

## الكيمياء التحليلية:

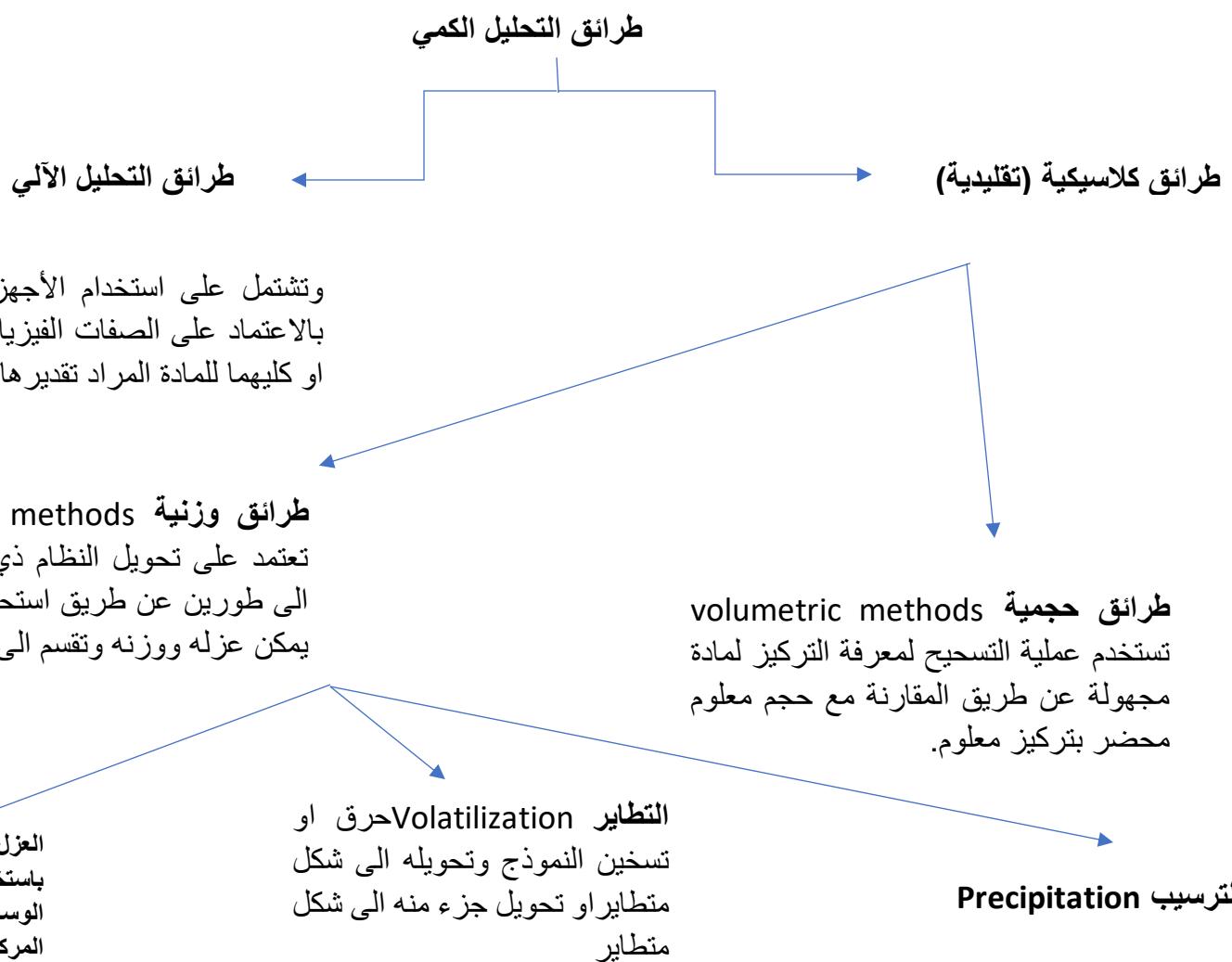
هي فرع من فروع الكيمياء وهي الوسيلة التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة تلك المواد في خليط ما بالإضافة إلى تقدير هذه العناصر والمركبات تقديرًا كميًا وتقسم إلى فرعين هما

### 1- الكيمياء التحليلية الوصفية (النوعية) Qualitative analytical chemistry

وهي فرع من فروع الكيمياء التحليلية تبحث في كيفية فصل العناصر والمخاليط وكذلك التعرف على مكونات ذلك العنصر أو المخلوط.

### 2- الكيمياء التحليلية الكمية Quantitative analytical chemistry

وهي تبحث في كيفية حساب تركيز ونسب المكونات المئوية بشكل مضبوط للمكونات قيد الدراسة ودائماً تأتي التحليل الوصفي وتقسم إلى:

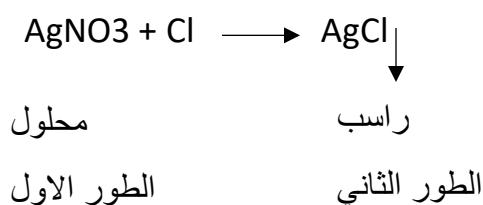


وتقسم عملية الترسيب الى:

1. الترسيب باستخدام التفاعلات الكيميائية باستخدام مبادئ الذوبانية، حاصل الاذابة، تكوين الاملاح الصحيحة.
  2. الترسيب الكهربائي على الكاثود عن طريق عملية الاختزال.

الطرائق الوزنية:

وهي طرائق كلاسيكية قديمة تعتمد على عزل المكون المطلوب من النموذج الذي يحويه عن طريق خلق طور جديد، أي تحويل النظام ذو الطور الواحد إلى نظام ذي طورين أحدهما يحتوي على المكون المطلوب بصورة نقية بحيث يمكن وزنه بدقة ومعرفة كميته. وعلى الرغم من الوقت الطويل الذي تتطلب هذه الطرق لإنجازها وبعض المساوى إلا أنها لا تزال هي الطرق الفياسية المعول عليها في تعين الأوزان الذرية للعناصر الكيميائية والأوزان الجزئية للمركيبات الكيميائية، كما تعد الطرق التي يلجا إليها الكيمياويون عندما لا يجدون بديلاً أكثر دقة وسرعة وتسمح طرق التحليل الوزني بتعيين ذي دقة تقارب من 0.01-0.02% (دقة مطلقة) لذلك فإنها تمتاز على دقة الطرق الحجمية. كما ان هذه الطرق اكتسبت أهمية كبرى في الآونة الأخيرة في فصل النظائر المشعة وكذلك في التحليلات الكيميائية بالطرق الاشعاعية او النووية وكمثال على هذه الطرق تقدير الكلوريد في محلول ما، اذ يؤخذ حجم معين من ذلك محلول ويضاف له العامل المرسّب المناسب كنترات الفضة.



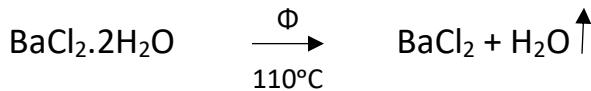
اذ يفصل الراسب عن محلول الترشيح وبعد الغسل والتجفيف يوزن الراسب لمعرفة كمية الكلوريد وذلك من خلال معرفة التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبالاستعانة بمعادلة التفاعل ومعرفة الاوزان الذرية يمكن وبطريق حسابية سهلة معرفة مقدار او نسبة المكون المجهول في النموذج ومن اهم الطرائق المستخدمة لهذا الغرض

1. طرائق التطوير او التحرر
  2. طرائق الترسيب
  3. طرائق العزل

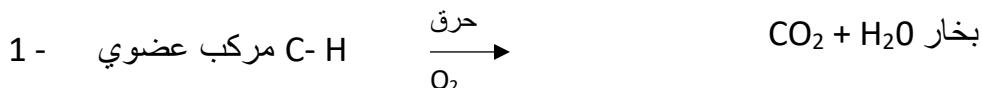
### طرائق التطوير volatilization methods

وتعد من الطرائق غير المباشرة كما في:

أ- تبخير ماء التبلور



ب- حرق النموذج في الهواء

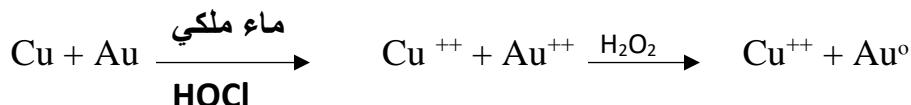


يمرر على أنبوب يحوي على كلوريد الكالسيوم اللامائي (امتصاص بخار الماء) ← تمrir على أنبوب يحوي على قطع اسبيستوس مشبعة ب NaOH امتصاص CO<sub>2</sub> ومن خلال وزن الانبوب قبل وبعد امتصاص الماء وغاز ثاني أوكسيد الكاربون يمكن معرفة نسبة المكونين.



### طرائق العزل

قد تتم هذه العملية بطرق آلية ميكانيكية أو باستخدام بعض التفاعلات الكيميائية فمن الممكن أحياناً عزل مكون من المكونات في نموذج ما بصورة كمية قابلة للوزن باستخدام الطرد المركزي كما في فصل الذهب عن كعامل مختزل لاختزال الذهب إلى H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> النحاس كمياً في سبائكهما بعد إذابة السبيكة بالماء الملكي يضاف الحالة الفازية بصورة كمية.



يرشح محلول ثم يوزن راسب الذهب لمعرفة كميته في النموذج.

## طرائق الترسيب وتقسم الى:

- الترسيب الكهربائي يحصل على الكاثود عن طريق عملية الاختزال كما في ترسيب النحاس في محلول كبريتات النحاس وتستخدم قوانين فرداي لهذا الغرض.
  - الترسيب الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية كما في ترسيب الكالسيوم باستخدام الاوكزارات لينتج اوكزارات الكالسيوم الذي يرشح ثم يجف او يحرق ثم يوزن.



## صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني

## ١- التركيب الكيميائي Chemical Composition

يجب اختيار الرواسب المدرسية تركيبها الكيميائي بشكل مضبوط ويجب ان تتطابق النسبة المئوية لمكونات الرواسب مع تلك المؤشر لها بالصيغة الكيميائية، وإذا كان الراسب متغير التركيب وبالإمكان تحويله الى صيغة ثابتة معروفة التركيب فمن الأفضل اجراء ذلك وفي هذه الحالة يكون للراسب صيغتان ترسيبية وثانية وزنية وذلك من اجل إيجاد المعامل الوزني المضبوط والذي يسهل عملية حساب نسبة الأيون في الراسب.



أوكسيد غير مستقر التركيب (صيغة ترسيبية غير ثابتة)	أوكسيد ثابت التركيب (صيغة وزنية ثابتة)
--	---

## Solubility - الذوبانية

يجب ان تكون الذوبانية للراسب المستخدم في التحليل الكمي الوزني اقل ما يمكن ويجب ان لا تحصل خساره ملموسة عند جمعه وتشرييه وغسله وهذا يعني ان الكميه الذائبة يجب ان تكون اقل ما يمكن في الحد المسموح به<sup>5</sup> 10 مولاري.

### **3- التركيب البلوري Crystal Structure**

يجب ان تكون بلوات الراسب ذات حجم مناسب (كبير) بحيث يمكن تشريحها وغسلها بسهولة وبسرعة ومن جهة أخرى يجب ان لا تكون كبيرة جدا بحيث يمكن ان تجمع بين طباتها كميات معلومة من محلول ترسبيها

### **4- النقاوة Purity**

يجب ان تكون الرواسب خالية من الشوائب impurities التي لا يمكن ازالتها بالغسل او التسخين او التحميض.

### **5- الثبات Stability**

يجب ان يكون الراسب ثابتا في درجة حرارة التجفيف كما يجب ان لا يكون ممتضا للرطوبة او ثاني أوكسيد الكاربون او متاثرا بالأوكسجين الجوي، هذا بالإضافة الى الصفات الأساسية السابقة فان ما يساعد على دقة عملية التحليل ان يكون الراسب

- 1 ذو وزن كبير مقارنة بوزن المادة المراد تعينها تقليلا للأخطاء الناتجة من فقدان جزء من الراسب.
- 2 ان يكون الراسب النهائي غير قابل للتفاعل مع مكونات الجو وغير متميم Non hygroscopic
- 3 كما ان خصوصية استعمال الكاشف specific reagent تضمن ترسيب المادة المطلوبة بشكل كمي وخلالي من الشواب.

### **المرسبات Precipitation agents**

#### **1- مرسبات لا عضوية**

ان معظم المرسبات اللاعضوية، اما ان تكون املacha لحوامض ضعيفة مثل كبريتيدات، كاربونات، كرومات، او هيدروكسيدات الفلزات. وهذا النوع من المرسبات على الاغلب غير متخصص non specific اذ انه فب الغالب يرسب عددا من الايونات في ان واحد مما يسبب التداخل Interferences عند تحليل أحد الايونات. واما ان تكون اكاسيد مائية او املاح شحيدة الذوبان وهذا هو حال غالبية المرسبات اللاعضوية والتي من أهمها: محلول الامونيا الذي يستعمل لترسيب الحديد والالمنيوم والكروميوم وغيرها وكبريتيد الهيدروجين لترسيب ايونات النحاس والزنك والزرنيخ والجرمانيوم والقصدير والمولبديوم والانتمون والبزمون. في حين يستخدم كبريتيد الامونيوم لترسيب ايونات الزئبق والكوبالت. كما ان هنالك ما يسمى بعوامل الاختزال

والتي هي عبارة عن كواشف او عوامل قادرة على تحويل المادة المحللة الى شكلها العنصري لغرض الوزن. reducing agents  
analyte Element form

### Select Gravimetric Methods for Inorganic Cations Based on Precipitation

Analyte	Precipitant	Precipitate Formed	Precipitate Weighed
$\text{Ba}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{PbCrO}_4$
$\text{Ag}^+$	$\text{HCl}$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$
$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{NH}_3$	$\text{Al(OH)}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{Be}^{2+}$	$\text{NH}_3$	$\text{Be(OH)}_2$	$\text{BeO}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{NH}_3$	$\text{Fe(OH)}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Ca}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$	$\text{CaCO}_3$ or $\text{CaO}$
$\text{Sb}^{3+}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{S}_3$
$\text{As}^{3+}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{As}_2\text{S}_3$	$\text{As}_2\text{S}_3$
$\text{Hg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HgS}$	$\text{HgS}$
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$
$\text{Pb}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{PbSO}_4$	$\text{PbSO}_4$
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SrSO}_4$	$\text{SrSO}_4$
$\text{Be}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{BePO}_4$	$\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{MgPO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{SrHPO}_4$	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4\text{ZnPO}_4$	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$

### Selected Gravimetric Methods for Inorganic Anions Based on Precipitation

Analyte	Precipitant	Precipitate Formed	Precipitate Weighed
$\text{CN}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgCN}$	$\text{AgCN}$
$\text{I}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgI}$	$\text{AgI}$
$\text{Br}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgBr}$	$\text{AgBr}$
$\text{Cl}^-$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$
$\text{ClO}_3^-$	$\text{FeSO}_4/\text{AgNO}_3$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$
$\text{SCN}^-$	$\text{SO}_2/\text{CuSO}_4$	$\text{CuSCN}$	$\text{CuSCN}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaCl}_2$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$

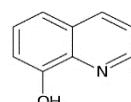
## 2- عوامل الترسيب العضوية او المرسبات العضوية Organic Precipitation

وهي نوعا ما مركبات معقدة الشكل تشكل مع الايونات اللاعضوية مركبات ايونية في الغالب غير ذائبة في الماء وذائبة في المذيبات العضوية مما يمكن من عملية فصلها أي الايونات عن بعضها البعض عن طريق الاستخلاص بالمذيبات.

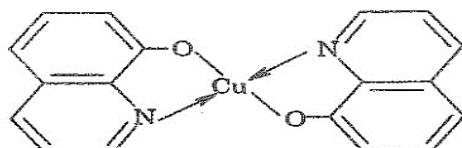
### عوامل تكوين المعقدات

تعد هذه العوامل مواد لها القدرة على تكوين مركبات تناسقية غير ذائبة مع الايونات وخاصة الموجبة الفلزية، اذ تمتلك هذه الكواشف مجموعتين عامتين لتكون حلقة خماسية او سداسية بضمها ذرة الفلز المقدر حيث تشكل هذه الجزيئات العضوية نوعين من الاواصر مع الفلز الأولى اصارة ايونية والأخرى اصارة تساهمية تناسقية ويسمى المركب الناتج مركب كليتي او مخلبي Chelate compound ومن الأمثلة عليهما:

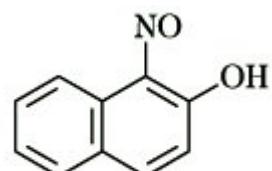
#### 1- 8-hydroxy quinoline



اذ ان هذا الكاشف يتفاعل مع ما يقرب 24 ايون موجب لتكوين مركبات تناسقية شحيبة الذوبان تدعى بالاووكزبنات Oxine وكمثال عليها تقدير النحاس.



كما ان درجة ذوبان الاووكزبنات للفلزات تتغير كثيرا بتغير الايون الموجب والدالة الهيدروجينية وبهذا يمكن رفع الانتقائية للكاشف عن طريق السيطرة على الدالة الحامضية او الهيدروجينية pH.

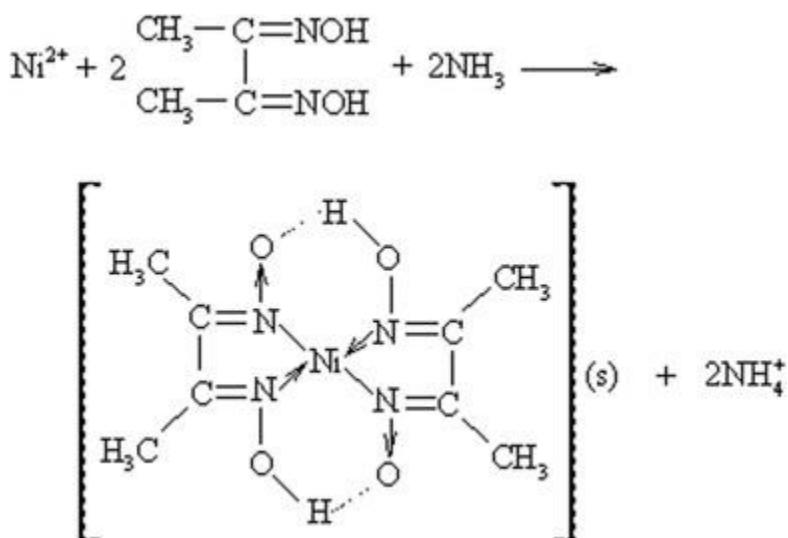


#### 2- α-nitroso-β-naphthol

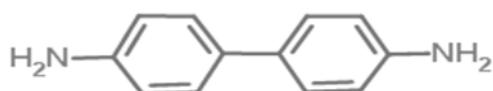
اكتشف عام 1885 ويعتبر احد اهم الكواشف الانتقائية اذ يتفاعل مع الكوبالت II لاعطاء كليت الكوبالت III الذي له التركيب  $\text{CoA}_3$  حيث A هي القاعدة المرافق Conjugate base وقد لوحظ حدوث اكسدة وترسيب للكوبالت بواسطة الكاشف وينتج من هذا تلوث الراسب بنواتج الاختزال للتخلص منهار يحرق الراسب في جو من  $\text{H}_2$  للحصول على عنصر الكوبالت  $\text{Co}^\circ$  كصيغة وزنية وان اكثر تطبيقات هذا الكاشف هي تقدير الكوبالت بوجود النيكل علما ان الكاشف يعطي روابط مع ايونات البزموم III والكروم III والزئبق II والقصدير VI والتيتانيوم III.

### 3- Dimethyl glyoxime

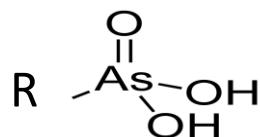
ان هذا الكاشف أكثر تخصصية من الكاشف الأول اذ يعطي راسب وحيد شحيق الذوبان مع البلاديوم في الوسط الحامضي  $\text{pH} = 1$  وكذلك يعطي راسب وحيد شحيق الذوبان مع النيكل في الوسط القاعدي الضعيف  $\text{pH} = 9$  على الرغم من انه يتفاعل مع ايونات النحاس والخارصين والكوبالت الا ان معقداته تعتبر ذاتية في الماء مع هذه الايونات.



كما استعمل رباعي فنيل البورون الصوديومي  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^- \text{Na}^+$  لتقدير الامونيوم والبوتاسيوم في وسط حامضي معدني، ويعد هذا المركب ذو انتقائية عالية لتقدير وزنيا بالإضافة الى البنزدين الذي يرسّب الكبريتات في المحاليل الحامضية الضعيفة.



واخيراً استخدمت الحوامض الارسنية المغوضة لترسيب وتعين الثوريوم والزركونيوم والتيتانيوم بعد ترسيبها وفصلها ثم حرق الرواسب وتحويتها الى اكسيد تلك العناصر.



### **للمرسبات العضوية مزايا على المرسبات اللاعضوية:**

- 1- ان المركبات المتكونة بفعل المرسبات العضوية غالباً ما تكون شحيدة الذوبان جداً في الماء مما يمكن من تجنب خسارة بعض الرواسب خلال عملية الترسيب والغسل.
- 2- ان الترسيب المشارك يكون اقل في حالة استخدام المرسبات العضوية.
- 3- تكون النواتج المتكونة باستخدام المرسبات العضوية غالباً ملونة مما يوفر إمكانية جيدة للكشف عنها وتعيينها بالطرائق اللونية وبالتالي يمكن تعين التراكيز الصغيرة جداً.
- 4- ان للمركبات المتكونة مع المرسبات العضوية وزن جزيئي عالي جداً، لذلك تكون النسبة المئوية للعناصر المراد تقديرها او تعينها في الرواسب المتكونة اقل من المرسبات اللاعضوية وبالتالي فان العمل الوزني يكون صغيراً وتكون الدقة اعلى وهو المطلوب. وبالرغم من هذا كله فان للمرسبات العضوية مساوٍ.

### **مساوٍ المرسبات العضوية:**

- 1- تكون الرواسب لزجة دائماً وتلتتصق بشدة على جدران الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى اخر، علماً ان استخدام اووعية البولي اثيلين تقلل هذه المشكلة.
- 2- لا تكون الكواشف العضوية نقية جداً اي لا يمكن تحضيرها بشكل نقى بالإضافة الى ان عملية التنقية لها غير كاملة وقد تكون مكلفة مما يؤدي الى حصول تفاعلات جانبية وغالباً توجد حال لاختبار تأثير تركيز الكاشف.
- 3- ان المرسبات العضوية نادراً ما تكون ذاتية في الماء وغالباً ما تكون شحيدة الذوبان في محلول الترسيب بحيث ان الزيادة القليلة من العامل المرسب او الكاشف يمكن ان تتسبب في تلوث الراسب ومن الضروري إضافة كمية كافية من العامل المرسب لضمان ترسيب الايون المراد تقديره كاملاً.

## ذوبانية الرواسب Solubility of precipitations

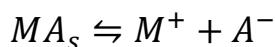
ان عملية الذوبان او ما نسميه بالإذابة هي عملية احتقاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة .Solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة او المذيب Solvent

### قابلية الذوبان

هي كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم او وزن معين من المذيب في درجة حرارة معينة وكما هو معلوم ان ذوبانية رواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون كقيمة اقل ما يمكن حتى لا تؤدي الى خسارة ملموسة في كمية الراسب.

### حاصل الاذابة (K<sub>sp</sub>) Solubility Product

إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء الذائب من ملح شحيخ الذوبان (ذوبانية أقل من 0.01 مول / لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة معينة وبتعبير آخر هو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك الملح الشحيخ الذوبان مرفوع كل منها إلى عدد مولات ذلك الأيون في معادلة التوازن الكيميائي كما في المعادلة التالية:



وتحتاج التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^* = \frac{a M^+ \cdot a A^-}{a MA}$$

حيث

a = الفعالية

K<sup>\*</sup> = ثابت ثرموديناميكي

وبما انه فعالية المواد الصلبة مساوية للواحد 1 اذن يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل:

$$K^* = a M^+ \cdot a A^-$$

ويستخدم حاصل الاذابة بدلاً عن الثابت الثرموديناميكي لتصبح:

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

وهذه المعادلة هي المستخدمة في حل المسائل المتعلقة بالذوبانية وحاصل الاذابة.



