
2. كيف تؤثر نسبة فوق الإشباع في عملية الترسيب؟
3. ما المقصود بمعامل الترسيب؟