# الفصل الحادي عشر

# المبادئ الأساسية في التحليل الوزني

# Basic Principles of Gravimetric Analysis

## 11-1- مقدمة

يُعدُّ التحليل الوزني من الطرق المتبعة والهامة في التحليل الكمي لكثير من العناصر والمركبات والتي يصعب أحياناً تقديرها بطرق أخرى. وفي التحليل الوزني يحول العنصر أو المكون المراد تحليله إلى مركب نقي وثابت ويجب أن يكون قابلاً للوزن ولهذا السبب يدعى المركب الذي يوزن في نهاية عملية التحليل الوزني بالشكل الوزني. فمثلاً يكون أكسيد الكالسيوم CaO هو الشكل الوزني للكالسيوم عند تقدير الكالسيوم في مركب يحتوي عليه.

وبما إنَّ قياس الوزن هو الذي يعتمد في التحليل الوزني لذلك لابدَّ من دراسة القياسات الوزنية المتبعة فيه.

## 11-2- القياسات الوزنية

يُمكن تقسيم القياسات الوزنية إلى ثلاثة أنواع أساسية وهي:

**1- النوع الأول**: وهو يمثل القياسات الوزنية التي يتمُّ بموجبها فصل الجزء المطلوب من المادة فصلاً كمياً ثم يتمُّ وزنه.

وأفضل مثال على ذلك تعيين نسبة الرماد في عينة من الفحم الحجري حيث توزن بدقة كمية من عينة الفحم الحجري ولتكن W ثم تُحرق في بوتقة حتى تثبت كتلة الرماد المتبقي وليكن وزنه Y وبالتالي يُمكن تعيين النسبة المئوية للرماد كما يلي:

بما أنَّ الوزن المأخوذ من الفحم الحجري هو W غرام بالتالي يقابل 100 %. وبما أنَّ كتلة الرماد المتبقي هي Y غرام بالتالي تقابل X % فإن:

$$X\ \% = \frac{Y}{W} \times 100$$

وبالتالي النسبة المئوية للرماد في الفحم الحجري:

$$X\ \% = \frac{\text{كتلة الرماد}}{\text{كتلة العينة}} \times 100$$

**2- النوع الثاني**: وهو يمثل القياسات الوزنية التي يتمُّ فيها فصل العنصر المراد قياسه فضلاً كاملاً ثم يُوزن القسم المتبقي بعد ذلك.

ويُعدُّ قياس الرطوبة من القياسات المعروفة لهذا النوع من القياسات.

**3- النوع الثالث**: يُمثل هذا النوع القياسات الوزنية عندما يربط كمياً العنصر المدروس من العينة مع عنصر أو مركب كيميائي، بحيث يُمكن فصله ومن ثم وزنه وهو متحدٌ معه حيث ينبغي أن يكون خالياً من الشوائب وهذا النوع من القياسات هو الذي يعمل به غالباً في التحليل الوزني.

ولندرس كيفية حساب نسبة الكبريتات في الفحم الحجري كمثال على هذا النوع من القياسات. لتقدير نسبة الكبريتات في الفحم الحجري يتمُّ عادةً أخذ وزنة مقاسه بدقة من الفحم الحجري ولتكن W غ ثم تُذوَّبُ العينة بشكل كامل وتُعالج هذه العينة بكمية كافية من محلول كلوريد الباريوم وبالتالي سوف تترسب جميع أيونات الكبريتات على شكل راسب أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وليكن وزنه m. وانطلاقاً من وزن الراسب المتشكل يُمكن بسهولة تحديد كمية الكبريتات الموجودة في الكمية المأخوذة.

$$\underline{SO_4^{2-}} + Ba^{2+} \longrightarrow \underline{BaSO_4}$$

96 233

X m

$$X = \frac{m}{96} \times 233 \ g$$

وهي تُمثل وزن الكبريتات في العينة.

وبالتالي يُمكن حساب النسبة المئوية للكبريتات في العينة بالشكل التالي:

بما أنَّ وزن العينة هي: W غرام تحتوي على X غرام من الكبريتات.

بالتالي: 100 غرام تحتوي على Y غرام من الكبريتات.

$$Y\ \% = \frac{X}{W} \times 100$$

وهي تُمثل النسبة المئوية للكبريتات في العينة.