## ذوبانية الرواسب Solubility of precipitations

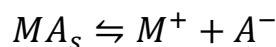
ان عملية الذوبان او ما نسميه بالإذابة هي عملية احتقاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة .Solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة او المذيب Solvent

### قابلية الذوبان

هي كمية المادة المذابة التي تذوب في حجم او وزن معين من المذيب في درجة حرارة معينة وكما هو معلوم ان ذوبانية رواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني يجب ان تكون كقيمة اقل ما يمكن حتى لا تؤدي الى خسارة ملموسة في كمية الراسب.

### حاصل الاذابة ( $K_{sp}$ ) Solubility Product

إن حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيونات الجزء الذائب من ملح شحيخ الذوبان (ذوبانية أقل من 0.01 مول / لتر) هي كمية ثابتة في درجة حرارة معينة وبتعبير آخر هو حاصل ضرب التراكيز المولارية لنواتج تفكك الملح الشحيخ الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الأيون في معادلة التوازن الكيميائي كما في المعادلة التالية:



وتحتاج التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

$$K^* = \frac{a M^+ \cdot a A^-}{a MA}$$

حيث

$a$  = الفعالية

$K^*$  = ثابت ثرموديناميكي

وبما انه فعالية المواد الصلبة مساوية للواحد  $a = 1$  اذن يمكن كتابة المعادلة أعلاه بالشكل:

$$K^* = a M^+ \cdot a A^-$$

ويستخدم حاصل الاذابة بدلاً عن الثابت الثرموديناميكي لتصبح:

$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

وهذه المعادلة هي المستخدمة في حل المسائل المتعلقة بالذوبانية وحاصل الاذابة.

امثلة محلولة حول حاصل الاذابة ولذوبانية

1- احسب ذوبانية يودات الباريوم  $Ba(IO_3)_2$  في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها هو  $1.5 \times 10^{-3}$

يمكن كتابة المعادلة بالشكل الاتي:



نفرض ان الذوبانية  $X$  مول/لتر

$$K_{sp} = 1.5 \times 10^{-9} = (X)(2X)^2$$

$$X = \frac{1.5 \times 10^{-9}}{4} = 7.3 \times 10^{-4} M/L$$

ولحساب الذوبانية بوحدة غم/ لتر نضرب  $\times$  الوزن الجزيئي

$$487 \times 7.3 \times 10^{-4} = 0.3555 \text{ g/L} = 355.5 \text{ mg/L}$$

2- كم ملغرام من يودات الباريوم تذوب في 150 ميللتر من الماء

كانت الذوبانية في المثال أعلاه كانت الذوبانية  $7.3 \times 10^{-4} M/L$

$$\therefore 7.3 \times 10^{-4} \times 487 \times \frac{150}{1000} = 0.0444 \text{ g/150 ml}$$

$$0.0444 \times 1000 = 44.4 \text{ mg/150 ml}$$

مثال 3:

يهضم راسب اوكزالات الكالسيوم في محلول حجمه 300 ملتر. احسب النسبة المئوية للفقدان في وزن 0.25 غرام من الراسب علما ان ثابت حاصل الاذابة لاوكزالات الكالسيوم  $1.9 \times 10^9$



$$K_{sp} = X \cdot X = X^2$$

$$1.9 \times 10^9 = X^2 \longrightarrow X = 4.5 \times 10^{-5} M$$

الذوبانية بوحدة غم / لتر =  $X \times M \cdot Wt.$

$$\therefore X = 4.5 \times 10^{-5} \times 128 = 5.76 \times 10^{-5}$$

لان وزن صيغة اوكزالات الكالسيوم = 128 ثم نحسب الذوبانية في 300 ملتر عن طريق النسبة والتناسب

<u>الوزن بالغم</u>	<u>الحجم بالملتر</u>
$5.76 \times 10^{-5}$	1000
X	300

$$X = 1.728 \times 10^{-3} g / 300 ml$$

النسبة المئوية للفقدان =  $\frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} \times 100$

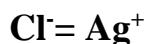
$$\frac{1.728 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100 \approx 0.7$$

مثال 4: واجب

محلول حجمه 50 مل يحوي على 0.1 مولاري من ايونات الكاربونات اضيف له زيادة من ايونات الكالسيوم ووجد ان تركيز ايونات الكالسيوم بعد حصول الترسيب هو  $10^{-6}$  مولاري احسب التركيز النهائي لأيون الكاربونات المتبقى في المحلول علما ان  $K_{sp} = 6.4 \times 10^{-11}$

## مثال 5:

إذا كان حاصل إذابة كلوريد الفضة هو  $1.08 \times 10^{-10}$  فكم هو حجم ماء الغسيل الذي يمكن ان يؤدي الى فقدان 0.1 ملغم من ايون الكلوريد وفقدان 0.1 ملغم من الراسب.



هنا يجب التمييز بين الذوبانية وحاصل الاذابة لأن المطلوب هو ما يذوب او كما في منطوق السؤال فقدان ذلك من حاصل الاذابة نحسب الذوبانية.

وبما ان الوزن الذري للكلوريد 35.5 فان **مقدار الذائب** يكون

$$10^{-5} \times 35.5 \times 1000 = 0.355 \text{ mg/L}$$

وبما ان المطلوب هو مقدار الماء اللازم لإذابة 0.1 ملغم من ايونات الكلوريد وهذا يمكن ايجاده من العلاقة:

وزن الكلوريد بالملغم      حجم الماء بالملتر

$$1000 \quad 0.355$$

$$X \quad 0.1$$

$$X = \frac{0.1}{0.355} \times 1000 = 282 \text{ ml}$$

واما كمية الماء الازمة لإذابة 0.1 ملغم من الراسب فهي

$$X = \frac{0.1}{1.435} \times 1000 = 69.68 \text{ ml}$$

$$\text{لان ذوبانية الراسب } 143.5 \times 10^{-5} \times 10^3 = 1.435 \text{ mg/l}$$

## التطبيق العملي لحاصل الاذابة

1- التنبؤ في تكون الراسب (الترسيب). تترسب المادة AB إذا كان حاصل ضرب التراكيز المولارية [B] [A] يساوي او أكبر من حاصل الاذابة.

2- التنبؤ في حالة عدم تكون الراسب (منع الترسيب) وذلك عندما تنخفض [B] [A] بطريقة ما بحيث ان حاصل ضرب [B] [A] لا يساوي قيمة حاصل الاذابة او اقل عندئذ لا يتكون راسب.

3- حصول الذوبان (ذوبانية الراسب)  
إذا كان الراسب AB في المحلول المشبع في حالة اتزان مع مكوناته الايونية  $A^+$  و  $B^-$  وبطريقة ما حصل تقليل بتركيز  $A^+$  او  $B^-$  باستمرار فان AB سوف يذوب شيئاً فشيئاً وتستمر العملية حتى يذوب كل الراسب.

### مثال 6:

كم هو التركيز الأدنى لأيونات الفضة اللازمة لبدء ترسيب برومات الفضة  $AgBrO_3$  من محلول 0.01 فورمالي من برومات البوتاسيوم علماً ان حاصل اذابة برومات الفضة يساوي  $6 \times 10^{-5}$ .

ان عملية الترسيب تحصل عندما يتجاوز حاصل ضرب تراكيز كل من  $[Ag^+] [BrO_3^-]$  قيمة حاصل الذوبان. وبما ان تركيز ايونات البرومات في المحلول معروف اذن يمكن إيجاد تركيز ايونات الفضة المكافئ وهذا يعطي التركيز الأعلى لأيونات الفضة التي يمكن ان توجد في المحلول دون حصول ترسيب برومات الفضة وتبدأ عملية الترسيب عندما تتجاوز هذا الرقم.

$$[BrO_3^-] [Ag^+] = 6 \times 10^{-5}$$

$$6 \times 10^{-5} = [Ag^+] [0.01] \rightarrow 6 \times 10^{-3} M \text{ or mole / liter}$$

وهذا التركيز الأقصى لأيونات الفضة في المحلول قبل بدء عملية الترسيب (المحلول المشبع) وعند تجاوز هذا التركيز فستبدأ عملية تكون الراسب.

## العوامل المؤثرة على ذوبانية الرواسب او الاملاح

### 1- درجة الحرارة

ان ذوبان مادة من المواد في مذيب ما، يتطلب بصورة عامة امتصاص حرارة لغرض التغلب على قوى الجذب بين جزيئات او ايونات تلك المادة المذابة الصلبة، ولكن في نفس الوقت تحصل عند الاذابة عملية أخرى، هي عملية انتشار او اتحاد دقائق المادة المذابة بين او مع دقائق المذيب وهذه العملية تسمى عملية التمذوب او الاذابة solvation و اذا كان المذيب هو الماء فالعملية تسمى اماهة hydration وهي تؤدي الى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمذوب او انتاليبي التمذوب heat of solvation وكمثال نأخذ عملية اذابة بلورات ملح الطعام (كلوريد الصوديوم) في الماء ففي الشبكة البلورية ل NaCl هنالك تجاذب بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلوريد السالبة وهذه القوة المتجاذبة او طاقة التجاذب تسمى طاقة الشبكة البلورية [ وتعرف بانها مقدار الجهد الذي ينبغي بذله من اجل فصل مكونات المركبات الكيميائية من ذرات او ايونات او جزيئات في الاجسام البلورية الصلبة وذلك الى مسافة لامتناهية عن بعضهم البعض ويجب معرفة حقيقة ان طاقة الشبكة البلورية للمركبات الايونية مثل كلوريد الصوديوم او الفلزات مثل الحديد وكذلك المركبات التساهمية البوليميرية مثل الالماس ذات قيمة كبيرة وذلك بالمقارنة مع الاجسام الصلبة التي ترتبط جزيئاتها مع بعضها البعض بواسطة قوى فاندرفالز وتحسب من المعادلة الآتية :

$$\Delta_G U = \Delta_G H - p\Delta V_m$$

حيث ان مقدار جهد الحجم المبذول هو  $\Delta V$

ومقدار تغير الحجم بالنسبة للكمية المحددة هو  $\Delta V_m$

وهي أي طاقة الشبكة البلورية تكون كبيرة في (Mثلا NaCl) بحيث لا تستطيع المذيبات التي لا تمتلك ثابت عزل كهربائي كبير مثل البنزين او رابع كلوريد الكاربون التغلب عليها. لذا فان بلورات كلوريد الصوديوم رديئة الذوبان في المذيبات غير القطبية لكن المذيبات التي تمتلك عزم ثانوي القطب عالي وثبتت عزل كهربائي كبير مثل الماء، تكون لها قابلية كبيرة على جذب ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد مؤدية الى ابعادها عن بعضها البعض (التغلب على قوى الجذب بين ايونات الصوديوم والكلوريد وهذه العملية تسمى التمذوب

وعندما يكون المذيب هو الماء تسمى الاماهة وعادة تكون مصحوبة بتحرر كمية من الحرارة.



فإذا كانت الطاقة الناتجة من عملية التميؤ هذه مساوية تقريباً أو كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية فستحصل عملية الإذابة بدون حاجة لإعطاء حرارة للنظام (طاقة خارجية).

والواقع فإن الطاقة اللازمة لكسر الشبكة البلورية لبلورات ملح الطعام NaCl تكون مساوية تقريباً للطاقة الناتجة من عملية الاماهة ولهذا فإن محلول الناتج لا يظهر زيادة أو نقصان

ملحوظ في درجة الحرارة  $H_{\text{solu.}}$  وذلك لأن

$$\Delta H_{\text{solu.}} = \sum \Delta H_{\text{hyd}} + U_{\text{MA}}$$

بمعنى طاقة الشبكة البلورية + حرارة التميؤ = حرارة او انثالبي محلول

ومن جهة أخرى هناك املاح قليلة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية تكون حرارة التميؤ او الاماهة لها (الحرارة المنبعثة بسبب التميؤ) أعلى من الحرارة التي تمتض لغرض تحطيم الشبكة البلورية ،لذا فإن عملية الإذابة ينتج عنها ارتفاع في درجة حرارة محلول (الشكل) والواقع ان ذوبانية معظم الرواسب المستخدمة في التحليل الكمي تزداد بزيادة درجة الحرارة ، وهذه الزيادة تختلف من ملح لأخر، ويبين (الشكل 2) تأثير درجة الحرارة على مواد صلبة قليلة الذوبان ويلاحظ فيه ان انحناء الخطوط البنائية مختلف من مادة الى اخرى ، فمثلاً ذوبان كلوريド الفضة بدرجة حرارة  $60^{\circ}\text{C}$  هو عشرة اضعاف ذوبانيته بدرجة صفر مئوي بينما في حالة كبريتات الرصاص تزداد الذوبانية الى الضعف فقط عند زيادة درجة الحرارة من الصفر الى  $60^{\circ}\text{C}$ .

## 2- طبيعة المادة المذابة

يتضح من تأثير درجة الحرارة ان مقدار ذوبانية الاملاح يتوقف على طاقة شبكتها البلورية، وكلما كانت هذه الطاقة عالية كلما كان الملح شحيحاً الذوبان، اذ يجب التغلب على هذه الطاقة لغرض ذوبان بلورات ذلك الملح، كما ان لشحنة الايون تأثير على الذوبانية، اذ تقل بزيادة شحنة الايون فمثلاً ذوبانية القلوبيات

الترابية مثل  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  اقل من ذوبانية الفلزات القلوية مثل  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  ، كما ان ذوبانية الاكاسيد المائية (الهيدروكسيدات) للفلزات الرباعية اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثالثية وهذه بدورها اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثنائيه ،فالقوى الالازمة لفصل دقيقين او ايونين مختلفين بالشحنة عن بعضهما البعض تتناسب طرديا مع حاصل ضرب الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينها وحسب معادلة (كولومب):

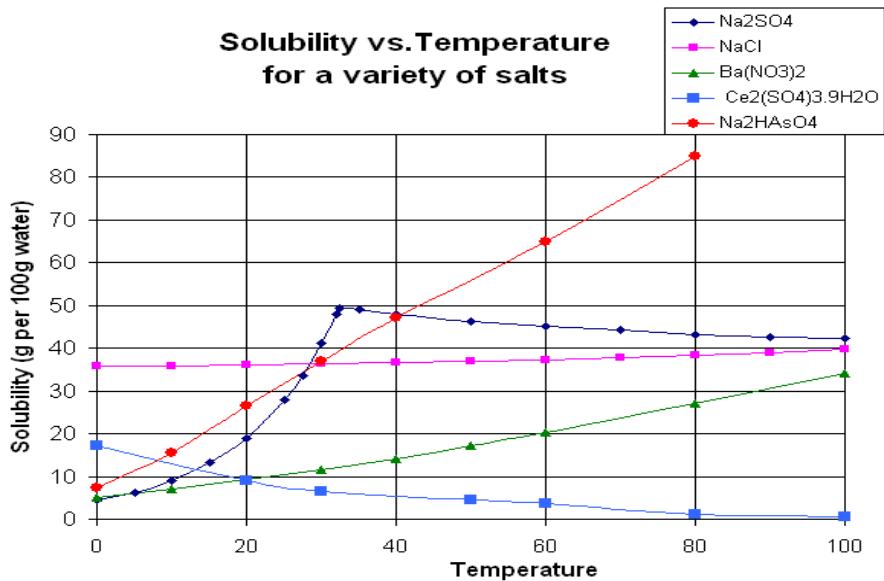
$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

حيث  $e_1, e_2$  هي شحنة كل من الايون السالب والایون الموجب،  $r$  المسافة بينها و  $D$  ثابت. فالأوكسيد المائي للقصدير مثلا يمكن ترسب في محيط معتدل التركيز، في حين ان هيدروكسيد الحديديك سيتم ترسبيه في  $\text{pH}=11$ . واما  $D$  في معادلة كولومب والتي تكتب أحيانا  $\epsilon$  فهو ثابت خاص بالوسط او المذيب يسمى ثابت العزل الكهربائي ومنه يتضح ان ابعاد ايونين متجلذبين في الشبكة البلورية يكون أسهل (ذوبانية اعلى) إذا امتلك المذيب ثابت عزل عالي كما هو الحال مع الماء. و  $r$  تمثل المسافة بين الايونين المشحونين وعلى هذا الأساس نتوقع ان تزداد ذوبانية املاح فلزات الزمرة الواحدة في الجدول الدوري بزيادة نصف قطر الايون (زيادة الوزن الذري) من الناحية النظرية الا ان الأمثلة على ذلك قليلة  $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{Kf}$ ، ولكن في حالات كثيرة يحصل سلوك معاكس أي ان الذوبانية تزداد بنقصان نصف القطر وأحد أسباب ذلك هو طاقة التمييز وحجب الشحنة الايونية من قبل جزيئات المذيب وكذلك قابلية الاستقطاب.

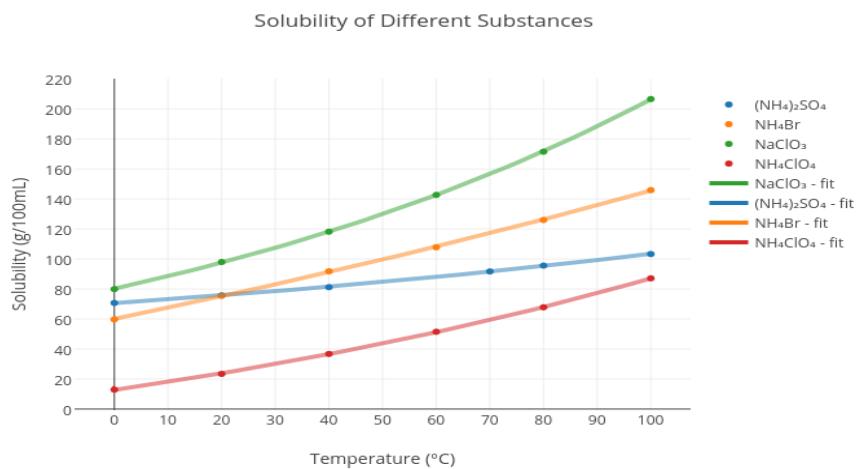


زيادة نصف القطر  $\longrightarrow$

نقصان الذوبان  $\longrightarrow$



الشكل (1) يبين عدم تأثر ذوبانية كلوريد الصوديوم بزيادة درجة الحرارة ، بينما زيادة في اغلبية الاملاح عدا كبريتات الصوديوم اللامائية.



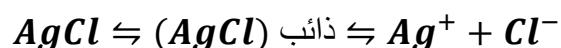
الشكل (2) يبين اختلاف الذوبانية لبعض الاملاح باختلاف درجة الحرارة.

### 3- طبيعة المذيب

هنا يجب التمييز بين المذيب القطبي والمذيب اللاقطبي فال الأول هو الذي يمتلك ثابت عزل كهربائي Dielectric constant كبير نسبيا مثل الماء و عكسه وهو المذيب اللاقطبي مثل البنزين و رابع كلوريد الكاربون. ويمكن القول ان القاعدة التي تنص على ان الشبيه يذيب شبيهه (like dissolve like) قاعدة صحيحة. وذلك لأن المذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لـ كثير من الاملاح الايونية لأنها كلما زادت قطبية المذيب زاد الجذب بينه وبين ايونات الملح كما ان قوى جذب ايونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتاسب عكسيا مع ثابت العزل للمذيب اما الجزيئات البسيطة غير القطبية مثل اليود  $I_2$  او جزيئة كلوريد الجermanيوم  $GeCl_4$  ف تكون رديئة الذوبان في المذيبات القطبية مثل الماء لعدم وجود قوى جذب بينها وبين الماء. ان ذوبانية مثل هذه الجزيئات تعتمد على التشتت بين جزيئات المذيب Dispersion فالماء يعتبر رديء للجزيئات اللاقطبية لأن لا يتيح لها التشتت بين جزيئاته على العكس من ذلك بالنسبة للمذيبات القطبية لأن الطاقة بين جزيئات المذيب اللاقطبي ضعيفة، الامر الذي يسهل عملية تشتت الجزيئات او المركبات بين جزيئات هذه المذيبات كما ان من الحقائق المهمة في الكيمياء التحليلية هو ان الاملاح تنخفض ذوبانيتها في الماء عند إضافة مذيب اخر عضوي يتمزج مع الماء مثل الايثانول او الاستون. وسبب هذا الانخفاض هو تحطيم الغلاف المائي الذي يغلف الملح من قبل الايثانول او الاستون.

### 4- تأثير الايون المشترك common ion effect

تبعا لقاعدة لي شاتليه فمن المتوقع ان تنخفض ذوبانية الرواسب في محلول يحوي ايون مشترك مع ايونات الراسب، وكمثال على ذلك تنخفض ذوبانية كلوريد الفضة في محلول يحوي على زيادة من ايونات الكلوريد او ايونات الفضة لأن الجزء الذائب من كلوريد الفضة يكون في توازن مع الجزء الصلب من جهة ومن جهة أخرى فهو يتفكك الى ايونات الكلوريد والفضة كما يلي:



ويخضع هذا التفكك لحالة توازن. فلو أضيفت زيادة من ايونات الكلوريد مثلا للنظام فستختل حالة التوازن ولكي تعود هذه الحالة فينبغي ان ينحرف اتجاه المعادلة أعلاه نحو اليسار أي لصالح تكوين الرواسب ان التجارب العملية وكذلك قاعدة حاصل الاذابة تؤكد ذلك فاذا كان حاصل اذابة  $\text{AgCl}$  مثلا هو  $10^{-10}$  فان مقدار ما يذوب منه في لتر من الماء هو  $10^{-5}$  مول. كذلك فان تركيز ايونات الكلوريد والفضة هو  $10^{-5}$  مول في اللتر نفسه فاذا زاد تركيز هذين الايونين عن هذا المقدار، فالزيادة ستؤدي بالضرورة الى نقصان في تركيز الايون الآخر لكي يبقى حاصل ضرب تركيزهما المولاري كمية ثابتة مساوية لحاصل الاذابة، أي لصالح نقصان ذوبانية الرواسب.

**امثلة:**

إذا كان حاصل اذابة كلوريد الفضة هو  $1.8 \times 10^{-10}$ . احسب ذوبانية الراسب في لتر من الماء المقطر ثم احسبها بوجود زيادة من ايونات الكلوريد قدرها 0.01 مولاري.

$$K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \longrightarrow K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+]^2 = [\text{Cl}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore S = 10^{-5} \text{ M}$$

اما في حالة وجود 0.01 مول من ايونات الكلوريد زيادة في لتر من محلول فالذوبانية ستختلف بفعل الايون المشترك وهو ايون الكلوريد.

$$[\text{Ag}] = X, [\text{Cl}] = X + 0.01$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (X) (X+0.01)$$

وبما انه  $X$  صغيرة جدا بالمقارنة مع 0.01، اذن يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايون الكلوريد لتصبح المعادلة:

$$K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-10} = X (0.01) = 10^{-8} \text{ M}$$

أي ان الذوبانية انخفضت ألف مرة.

## مثال 2

احسب عدد المليغرامات من يوديد الفضة التي يمكن اذابتها في 100 ميللتر من الماء المقطر.

ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 ميللتر من محلول 0.1 مولاري يوديد الصوديوم، علما ان حاصل اذابة يوديد الفضة  $1 \times 10^{-16}$ . علما ان وزن الصيغة هو

234.7

$$K_{sp} = [Ag^+] [I^-] = X^2, [Ag^+] = [I^-] = X$$

$$X = 10^{-8}$$

$$X = \frac{10^{-8} * 234.7 * 100}{1000} = 235 \times 10^{-9} \text{ g/100 ml}$$

$$= 235 \times 10^{-6} \text{ mg/100ml}$$

اما في حالة 0.1 مولاري يوديد الصوديوم NaI فان:

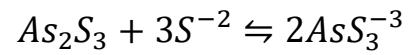
$$[I^-] = X + 0.1, [Ag^+] = X$$

وبما انه X صغيرة جدا بالمقارنة مع 0.1 اذن يمكن اهمالها بالنسبة لتركيز ايونات اليوديد وعليه فان

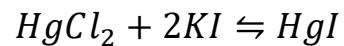
$$K_{sp} = X(0.1) = 10^{-16} \rightarrow X = 10^{-15} \text{ M}$$

$$X = 10^{-15} \times 234.7 \times 100 / 1000 = 235 \times 10^{-13} \text{ Mg/100 ml}$$

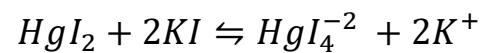
ومن النتيجة يتضح ان الذوبانية انخفضت مليون مرة بسبب وجود ايون اليوديد المشترك في محلول. ولكن في كثير من الحالات يجب إضافة الايون المشترك بزيادة قليلة والا فسيكون فعله معكوسا أي يؤدي الى زيادة الذوبانية بدلا من خفضها. فراسب كلوريد الفضة يمكن ان يكون ايونات معقدة مع زيادة من ايون الكلوريد فعندما يتعدى تركيزه الى الحد المطلوب من نوع  $AgCl_2^-$ ,  $AgCl_3^-$ . ومثال اخر على هذا هو ترسيب ايونات الزرنيخ والانتمون والقصدير على شكل كبريتات، فعندما توجد زيادة من العامل المرسّب وهو ايون  $S^{2-}$  يؤدي الى تكوين معقدات ذاتية مثل:



وكذلك عند وجود زيادة من يوديد البوتاسيوم عند ترسيب الزئبق



راسب اصفر



معقد ذاتي

## 5- تأثير الدالة الحامضية pH على الذوبانية

هناك أنواع من المركبات التي تتأثر بقوة تركيز الهيدروجين وايون الهيدروكسيل للمذيب ويمكن تمييز نوعين من هذا التأثير.

### النوع الأول

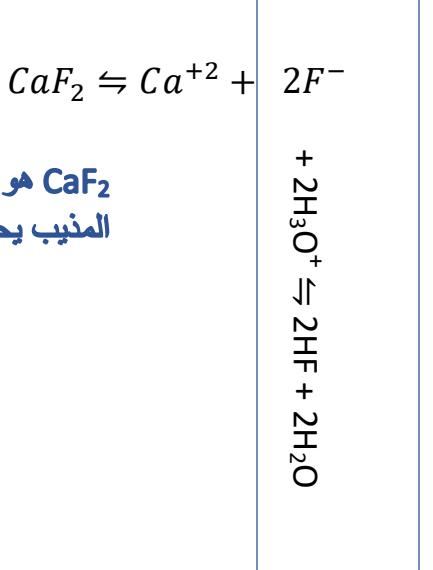
عندما يكون ايون الهيدروجين  $H_3O^+$ ,  $H^+$  او الهيدروكسيل هو جزء من ذلك المركب المترسب.



وعندما يكون محلول حاويا على الهيدروكسيل او ان ايونات  $OH^-$  موجود في محلول فان زيادة تركيز  $OH^-$  يعمل على حرف التفاعل نحو اليسار حسب قاعدة لي شاتليه وبذلك سوف تقل قابلية تفكك  $Mg(OH)_2$  أي ان قابلية ذوبان المركب سوف تقل مع زيادة تركيز  $OH^-$  وذلك بفعل الايون المشترك.

### النوع الثاني

ويكون أكثر تعقدا من الأول حيث يكون أحد الايونات المكونة للراسب (ايون الموجب والسلالب) قابلا للاتحاد مع  $H^+$  او  $OH^-$  للمذيب المائي.

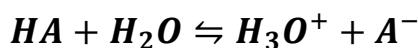


هذا يتفاعل ايون الفلوريد مع ايون الهيدروجين بعد اضافته الى وسط الملح، وإذا استمرت الزيادة يفنى الملح.

أي زيادة تركيز  $H^+$  سوف تسبب زيادة تركيز HF ونقصان تركيز F وحسب قاعدة لي شاتليه فإن الاتزان في معادلة تفكك  $CaF_2$  سوف يتجه نحو اليمين مسبباً زيادة في ذوبان الراسب  $CaF_2$ . كذلك الحال بالنسبة لبقية الاملاح الناتجة من حومان ضعيفة مثل الكاربونات، الفوسفات، الاوكزالات، الكرومات، او حتى الكبريتات فان ذوبانيتها تزداد بصورة ملحوظة عند زيادة تركيز  $H^+$  في المحلول في المحلول والسبب يعود الى ان ايون  $H^+$  الموجود في المحلول سوف يتbond مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح مؤديا الى تكوين الحامض الضعيف.

**كيفية معالجة تأثير الدالة الحامضية على ذوبانية املاح الحوامض الضعيفة**

في الحالات المعتدلة الحامضية فإن تركيز أيون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ بالذوبان وسوف تناقش الحالة البسيطة لملح  $MA$  لحامض ضعيف  $HA$  حيث يمكن أن يمثل الاتزان كما يلى:



نفرض ان  $\text{Ca}$  هو التركيز التحليلي الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة بحمض HA

$$Ka = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow [HA] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{Ka} \dots \dots \dots \quad (3)$$

نوع من قيم [HA] من المعادلة 2 في المعادلة 3

$$\therefore Ca = [A^-] + \frac{[H_3O^+][A^-]}{Ka}$$

$$Ca = [A^-][1 + \frac{[H_3O^+]}{Ka}]$$

$$Ca = \frac{[A^-][Ka + H_3O^+]}{Ka}$$

$$\therefore \frac{[A^-]}{Ca} = \frac{Ka}{[H_3O] + Ka} = \alpha 1 \quad (\text{درجة التقاك})$$

$$\therefore [A^-] = \alpha_1 Ca$$

نعرض قيمة  $A^-$  في المعادلة 1

$$K_{SP} = [M^+] \alpha_1 Ca$$

$$K_{eff} = \frac{K_{sp}}{\alpha_1} = [M^+] Ca$$

حيث  $K_{eff}$  يمثل حاصل الاذابة المؤثر Effective solubility product constant الذي

تتغير قيمته مع تغير الدالة الهيدروجينية وذلك لأن  $\alpha$  تعتمد على pH.

الحالات الثانية ملح من نوع  $MA_2$  مثل  $CaF_2$

وبحسب نفس عملية الاشتقاق، أعلاه لنجد ان  $\alpha_1$  هي نفسها وتؤخذ وترى بـ  $\lambda$  احادي Keff

$$Keff = \frac{K_{SP}}{\alpha_1^2} = [M^{+2}]Ca^2$$

اما إذا كان الملح الناتج من حامض ثنائي البروتون  $H_2A^-$  أي ان الايون  $A^-$  فان تركيزه يعطي  
حيث ان:  $\alpha_2 Ca$

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1Ka_2}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]Ka_1 + Ka_1Ka_2}$$

$$Keff = \frac{K_{SP}}{\alpha_2} = [M^+]Ca$$

## امثلة محلولة على تأثير الدالة الهيدروجينية على الذوبانية

1- احسب الذوبانية المولارية لفلوريد الكالسيوم في محلول حامض الهيدروكلوريك ذي الدالة

الحامضية 3 مع العلم ان ثابت حاصل الاذابة لفلوريد الكالسيوم هو  $4 \times 10^{-11}$  وثابت

$$K_{eff} = 6 \times 10^{-4} \cdot HF$$

نفرض ان ذوبانية  $CaF_2$  هي S

$$K_{eff} = [M^{+2}]Ca^2, [Ca^{+2}] = S$$

$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

$$K_{eff} = (S)(2S)^2 = 4S^3$$



$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3} \quad \text{نعرض في معادلة } \alpha_1$$



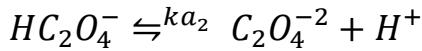
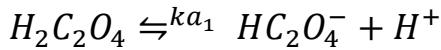
$$K_{eff} = \frac{K_{SP}}{\alpha_1^2} = [M^{+2}]Ca^2$$

$$\alpha_1 = \frac{Ka}{Ka + [H_3O]} = \frac{6 \times 10^{-4}}{6 \times 10^{-4} + 10^{-3}} = 0.375 \therefore \alpha_1^2 = 0.14$$

$$K_{eff} = \frac{4 * 10^{-11}}{0.14} = 2.9 * 10^{-10} = 4S^3 \Rightarrow S = 4.2 * 10^{-4} M$$

وهذه الذوبانية المولارية لفلوريد الكالسيوم في محلول دالته الحامضية 3 لمحلول حامض الهيدروكلوريك تقارن مع ذوباناته في محلول المائي.

2- احسب ذوبانية اوکزالات الكالسيوم في محلول حامض الهيدروكلوريك ذي الدالة الحامضية 3 مع العلم ان  $K_{sp}$  للاوکزالات هو  $2 \times 10^{-9}$  وان  $K_{a1} = 6.5 \times 10^{-2}$  و  $K_{a2} = 10^{-5}$  لحامض الاوکزاليك على التوالي.



$$Keff = [Ca^{+2}][C_2O_4^{-2}]$$

$$Keff = \frac{K_{SP}}{\alpha_2}, \alpha_2 = \frac{Ka_1 Ka_2}{[H^+]^2 + [H^+]Ka_1 + Ka_1 Ka_2}$$

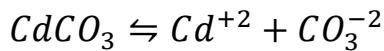
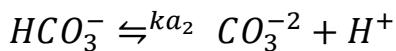
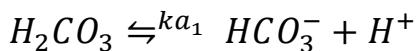
$$\alpha_2 = \frac{6.5 * 10^{-2} * 6 * 10^{-5}}{[10^{-3}]^2 + 10^{-3} * 6.5 * 10^{-2} + 6.5 * 10^{-2} * 6 * 10^{-5}}$$

$$= 5.579 * 10^{-2}$$

$$Keff = \frac{2 * 10^{-9}}{5.579 * 10^{-2}} = 3.58 * 10^{-8} = S^2$$

وهي ذوبانية عالية  $\therefore S = 1.89 * 10^{-4} M$

3- احسب ذوبانية كarbonات الكادميوم في محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه  $10^{-4}$  مولاري مع العلم ان ثابت حاصل الاذابة لكاربونات الكادميوم  $3 \times 10^{14}$  وان لحامض الكاربونيكي هي  $5 \times 10^{-7}$  و  $5 \times 10^{-11}$  على التوالي.



$$Keff = [Cd^{+2}][CO_3^{-2}] \Rightarrow Keff = S^2 = \frac{K_{SP}}{\alpha_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1Ka_2}{[H^+]^2 + [H^+]Ka_1 + Ka_1Ka_2}$$

$$\alpha_2 = \frac{5 * 10^{-7} * 5 * 10^{-11}}{[10^{-4}]^2 + 10^{-4} * 5 * 10^{-7} + 5 * 10^{-7} * 5 * 10^{-11}} = 2 * 10^{-9}$$

$$Keff = \frac{3 * 10^{-14}}{2 * 10^{-9}} = 1.2 * 10^{-5}$$

$$S^2 = Keff = 1.2 * 10^{-5} \Rightarrow S = 3.4 * 10^{-3}$$

الذوبانية المولارية لكاربونات الكادميوم وهي قيمة عالية وغير مقبولة لذوبان راسب في التحليل الكمي.

**تأثير الدالة الهيدروجينية في فصل الهيدروكسيدات**  
يعتمد ترسيب هيدروكسيدات الفلزات على:

- أ- الاختلاف في ثوابت حواصل الازابة لهذه الهيدروكسيدات
- ب- تركيز الهيدروكسيد في محلوله ولذلك يمكن فصل الهيدروكسيدات عن طريق السيطرة على تركيز أيون الهيدروجين. كما ويشرط لفصل هيدروكسيدات الفلزات عن بعضها البعض وجود فرق في الدالة الهيدروجينية بمقدار وحدتين على الأقل.

**القوانين الرياضية لمعالجة فصل الهيدروكسيدات**

من معادلة ثابت حاصل الازابة يمكن إيجاد تركيز  $\text{OH}^-$  ومن ثم حساب الدالة الحامضية pH التي يبدا بها الترسيب وكذلك يمكن إيجاد تركيز  $\text{OH}^-$  عند تمام الترسيب (انتهاء الترسيب) أي عندما يكون تركيز العنصر الذائب المتبقى 5-10 مول/لتر أو أقل حيث يكون الترسيب تماما.

**حساب ال pH في حالة أيونات الفلزات الثانية  $M^{+2}$**



$$K_{SP} = [M^{+2}][OH^-]^2$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[M^{+2}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[M^{+2}]} \right)^{1/2}$$

تـ. ولحساب  $OH^-$  عند بداية الترسيب يعوض عن  $M^{+2}$  بما يعطى في السؤال. اما في حالة انتهاء او تمام الترسيب فيعوض عن  $M^{+2}$  ب  $10^{-5}$  مول/لتر.

### 1- حساب ال pH في حالة الايونات الثلاثية



$$K_{SP} = [M^{+3}][OH^-]^3$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[M^{+3}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[M^{+3}]} \right)^{1/3}$$

مثال: احسب الدالة الهيدروجينية المناسبة التي يبدا عنها هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد المغنيسيوم في محلول يحتوي على 0.1 مولاري من ايوني  $F^{+3}$  و  $Mg^{+2}$  مع العلم ان  $K_{sp}$  لهيدروكسيد الحديديك  $10^{-36}$  و  $K_{sp}$  لهيدروكسيد المغنيسيوم

$$10^{-11} \times 1$$



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[Fe^{+3}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[Fe^{+3}]} \right)^{1/3} = \left( \frac{1 * 10^{-36}}{0.1} \right)^{1/3}$$

$$\therefore [OH^-] = 2.2 * 10^{-12}$$

$$pOH = 11.65 \Rightarrow pH = 2.3$$

وهي اللازمة عند بدء الترسيب.



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[Mg^{+2}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[Fe^{+3}]} \right)^{1/2} = \left( \frac{1 * 10^{-11}}{0.1} \right)^{1/2}$$

$$\therefore [OH^-] = 1 * 10^{-5} \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow pH = 9$$

و هذه الكمية هي الازمة عند البدء، ويتبين من هذا المثال انه يمكن ترسيب وفصل  $F^{+3}$  عن  $Mg^{+2}$  بالترسيب على شكل هيدروكسيدات، اذ يترسب الحديد الثلاثي اولا في الوسط الحامضي ( $pH = 2.3$ ) ومن ثم زيادة الدالة الهيدروجينية لتصل الى 9 والتي يبدا عندها المغنيسيوم بالترسيب على هيئة هيدروكسيد المغنيسيوم.

مثال:

ما هو تركيز ايونات الالمنيوم الثلاثي التي تبدا بالترسيب عند دالة حامضية 4 اذا علمت ان  $K_{sp} = 1 \times 10^{-32}$  لهيدروكسيد الالمنيوم.

$$pOH = 14 - pH = 14 - 4 = 10$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-10}$$



$$[OH^-] = \left( \frac{K_{sp}}{[Al^{+3}]} \right)^{\frac{1}{3}} =$$

$$10^{-10}[Al] = 1 * 10^{-32} \Rightarrow [Al^{+3}] = 0.01 M/L$$

## تأثير الدالة الهيدروجينية في فصل الهيدروكسيدات

يعتمد ترسيب هيدروكسيدات الفلزات على:

أ- الاختلاف في ثوابت حواصل الاذابة لهذه الهيدروكسيدات

ب- تركيز الهيدروكسيد في المحلول ولذلك يمكن فصل الهيدروكسيدات عن طريق السيطرة على تركيز ايون الهيدروجين. كما ويشرط لفصل هيدروكسيدات الفلزات عن بعضها البعض وجود فرق في الدالة الهيدروجينية بمقدار وحدتين على الأقل.

القوانين الرياضية لمعالجة فصل الهيدروكسيدات

من معادلة ثابت حاصل الاذابة يمكن إيجاد تركيز  $\text{OH}^-$  ومن ثم حساب الدالة الحامضية  $\text{pH}$  التي يبدا عنها الترسيب وكذلك يمكن إيجاد تركيز  $\text{OH}^-$  عند تمام الترسيب (انتهاء الترسيب) أي عندما يكون تركيز العنصر الذائب المتبقى  $10^{-5}$  مول/لتر او اقل حيث يكون الترسيب تاما.

حساب ال  $\text{pH}$  في حالة ايونات الفلزات الثنائية<sup>2</sup>



$$K_{SP} = [\text{M}^{+2}][\text{OH}^-]^2$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[\text{M}^{+2}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[\text{M}^{+2}]} \right)^{1/2}$$

ولحساب  $\text{OH}^-$  عند بداية الترسيب يوضع عن  $\text{M}^{+2}$  بما يعطى في السؤال. اما في حالة انتهاء

او تمام الترسيب فيوضع عن  $\text{M}^{+2}$  ب  $10^{-5}$  مول/لتر.

حساب ال  $\text{pH}$  في حالة الايونات الثلاثية<sup>3</sup>



$$K_{SP} = [\text{M}^{+3}][\text{OH}^-]^3$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{[\text{M}^{+3}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[\text{M}^{+3}]} \right)^{1/3}$$

مثال: احسب الدالة الهيدروجينية المناسبة التي يبدا عنها هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد المغنيسيوم في محلول يحتوي على 0.1 مولاري من ايوني  $F^{+3}$  و  $Mg^{+2}$  مع العلم ان  $K_{sp}$  لهيدروكسيد الحديديك  $1 \times 10^{-36}$  و  $K_{sp}$  لهيدروكسيد المغنيسيوم  $10^{-11} \times 1$



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Fe^{+3}]}} = \left( \frac{K_{sp}}{[Fe^{+3}]} \right)^{1/3} = \left( \frac{1 \times 10^{-36}}{0.1} \right)^{1/3}$$

$$\therefore [OH^-] = 2.2 \times 10^{-12}$$

$$pOH = 11.65 \Rightarrow pH = 2.3$$

وهي اللازمة عند بدء الترسيب.



$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{+2}]}} = \left( \frac{K_{sp}}{[Fe^{+3}]} \right)^{1/2} = \left( \frac{1 \times 10^{-11}}{0.1} \right)^{1/2}$$

$$\therefore [OH^-] = 1 \times 10^{-5} \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow pH = 9$$

وهذه الكمية هي اللازمة عند البدء، ويتبين من هذا المثال انه يمكن ترسيب وفصل  $F^{+3}$  عن  $Mg^{+2}$  بالترسيب على شكل هيدروكسيدات، اذ يتربّض الحديد الثلاثي أولاً في الوسط الحامضي ( $pH = 2.3$ ) ومن ثم زيادة الدالة الهيدروجينية لتصل الى 9 والتي يبدا عنها المغنيسيوم بالترسيب على هيئة هيدروكسيد المغنيسيوم.

مثال:

ما هو تركيز ايونات الالمنيوم الثلاثي التي تبدأ بالترسيب عند دالة حامضية 4 إذا علمت ان  $K_{sp} = 1 \times 10^{-32}$  لهيدروكسيد الالمنيوم.

$$pOH = 14 - pH = 14 - 4 = 10$$

$$[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-10}$$

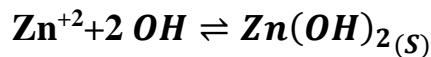


$$[OH^-] = \left( \frac{K_{SP}}{[Al^{+3}]} \right)^{\frac{1}{3}} = \\ 10^{-30}[Al^{+3}] = 1 * 10^{-32} \Rightarrow [Al^{+3}] = 0.01 M/L$$

عند بدء الترسيب.

### إيجاد وحساب الحد الأدنى من تركيز $OH^-$

وهو العامل المرسّب الذي يسبب اقل ذوبان للراسب والذي يتم من خلاله معرفة كمية  $OH^-$  (العامل الراسب) المضافة لغرض ترسب الايون الموجود المطلوب تقديره أي تلافي اضافه كمية فائضة من  $OH^-$  والتي قد تؤدي الى تكوين معقدان ذاتي مع الراسب وكما يلي:



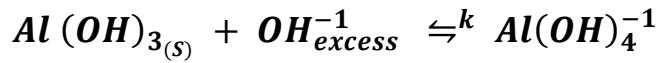
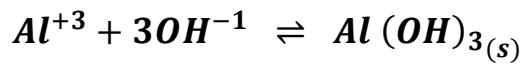
$$K = \frac{Zn(OH)_4^{2-}}{[OH^-]^2}$$

حيث K ثابت تكوين المعقد وللتلاقي ذلك فانه يجب حساب تركيز  $OH^-$  المضاف لترتيب الايون  $M^{+2}$  فقط من دون ذوبان راسبه المتكون وذلك باستخدام المعادلة الآتية:

$$[OH^-] = \left( \frac{K_{SP}}{K} \right)$$

حيث ان  $[OH^-] = \text{اقل تركيز يضاف يسبب اقل ذوبان ممكنا للراسب}$   
 $K = \text{ثابت تكوين المعقد الذائب}$

## 2- في حالة الايونات الثلاثية $M^{+3}$



$$K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[OH^{-1}]}$$

$$[OH] = \left( \frac{3K_{sp}}{k} \right)^{1/4}$$

و عمليا يتم ضبط تركيز  $OH^{-1}$  (العامل المرسب) المضاف ضمن الكمية اللازمة لترسيب الايون دون ذوبان راسبه باستخدام محليل منظمه تقاوم التغيير في الدالة الحامضية.

**مثال:**

احسب الحد الأدنى من العامل المرسب التي يتوجب وجوده لكي يسبب اقل ذوبان ممكن لراسب هيدروكسيد الزنك علما بان ثابت حاصل اذابة هيدروكسيد الخارصين وثابت الاتزان لتكوين المعقد = 0.13



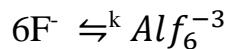
$$[OH^{-1}] = \left( \frac{K_{sp}}{K} \right)^{1/4} = 1.4 * 10^{-4} M/L$$

## تأثير تكوين الايون المعقد على ذوبانيه الرواسب

عند وجود ايون غريب ماله القابلية على التفاعل مع الايون الموجب او السالب للراسب المتكون يؤدي ذلك الى زيادة ذوبانية الراسب وتكون معقد ذاتي مستقر وكما يأتي:

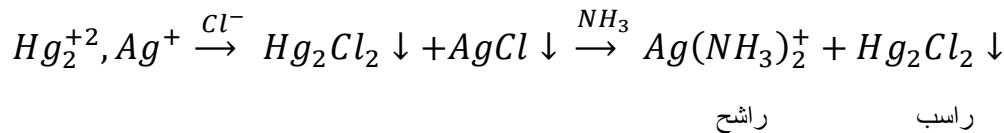


+

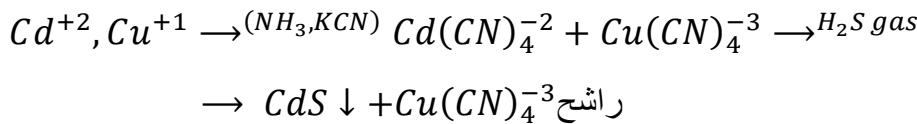


معقد ذاتي أكثر استقرارا من  $Al(OH)_3$

وفي حالة وجود ايونات الهيدروكسيد وايونات الفلوريد معا في المحلول وتضاف اليها ايونات الالمنيوم سوف يحدث تنافس بين الهيدروكسيد والفلوريد لتكوين هيدروكسيد الالمنيوم (اي الراسب المطلوب) والمعقد الذائب غير المرغوب فيه، ان نتيجة هذا التنافس تعتمد على حاصل اذابة راسب هيدروكسيد الالمنيوم  $Al(OH)_3$  من جهة وعلى ثابت تكوين المعقد  $Alf_6^{-3}$  من الجهة الاخرى. فإذا كان ثابت التكوين للمعقد صغير فبدون شك سوف لا يذوب الراسب  $Al(OH)_3$  اما اذا كان ثابت تكوين المعقد كبير نسبه الى حاصل اذابة هيدروكسيد الالمنيوم  $Al(OH)_3$  وهذا هو الواقع، فالتفاعل الثاني يكون هو المرجح و يتكون معقد فلوريد الالمنيوم  $Alf_6^{-3}$  الذائب، ويمكن الاستفادة من هذا التأثير في فصل راسبين لأيونين مختلفين، اذا كان لاحد الايونين القابلية على تكوين معقدات ذاتية مع الايون الغريب، مثل فصل راسب كلوريد الفضة  $AgCl$  عن راسب كلوريد الزئبقوز اذ ان ايون الفضة يتفاعل مع الامونيا ليعطي معقد الفضة الامونياكي:



وكذلك يمكن فصل النحاس عن الكادميوم:



اذ ان ثابت تكوين المعقد  $Cu(CN)_4^{-3}$  اكبر من ثابت تكوين المعقد  $Cd(CN)_4^{-2}$  ويمكن كتابه معادله خاصه للمعقدات وهي تصلح لحل المسائل المتعلقة بتكوين ايونات معقده ذاتيه.

$$B \cdot K_{SP} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

حيث ان B هي ثابت تكوين المعقد الذائب و [X] هي تركيز الهايليد و [L] تركيز الليكاند (الايون الغريب المكون للمعقد) ومن هذه الليكندات  $.CN^{-1}, S_2O_3^{-2}, NH_3$

مثال :

كم ملغم من كلوريد الفضة وزن صيغته 143.5 يذوب في 100 ميللتر من 1 مولاري امونيا علما ان ثابت حاصل اذابة كلوريد الفضة  $10^{-10} \times 10^7$  وثابت تكوين معقد الفضة الامونيакي هو  $1.5 \times 10^{-7}$

$$B \cdot K_{SP} = \frac{[X^-]^2}{[L]^2}$$

$$1.5 \times 10^7 \times 10^{-10} = \frac{[Cl^-]^2}{[1]^2} = 4 \times 10^{-2}$$

الذوبانية المولارية بالغرام/100 ميللتر = الذوبانية المولارية  $\times$  الوزن الجزيئي  $\times \frac{100}{1000}$

$$4 \times 10^{-2} \times 143.5 \times \frac{100}{1000} = 574 \times 10^{-3}$$

وفي التحليل الكمي الوزني يتراوح وزن الراسب بين 150-250 ملغرام وهذا يعني ان الكمية المضافة من الامونيا الى الراسب أدت الى زيادة الذوبانية بشكل تام.