وأيضاً يمكن حساب نسبة الكبريت الموجودة في الوزنة المأخوذة كما يلي:

$$\frac{BaSO_4}{233} \qquad \frac{S}{32}$$

m (وزن كبريتات الباريوم) (وزن الكبريت)

$$\text{وزن الكبريت} = \frac{32 \times m}{233} = \frac{32 \times (\text{وزن كبريتات الباريوم})}{233} \qquad (1)$$

حيث الوزن الذري للكبريت هو 32، والوزن الجزيئي لكبريتات الباريوم هو 233 غ/مول.

بالتالي تُحسب النسبة المئوية للكبريت في العينة كما يلي:

الوزن المأخوذ من العينة W غرام يقابل 100 %

أي أنَّ وزن الكبريت S تقابل X % .

$$X\ \% = \frac{\text{وزن الكبريت}}{\text{وزن العينة}} \times 100 \qquad (2)$$

ويُمكن أيضاً مباشرة حساب النسبة المئوية للكبريت في العينة السابقة بعد تعويض العلاقة رقم (1) بالعلاقة رقم (2) نجد:

$$X\ \% = \frac{\text{وزن كبريتات الباريوم}}{\text{وزن العينة}} \times \frac{32}{233} \times 100$$

## 11-3- العمليات الضرورية في التحليل الوزني

هناك بعض العمليات الضرورية والتي يجب الانتباه إليها أثناء عملية التحليل الوزني وهي: اختيار العينة، تجفيف العينة، وزن العينة، حل العينة، حرق الراسب، تكليس الراسب، وزن الرماد ومن ثم إجراء العمليات الحسابية، ولندرس كلاً منها على حدهٍ بالتفصيل.

### 1- اختيار العينة

في التحليل الوزني غالباً ما يتطلب أخذ كمية قليلة من المادة المدروسة والتي لا تتجاوز كميتها في أكثر الأحيان عن (1) غرام تقريباً. وفي الوقت نفسه يحصل غالباً في المعامل الكبيرة مثل معامل الأسمنت على مئات بل آلاف من الأطنان من هذه المادة، فكيف نأخذ من آلاف الأطنان غراماً واحداً من المادة ونحن على يقين تام من أنَّ تركيب العينة المأخوذة لا يختلف عن التركيب الوسطي للكمية الكلية، لذلك لابدَّ من التحضير الأولي للعينة قبل وزن كمية منها.

## 2- تجفيف العينة

بما أنَّ أغلب العينات تكون على شكل مساحيق ناعمة وهي ذات سطح نوعي كبير بالتالي تمتص الرطوبة بشكل كبير، ولذلك يجب التخلص من الرطوبة قبل وزن العينة.

ولتجفيف العينة يتمُّ وضعها في فرن درجة حرارته بحدود ($120^\circ C$) ولمدة ساعة تقريباً ومن ثم تنقل إلى مجفف زجاجي يحوي مادة مجففة مثل كلوريد البوتاسيوم وتترك العينة في المجفف حتى تبرد، وبعد ذلك تحضر المادة لعملية الوزن ويجب أن لا يغيب عن البال أنَّ العينة لا تجفف في حال طلب قياس رطوبتها.

## 3- وزن العينة

يتمُّ أخذ الوزنة على ميزان الكتروني دقيق وحساس، حيث في أغلب الأحيان توضع الوزنة على زجاجة ساعة وذلك لسهولة الوزن.

## 4- حل العينة

بعد وزن العينة بدقة تامة يتمُّ إذابة العينة، وفي أغلب الأحيان يكون المحلُّ هو الماء أو الحموض. ولحل العينة بشكل جيد يُفضل وضعها في كأس ثم يُسكب المحلُّ ويُحرك المحلول حتى تمام الانحلال، وفي بعض الأحيان يتمُّ حلُّ العينة بالتسخين اللطيف، حيث لا يجوز غلي المحلول كي لا يضيع قسم منه من جراء غليانه، لذلك ينصح في هذه الحالة بأن يُغطى الكأس بزجاجة ساعة، وخاصة عندما يرافق عملية الانحلال انطلاق بعض الغازات، والتي تؤدي إلى ضياع قسم من المحلول من جراء التراشق وهو أمر ممكن الحدوث حتى ولو جرت عملية الانحلال دون تسخين. وعند انتهاء عملية الحل يتم شطف زجاجة الساعة جيداً بالمحل المستخدم لإذابة العينة ويضاف إلى العينة.