فصل الكبير بتدلات

ان الترسيب الكمي للكثير من ايونات الرواسب المستخدمة في التحليل كالهيدروكسيدات والكاربونات والكبريتات والسيانيدات والكبريتيدات والفلوريدات وغيرها تسلك وكانها قاعدة برونستد Bronsted Base ، حيث تتحدد مع ايونات الهيدروجين مكونة حواضن ضعيفة التفكك وهذا السلوك يؤدي الى زيادة ذوبانية هذه الاملاح الى مدى معين وسوف تثبت ان تركيز ايون الكبريتيد يعتمد على الدالة الحامضية وسوف يقتصر الإثبات في منهجنا فقط على كبريتيدات الايونات الثانية .

$$M^{+2} + S^{-2} \leftrightharpoons MS$$

$$K_{sp} = [M^{+2}][s^{-2}]$$

$$[s^{-2}] = \frac{k_{sp}}{[M^{+2}]} \dots \dots \dots \quad (1)$$



$$K_1 = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]} \quad K_1 = 1 * 10^{-7}$$



$$K_2 = \frac{[H^+][S^{-2}]}{[HS]} \quad K_2 = 1 * 10^{-14}$$

$$K_1 K_2 = 1 * 10^{-21} = \frac{[H^+]^2 [S^{-2}]}{[H_2S]}$$

و عندما يكون محلول مشبع فان  $[H_2S]$  يساوي 0.1 مولاري ويكون

$$1 * 10^{-21} = \frac{[H^+]^2 [S^{-2}]}{0.1}$$

$$[S^{-2}] = \frac{1 * 10^{-22}}{[H^+]^2} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

وبتعويض مقدار  $[S^{-2}]$  في معادلة 1 ينتج

$$\frac{K_{sp}}{[M^{+2}]} = \frac{1 * 10^{-22}}{[H^+]^2} \Rightarrow [H^+]^2 = \frac{1 * 10^{-22} [M^{+2}]}{K_{sp}} \dots \dots \dots \quad (3)$$

وبأخذ اللوغارتم السالب لطفي المعادلة ينتج

$$-2 \log[H^+] = \log K_{sp} + 22 - \log[M^{+2}]$$

$$-\log[H^+] = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log[M^{+2}]}{2}$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 - \log[M^{+2}]}{2} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (4)$$

وفي الكيمياء التحليلية الوزنية يكون تركيز ايون الفلز المطلوب ترسيبه في حدود  $10^{-2}$  مول/لتر (اقل من هذا لا يترسب) ويعتبر ايون الفلز قد ترسب ترسيبا كميا اذا بقي منه في محلول بعد عملية الترسي  $10^{-5}$  مولاري او اقل وبصورة اكثر دقة  $10^{-6}$  مولاري. اذن يمكن إعادة كتابة معادلة 4 لغرض معرفة في أي دالة حامضية pH يتم ترسيب كبريتيد الفلز وتصبح المعادلة كما يلي:

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 22 + 5}{2}$$

$$pH = \frac{\log K_{sp} + 27}{2}$$

وهذه المعادلة تستخدم عندما يكون الترسيب تماما ولكبريتيدات الفلزات الثنائية فقط.

## الحسابات المتعلقة بالتحليل الكمي الوزني

تعتمد هذه الحسابات على

### 1- كتابة معادلات كيميائية موزونة

2- إيجاد المعامل الوزني او ما يسمى معامل التحويل، ويمكن حساب وزن العينة من وزن الراسب عن طريق الرابط بينهما بواسطة العامل الوزني الذي يمكن التعبير عنه بدقة من العلاقة الآتية:

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي او الذري للمادة المطلوب تحليلها}}{\text{الوزن الجزيئي للمادة المترسبة}}$$

ويمكن بعدئذ الاستفادة من العامل الوزني لحساب النسبة المئوية الوزنية للعينة بالشكل الآتي:

$$\text{النسبة المئوية للمادة} = \frac{\text{وزن الراسب} * \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج الاصلي}} \times 100$$

مثال:

ما عدد غرامات الكلوريد الموجودة في 0.204 غرام من راسب كلوريد الفضة.

$$\text{وزن الكلوريد} = \text{العامل الوزني} \times \text{وزن الراسب}$$

$$= \text{الوزن الذري ل Cl} / \text{الوزن الجزيئي ل AgCl} \times \text{وزن الراسب}$$

$$\frac{35.46}{143.34} * 0.204 = 0.0505g$$

مثال 2:

ما النسبة المئوية للكبريت في عينة من الفحم وزنها 2 غرام إذا علمت ان وزن كبريتات الباريوم يبلغ

0.084 غرام.

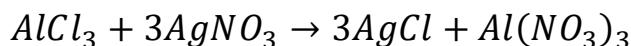
$$S = \frac{\frac{32.066}{233.426} * 0.084}{2} * 100 = 0.58\%$$

:3 مثال

ما النسبة المئوية للحديد في احد خاماته الحاوية على  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اذا علمت ان عينة منه وزنها 0.2824 غرام تعطى راسبا بشكل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  وزنه 0.0917 غرام بواسطة التحليل الوزني وما النسبة المئوية لـ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  في خام الحديد.

:4 مثال

ما هو وزن كلوريد الالمنيوم الذي يقابل 0.408 غرام من كلوريد الفضة.



$$\text{AlCl}_3 = \frac{\text{AlCl}_3}{3\text{AgCl}} * \text{weight of AgCl}$$

$$= \frac{(27 + 35.5 * 3)}{3(108 + 35.5)} * 0.408 =$$

:5 مثال

اعطى 2.568 غرام من كلوريد الصوديوم النقي وزنا مقداره 6.297 غرام من كلوريد الفضة جد الوزن الذري للصوديوم؟

وزن المادة المجهولة = وزن المادة المعلومة × العامل الوزني

$$\text{وزن AgCl} \times \frac{\text{NaCl}}{\text{AgCl}}$$

$$\frac{35.5 + \text{atomic weight of Na}}{108 + 35.5} * 6.297 = 2.568$$

$$\text{Na} = 23 \text{ g/mole}$$

:6 مثال

ما هو وزن غاز ثاني أوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج وزنه 1.2 غرام يحتوي على 44% من كarbonات المغنيسيوم؟



$$\text{المئوية النسبة} = \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} \times 100$$

$$MgCO_3\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100$$

$$44\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100 = 0.528 \text{ g of } MgCO_3$$

$$\text{وزن } CO_2 = \frac{44}{84} \times MgCO_3 \text{ غرام}$$

### التكوين البلوري لرواسب التحليل الكمي

من الصفات الأساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها، وكما هو معروف فإن الراسب البلوري يكون الأسهل كونه سهل الترشيح والغسل ونسبة خسارته أقل من غيره أي مقارنة مع الرواسب الغروية، كما أن هنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للرواسب وعمليات التلوث إذ أن الراسب الغروي يكون أكثر عرضة للتلوث من الراسب البلوري. وهنالك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المكون منها

العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المكون:

1- درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب

2- سرعة مزج الكواشف

3- مقدار ذوبانية الراسب في محبي التفاعل

4- تركيز الكواشف

وقد لوحظ أن هنالك فتره زمنيه معينه تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التكوين وهي *induction period* وهي الفترة الواقعه بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي وهي تعتمد على:

## 1- طبيعة الراسب المتكون

### 2- حاله فوق الاشباع النسبي

وسوف نتكلم الان عن المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب (ميكانيكيه الترسيب) ويمكن القول ان عن عملية الترسيب تحصل على مراحلتين:

#### 1- مرحله تكون فيها النوى (عملية التنوية)

#### 2- مرحلة نمو بلورات على هذه النوى

##### عملية التنوية:

تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدني من الايونات او الجزيئات لتك الطور الصلب وعملية التنوي اما ان تكون غير متجانسة (تنوي غير متجانس) وفيها تحصل تجمعات النوى على دقيقه صغيره من مادة غريبة متواجدة في محلول (دقيقه غبار مثلا) وهي لا تعتمد على حالة فوق الاشباع وتحصل في المنطقة شبه المستقرة او تكون عملية التنوي بشكل متجانس تلقائي وعندما تكون المحاليل على درجة عاليه من فوق الاشباع حيث تتكون النواة عن طريق إعادة ترتيب الايونات او الجزيئات بطريقة هندسيه مناسبه نتيجة الاقتراب وتحدث هذه العملية في المنطقة غير المستقرة.

##### عملية نمو الدقائق او البلورات

وتحصل هذه العملية بترسيب او نمو دقائق فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر وفي هذه الحالة وبغض النظر عن الطريق الذي تتخذه عملية التنوية فان شبكة من الايونات الموجبة (cation) والايونات السالبة (anion) سوف تتجمع حول النواة. وسرعة النمو تعتمد على المساحة السطحية المهيئه لتجمع هذه الايونات وحاله فوق الاشباع النسبي المتمثله بالمعادله:

$$R = K_2 \left( \frac{Q - S}{S} \right)$$

حيث ان

$K =$  ثابت سرعة نمو الحبيبات

$R =$  (rate of growth) سرعة النمو

## العوامل التي تؤثر على حجم الدقيقة المتكونة

ان لحالة فوق الاشباع النسبية تأثيراً على حجم الدقائق المتكونة، فالنوى تنتج عند إضافة كمية كافية من الكاشف (العامل المرسб) للوصول الى الحالة القلقة غير المستقرة وعدها او معدل تكوينها يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبية.

$$R = K_1 \left( \frac{Q - S}{S} \right)^n$$

حيث ان  $K_1$  يساوي ثابت تكوين الحبيبات الجديدة. وعند ظهور النوى مع استمرار إضافة العامل المرسб فإنه يحدث ما يلي:

1- يؤدي الى حالة عالية من فوق الاشباع النسبي ( $\frac{Q-S}{S}$ ) (مراكز اشباع موضعية عالية) ففي هذه الحالة فإن سرعة نمو نوى جديدة تكون أكبر وأسرع من نمو الدقائق الأولى والنتيجة هي راسب على شكل دقائق صغيرة كثيرة العدد وشكلها غروي.

2- اما اذا بقيت حالة فوق الاشباع النسبي منخفضة فالنمو على النوى الموجودة أولاً سيكون هو الأسرع وبما ان عدد النوى في هذه الحالة قليل فان نموها الى دقائق اكبر سيكون مضموناً (أي راسب بلوري) ومن هذا يتضح ان سرعة التنشيء  $R$  تزداد كلما زادت حالة فوق الاشباع الموضعية أي الحصول على راسب غروي غير مرغوب به ويمكن الحصول على راسب بلوري بالسيطرة على حجم البثورات وانتظام الشكل من خلال جعل التركيز الابتدائي  $Q$  صغير نسبياً ويتم ذلك من خلال استخدام محاليل ضمن الحدود (جعل حجوم المحاليل المترادفة مقبولاً). كما ان زيادة الذوبانية أي خفض قيمة ( $\frac{Q-S}{S}$ ) تؤدي الى خفض مراكز فوق الاشباع الموضعية ويتم هذا عن طريق التسخين والتحريك المستمر وهذا يُنتج بلورات ذات حجم كبير ومنتظمة الشكل بالإضافة الى هذا فان للدالة الهيدروجينية دوراً مهماً في زيادة الذوبانية ولهذا السبب يتم ترسيب الكبريتات مثلاً في وسط حامضي تقريباً .  $2N$  of HCl

مثال: احسب سرعة تكوين النوى وسرعة النمو عند ترسيب كلوريد الفضة من إضافة 0.05 مل من محلول 0.1 مولاري من نترات الفضة الى 100 مل من محلول 0.1 مولاري كلوريد الصوديوم إذا علمت ان  $K_{sp}$  يساوي  $1 \times 10^{-10}$  وثبت تكوين الحبيبات الجديدة هو 10 وثبت سرعة نمو الحبيبات يساوي 1000.

## الحسابات المتعلقة بالتحليل الكمي الوزني

تعتمد هذه الحسابات على

### 1- كتابة معادلات كيميائية موزونة

2- إيجاد المعامل الوزني او ما يسمى معامل التحويل، ويمكن حساب وزن العينة من وزن الراسب عن طريق الرابط بينهما بواسطة العامل الوزني الذي يمكن التعبير عنه بدقة من العلاقة الآتية:

$$\text{العامل الوزني} = \frac{\text{الوزن الجزيئي الذري او لمادة المطلوب تحليلها}}{\text{الوزن الجزيئي لمادة المترسبة}}$$

ويمكن بعدئذ الاستفادة من العامل الوزني لحساب النسبة المئوية الوزنية للعينة بالشكل الآتي:

$$\text{النسبة المئوية للمادة} = \frac{\text{وزن الراسب} * \text{العامل الوزني}}{\text{وزن النموذج الاصلي}} \times 100$$

مثال:

ما عدد غرامات الكلوريد الموجودة في 0.204 غرام من راسب كلوريد الفضة.

$$\text{وزن الكلوريد} = \text{العامل الوزني} \times \text{وزن الراسب}$$

$$= \text{الوزن الذري ل Cl} / \text{الوزن الجزيئي ل AgCl} \times \text{وزن الراسب}$$

$$\frac{35.46}{143.34} * 0.204 = 0.0505g$$

مثال 2:

ما النسبة المئوية للكبريت في عينة من الفحم وزنها 2 غرام اذا علمت ان وزن كبريتات الباريوم يبلغ

0.084 غرام.

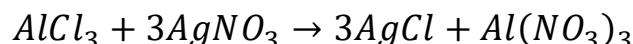
$$S = \frac{\frac{32.066}{233.426} * 0.084}{2} * 100 = 0.58\%$$

:3 مثال

ما النسبة المئوية للحديد في احد خاماته الحاوية على  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اذا علمت ان عينة منه وزنها 0.2824 غرام تعطى راسبا بشكل  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  وزنه 0.0917 غرام بواسطة التحليل الوزني وما النسبة المئوية لـ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  في خام الحديد.

:4 مثال

ما هو وزن كلوريد الالمنيوم الذي يقابل 0.408 غرام من كلوريد الفضة.



$$\text{AlCl}_3 = \frac{\text{AlCl}_3}{3\text{AgCl}} * \text{weight of AgCl}$$

$$= \frac{(27 + 35.5 * 3)}{3(108 + 35.5)} * 0.408 =$$

:5 مثال

اعطى 2.568 غرام من كلوريد الصوديوم النقي وزنا مقداره 6.297 غرام من كلوريد الفضة جد الوزن الذري للصوديوم؟

وزن المادة المجهولة = وزن المادة المعلومة × العامل الوزني

$$\text{وزن AgCl} \times \frac{\text{NaCl}}{\text{AgCl}}$$

$$\frac{35.5 + \text{atomic weight of Na}}{108 + 35.5} * 6.297 = 2.568$$

$$\text{Na} = 23 \text{ g/mole}$$

:6 مثال

ما هو وزن غاز ثاني أوكسيد الكاربون المتحرر من نموذج وزنه 1.2 غرام يحتوي على 44% من كarbonات المغنيسيوم؟



$$\text{المئوية النسبة} = \frac{\text{الجزء}}{\text{الكل}} \times 100$$

$$MgCO_3\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100$$

$$44\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100 = 0.528 \text{ g of } MgCO_3$$

$$\text{وزن } CO_2 = \frac{44}{84} \times MgCO_3 \text{ غرام}$$

### التكوين البلوري لرواسب التحليل الكمي

من الصفات الأساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها، وكما هو معروف فإن الراسب البلوري يكون الأسهل كونه سهل الترشيح والغسل ونسبة خسارته أقل من غيره أي مقارنة مع الرواسب الغروية، كما أن هنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للرواسب وعمليات التلوث إذ أن الراسب الغروي يكون أكثر عرضة للتلوث من الراسب البلوري. وهنالك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المكون منها

العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المكون:

1- درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب

2- سرعة مزج الكواشف

3- مقدار ذوبانية الراسب في средة التفاعل

4- تركيز الكواشف

وقد لوحظ أن هنالك فتره زمنيه معينه تسبق ظهور الراسب تدعى فترة التكوين وهي الفترة الواقعه بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي وهي *induction period* تعتمد على:

## 1- طبيعة الراسب المتكون

### 2- حاله فوق الاشباع النسبي

وسوف نتكلم الان عن المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب (ميكانيكيه الترسيب) ويمكن القول ان عن عملية الترسيب تحصل على مراحلتين:

#### 1- مرحله تكون فيها النوى (عملية التنوية)

#### 2- مرحلة نمو بلورات على هذه النوى

##### عملية التنوية:

تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدني من الايونات او الجزيئات لتك الطور الصلب وعملية التنوي اما ان تكون غير متجانسة (تنوي غير متجانس) وفيها تحصل تجمعات النوى على دقيقه صغيره من مادة غريبة متواجدة في محلول (دقيقه غبار مثلا) وهي لا تعتمد على حالة فوق الاشباع وتحصل في المنطقة شبه المستقرة او تكون عملية التنوي بشكل متجانس تلقائي وعندما تكون المحاليل على درجة عاليه من فوق الاشباع حيث تتكون النواة عن طريق إعادة ترتيب الايونات او الجزيئات بطريقة هندسيه مناسبه نتيجة الاقتراب وتحدث هذه العملية في المنطقة غير المستقرة.

##### عملية نمو الدقائق او البلورات

وتحصل هذه العملية بترسيب او نمو دقائق فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر وفي هذه الحالة وبغض النظر عن الطريق الذي تتخذه عملية التنوية فان شبكة من الايونات الموجبة (cation) والايونات السالبة (anion) سوف تتجمع حول النواة. وسرعة النمو تعتمد على المساحة السطحية المهيئه لتجمع هذه الايونات وحاله فوق الاشباع النسبي المتمثله بالمعادله:

$$R = K_2 \left( \frac{Q - S}{S} \right)$$

حيث ان

ثابت سرعة نمو الحبيبات  $K$ =

سرعة النمو (rate of growth)

## العوامل التي تؤثر على حجم الدقيقة المتكونة

ان لحالة فوق الاشباع النسبية على حجم الدقائق المتكونة، فالنوى تنتج عند إضافة كمية كافية من الكاشف (العامل المرسб) للوصول الى الحالة القلقة غير المستقرة وعدها او معدل تكوينها يزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبية.

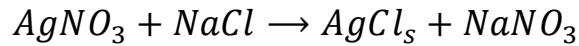
$$R = K_1 \left( \frac{Q - S}{S} \right)^n$$

حيث ان  $K_1$  يساوي ثابت تكوين الحبيبات الجديدة. اذ عند ظهور النوى مع استمرار إضافة العامل المرسб فإنه يحدث ما يلي:

1- يؤدي الى حالة عالية من فوق الاشباع النسي  $\left(\frac{Q-S}{S}\right)$  (مراكز اشباع موضعية عالية) ففي هذه الحالة فان سرعة نمو نوى جديدة يكون أكبر وأسرع من نمو الدقائق الأولى والنتيجة هي راسب على شكل دقائق صغيرة كثيرة العدد وشكلها غروي.

2- اما اذا بقيت حالة فوق الاشباع النسي منخفضة فالنمو على النوى الموجودة أولاً سيكون هو الأسرع وبما ان عدد النوى في هذه الحالة قليل فان نموها الى دقائق اكبر سيكون مضموناً (أي راسب بلوري) ومن هذا يتضح ان سرعة التنجي  $R$  تزداد كلما زادت حالة فوق الاشباع الموضعية أي الحصول على راسب غروي غير مرغوب به ويمكن الحصول على راسب بلوري بالسيطرة على حجم البلورات وانتظام الشكل من خلال جعل التركيز الابتدائي  $Q$  صغير نسبياً ويتم ذلك من خلال استخدام محاليل ضمن الحدود (جعل حجوم المحاليل المتفاعلة مقبولاً). كما ان زيادة الذوبانية أي خفض قيمة  $\left(\frac{Q-S}{S}\right)$  تؤدي الى خفض مراكز فوق الاشباع الموضعية ويتم هذا عن طريق التسخين والتحريك المستمر وهذا ينتج بلورات ذات حجم كبير ومنتظمة الشكل بالإضافة الى هذا فان للدالة الهيدروجينية دوراً مهماً في زيادة الذوبانية ولهذا السبب يتم ترسيب الكبريتات مثلاً في وسط حامضي تقريباً  $2N$  of HCl.

مثال: احسب سرعة تكوين النوى وسرعة النمو عند ترسيب كلوريد الفضة من إضافة 0.05 مل من محلول 0.1 مولاري من نترات الفضة إذا علمت ان  $K_{sp} = 10^{-10}$  وثابت تكوين الحبيبات الجديدة هو 10 وثابت سرعة نمو الحبيبات يساوي 1000.



$$R[Ag] = \frac{K_{sp}}{0.1} = \frac{10^{-10}}{0.1} = 10^{-9} M$$

ولأجل حساب التركيز الابتدائي  $Q$  فان إضافة 0.05 مل من 0.1 مولاري  $AgNO_3$  سوف تتفاعل مع 0.05 مل من 0.1 مولاري من  $NaCl$  لتعطي  $AgCl$  في 100 مل من محلول  $NaCl$  أي سوف يكون هنالك تخفيف.

$$Q = \frac{0.05 * 0.1}{100} = 5 * 10^{-5}$$

$$R = K_1 \left( \frac{Q-S}{S} \right)^n = 10 \left( \frac{5*10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-9}} \right) \approx 5 * 10^5$$

$$R = K_2 \left( \frac{Q - S}{S} \right) = 1000 \left( \frac{5 * 10^{-5} - 10^{-9}}{10^{-9}} \right) = 4.9 * 10^7$$

## النمو البلوري Crystal growth

بعد استكمال تكوين النويات بطريقة او بأخرى تبدا مرحلة أخرى وهي نموها الى بلورات كبيرة يسهل ترشيحها ان الايونات السالبة والموجة في المحلول تصطدم مع الجسيمات الصغيرة وتتجمع على سطحها عن طريق ارتباطها بواسطة اواصر كيميائية وهذا يؤدي الى نمو البلورة باتجاهات ثلاثة على الشبكة البلورية crystal lattice وفيها تتجذب الايونات المتواجدة في المحلول بنوعيها بكميات كبيرة لتعلق في السطح في عملية ترسيب كلوريد الفضة بالإضافة زيادة من نترات الفضة الى كلوريد الصوديوم. فان ايون الكلوريد يكون الايون المميز الابتدائي وهناك احتمال امتزاز بعض الايونات الأخرى مثل  $Na^+, NO^{3-}$  المتواجدة في المحلول الا ان قابلية الامتزاز لاي ايون تعتمد على تركيزه وكلما زاد تركيز الايون يزداد احتمال امتزازه. ان نتيجة امتزاز الايون الابتدائي على سطح جسيمات الراسب هو احاطة السطح الخارجي للجسيمات بشحنات موجبة او سالبة وحسب طبيعة الايون المميز وقد يؤدي هذا الى جذب ايونات معاكسة في الشحنة نحو المحيط المجاور للراسب لموازنة الشحنة وتدعى هذه الايونات بالأيونات المعاكسة (Counter ion) وتكون الايونات

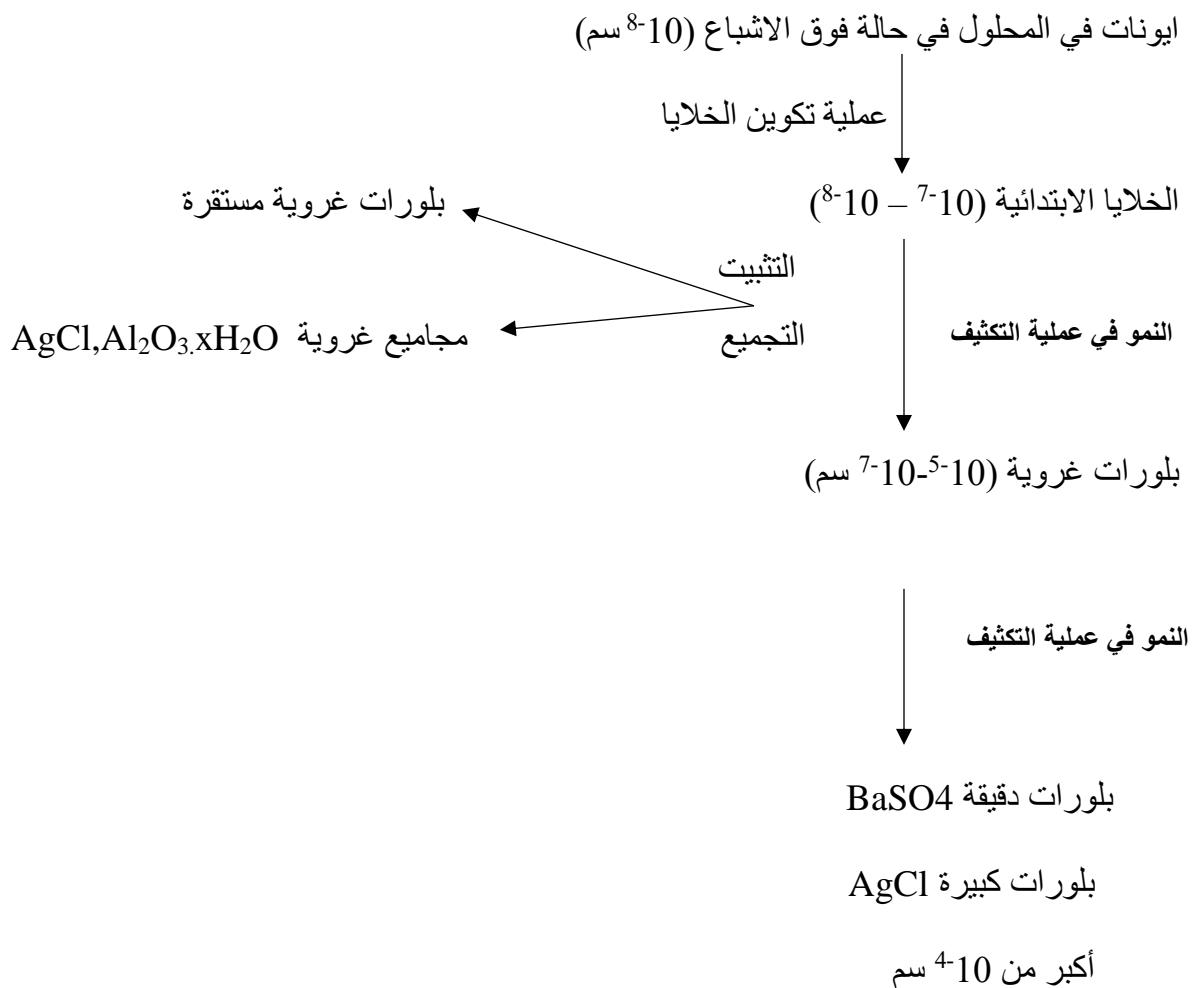
**المعاكسة** بصورة عامة اقل تماسكا بالراسب من الايونات الممتازة الأولية او الابتدائية وتكون ما يسمى بطبقة الايونات المعاكسة (Counter Ions layer) وتنمو هذه الطبقة بسبب وجود الايونات المختلفة الشحنة الأخرى بالإضافة الى الايونات المعاكسة ويمكن التمييز بين الايونات الممتازة الابتدائية والمعاكسة كما يلي:

اذا تمثل الايون المكون للبلورة والمتواجد في المحلول بتراكيز عالية وتكون الايونات مرتبطة بأوامر كيميائية بالبلورة وهذا بالنسبة للأيونات الممتازة الابتدائية في حين ان الايون المعاكس يمثل الايون المختلف الشحنة عن الايون الممتاز الابتدائي ويفضل الايون الأكثر تركيزا كما انه يكون مرتبط بالايون الممتاز بقوى الكتروستاتيكية.

ان العوامل التي تحدد طبيعة الايون الممتاز المعاكس تتضمن تركيز الايون وشحنته وطبيعة المركبات التي يدخل في تكوينها، فكلما زاد تركيز الايون وشحنته تزداد قابلية الامتزاز له وفي حالة تساوي الشحنات والتراكيز فان الايون الذي له القابلية على تكوين مركب شحيح الذوبان مع الايون الممتاز الابتدائي. فمثلا في عملية ترسيب ايون الكبريتات بالإضافة زيادة من كلوريد الباريوم يكون ايون الباريوم هو الايون الممتاز الابتدائي وفي حالة وجود ايونات النترات والبركلورات والكلوريدات فان ايون النترات يكون الايون المعاكس لتكوينه مع الباريوم مركبا اقل ذوبانا من بقية الايونات.



ويمكن تمثيل خطوات زيادة حجم البلورة بما يلي:



ومن هذه الخطوات يتضح ان جميع أنواع الرواسب تمر بالحالة الغروية اثناء تكوين الرواسب ومن ثم تنمو الى بلورات صغيرة او كبيرة معتمدة على طبيعة المادة المترسبة لذا يجب تناول الحالة الغروية.



## الحالة الغروية Amorphous state

ان لطبيعة الراسب اضافة الى شروط الترسيب الصحيحة دور مهم في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة. وفي كثير من الاحيان وخاصة عند عدم اتباع الطرق الصحيحة في الترسيب تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكلل وذلك بفعل الجاذبية الأرضية بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر بالعين المجردة ولكن عند امرار حزمه ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الأشعة فمن الممكن مشاهده تبعثر خطوط الأشعة الضوئية بسبب انعكاسها من على سطح الدقائق المعلقة في المحلول تدعى مثل هذه الظاهرة بتأثير تندال مثل هذه الرواسب تعرف بالرواسب الغروية والتي تكون محاليلها مشابهة للمحاليل الحقيقية ولكنها تختلف عنها بما يلي:

1- ان جسيمات العالق الغروي صغيرة جدا بحيث يتراوح نصف قطرها بين  $10^{-5}$  الى  $10^{-7}$  سم وتنفذ من خلال ورقه الترشيح الاعتيادية.

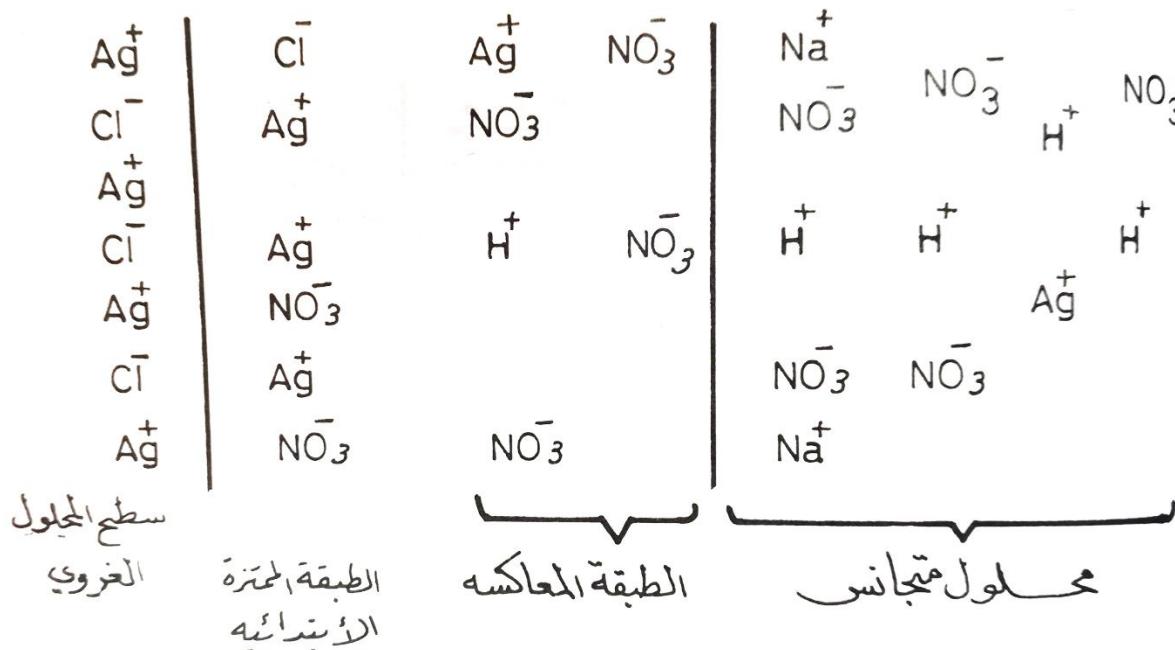
2- تتصف بتأثير تندال.

3- تمتلك دقائق العالق الغروي شحنة كهربائية ثابتة ومستقرة وهذا يؤدي الى تناfar الدقائق وعدم تجمعها وتتكللها. ونتيجة لذلك فان عدم استقرار العالق الغروي ناتج عن قوه التناfar الناتجة عن وجود الشحنات التي تحيط بالجسيمات مما يجعلها دائما على مسافات بعيدة عن بعضها في المحلول ولها مساحة سطحية كبيره مما يجعلها أكثر عرضة للتلوث سبب التصاق او ارتباط الايونات او الجزيئات على سطح الراسب بالامتزاز او المصطلح الثاني الادمصاص adsorption.

وقد وضع العالم بينث هان فايان قاعده بموجبها ان دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة اولاً كما انها تميل الى امتزاز الايونات الافضل بالشحنة وتفضل الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان وكذلك الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول.

فمثلاً إذا وجدت دقائق كلوريدي الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو عباره عن دقائق راسب كلوريدي الفضة. كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاخري الموجودة في المحلول مثل ايونات النترات والصوديوم وغيرها.

ان ايونات الفضة تكون مرتبطة بقوة بالطور الصلب وتعتبر جزء منه وبالتالي تعمل على ظهور شحنة موجبة على الطور الصلب (راسب كلوريد الفضة) وكما في الشكل التالي :



### طبيعة الايونات الضادة

ان وجود شحنة على سطح دقائق الراسب يؤدي الى حصول حالة من عدم التجانس في المحلول وتكون طبقة مضادة بالشحنة لدقائق الراسب وتبقى هذه الطبقة الضادة محتفظة بخلافها المائي الامر الذي يجعلها جزء منتشر نوعا ما في المحلول وليس جزء من الراسب الصلب وهذا يؤدي الى انتشار دقائق الراسب بدورها في المحلول وعموما تكون الرواسب الغروية على نوعين

1- المستحلبات ما هي عباره عن رواسب تحتوي على كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر ويكون الراسب ذو طبيعة جيلاتينية مثل رواسب هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد الالمنيوم وهي تكون محبة للماء **hydrophilic** ولا تفقده الا بدرجات حرارية عالية.

## 2- رواسب الصل **Sol precipitates**

مثل راسب كلوريد الفضة وكبريتيد النحاس والتي تحتوي على كميه قليلة من الماء ويكتفى التسخين عند 110 درجه مئوية لكي تفقد الماء ويكون الناتج غير محب للماء (hydrophobic) .

### **Coagulation of amorphous precipitate**

ان طبقة الايونات الضادة ستؤدى الى تناقض راسب بدلًا من تكتلها لذا ولغرض تكتل دقائق راسب الغروي ونموها الى دقائق اكبر عن طريق إزالة او تقليل تأثير الطبقة الضادة يحصل ما يعرف بعملية تكتل او تخثر راسب والتي تتم عن طريق تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الأصلية من خلال:

1- اضافه الكتروليت مناسب ذو شحنه عاليه معاكسه لشحنه الطبقة الضادة حيث ان امتزاز هذا الالكتروليت يؤدي الى تحطيم الطبقة الثانية المزدوجة.

2- عملية التسخين ورفع درجة الحرارة وهي المعمول عليها في التحليل الوزني والتي تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق مما يزيد من عدد الاصطدامات بينها الامر الذي يزيد من احتمال التقاء شحنة موجبة مع شحنة سالبة اخرى وبالتالي تجمع وتكتل دقائق راسب، وللجسيمات المتخترة صفات هي:

1- ان الطور الصلب غير بلوري

2- متصلة مع بعضها البعض بغير نظام

3- كثافتها اقل من راسب البلوري

4- ذات طبيعة مساميه وتكون عرضه للتلوث والاحتباس

تباعثر راسب Peptization

هي عكس عملية تخثر الراسب وتعرف بأنها العملية التي تنتكس بها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح والمفضلة في التحليل الوزني إلى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح غير مفضلة في التحليل الوزني ويحدث التبعثر في الحالات التالية

1- عند استخدام ظروف معاكسة لعملية التخثر

2- عند غسل الرأس بماء أو بمحلول الكتروليتي غير مناسب للرpus

## الحالة الغروية Amorphous state

ان لطبيعة الراسب اضافة الى شروط الترسيب الصحيحة دور مهم في الحصول على راسب ذو بلورات كبيرة. وفي كثير من الاحيان وخاصة عند عدم اتباع الطرق الصحيحة في الترسيب تبقى دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكلل وذلك بفعل الجاذبية الأرضية بحيث ان دقائق الراسب لا تظهر بالعين المجردة ولكن عند امرار حزمه ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الأشعة فمن الممكن مشاهده تبعث خطوط الأشعة الضوئية بسبب انعكاسها من على سطح الدقائق المعلقة في المحلول تدعى مثل هذه الظاهرة بتأثير تندال مثل هذه الراسب تعرف بالراسب الغروية والتي تكون محاليلها مشابهة للمحاليل الحقيقية ولكنها تختلف عنها بما يلي:

1- ان جسيمات العالق الغروي صغيرة جدا بحيث يتراوح نصف قطرها بين  $10^{-5}$  الى  $10^{-7}$  سم وتنفذ من خلال ورقه الترشيح الاعتيادية.

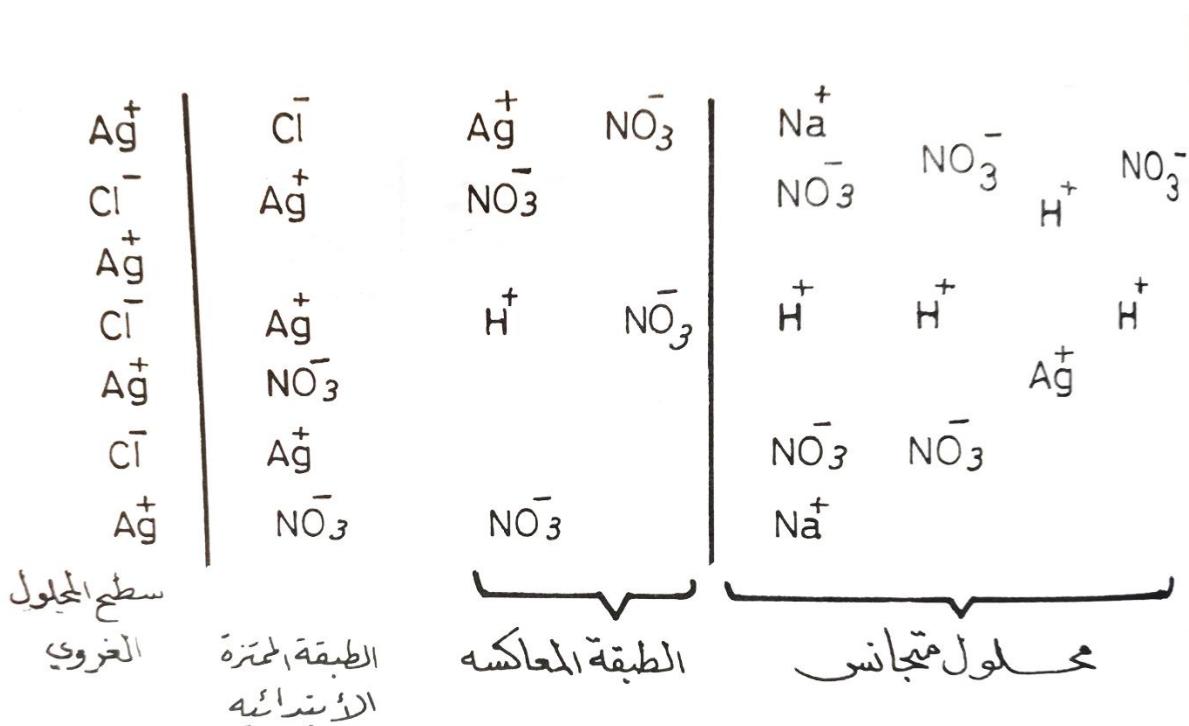
2- تتصف بتأثير تندال.

3- تمتلك دقائق العالق الغروي شحنه كهربائية ثابتة ومستقرة وهذا يؤدي الى تناfar الدقائق وعدم تجمعها وتتكللها. ونتيجة لذلك فان عدم استقرار العالق الغروي ناتج عن قوه التناfar الناتج عن وجود الشحنات التي تحيط بالجسيمات مما يجعلها دائما على مسافات بعيدة عن بعضها في المحلول ولها مساحة سطحية كبيره مما يجعلها أكثر عرضه للتلوث سبب التصاق او ارتباط الايونات او الجزيئات على سطح الراسب بالامتزاز او المصطلح الثاني الادمصاص adsorption.

وقد وضع العالم بينث هان فايان قاعده بموجبها ان دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة اولاً كما انها تميل الى امتزاز الايونات الافضل بالشحنة وتفضل الايونات التي تكون معها مركبات شحيمه الذوبان وكذلك الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول.

فمثلاً إذا وجدت دقائق كلوريدي الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو عباره عن دقائق راسب كلوريدي الفضة. كما انها تميل الى امتزاز الايونات الافضل الموجودة في المحلول مثل ايونات النترات والصوديوم وغيرها.

ان ايونات الفضة تكون مرتبطة بقوة بالطور الصلب وتعتبر جزء منه وبالتالي تعمل على ظهور شحنة موجبة على الطور الصلب (راسب كلوريد الفضة) وكما في الشكل التالي :



طبعه الايونات الضادة

ان وجود شحنه على سطح دقائق الراسب يؤدي الى حصول حاله من عدم التجانس في المحلول وتكون طبقة مضادة بالشحنة لدقائق الراسب وتبقى هذه الطبقة الضادة محتفظة بخلافها المائي الامر الذي يجعلها جزء منتشر نوعا ما في المحلول وليس جزء من الراسب الصلب وهذا يؤدي الى انتشار دقائق الراسب بدورها في المحلول وعموما تكون الرواسب الغروية على نوعين

1- المستحلبات ما هي عباره عن رواسب تحتوي على كميه كبيره من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر ويكون الراتب ذو طبيعة جيلاتينية مثل رواسب هيدروكسيد الحديديك وهيدروكسيد الالمنيوم هو تكون محبه للماء hydrophilic ولا تفقده الا بدرجات حرارية عاليه.

## 2- روابض الصل *Sol precipitates*

مثل راسب كلوريد الفضة وكبريتيد النحاس والتي تحتوي على كميه قليله من الماء ويكفي التدخين عند 110 درجه مئوية لكي تفقد الماء ويكون الناتج غير محب للماء (hydrophobic).

### عملية تكتل الراسب الغروي *Coagulation of amorphous precipitate*

ان طبقه الايونات الضادة ستؤدى الى تناfar دقائق الراسب بدلا من تكتلها لذا ولغرض تكتل دقائق الراسب الغروي ونموها الى دقائق اكبر عن طريق ازاله او تقليل تأثير الطبقة المضادة بما يعرف بعمليه تكتل او تخثر الراسب والتي تتم عن طريق تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الأصلية من خلال:

1- اضافه الكتروليت مناسب ذو شحنه عاليه معاكسه لشحنه الطبقة المضادة حيث ان امتزاز هذا الالكتروليت يؤدي الى تحطيم الطبقة الثانية المزدوجة.

2- عملية التسخين ورفع درجة الحرارة وهي المعمول عليها في التحليل الوزني والتي تؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق مما يزيد من عدد الاصطدامات بينها الامر الذي يزيد من احتمال التقاء شحنة موجبة مع شحنة سالبة اخرى وبالتالي تجمع وتكتل دقائق الراسب، وللجسيمات المتخترة صفات هي:

1- ان الطور الصلب غير بلوري

2- متصلة مع بعضها البعض بغير نظام

3- كثافتها اقل من الراسب البلوري

4- ذات طبيعة مساميه وتكون عرضه للتلوث والاحتباس

تبعثر الراسب *Peptization*

هي عكس عملية تخثر الراسب وتعرف بأنها العملية التي تنتكس بها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح والمفضلة في التحليل الوزني إلى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح غير مفضلة في التحليل الوزني ويحدث التبعثر في الحالات التالية

1- عند استخدام ظروف معاكسة لعملية التخثر

2- عند غسل الرأس بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب للرضع

## **تجنب التلوث وطرق معالجته:**

ان معالجة التلوث تختلف بحسب نوعية التلوث الحاصل لذلك يمكن تقسيمها الى:

1- تلوث لا يمكن تجنبه الا بالفصل المسبق للأيونات الملوثة كما في حالة التلوث بسبب التربب التلقائي فمثلا: إذا وجدت ايونات من اليود مع الكلور فان اليود يتداخل عند ترسيب الكلوريد على هيئة  $\text{AgCl}$ .

2- تلوث يمكن السيطرة عليه وتجنبه وبالتالي يمكن تقليل الأخطاء الناجمة عنه. مثلا التلوث بسبب الارتفاع الموضعي للاس الهيدروجيني نتيجة لإضافة العامل المرسب. كما في حالة اضافة هيدروكسيد الامونيوم وذلك بإضافة محلول منظم.

ذلك يمكن تقليل تلوث راسب كبريتات الباريوم بالامتزاز الداخلي لأيونات الكلوريد وذلك بإضافة كلوريد الباريوم الى حامض الكبريتيك وليس العكس. ولكن هذه تجعل الراسب معرض لامتزاز الكاتيونات وهو تلوث أكثر خطرا من التلوث بالابيونات.

❖ ومن العمليات المهمة التي يمكن ان يتبعها محلل الكيميائي لغرض معالجة التلوث:

### **1- الترسيب من المحاليل المخففة:**

يزداد التلوث عادة بزيادة تركيز المواد الملوثة ولهذا يفضل الترسيب في محاليل مخففة. وحسب قاعدة فون فايمرن فإنه تكون قيمة  $Q$  صغيرة في وحدة الحجم في المحلول إذا حصل الترسيب من محاليل مخففة بينما تكون  $S$  ثابتة عند تكون حالة فوق الاشباع النسبية  $(\frac{Q-S}{S})$  صغيرة وعندئذ يتكون الراسب ببطء بنمو النوى البلورية بأعداد قليلة وبحجوم كبيرة نسبيا. الا ان للتخفيف حدودا. فزيادة حجم المحاليل يؤدي الى زيادة فقدان الراسب بالذوبانية وان عمليات الترسيب والترشيح ستكون بطيئة ومملة. لذا يجب التوافق بين حجوم المحاليل المستعملة والظروف المناسبة للترسيب والهضم والترشيح والغسل.