كما يجب أن لا يغيب عن الذهن بأن عملية الذوبان يجب أن تتم تحت نافذة سحب الغازات وذلك في جميع الحالات التي تتمُّ فيها انطلاق الغازات.

## 5- الترسيب

إنَّ عملية الترسيب في التحليل الوزني صفة مميزة للقياسات الوزنية من النوع الثالث، والهدف من الترسيب هو أن يحول كمياً العنصر المراد تحليله في المادة المحلة إلى مركب كيميائي معلوم الصيغة. فبمعرفة كتلة الراسب يُمكن حساب نسبة العنصر المدروس.

إذا لم يتمَّ الترسيب كلياً كانت وزن الراسب المتشكل أقل من قيمتها الحقيقية مما يؤدي ذلك إلى انخفاض في قيمة نتيجة التحليل.

## 6- تهضيم الراسب

تتمُّ عملية تهضيم الراسب بأن يسخن المحلول إلى ما قبل الغليان على حمام مائي أو حمام بخاري لمدة من الزمن، والهدف من هذه العملية هو الحصول على راسب يسهل ترشيحه ويتمتع بنقاوة عالية. حيث لتسهيل عملية الترشيح يجب أن تكون أبعاد الراسب كبيرة، ولهذا عندما تكون بلورات الراسب ناعمة ودقيقة فإنها قد تغلق مسامات ورقة الترشيح وبالتالي تصبح عملية الترشيح صعبة وتستغرق وقتاً طويلاً وهذا ما يجعل من عملية التهضيم بأنها مرحلة هامة من مراحل التحليل الوزني.

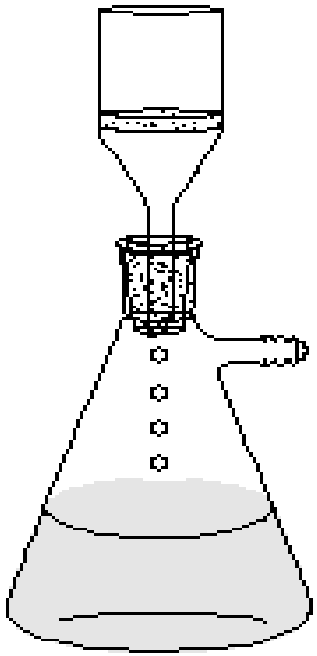
## 7- فصل الراسب عن المحلول

إنَّ محلول الراسب يحوي على الكمية الفائضة من الأيونات المرسبة مع المواد التي تكون قد أضيفت بهدف التسريع من الترسيب، لذلك يفصل الراسب عن المحلول بترشيحه باستخدام أوراق ترشيح عديمة الرماد Ashless وهناك أنواع من ورق الترشيح المستعملة والتي قسمت تبعاً لسماحها بمرور الراسب وحسب معيار whatman لأوراق الترشيح تُعطى لها الأرقام التالية:

- No.40- مخصصة من أجل الرواسب ذات البنية البلورية.
- No.41- مخصصة من أجل الرواسب الجيلاتينية.
- No.42- مخصصة من أجل الرواسب الدقيقة جداً.

وهذه الأنواع من أوراق الترشيح تتميز بأنها تعطي الحد الأدنى من الرماد. ولإجراء الترشيح بشكل جيد يجب أن يترك الراسب بعد تهضيمه لفترة من الزمن حتى يرقد وينفصل الراسب عن المحلول.

ويتمُّ أحياناً استخدام الترشيح تحت ضغط منخفض وذلك للتسريع من عملية الترشيح. ولهذا الغرض تستخدم أقماع ترشيح، منها قمع ترشيح غوش وقمع الترشيح ذو القرص الزجاجي المسامي وقمع الترشيح ذو قرص السيليكا المسامي والشكل رقم (1) يوضح الشكل العام لهذه الأقماع، والهدف من الفتحة الجانبية الموجودة في الأرلينة هي لكي توصل مضخة التخلية لتخفيض الضغط.



**الشكل (1) قمع الترشيح (قمع غوش)**

## 8- غسل الراسب

بعد إجراء عملية الترشيح يلجأ غالباً إلى غسل الراسب بمحل مناسب، حيث يُضاف على دفعات حجم محدد منه وبذلك تتوزع المواد الغريبة المتبقية مع الراسب في أرجاء سائل الغسل وبالتالي تنفصل معه.

ومن هنا تكمن أهمية طريقة الغسل بحيث يجب إضافة سائل الغسل إلى الراسب الموجود على المرشح والانتظار حتى تترشح الكمية المضافة بأكملها ومن ثم يُغسل الراسب بدفعة جديدة من سائل الغسل مرة ثانية.

الهدف من عملية الغسيل هي التخلص من بعض المواد الغريبة العالقة مع الراسب أو من المواد الممتزة على سطح الراسب كالأيونات الفائضة في المحلول ويستعمل بشكل كبير الماء كسائل غسيل لكثير من المركبات المدروسة في التحليل الوزني.

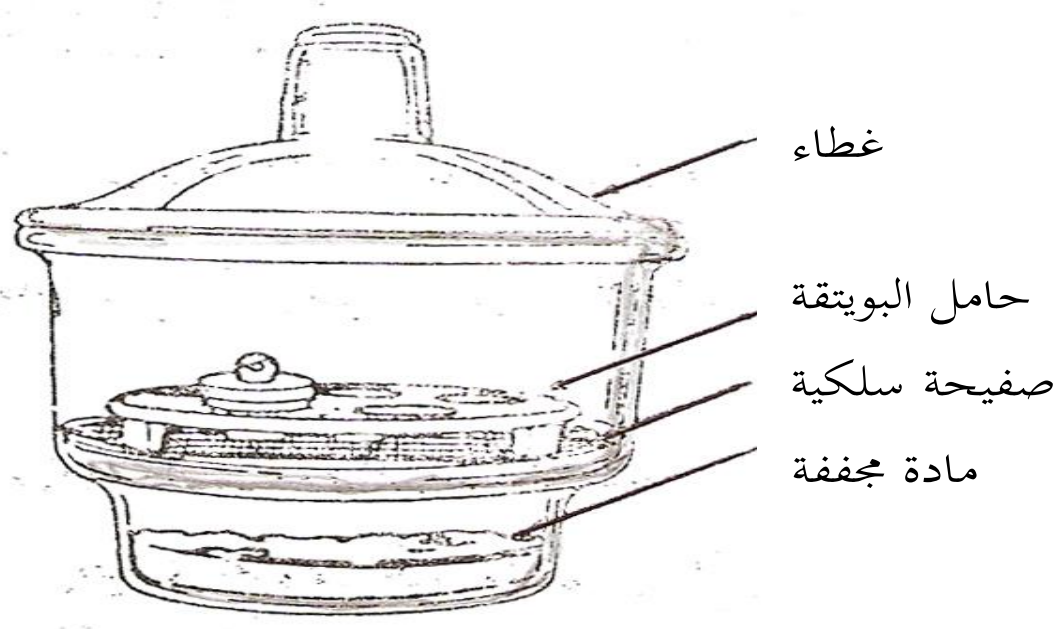
**9- التجفيف**

يتمُّ تجفيف الراسب للتخلص من الرطوبة الموجودة معه، ويتمُّ التجفيف عادةً في فرن كهربائي درجة حرارته بحدود (110° C) ولمدة لا تقل عن ساعة. وأحياناً في الكثير من التجارب يتمُّ تجفيف الراسب بتركه في الخزانة المخصصة لذلك إلى اليوم التالي إذا تمَّ إيقاف العمل وتأجيله إلى يوم آخر.

**10- حرق الراسب وتكليسه**

بما أنَّ الراسب المتشكل يجب أن يمتلك تركيباً محدداً لذلك يجب دائماً أن يحول إلى صيغة كيميائية ثابتة وبالتالي يجب أولاً حرق الراسب مع ورقة الترشيح بعد وضعها في جفنة من البورسلان النظيفة والموزونة بدقة، من ثم تسخين الجفنة على نار هادئة في بادئ الأمر حتى تنقلب ورقة الترشيح إلى قطعة سوداء من الكربون. إذا اشتعل أي لهب في ورقة الترشيح يجب إطفاؤه لأن الكربون الذي تحويه قد يرجع قسماً من الراسب. بعد عملية الحرق هذه تؤخذ الجفنة بما تحتويه وتوضع في فرن درجة حرارته بحدود (800° C)(وذلك حسب طبيعة الراسب) ولمدة ساعة ونصف تقريباً، وذلك بغية تكليسه من ثم توضع البوتقة في المجفف الزجاجي لكي تبرد.