حيث ( $Q$ ) هو تركيز المادة المضافة قبل الترسيب الابتدائي والتي تمثل درجة فوق الاشباع، وان ( $S$ ) ذوبانية الراسب. وتمثل ( $S-Q$ ) درجة فوق الاشباع في لحظة تكون نوى الراسب. وهذه العلاقة مفيدة وقابلة للتطبيق عندما تكون ( $Q$ ) أكبر من ( $S$ ) لأنها تمثل حالة فوق الاشباع التي تؤدي الى الترسيب. ولهذا فان عملية الترسيب تمر بمراحلتين: الأولى هي عملية لتكوين النوى (نوى الراسب) وذلك بتجمع حد أدنى من الايونات او الجزيئات لتكوين الراسب. المرحلة الثانية

وتتضمن نمو الدقائق او البلورات وزيادة حجمها. وتعتمد سرعة النمو هذه على المساحة السطحية لتجمع الكاتيونات والانيونات وعلى حالة فرق الاشباع النسبية لفرضية فون فايمز:

$$\text{عدد النويات} = K \times \frac{Q-S}{S} = \text{سرعة الترسيب الابتدائي}$$

على ان تكون النسبة  $\left(\frac{Q-S}{S}\right)$  على اقل ما يمكن وذلك للحصول على بلورات قليلة لكنها كبيرة الحجم.

## -2- اضافة العامل المرسّب ببطء مع التحريك:

تؤدي اضافة العامل المرسّب ببطء مع التحريك المستمر سواء كان بالقضيب الزجاجي او التحريك الميكانيكي، يؤدي الى ابقاء  $Q$  صغيرة وتؤدي الى نمو بلورات كبيرة منتظمة. ويجب الاحتراس من الاضافة وعدم التركيز على موضع معين لأن ذلك يؤدي الى حصول حالة فوق اشباع عالية نسبياً تؤدي الى تكون نوى بلورية كثيرة لكنها صغيرة الحجم سهلة التلوث. غالباً ما يضاف العامل المرسّب بزيادة طفيفة للتأكد من تمام الترسيب ولنطحنة الذوبانية للراسب بتأثير الايون المشترك.

## -3- اتباع الظروف المثلثى للتجربة والسيطرة عليها:

يمكن تقليل الاخطاء الناجمة عن التلوث باتباع الظروف الملائمة والسيطرة عليها، فتلغى  $\text{BaSO}_4$  بالامتزاز الداخلي لأيون الكلوريد يمكن تقليله بإضافة محلول كلوريد الباريوم الى محلول حامض الكبريتيك وليس العكس.

كما ان ترسيب ايونات الفضة على شكل  $\text{AgCl}$  بإضافة زيادة طفيفة من ايونات الكلوريد كعامل مرسّب فان ايونات الكلوريد الأولى تمتاز على سطح دقائق الراسب (الراسب يتميز ايوناته) اما الطبقة الخارجية المعادلة فستكون على شكل كاتيونات ملوثة للراسب. لكن لو اجري الترسيب في وسط من حامض النتريك فأيونات الهيدروجين الموجبة ستكون غالبة على الأيونات الأخرى الموجبة وتحل محلها. لذلك فان حامض  $\text{HCl}$  سيترسب تربساً مشاركاً مع  $\text{AgCl}$ ، وحامض الهيدروكلوريك مادة متطابقة تزال في درجة حرارة تجفيف راسب  $\text{AgCl}$ .

كما يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديديك من وسط يحوي ملح الكتروليتي مثل نترات الأمونيوم. فالطبقة الممتازة الأولى هي ايونات الهيدروكسيل السالبة، اما الطبقة المعادلة فستكون ايونات

الأمونيوم الموجبة، لذا فان المركب الذي سيشارك ترسب هيدروكسيد الحديديك هو أحد مركبات الأمونيوم المتطايرة، ويزال اما بالتجفيف او الحرق.

#### 4- الترسيب من محليل ساخنة:

الترسيب من المحاليل الساخنة يجعل النواة الصغيرة المكونة للراسب أسرع اندماجا مع بعضها لتكوين البلورات الكبيرة منتظمة الشكل والحجم قليلة التلوث. وذلك لأن في المحلول الساخن تكون  $S$  في علاقة فون فايمرن أكبر منه في درجات الحرارة المنخفضة، وعندئذ تكون قيمة  $S-Q$  منخفضة، وبالتالي يكون فوق الاشباع النسيي منخفضا ويكون الترسيب بطينا قليلاً للتلوث. (لذا تسخن المحاليل عادة قرب درجة الغليان او لا ي درجة حرارة ملائمة).

#### 5- اختيار الدالة الحامضية المناسبة للترسيب:

تعتمد شحنة الأيونات المعادلة على اشارة شحنة الأيون الممترز اولا على سطح الراسب. وتنتأثر هذه الشحنة بالدالة الحامضية للمحلول. فيترسب هيدروكسيد الحديديك في أي pH فوق 3. فإذا تكون راسب  $\text{Fe(OH)}_3$  في وسط حامضي فإنها تجذب ايونات الهيدروجين الموجبة التي تعادلها الايونات السالبة. وهذا لا يشكل خطرا وخاصة إذا كان الحامض متطايرا حيث تتخلص منه بالتسخين. أما إذا رسب في وسط قاعدي فان الراسب يمتاز على سطح ايونات الهيدروكسيل السالبة التي تعادل بآيونات موجبة وهذه تتشكل تلوث واضح لا يمكن تجاوزه لأنها تكون مركبات غير متطايرة (اكاسيد معدنية) عندما يسخن او يحرق الراسب. ولكن إذا كانت الأيونات المعادلة ايونات الامونيوم فإنها تتطاير عند حرق الراسب ويصبح الراسب غير ملوث.

وبصورة عامة يمكن تجنب التلوث بسبب تكون مراكز  $\text{H}$  موضعية باستخدام محليل منظمة مثل  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$  ومحلول  $\text{CH}_3\text{COOCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$  او الترسيب من المحاليل المتGANSE.

## 6- هضم الراسب:

تزداد نقاوة بعض الرواسب عند اجراء عملية الهضم عليها. ويعرف هضم الراسب بترك الراسب مع المحلول الأم (بعد تسخينه وتحريكه) لفترة معينة من الزمن في درجة حرارة اقل من الغليان (90-95) درجة مئوية. يطلق على عملية الهضم تعثيق او تعمير الراسب Aging of the Precipitate والتي تحصل خلالها بعض التغيرات. حيث تندمج النوى الصغيرة ببعضها بتأثير درجة الحرارة لتكون بلورات أكبر تترسب في قعر المحلول، فعملية الاندماج هذه وتكوين البلورات الكبيرة تخلص الراسب من نسبة عالية من الأيونات الملوثة الذائبة في المحلول.

تؤدي عملية هضم الراسب الى تقليل تكوين الفجوات والجيوب بين دقائق الراسب لأن عملية الهضم تبطيء من عملية الترسيب وتزيد في نمو حجم البلورات المتكونة فتقلل الترسيب المشارك.

الا ان عملية الهضم غير مجدية مع الرواسب الجيلاتينية مثل راسب هيدروكسيد الحديديك او هيدروكسيد الالمنيوم التي لها القابلية على جذب الايونات من المحلول او الالتصاق بالراسب كما ان عملية الهضم لمثل هذه الرواسب تحفز الترسيب اللاحق وتلوث الراسب الاصلي براسب جديد.

## 7- عملية غسل الراسب:

تعتبر عملية غسل الراسب عملية ضرورية للتخلص من الملوثات الكائنة مع المحلول الأم او المرافقه للعامل المرسب. وان غسل الراسب يقلل من كمية الايونات الممتزة على سطح الراسب لأن اضافة دفعات من محلول الغسيل تؤدي الى نشوء توازنات جديدة على حساب توازنات الايونات الملوثة مع الراسب اعتمادا على التوازن الحاصل ما بين الايونات الملوثة مع الراسب والايونات الموجودة في المحلول. وبتعبير آخر فان جزء من هذه الايونات سوف تنتقل الى المحلول بموجب

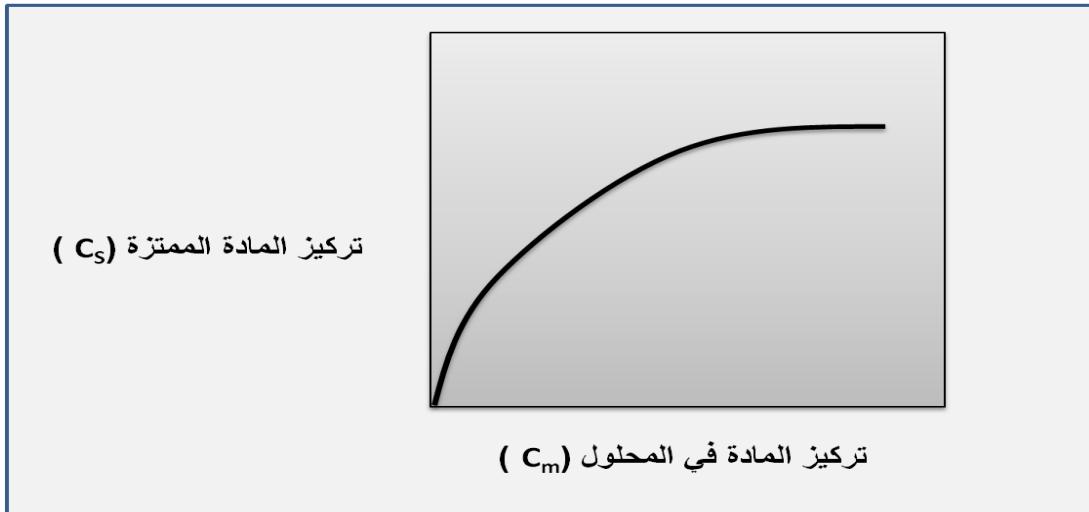
معادلة هنري- فان:

$$K = \frac{C_s}{C_m} = \frac{\text{تركيز الايونات على السطح الماز}}{\text{تركيز الايونات في المحلول}} = \frac{\text{كمية ثابتة}}{\text{كمية ثابتة}}$$

اما إذا كانت كمية التلوث بسبب الامتزاز السطحي كبيرة فإنها تخضع لمعادلة فرويندلش:

$$K = \frac{C_s}{(C_m)^{1/n}}$$

حيث (n) كمية أكبر من الواحد تعتمد قيمتها على طبيعة الراسب والمواد الممتزة ومن الشكل التالي يمكن توضيح الحقائق التالية:



- 1- تزداد كمية الامتازار بشكل خطى عند زيادة تركيز الايونات فى المحلول (أى علاقه هنري) ثم تصبح الزيادة غير خطية (أى علاقه فرويندلش).
  - 2- عند ترشيح الراسب واضافه دفعه من محلول الغسيل فان جزء من الايونات الممتزة ستنقل من سطح الراسب الى محلول الغسيل حتى تنشأ حالة توازن جديدة.
  - 3- ان عملية الغسل تصبح اقل كفاءة كلما قلت كمية الايونات الممتزة على سطح الراسب اي انه لا جدوى من الاستمرار بعملية الغسل الى مالانهاية.
- ان كمية محلول الغسيل يجب ان تكون محددة وزيادتها قد تؤدي الى فقدان كمية من الراسب بسبب الذوبانية بدل من ازالة الايونات الملوثة.

ان عملية الغسيل تكون مؤثرة في ازالة وتقليل التلوث بالامتازار السطحي، ولا تأثير له على بقية انواع الملوثات الأخرى.

ويفضل ان لا تملأ ورقة الترشيح بمحلول الغسيل بل يصل الى منتصف ورقة الترشيج كي يتركز الراسب في قاع الورقة.

والغسل عدة مرات بنفس الكمية من محلول الغسل تعتمد على عوامل كثيرة منها ذوبانية الراسب وخواصه الكيميائية واحتمال عودة الحالة الغروية وطبيعة الملوثات المطلوب ازالتها.

ولا يستخدم الماء بصورة عامة لغسل الرواسب لأنه يساعد على تبدد الراسب وحصول الحالة الغروية، كما انه يزيد من ذوبانية الراسب، إذا لم يكن هناك ايون مشترك يقلل من ذوبانية الراسب.

هناك عدة انواع من محاليل الغسيل لتنظيف الراسب من الملوثات حسب الدور الذي تقوم فيه:

#### **أ- محاليل تمنع عودة الحالة الغروية للراسب:**

تظهر الحالة الغروية غالبا في الرواسب الجيلاتينية وقلما تظهر في الرواسب البلورية وان تبدد الراسب وتحوله الى الحالة الغروية يؤدي الى مروره من ورق الترشيح. اضافة الى ان الرواسب الغروية صعبة الترشيح وتستغرق وقتا طويلا. لهذا يجب ان يحتوي محلول الغسيل الكتروليت مناسب لا يتفاعل مع الراسب ولا يزيد من ذوبانيته كما يجب ان يكون سهل التطوير. مثل ذلك استخدام محلول مخفف من نترات الامونيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديديك او استخدام محلول 1% حامض النتريك لغسل راسب كلوريد الفضة. حيث تحل ايونات الهيدروجين محل ايونات الصوديوم في الطبقة المضادة والحسيبة ترسب حامض الهيدروكلوريك مع الراسب وهو سهل التطوير بخلاف كلوريد الصوديوم.

#### **ب- محاليل تقلل ذوبانية الراسب:**

يفضل احتواء محلول الغسيل على ايون مشترك مع الراسب بتركيز معتدل لغرض تقليل ذوبانية الراسب. ويجب اختيار الايون المشترك بعناية ودراسة عملية، لأن زيادة الايون المشترك قد تؤدي الى تكوين معقدات ذاتية مع الراسب وفي حالة اخرى يزيد من الامتزاز السطحي على سطح الراسب، فاستخدام الماء المقطر في غسل راسب اوكزالات الكالسيوم يؤدي الى ذوبان 0.7 ملغم من الراسب في 100 مل من ماء الغسل. بينما تتحفظ هذه النسبة بشكل كبير جدا عند استخدام نفس الحجم من اوكزالات الالمنيوم كمحلوٌ غسل بدلاً من الماء.

كما ان اضافة مذيبات عضوية يقلل من ذوبانية بعض الرواسب مثل كبريتات الرصاص. فذوبانية كبريتات الرصاص في الماء تساوي 4.2 ملغم لكل 100 مل بينما ذوبانيته في نفس الحجم من الايثانول هي كمية يمكن اهمالها (50% ايثانول + 50% ماء). ويمكن استعمال محلول حامض الكبريتيك المخفف كمحلوٌ غسل مفيد لراسب الكبريتات.

#### **ج- محاليل تمنع التحلل المائي لأملاح الحوامض والقواعد الضعيفة:**

إذا كان الراسب ملحاً لحمض ضعيف فيوجد خطر من التحلل المائي عن غسل الراسب بالماء المقطر فيكون أحد نواتج التحلل المائي هذا قاعد ولهذا يفضل في مثل هذه الحالات ان يكون محلول الغسيل قاعديا.

مثلاً ذلك راسب  $Mg(NH_4)PO_4$  يميل إلى التحلل المائي مكوناً فوسفات حامضية  $HPO_4^{=}$  وايونات الهيدروكسيل. ولمنع حصول مثل هذا التحلل المائي يغسل هذا الراسب عادة بمحلول أمونيا مخففة.

وفيمما يلي خلاصة للشروط الواجب توفرها في محليل الغسيل:

- 1- لا يعيّد الراسب إلى الحالة الغروية أو شبه الغروية ولا يشتت دقائق الراسب أو يقلل حجم الدقائق بل على العكس يساعد على انتظام هذه الدقائق وتبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازالتها من الرواسب أثناء الحرق.
- 2- لا تأثير لها على الذوبانية الراسب وتساعد على ذوبانية المواد الغريبة.
- 3- لا يكون مركبات متطابقة مع الراسب أو سهلة الانحلال او مركبات ذاتية.
- 4- يجب ان لا يكون لتفاعلاته مع الشوائب نواتج تؤدي الى تلوث الراسب مرة اخرى.
- 5- ينبغي ان يكون سهل التطابير في درجات حرارة التجفيف.

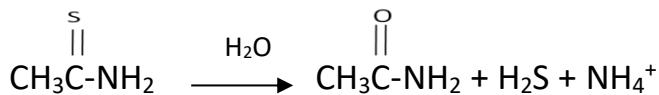
## 8- الترسيب من المحاليل المتتجانسة Precipitation from Homogeneous Solutions

**Solution:**

ويقصد به ان العامل المرسّب يتولد تولاً بطيئاً في داخل محلول المراد ترسيب الأيون منه وذلك عن طريق تفاعل كيميائي مناسب وحال تكون العامل المرسّب وتماسه بالايون المراد ترسيبه يقع الترسيب. ويلجأ إلى هذا النوع من الترسيب في حالة تكون مراكز فوق اشباع موضعية عالية على الرغم من استخدام محليل مخففة واضافة بطيئة وتحرييك مستمر. وفيما يلي امثلة على الترسيب المتتجانس:

- A- ترسيب المجموعة الثانية في التحليل النوعي على شكل كبريتيدات:

ترسب هذه المجموعة على شكل كبريتيدات باستخدام  $H_2S$  المتحرر من التحلل المائي للمركب العضوي ثايو است امايد:



#### بـ ترسيب هيدروكسيد الالمنيوم وهيدروكسيد الحديديك:

يتولد العامل المرسب هنا والذي هو الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا في 100 درجة

مئوية:



وبفعل ايون الامونيوم المنظم فيمكن السيطرة على pH المحلول بحدود 7.5 وهو ال pH الملائم لترسيب الحديديك او الالمنيوم لكنه يمنع ترسب ايونات المغنيسيوم على شكل هيدروكسيد.

#### جـ ترسيب كبريتات القلويات الترابية:

يستفاد من تكوين الكبريتات في المحلول المتجانس في ترسيب كبريتات الفلزات ذات الذوبانية العالية مثل كبريتات الكالسيوم. ويتم الحصول عليه من التحلل المائي لمركبات الكبريتات العضوية مثل كبريتات ثنائي المثيل او كبريتات الايثيل:



فتحرر الميثانول او الايثانول الى المحلول يقلل ذوبان الراسب المتكون.

#### ❖ مزايا الترسيب المتجانس:

- 1- تترسب البلورات ببطء لذا تكون كبيرة الحجم.
- 2- كبر حجمها يجعلها سهلة الترشيح.
- 3- الراسب المتكون يكون خالي من الشوائب الداخلية والسطحية (الترسيب المشارك واللاحق).
- 4- بسبب نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعل بالإمكان حرقه بدرجات حرارية أقل مقارننا بالراسب المتكون بالطريقة الاعتيادية.

#### ❖ عيوب الترسيب المتجانس:

1- يبدأ الترسيب عادة على جدران الإناء أو على قضيب التحرير و هنا يسبب صعوبة ازالة الراسب.

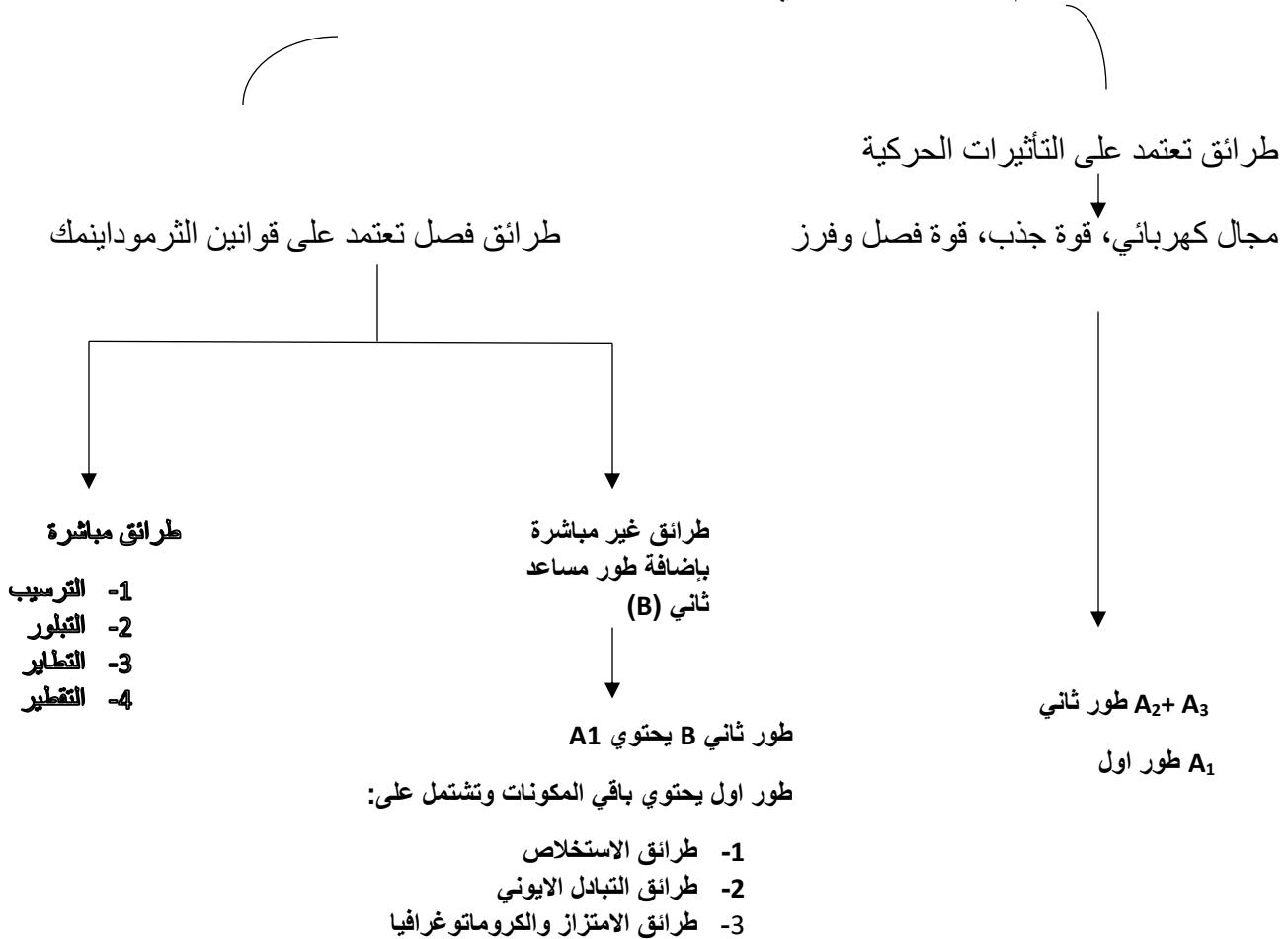
2- الترسيب في محاليل متجانسة يحتاج الى وقت اطول من الطرق الاعتيادية.

3- ان استعمال المذيبات العضوية يجعل من الطريقة عالية الكلفة مقارنة بالطرق الاعتيادية.