حيث إن لم توضع العينة ضمن المجفف الزجاجي بالتالي سوف تمتص الرطوبة وخاصة أنها تمتلك جزيئات ناعمة مما يؤدي إلى امتصاص الرطوبة بشكل كبير جداً. لهذا السبب يحتوي المجفف الزجاجي في جزئه السفلي على مادة مجففة، لاحظ الشكل (2) الذي يوضح ذلك. كما يُستخدم غالباً كلوريد الكالسيوم كمادة مجففة نتيجة رخص ثمنه وإمكانية التعامل معه بسهولة. أما في الجزء العلوي من المجفف يوضع الراسب المرمد، ويفصل مابين الجزأين العلوي والسفلي ضمن المجفف الزجاجي شبك معدني أو قرص صفيحي من البورسلان ذو فتحات.




**الشكل (2) المجفف الزجاجي**

## 11- وزن الرماد

بعد أن تبرد البوتقة أو الجفنة يتمُّ وزنها بشكل دقيق وعلى ميزان حساس بما تحتويه من رماد.

حيث يحسب وزن الرماد من ناتج طرح وزن البوتقة وهي فارغة من وزنها وهي تحتوي على الرماد.

ويجب الانتباه أحياناً إلى الجفنة البورسلانية بأن لا تكون قد كسر منها قسم ضئيل نتيجة عدم الانتباه من تغيرات درجة الحرارة المفاجئة أو إن تمَّ سكب عليها أو تمَّ مسها بسائل ما مما يؤدي إلى أخطاء في الوزن وهذا ما يؤدي إلى الحصول على نتيجة تحليل خاطئة. ولهذا غالباً ما يلجأ إلى وزن البوتقة مع العينة بعد عملية الترميد ومن ثم يُطرح الرماد جانباً ومن ثم تُوزن البوتقة وهي فارغة ومن ثم يُطرح الوزن الفارغ من الوزن القائم لمعرفة وزن الرماد. وفي هذه الحالة يكون قد تمَّ التخلص من أي فقدان بوزن البوتقة أو الجفنة.

## 12- حساب النتائج

جرت العادة في حسابات نتائج التحليل الوزني بأن تحسب كمية العنصر المدروس
كنسبة مئوية وذلك بضرب وزن الراسب المتشكل بعد الترميد بعامل يدعى عامل التحويل الوزني ويقسم على وزن العينة الموزونة المأخوذة.

ويُحسب عامل التحويل الوزني من الوزن الجزيئي للراسب المتشكل ومن الوزن الذري للعنصر المدروس. ولتوضيح طريقة الحساب هذه نأخذ المثال التالي: في تجربة ما أُريد تحديد الكلوريد في عينة من ملح الطعام بطريقة التحليل الوزني، وذلك باستخدام محلول من نترات الفضة لترسيبه على شكل كلوريد الفضة والمطلوب:

والمثال التالي يوضح كيف يمكن حساب النسبة المئوية للكلوريد في العينة:

بما أنَّ الشكل الوزني هو كلوريد الفضة:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftharpoons AgCl$$

بما أنَّ كلوريد الفضة $AgCl$ يحتوي على ذرة واحدة من $Cl^{-}$ فإن:

| $Cl^{-}$ | $AgCl$ |
|---|---|
| 35,5 | 143,5 |
| X | وزن الراسب (AgCl) |

وبالتالي وزن الكلوريد في العينة:

$$\text{(وزن الكلوريد)}\ X = \frac{\text{وزن الراسب AgCl}}{143,5} \times 35,5 \qquad (3)$$

وبالتالي النسبة المئوية للكلوريد في العينة هي:

$$Cl^- \% = \frac{\text{وزن الكلوريد}}{\text{وزن العينة}} \times 100 \qquad (4)$$

وبتعويض العلاقة (3) في العلاقة (4) نجد:

$$Cl^- \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times \frac{35,5}{143,5} \times 100$$

$$Cl^- \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times 24,737$$

ويُطلق على الرقم 24,737 بعامل التحويل الوزني للكلوريد في راسب كلوريد الفضة.

وبشكل عام لمعرفة النسبة المئوية للعنصر المدروس نُطبق العلاقة التالية:

$$M \% = \frac{\text{وزن الراسب}}{\text{وزن العينة}} \times \text{عامل التحويل الوزني}$$