## 1-2 طرق الفصل Separation methods

تتضمن تحويل النظام ذي الطور الواحد إلى طورين أو أكثر بحيث يتركز المكون المراد فصله إما مباشرة مثل عملية ترسيب أيون الكلوريد بالإضافة العامل المرسيب محلول نترات الفضة وبذلك يتحول إلى طور صلب صغير بعد الترشيح والغسل بمحلول غسل مناسب أو باستخدام الطاقة الخارجية كالتسخين في عملية التقطر أو التحلل الكيميائي. أو غير مباشرة وذلك بالإضافة طور ثانٍ إلى الطور الأول لا يمتزج معه بحيث يمكن للطور الثاني المضاف أن ينتقل إليه المكون المراد فصله، وغالباً ما يكون الطور الثاني أقل حجماً من الطور المائي الأصلي الحاوي على المكون المراد فصله. ومن هذه الطرق المستخدمة الاستخلاص بالمذيب solvent extraction أو التبادل الايوني ion exchange وكل الطرق الكروماتوغرافية المتعددة chromatographic methods. وبعبارة أخرى تتضمن تحويل النظام ذو الطور الواحد إلى نظام ذي عده اطوار بحيث يكون المكون  $A_1$  المطلوب تقديره أو فصله بقدر الإمكان في أحد الاطوار والمكونات الأخرى في طور اخر كما في المخطط التالي:

نظام أو طور واحد يحوي على المكونات  $A_n \dots A_3 + A_2 + A_1$



## 2-2 تصنیف طرق الفصل Classification of separation methods

اقتراح عدّة وسائل متنوعة لتصنیف طرق الفصل. ولكن أكثر الطرق الشائعة تم تصنیفها تبعاً لطبيعة الأطوار المتضمنة في عملية الفصل. ويبيّن الجدول (2-1) تصنیفاً لطرق الفصل على أساس طبيعة الأطوار المتضمنة في عملية الفصل

الجدول (2-1) تصنیف طرق الفصل

نوع الطور	اسم العملية	حالة النموذج	معاملة النموذج	الوسائل الشائعة لفصل الطور
1- صلب - سائل	ترسيب الترسيب الكهربائي الاستخلاص بالإذابة التبادل الايوني كروماتوغرافيا الامتراز	محلول محلول صلب محلول محلول	كافش مرسب تيار كهربائي مذيب انتقائي مبادل ايوني ممترز صلب	التريشيج والفرز إزالة الراسب من القطب التريشيج عمود معباً عمود معباً
2- صلب - غاز	تسامي امتراز انتقائي	صلب غاز	حرارة ممترز صلب	مرور الغاز بالمكثف ضخ الغاز خلال ممترز
3- سائل - سائل	الاستخلاص كروماتوغرافيا التوزيع الترسيب الكهربائي على كاثود الزئبق	محلول محلول	مذيب غير ممترز مائع ممسوك على نسيج صلب تيار كهربائي وكاثود الزئبق	قمع فصل عمود معباً قمع فصل
4- سائل - غاز	تقطر كروماتوغرافيا سائل - غاز امتصاص انتقائي	محلول غاز غاز	حرارة مائع ممسوك على نسيج صلب مذيب انتقائي	عمود ومكثف عمود معباً ضخ الغاز خلال مذيب

## 3-2 المتداخلات Interferences

قد يوجد في بعض الأحيان قياسات تحليلية خاصة specific ل المادة واحدة. وعموماً يتأثر تدبير تركيز مادة بمشاركة مواد أخرى مرافقة ولذلك فإنّ التأثير المتداخلات تعتبر في الغالب قاعدة مهمة في التحليل الكمي الاستثنائي. وهناك طريقتان شائعتان لمعاملة المتداخلات عند اجراء تحليل كيميائي.

## 4-2 الحجب الكيميائي Chemical masking

يمكن تسهيل عملية الفصل بإضافة كواشف تعقيد complexing reagents تتفاعل بانتقائية مع المادة المتداخلة ولمنع تفاعلات غير مرغوب فيها بحيث لا يؤثر ذلك على عملية الفصل ذاتها. وعلى سبيل المثال عند التقدير اليوديدي Iodometry للنحاس بوجود الحديد الثلاثي يمكن حجب تفاعل الحديد الثلاثي مع اليوديد بتكوين معقد مستقر مع الفلوريد أو ايون الفوسفات وكذلك يحجب تداخل الحديد III في التقدير

اللوني للمنغنيز(كيرمنكنات) وذلك بادخال ايون الفوسفات وتدعى الكواشف التي تمنع التداخل بهذه الطريقة بعوامل الحجب (masking agent) وممكن ان يتم الحجب ب:

### 1- ضبط الاس الهيدروجيني pH

يتربّس كل من الحديد الثلاثي والمنغنيز والكوبالت من محاليلها القلوية كأكسيد مائية oxide anhydrous ولكن عند pH 3 يترسب الحديد فقط.

### 2- التحكم بحالة التأكسد control of oxidation state

يتربّس كل من الالمنيوم والكروم الثلاثي (أكسيد مائية) من محلول قلوي ولكن عند اكسدة الكروم الثلاثي الى كرومات سيترسب الالمنيوم فقط.

### 3- تكوين أيونات معقدة formation of complexations

يكون كل من أيون الكلوريد واليود راسبين عند اضافه نترات الفضة ولكن بوجود هيدروكسيد الالمنيوم سيترسب يوديد الفضة فقط حيث يعمل الهيدروكسيد على اذابه راسب كلوريد الفضة مكوناً معقد الامونيا النائب  $[Ag(NH_3)_2]^+$  الأكثر استقراراً. يفهم من هذا ان تأثير الحجب يجعل الفصل الفيزيائي غير ضروري وعلى هذا الأساس نجد ان كلا من الحديد الثلاثي والنحاس الثنائي يتفاعل مع ايون اليود لينتج اليود  $I_2$  كمياً . وعند اضافه الفلوريد يتتحول الحديد الى معقد الفلوريد النائب وبهذا لا يتفاعل مع ايون اليود بينما يمكن للنحاس ان يستمر مع تفاعله مع ايون اليود دون تداخل الحديد . ولذا يكن تقدير النحاس حجمياً.

## 4- الازالة الفيزيائية physical isolation

تشمل عملية الإزالة الفيزيائية للمادة المرغوب فيها في طور منفصل الخطوات الآتية:

1- تكوين نظام طورين tow-phase system احدهما يحتوي على المتداخلات والأخر المادة المرغوبة

2- فصل ميكانيكي للطورين

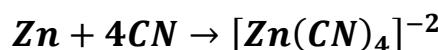
3- استبقاء كمي للطور الذي المادة ذات الاهتمام

## 5- عملية ازالة الحجب

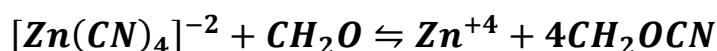
وهي عملية تحرير الأيون الفلزي أو المادة المتداخلة مع المعقد ويمكن ان تتم كما يلي:

1- تنظيم ال PH

2- تكوين معقد أكثر استقراراً من معقد الأيون مع عامل الحجب فمثلاً عند تسريح  $Zn^{2+}pb^{2+}$  مع EDTA القياسي عند تقدير Pb يجب أولاً حجب الخارصين وكما يلي اذا تكون معقد ذائب لا يتداخل اثناء



عملية التسريح ليتم بعد ذلك تسريح الرصاص مع ال EDTA حتى الوصول الى نقطه نهاية التفاعل ولغرض تقدير الخارصين يجب ازالة عامل الحجب وذلك بإضافة الفورما لدبيايد في وسط حامضي



بعد ذلك يسحح الخارجيين مع EDTA بعد تحرره من الحجب.

## 7-2 طرق الفصل التي تعتمد على التوازنات الترموديناميكية

ولغرض فصل مكون ما مثل  $A_1$  فان كميته الأصلية ستتوزع اثناء عملية الفصل بين الطورين، وان عملية التوزيع هذه عمليه ديناميكية (حركيه) يستمر فيها انتقال دقائق المكون ( $A_1$ ) من الطور الأول الى الطور الثاني والعكس صحيح الى حين نشوء حالة توازن بين الطورين حيث يعبر هذا التوزيع لمكون A مقاييس لکفاءة أو فعالية الفصل المطلوب (separation effect) وعند ثبوت درجة الحرارة فان احتماليه بقاء المكون ( $A_1$ ) في الطور الأول أو الثاني فتوقف على عده متغيرات

- 1- حجوم الاطوار (الممثلة بحجم الطور الأول والثاني ( $V_1, V_2$ ))
- 2- عدد مرات الاستخلاص (n)
- 3- القوة المؤثرة بين الدقائق في الطورين مثل
  - أ- قوى التشتت dispersion forces وهي قوه غير قطبيه كان يكون المذاب مادة غير قطبيه والمذيب ماده غير قطبيه أيضا فالذوبان يعتمد على الانشار أي انتشار دقائق المذاب بين دقائق المذيب
  - ب- قوى الاستقطاب polarization forces وتنشأ هذه القوى عند امتلاك المذاب والمذيب عزم ثانوي القطب ثابت.
- ت- قوة الحث Induction forces قد يؤدي امتلاك أحد المكونات لعزم ثابت الى خلق عزم للمكون الآخر عن طريق الحث

ج- قوى كيميائية chemical forces ومنها:

- 1- القدرة على تكوين او اصر ايونيه أو شبكة بلورية.
- 2- تكوين او اصر هيدروجينية
- 3- تكوين معقدات.
- 4- حصول متفاعلات اكسده أو احتزال.

وللحصول على عملية فصل أو لكي تكون طريقة الفصل معتمده يجب

- 1- ان لا يزيد ما تبقى من مكون  $A_1$  المراد تقديره أو فصله عن 0.1 %
- 2- عدم جواز انتقال أكثر من 0.1 % من المكونات الأخرى  $A_1, A_2, \dots, A_n$  الى الطور الثاني.

## الاستخلاص Extraction

في الغالب يشار إلى تقنيتي

1- استخلاص صلب – سائل وتسماى الاذابة الانتقائية Selective dissolution وفيها يعامل النموذج الصلب مع سائل معين (مذيب انتقائى) أي يذيب أحد المكونات دون بقية مكونات النموذج.

2- عملية استخلاص سائل – سائل وهذه العملية أكثر شيوعا وتدولا وتدعى بالاستخلاص بالمذيب وتعتمد على توزيع المذاب بين طورين من سائلين غير ممتزجين لا يتآثر أحدهما بالآخر إلى حين حصول حالة اتزان عند تساوي الطاقة الحرية Free energy للمادة المذابة في كلا الطورين وللحصول على فصل أفضل بالاستخلاص يجب اختيار طور مساعد يمتاز بما يلي:

- 1- لا يمترزج مع الماء
- 2- تكون ذوبانية المكون المراد فصله او تقديره أكبر ما يمكن، لذلك فان طريقة الفصل بالاستخلاص تعتبر طريقة فصل غير مباشرة لأنها يضاف طور مساعد ولا ينشأ تفاعل كيميائي بينهما.

## معامل التوزيع Distribution Coefficient

ان عملية توزيع جزيئات المكون بين الطورين تعتبر عملية ديناميكية يحصل فيها انتقال مستمر لجزيئات المكون من الطور الأول إلى الطور الثاني وبالعكس، وعند تساوي الطاقة الحرية في كلا الطورين يحصل حالة اتزان أي عند تساوي الجهد الكيميائي للمكون الأول مع الجهد الكيميائي في الطور الثاني. ويمكن إيجاد الجهد الكيميائي للمكون A المذاب في الطور الأول  $\mu_1^\circ$  وجده الكيميائي عند ذوبانه في الطور الثاني  $\mu_2^\circ$  من الصيغة الخاصة لمعادلة نرنست. فعند المحاليل المخففة يكون:

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2$$

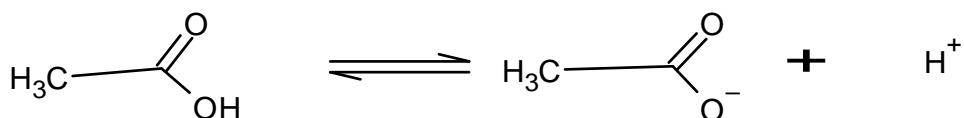
حيث  $x_1, x_2$  هي التراكيز المولارية في الطور الأول والثاني على التوالي و  $\mu_2^\circ$  و  $\mu_1^\circ$  الجهد الكيميائي القياسي في كل طور، وعند الوصول إلى حالة التوازن فان

$$\mu_2 = \mu_1$$

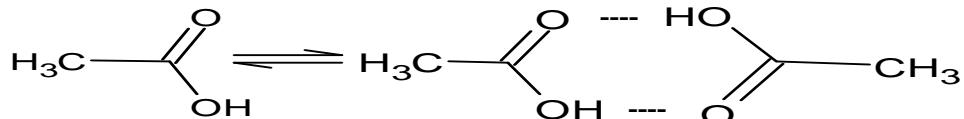
$$\mu_1^\circ + RT \ln x_1 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2$$

$$\frac{\ln x_1}{\ln x_2} = \frac{\mu_2^\circ - \mu_1^\circ}{RT} \text{ or } \frac{x_1}{x_2} = \exp\left(\frac{-\Delta\mu^\circ}{RT}\right) = Kd$$

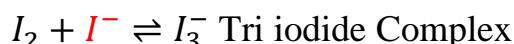
حيث ان  $Kd$  هو معامل التوزيع. وتكون هذه المعادلة صحيحة عندما تكون الدقائق للمكون في نفس الحالة الجزيئية في الطورين. ولكن وجود المذاب في نفس الحالة الجزيئية في الطورين صعب ونادر عند اجراء عملية الفصل بالاستخلاص وذلك بسب حصول عمليات اتحاد او تفكك او تكوين معقدات ..... الخ في اغلب الأحيان يختلف الامر فمثلاً الحوامض الكاربوكسيلية مثل حامض الخليك تتواجد في الطور المائي بشكل حامض متفكك وغير متفكك.



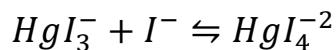
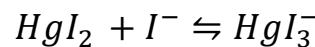
بينما يتواجد بالبنزول او البنزين على شكل دايمر جزيئة ثنائية



في حين ان جزيئة اليود البسيطة هي جزيئة غير قطبية وتكون ذوبانيتها في الماء قليلة جداً (شحوبة الذوبان) و تستخلص عادة بواسطة رابع كلوريد الكاربون على شكل  $\text{I}_2$ ، ولكن عند إضافة أيون اليوديد على شكل يوديد البوتاسيوم مثلاً يتكون معقد اليوديد الثلاثي وكما يلي:



ان تكون هذا المعقد سيكون في صالح زيادة الذوبانية في الطور المائي كذلك الحال بالنسبة مع يوديد الزئبقي مثل:



فإن أي زيادة من الذوبانية في الطور المائي تسبب تكون المعقد  $HgI_4^{-2}$  في حين يستخلص يوديد الزئبقي على شكل  $HgI_2$  في المذيب العضوي المناسب. لكل هذه الأسباب يستعاض عادة عن معامل التوزيع  $K_d$

بما يسمى نسبة التوزيع Distribution Ratio وهي تساوي  $D = \frac{(C_A)_I}{(C_A)_{II}}$  أي أن:

$$D = \frac{\text{كتلة المذاب (بكل أشكال تواجده) في الطور الأول}}{\text{كتلة المذاب (بكل أشكال تواجده) في الطور الثاني}}$$

وفي مثال اليود يمكن التعبير عن  $D$  كما يلي:

$$D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}}$$

وهنالك حالة يمكن ان يتتساوى فيها  $K_D$  مع  $D$  وذلك عندما تكون دقائق المكون في نفس الحالة الجزيئية في كلا الطورين وفي حالة حصول تأين فان الدالة الهيدروجينية تلعب دوراً مهما ولنأخذ بنظر الاعتبار استخلاص الحامض الكاربوكسيلي من الماء الى الايثر وعليه يمكن حساب معامل التوزيع وكما يلي:

$$K_D = \frac{[RCOOH]_o}{[RCOOH]_{aq}} \quad \dots \quad (1)$$

وفي الماء يحصل تفكك (تأين) للحامض الكاربوكسيلية وكما يلي:



ويمكن إعطاء ثابت تأين للحامض كما يلي:

$$K_a = \frac{[RCOO^-]_{aq}[H^+]_{aq}}{[RCOOH]_{aq}} \quad \dots \quad (2)$$

وبالتالي فان نسبة التوزيع التي تحوي التركيز الكلي للمذاب في كلا الطورين تكون:

$$D = \frac{[RCOOH]_o}{[RCOOH]_{aq}[RCOO^-]_{aq}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$[RCOO^-]_{aq} = \frac{Ka[RCOOH]_{aq}}{[H^+]_a} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$[RCOOH]_o = K_D [RCOOH]_{aq} \quad \dots\dots\dots(5)$$

وبالتعويض بمعادلة 4 و 5 بمعادلة 3 ينتج

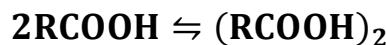
$$D = \frac{K_D [RCOOH]_{aq}}{[RCOOH]_{aq} + \frac{Ka [RCOOH]_{aq}}{[H^+]_{aq}}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

وبالترتيب ينتج:

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{Ka}{[H^+]_a}}$$

ويمكن الاستنتاج من هذه المعادلة بأنه عندما يكون  $K_a >> [H^+]$  فان  $D$  تقترب من  $K_D$  او تساويها تقريبا، واذا كانت  $K_D$  كبيرة فان حامض الخليك سوف يستخلص الى الطبقة العضوية (طبقة الايثر) وتكون قيمة  $D$  كبيرة، ومن جهة أخرى عندما يكون  $K_a << [H^+]$  سوف تخزل  $D$  الى  $K_D [H^+]/K_a$  والتي سوف تكون صغيرة وان حامض الخليك سوف يبقى في الطبقة المائية، وهذا يعني انه في محلول القاعدي فان حامض الخليك سوف يتآين ولا يستخلص بينما في الوسط الحامضي او محلول الحامضي يكون بشكل كبير غير متآين وينتقل الى الطور العضوي وكذلك يمكن استنتاج ان كفاءة الاستخلاص في الاستخلاص بالمذيب لا تعتمد على التركيز الأصلي للمذاب.

وكما مر سابقا فان الحوامض الكاربوكسيلية تكون جزيئه ثنائية (Dimer) في مذيبات منخفضة القطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكاربون وما شابههما وكما يلي:



$$K_{Dimer} = \frac{[(RCOOH)_2]_o}{[RCOOH]_o^2} \quad \dots\dots\dots(1)$$

وتكون  $D$  تحوي جميع الأصناف وكما يلي:

$$D = \frac{[RCOOH]_o + 2[(RCOOH)_2]_o}{[RCOOH]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

وبالتعويض عن  $(RCOOH)_2$  ينتج

$$D = \frac{[RCOOH]_o + 2 K_{Dimer} [RCOOH]_o^2}{[RCOOH]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$$D = K_D (1 + 2K_{Dimer} [RCOOH]_o)$$

فعندما تكون  $K_{Dimer}$  كبيرة فان  $D$  دوماً أكبر من  $K_D$  عند دالة حامضية منخفضة لتجنب تفكك الحامض في الوسط المائي مسببة استخلاصاً أكثر كفاءة للحامض. ان عملية الديمرة (Dimerization) تكون ضئيلة في مذيبات اوكسجينية ولهذا السبب يكون الاستخلاص فيها أقل كفاءة مما هو عليه في - البنزين او رباعي كلوريد الكربون وهذا يعرف بتأثير التجمع لكثير من المواد اما في معقد اليود (Effect of Association).



فيتمكن كتابة ثابت تكوين

$$K_f = \frac{[I_3^-]_{aq}}{[I_2]_{aq} + [I^-]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

ويمكن التعبير عن معامل التجزو بالصيغة

$$k_d = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_{aq}} \quad \dots \dots \dots \dots \quad (2)$$

اما  $D$  ف تكون

$$D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_{aq} + [I_3^-]_{aq}} ----- (3)$$

وبالتعويض عن  $[I_3^-]_{aq}$  وإعادة الترتيب يكون

$$D = \frac{K_D}{1 + K_f[I^-]_{aq}}$$

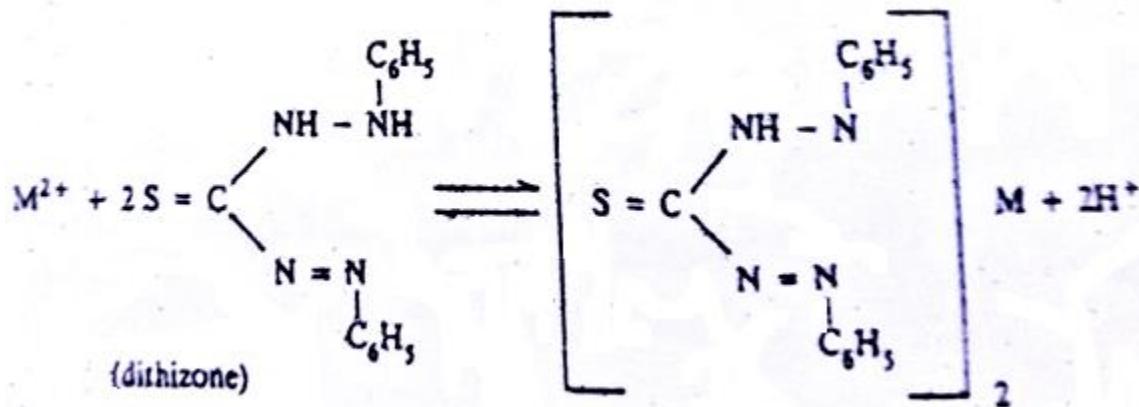
لذلك فان وجود اليوديد يؤثر على  $D$  بطريقة ما عند تراكيز منخفضة جدا بحيث يكون  $K_D \cong D$  ويستخلص اليود بأعظم كفاءة، وعند تراكيز اليود العالية فان  $[I^-]_{aq} \ll 1$  فعندئذ ستتحسن قيمة  $D$  مع انخفاض مماثل في استخلاص اليود. وهذا ما يعرف بتأثير تكوين المعقد.

## استخلاص الفلزات

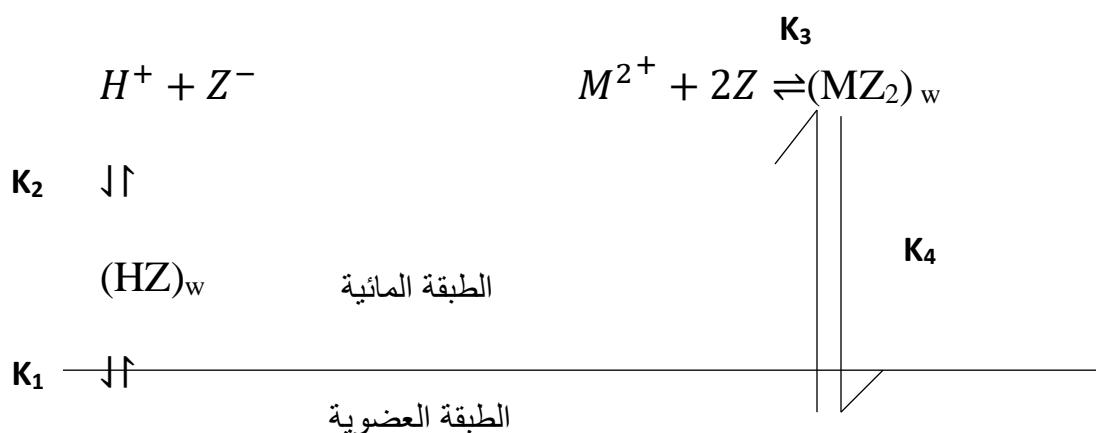
يعتبر فصل كاتيونات الفلزات من اهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب حيث لا يمكن استخلاصها من الطبقة المائية الى العضوية لأنها لا تذوب فيه او تنتقل اليه الا بعد معادلة شحتها عن طريق إضافة مادة ما تتفاعل مع الايون الفلزي لينتج عن ذلك مركب متوازن شبه عضوي مثل المعقد المخلبي chelated complex او المعقد الفلزي المشترك.

## استخلاص المعقدات الفلزية المخلبية Metal Chelates

من أكثر الطرق المستخدمة لاستخلاص ايونات الفلزات تلك الطرق المعتمدة على تكوين معقد كليتي او جزيئية مخلبية يحوي على مجموعتين وظيفيتين او أكثر قادرة على منح الالكترونات. والمركبات المخلبية هذه الناتجة من التفاعل ذات طبيعة عضوية أكثر منها غير عضوية ولذلك فهي غالبا لا تذوب في الماء وانما تفضل المذيبات العضوية ولذلك يسهل استخلاصها ويمكن استخدام الكثير من عوامل الترسيب العضوية المستعملة في التحليل الوزني كعوامل استخلاص لكثير من ايونات الفلزات. معظم عوامل التعقيد المخلبية (عوامل استخلاص) عبارة عن حوماض ضعيفة لذلك تتأين في الماء حسب قوة الحامض وعند تفاعلاها مع ايون الفلز يحل الأخير محل ايون الهيدروجين في الحامض الضعيف وبذلك يتكون معقد مخلبي متوازن (حيث تعادل شحنة انيون الحامض شحنة ايون الفلز) ومثال على ذلك تأخذ عامل التعقيد المخلبي المسمى diphenyl thiocarbazone الذي يكون مركبات مخلبية مع الكثير من الايونات الفلزية ويمكن كتابة معادلة تفاعلاته مع ايون فلزي ثنائي التكافؤ  $M^{2+}$  بالصورة التالية:

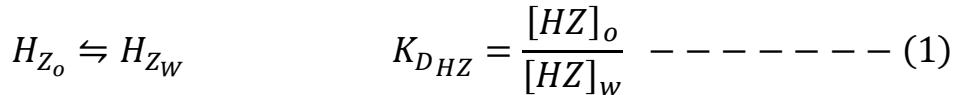


ان نسبة التوزيع لهذا النوع من المعقادات كبيرة بحيث يكون الاستخلاص تماما في المرة الأولى او الثانية ولاحتاج الى تكرار الاستخلاص اكثرا من ذلك ويجري الاستخلاص اما عن طريق إضافة محلول العامل المخلبي المائي الى المحلول المائي لـأيون الفلز المراد استخلاصه ثم يستخلاص المعقد المخلبي والناتج من التفاعل بواسطة المذيب العضوي المناسب او يجرى الاستخلاص عن طريق اذابة العامل المخلبي في المذيب العضوي ثم اضافته الى المحلول المائي لـأيون الفلز حيث يتفاعل الأخير مع العامل المخلبي في المنطقة الواقعة بين الطبقتين المائية والعضوية ثم ينتقل المعقد المخلبي الناتج الى الطبقة العضوية ويتضمن استخلاص ايون الفلز  $\text{M}^{2+}$  بواسطة عامل التعقيد المخلبي dithizone والذي سرمز له بالرمز HZ اربعة مراحل اتزان وكل مرحلة ثابت اتزان خاص بها.

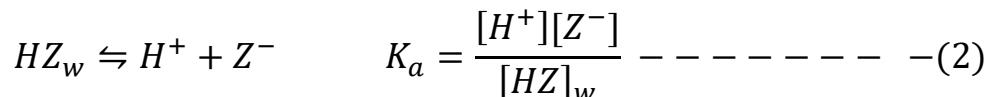


$(HZ)_o$  $(MZ_2)_o$ 

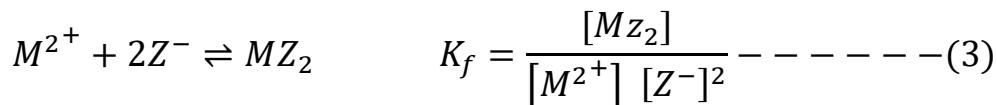
ويتضمن الاتزان الأول توزيع العامل المخلبي  $H_Z$  بين الطبقتين المائية والعضوية:



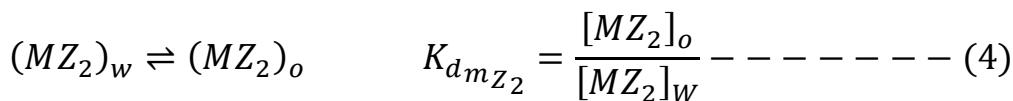
اما الاتزان الثاني فيتضمن تأين العامل المخلبي في الطبقة المائية



وفي الاتزان الثالث يتفاعل ايون الفلز مع أيون العامل المخلبي لتكوين المعقد المخلبي



في حين ان الاتزان الرابع يتضمن توزيع المعقد المخلبي الناتج بين الطبقتين المائية والعضوية



حيث ان  $K_{d_{MZ_2}}$  ثابتاً للتوزيع للعامل المخلبي والمعقد المخلبي على التوالى و  $K_a$  ثابت تأين العامل المخلبي و  $K_f$  ثابت تكوين المعقد المخلبي.

وإذ فرضنا ان المعقد المخلبي يوجد بشكل رئيس في الطبقة العضوية أي ان قيمة  $K_{d_{MZ_2}}$  كبيرة جداً وانه لا يتفكك في الطبقة العضوية غير القطبية فإنه يمكن كتابة نسبة التوزيع لأيون الفلز كما يلى:

$$D_c = \frac{[MZ_2]_o}{[M^{2+}]_W} \quad \dots \quad (5)$$

ومن المعادلة (4) نجد ان:

$$[MZ_2]_o = K_{d_{MZ_2}} [MZ]_W \quad \dots \quad (6)$$

وبالتعويض في المعادلة 6 عن المعادلة 3 نحصل على  $[MZ_2]_W$  من المعادلة

$$[MZ_2]_o = K_{d_{MZ_2}} K_f [M^{2+}] [Z^-]^2 \quad \dots \quad (7)$$

وبالتعويض عن قيمة  $[Z^-]^2$  من المعادلة 2 في المعادلة 7 ينتج

$$[MZ_2]_O = \frac{k_{Dm_z} K_f [M^{2+}] Ka^2 [HZ]_W^2}{[H^+]^2} \quad (8)$$

وبالتعويض عن قيمة  $[HZ]^2_W$  من المعادلة 1 في المعادلة 8 نحصل على

$$[MZ_2]_O = \frac{k_{Dm_z} K_f [M^{2+}] Ka^2 [HZ]_O^2}{[H^+]^2 k_{DH_z}^2} \quad (9)$$

وبالتعويض عن  $[HZ]^2_O$  من المعادلة 9 في المعادلة 5 ينتج

$$D_C = \frac{k_{Dm_z} K_f Ka [HZ]_O^2}{[H^+]^2 k_{DH_z}^2} \quad (10)$$

$$= K \frac{[HZ]_O^2}{[H^+]^2} \quad (11)$$

حيث ان الثابت  $K$  يشمل جميع الثوابت المذكورة في المعادلة 9 وتوضح المعادلة 11 ان نسبة توزيع ايون الفلز لا تعتمد على تركيزه طالما لم يتجاوز حاصل اذابة المعدن الخلبي في الطبقة العضوية ولكنها تعتمد على تركيز العامل الخلبي وعلى الدالة الحامضية في الطبقة المائية، وعند مضاعفة تركيز العامل الخلبي عشر مرات سوف تزداد كفاءة الاستخلاص بنفس الدرجة، فيما لو زاد الرقم الهيدروجيني بمقدار وحدة واحدة (انخفاض في تركيز ايون الهيدروجين بمقدار عشر مرات) لذاك عند استخدام تركيز عالي من العامل الخلبي فانه يمكن اجراء الاستخلاص بنجاح حتى في المحاليل الأكثر حامضية، وكلما كان المعدن الخلبي الناتج أكثر ثباتا (K<sub>f</sub>) كلما كان الاستخلاص اقرب الى التمام. وبناءً على ذلك يمكن فصل ايونات الفلزات المختلفة عن بعضها باستخدام عامل مخلبي مناسب إذا كانت الفروق بين قيم K<sub>f</sub> لمعقدات هذه الفلزات مع العامل الخلبي كبيرة. وعندما يراد فصل ايونات مختلفة يراعي الفروق بين k<sub>f</sub> مع العامل الخلبي وعند زيادة الحامضية للعامل الخلبي (ka) كبيرة) فان ذلك يؤدي الى زيادة ذوبانه في الماء (k<sub>DHz</sub> صغيرة) وينتج عن ذلك زيادة قيمة DC في المعادلة وهذا يعني ان الاستخلاص يكون اكثر تماما، ويجب معرفه انه كلما زادت الحامضية

للعامل المخلبي كلما قل ثبات معقده المخلبي مع ايون الفلز وذلك لأن العامل المخلبي يفضل ان يفقد ايون الهيدروجين كذلك يفضل ان يفقد ايون الفلز ولهذا يجب الاخذ في الاعتبار تأثير ( $k_a$  و  $k_f$ ) معا على تمام الاستخلاص عند دراسة استخلاص ايون فلزما. كما يتضح من المعادلة الأخيرة انه كلما زادت ذوبانية العامل المخلبي في المذيب العضوي كلما صغرت قيمة نسبة التوزيع  $D_c$  وخاصه بالنسبة لأيونات الفلزات ذات التكافؤ العالي، فمثلا Dithizone ومعتقاته الفلزية تذوب في الكلوروفورم بشكل أكبر من رابع كلوريد الكاربون ولذلك فان الاستخلاص باستخدام المذيب الاول يتطلب رقم هيدروجينيا أعلى من المذيب الثاني. يمكن معرفه مدى كفاءة فصل فلزين عند رقم هيدروجيني معين وباستخدام تركيزاً محدداً للعامل المخلبي من المعادلة 11 حيث ان معامل الفصل  $\beta$  يساوي

$$\beta = \frac{D_{c1}}{D_{c2}} = \frac{k_{f1} k_{D_{MZn1}}}{K_{f2} k_{D_{MZn2}}} - - - - - \quad (12)$$

حيث ان  $D_{c1}$  و  $D_{c2}$  تمثلان نسبة توزيع الفلز الاول والثاني على التوالي، وان المتغيرات الموجودة في المعادلة 11 التي تعتمد على نوع الفلز هي  $k_f$  و  $k_{D_{MZn}}$  ولهذا يمكن القول ان مدى كفاءة فصل الفلزات تعتمد بشكل رئيسي على ثوابت تكوين معقداتها مع العامل المخلبي وعلى ذوبانية هذه المعقدات في كل المذيبين.

### **استخلاص المعقدات الايونية المتجمعة او المشتركة Ion association complex**

تحت ظروف معينة نجد ان بعض الفلزات قادرة على تكوين ايونات مزدوجة ion pairs حيث يمكن ان تدخل ضمن معقدات ايونية سالبة او موجبة مثل استخلاص الحديد الثلاثي من وسط حامض الهيدروكلوريك 6M بواسطة الايثر مثلا ليكون المعقد  $\text{FeCl}_4^-$  الذي يستخلص كأيون مزدوج مع ايون الهيدرونيوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  وفي هذا النوع من الاستخلاص لابد من توفر شرطين أساسيين أولهما إيجاد الظروف اللازمة لتكوين الايون الفلزي المعقد فلابد من وجود تركيز عالي من حامض الهيدروكلوريك لضمان تكوين  $\text{FeCl}_4^-$  والثاني إيجاد الظروف اللازمة لتكوين مزدوج كبير الحجم كما انه لابد من إيجاد مذيب عضوي قادر على اذابة الايون المزدوج. ومن الطرق المستخدمة لزيادة نسبة استخلاص فلز ما إضافة ايون عضوي كبير الحجم لتكوين ايون مزدوج مع معقد الفلز الايوني فمثلا نجد ان كاتيون املاح الامونيوم الرباعية مثل  $\text{SnCl}_6^{2-}$   $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  يكون ايون مزدوج مع  $\text{tetrabutylammonium chloride}$   $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  methyl isobutyl ketone (MIBK) بذلك استخلاص القصدير بواسطة

في وسک حامض الهیدرولکلوریک الأقل تركيزا مقارنة بایون الهیدرونیوم  $\text{H}_3\text{O}^+$  الذي يحتاج الى 7-8 M HCl كما ان نسبة استخلاص القصدير بواسطة کاتيون الامونيوم الرابعی اعلى منها بواسطة ایون الهیدرونیوم.

**إيجاد النسبة المئوية للاستخلاص E % عند الاستخلاص لمرة واحدة**

$$\%E = \frac{\text{الكمية التي انتقلت الى الطور العضوي}}{\text{الكمية الكلية في الطورين}} * 100$$

$$\%E = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_{aq} V_{aq}} * 100$$

حيث ان  $C_o$  هو التركيز المولاري للمادة في الطور العضوي

و  $C_{aq}$  هو التركيز المولاري للمادة في الطور المائي

و  $V_o$  هو حجم الطور العضوي

و  $V_{aq}$  حجم الطور المائي

نقسم البسط والمقام على  $C_{aq}$

$$\%E = \frac{\frac{C_o}{C_{aq}} V_o}{\frac{C_o}{C_{aq}} V_o + \frac{C_{aq}}{C_{aq}} V_{aq}} * 100$$

بالقسمة على  $V_o$  ينتج

$$\%E = \left( \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_o}} \right) * 100$$

وعند تساوي  $V_{aq} = V_o$  يصبح القانون

$$\%E = \frac{100D}{D + 1}$$

وهذه المعادلة يمكن استخدامها عندما

1- يكون الاستخلاص لمرة واحدة

$$2- \text{ان تكون } D = \frac{C_o}{C_{aq}}$$

### امثلة محلولة

إذا كان معامل توزيع الكلور بين الماء ورباعي كلوريد الكاربون  $CCl_4$  هو 10 احسب النسبة المئوية للاستخلاص في محلول يحتوي على 0.3 غرام من الكلور في 100 ميللتر عند الاستخلاص لمرة واحدة باستخدام 100 ميللتر.

$$K_D = \frac{C_o}{C_{aq}}$$

$$10 = \frac{\frac{a}{100}}{\frac{4.22 * 10^{-3} - a}{100}} \Rightarrow a = 3.4 * 10^{-3} \text{mole of } Cl_2$$

$$E = \frac{3.4 * 10^{-3}}{4.22 * 10^{-3}} * 100 = 91\%$$

عينة تحوي على 6.3 غرام من مادة مذابة في 100 ميللتر من الماء فإذا كان معامل التوزيع لهذا النظام  $0.1 = K = \frac{[S_{aq}]}{[S_{benzen}]}$  ثم احسب النسبة المئوية المستخلصة.

نفرض ان عدد غرامات المادة المستخلصة الى البنزين هي  $x$  غرام

$$0.1 = \frac{\frac{6.3 - x}{100}}{\frac{x}{200}} = \frac{6.3 - x}{100} * \frac{200}{x} = 6g$$

$$\%E = \frac{\frac{\text{الكمية المستخلصة}}{\text{الكمية الكلية}}}{\frac{6}{6.3}} * 100 = \frac{6}{6.3} * 100 = \%95$$

$$\text{ملاحظة لا يمكن استخدام قانون } 100 = \left( \frac{100D}{D + \frac{V_{aq}}{V_o}} \right) * 100$$

رج 20 سم<sup>3</sup> من المحلول المائي لحامض البيوتريك 0.1 مولاري مع 10 سم<sup>3</sup> من الايثر وبعد فصل الطبقات ثم التقدير بالمعاييرة حيث بقي 0.5 ملي مول من الحامض في الطبقة المائية ما هي نسبة التوزيع D وما هي النسبة المئوية المستخلصة ؟

$$20 * 0.1 = 2 \text{ mmole Conc. of butaric acid before extraction}$$

$$2 - 0.5 = 1.5 \text{ mmole the amount of extracted to organic layer}$$

$$D = \frac{\frac{1.5}{10}}{\frac{0.5}{20}} = 6$$

$$\%E = \frac{\frac{100D}{D \frac{V_{aq}}{V_o}}}{\frac{6 * 100}{6 + \frac{20}{10}}} = \frac{6 * 100}{6 + \frac{20}{10}} = \%75$$

تم استخلاص 50 ميللتر من 0.1 مولاري محلول مائي من اليود باستخدام 25 ميللتر من  $\text{CCl}_4$  وقد وجد ان 0.5 مليمول من اليود تبقى في الطور المائي احسب نسبة التوزيع المستخلصة.

الكمية الكلية لليود في الطبقة المائية قبل الاستخلاص

5 ملي مول الكمية المستخلصة الى طبقة  $\text{CCl}_4$  العضوية

4.5 ملي مول = 0.5-5

$$D = \frac{\frac{4.5}{2.5}}{\frac{0.5}{50}} = 18$$

$$= E \frac{100D}{D + \frac{v_{aq}}{v_{org}}}$$

تأثير حجم الاطوار وإعادة عملية الاستخلاص على كفاءة الاستخلاص

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور العضوي}}{\text{نسبة التوزيع}} = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور المائي}}{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}$$

$$D = \frac{\text{تركيز المذاب في الطور الخفيف}}{\text{تركيز المذاب في الطور الثقيل}} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{\text{طور خفيف}}{\text{طور ثقيل}}$$

$$C_1 = \frac{W_1}{V_1}, C_2 = \frac{W_2}{V_2}$$

حيث  $C_1, C_2$  تمثل كتلة المذاب في كلا الطورين وان  $V_1, V_2$  تمثل حجم كل من الطور الخفيف والثقيل على التوالي.

$$D = \frac{\frac{W_1}{V_1}}{\frac{W_2}{V_2}} - - - - - \quad (1)$$

وعلى فرض ان الكتلة الكلية للمذاب قبل الاستخلاص هي  $W_o$

$$W_2 = W_o - W_1 - - - - - \quad (2)$$

وبالتعويض لمعادلة 2 في المعادلة 1 ينتج

$$D = \frac{\frac{W_1}{V_1}}{\frac{W_o - W_1}{V_2}} \Rightarrow D = \frac{W_1 V_2}{V_1 (W_o - W_1)}$$

$$\frac{W_1}{W_o} = \frac{DV_1}{DV_1 + V_2}$$

هذه المعادلة تمثل معادلة الاستخلاص لمرة واحدة عندما يكون المذاب أصلاً في الطور الخفيف. حيث إن  $V_2$  هي حجم الطور الثقيل،  $V_1$  هي حجم الطور الخفيف. ولعدة استخلاصات تكون المعادلة:

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

حيث  $W_n$  هي كتلة المذاب المتبقى في الطور الخفيف و  $W_o$  هي الكتلة الكلية و  $V_1$  تساوي حجم الطور الخفيف و  $V_2$  تساوي حجم الطور الثقيل، وهذه المعادلة تمثل معادلة الاستخلاص عندما تكون المادة مذابة أصلاً في الطور الخفيف.

اما إذا كانت المادة المذابة أصلاً في الطور الثقيل فستخلص إلى الطور الخفيف لتصبح المعادلة:

$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$

D كانت زائدة

حيث ان  $W_n$  هي كتلة المذاب المتبقى في الطور الثقيل و  $V_1$  تساوي حجم الطور الخفيف و  $V_2$  تساوي حجم الطور الثقيل،  $W_o$  هي الكتلة الكلية.

اما اذا كان المذاب في الطور المائي بغض النظر عن كونه ثقيل ام خفيف فان المعادلة تصبح:

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{V_{aq}}{DV_o + V_{aq}} \right)^n$$

حيث ان  $W_n$  هي كتلة المذاب المتبقى في الطور المائي،  $W_o$  هي الكتلة الكلية.

$$\%E = \frac{W_n}{W_o} * 100$$

حيث ان  $\%E$  تمثل النسبة المتبقية

$$\text{المستخلصة المتبقية} \%E = 100 - \%E_{\text{المستخلصة}}$$

$$W_e = W_o - W_n$$

حيث ان  $W_n$  الكمية المتبقية،  $W_e$  هي النسبة المستخلصة.

100 ملتر من محلول (طور ثقيل) يحوي على 1 غرام من المذاب احسب الكمية الكلية المتبقية في الطبقة المائية.

- بعد استخلاص واحد باستخدام 90 ملتر من مذيب عضوي

- بعد استخلاص واحد باستخدام 30 ملتر من مذيب عضوي

-3- بعد ثلاثة استخلاصات باستخدام 30 ملتر من مذيب عضوي وان  $D=10$

**الحل:**

بما ان المادة مذابة في الطور الثقيل فنستخدم  $D$  كانت زائدة

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

$$\frac{W_n}{1} = \left( \frac{100}{10 * 90 + 100} \right)^{n=1} \Rightarrow W_n = 0.1g \quad \text{الكمية المتبقية}$$

$$\%E = \frac{1 - 0.1}{1} * 100 = \%90 \quad \text{الكمية المستخلصة}$$

$$\%E = \frac{0.1}{1} * 100 = \%10 \Rightarrow \%E = 100 - 10 = 90 \quad \text{المستخلصة}$$

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{100}{10 * 30 + 100} \right)^{n=1} \Rightarrow W_n = 0.25g$$

$$0.25 * 100 \Rightarrow \%25$$

$$100 - 25 \Rightarrow \%75$$

$$\frac{W_3}{W_o} = \left( \frac{100}{10 * 3 + 100} \right)^{n=3} \Rightarrow W_n = 0.015g$$

$$\frac{W_3}{W_o} * 100 = 0.015 * 100 = \%1.5 \text{ النسبة المتبقية}$$

$$100 - 1.5 \Rightarrow \%98.5 \text{ النسبة المستخلصة}$$

50 ملتر من الماء يحوي على 0.1 غم من اليود (طبقة خفيفة) ما هي كمية اليود المتبقية في محلول المائي بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 25 ملتر من  $CCl_4$  (طور ثقيل) و اذا تم الاستخلاص بثلاث عمليات متكررة باستخدام 8.33 من  $CCl_4$  علما ان  $D=Ca/Co$  ،  $D=I/85$  ، طور خفيف/طور ثقيل

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{DV_1}{DV_1 + V_2} \right)^n \Rightarrow w_1 = 0.1 \left( \frac{\frac{50}{85}}{\frac{50}{85} + 25} \right)^n$$

$$\text{كمية اليود المتبقية بعد الاستخلاص } w_1 = 0.0023 g$$

عندما  $n=3$

$$w_3 = 0.1 \left( \frac{\frac{50}{85}}{\frac{50}{85} + 8.33} \right)^{n=3} = 2.9 * 10^{-5} g$$

وهي تمثل كمية اليود غير المستخلصة. ومن ملاحظة النتائج يكون الاستخلاص المتكرر أفضل من الاستخلاص بمرة واحدة.

### كفاءة وانتقائية الاستخلاص

تعتمد كفاءة الاستخلاص على

1- كمية المادة المذابة

2- حجم الطور

3- القوة المؤثرة بين الطورين

4- عدد مرات الاستخلاص

ولكن عند فصل مذابين ولن يكونا A,B فان إمكانية الفصل تعتمد على قيمة نسبة التوزيع لكلا المذابين  $D_A, D_B$  اذ ان معامل الاستخلاص  $\frac{DA}{DB} = \alpha$  يجب ان يكون الفرق بينهما كبير.

إذا كانت نسبة توزيع المادة A هي  $DA=10$  ونسبة توزيع المادة B هي  $DB=0.1$   
في نظام استخلاص يكون فيه  $V1=V2$  والمادتين مذابتين أصلا في الطور الثقيل فكم ستكون نسبة الاستخلاص.

1- بعد عملية استخلاص واحدة

2- بعملية استخلاص بدفعتين

بما ان الطور ثقيل فان

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{V_2}{DV_1 + V_2} \right)^n$$

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{5}{10 * 5 + 5} \right)^{n=1} \Rightarrow W_n = 0.0919g$$

وهي النسبة المتبقية **9.1%**

وهي النسبة المستخلصة **90.9%**

بالنسبة ل **B**

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{5}{0.1 * 5 + 5} \right)^{n=1} \Rightarrow W_n = 0.919g$$

وهي النسبة المتبقية **90.9%**

وهي النسبة المستخلصة **9.1%**

$$\frac{W_n}{W_o} = \left( \frac{5}{50 + 1} \right)^{n=2} \Rightarrow W_n = 0.0082$$

وهي النسبة المتبقية للمادة **A** **82%**

وهي النسبة المستخلصة **9.1%**

وللمادة **B**

وهي النسبة المتبقية **82.6%**

وهي النسبة المستخلصة **17.4%**

ومن ملاحظة النتائج يتبيّن أن كفاءة استخلاص المادة **A** تزداد مع تكرار عملية الاستخلاص ولكن مع نفس الوقت تزداد نسبة استخلاص المادة **B** أي ان الانتقائية ضعفت. وهذا غير مرغوب فيه.

## تقنيات الاستخلاص

بعد اجراء فصل الطورين هنالك أحيانا عمليات أخرى صغيره تجرى هي

### 1- الغسل الارجاعي *Back washing*

وهي عملية تجرى لإزالة الشوائب التي استخلصت مع المذاب المطلوب حيث يتم التخلص منها برج الطبقة العضوية المستخلصة مع طور مائي جديد يضاف اليه عامل فصل بالتمليس مثل  $\text{NaHCO}_3$  الذي يعمل على تكوين ملح مع الشوائب وبالتالي تنتقل الى الطور المائي لترك المادة المراد تقديرها في الطور العضوي لذلك فان الشوائب ستخلص استرجاعيا الى الطور المائي.

### 2- عملية الاسترداد

وهي عملية إزالة المذاب المستخلص من الطور العضوي لأغراض تحضيرية لاحقة مثل قياس تركيز المذاب بطريقة ما ويتم الاسترداد بأحد الأساليب التالية:  
أـ. إذا كان المذيب العضوي المستخدم في عملية الاستخلاص شديد التطاير مثلا فانه من السهل تخمير المذيب العضوي للحصول على المذاب.

### بـ-تغير حالة الاكسدة (تغير التكافؤ)

وذلك للأيون المستخلص او تغيير الدالة الحامضية للطور العضوي.

### 3- استكمال التحليل

وتتضمن اجراء عملية التحليل الوصفي او الكمي للمذاب المستخلص فمثلا عند استخدام استخلاص سائل-سائل عندما يعطي المعقد الكليتي المستخدم لونا يمكن قياس شدة امتصاصه للضوء لمعرفة تركيز الايون الفلزي وهكذا.