

## الكيمياء التحليلية:

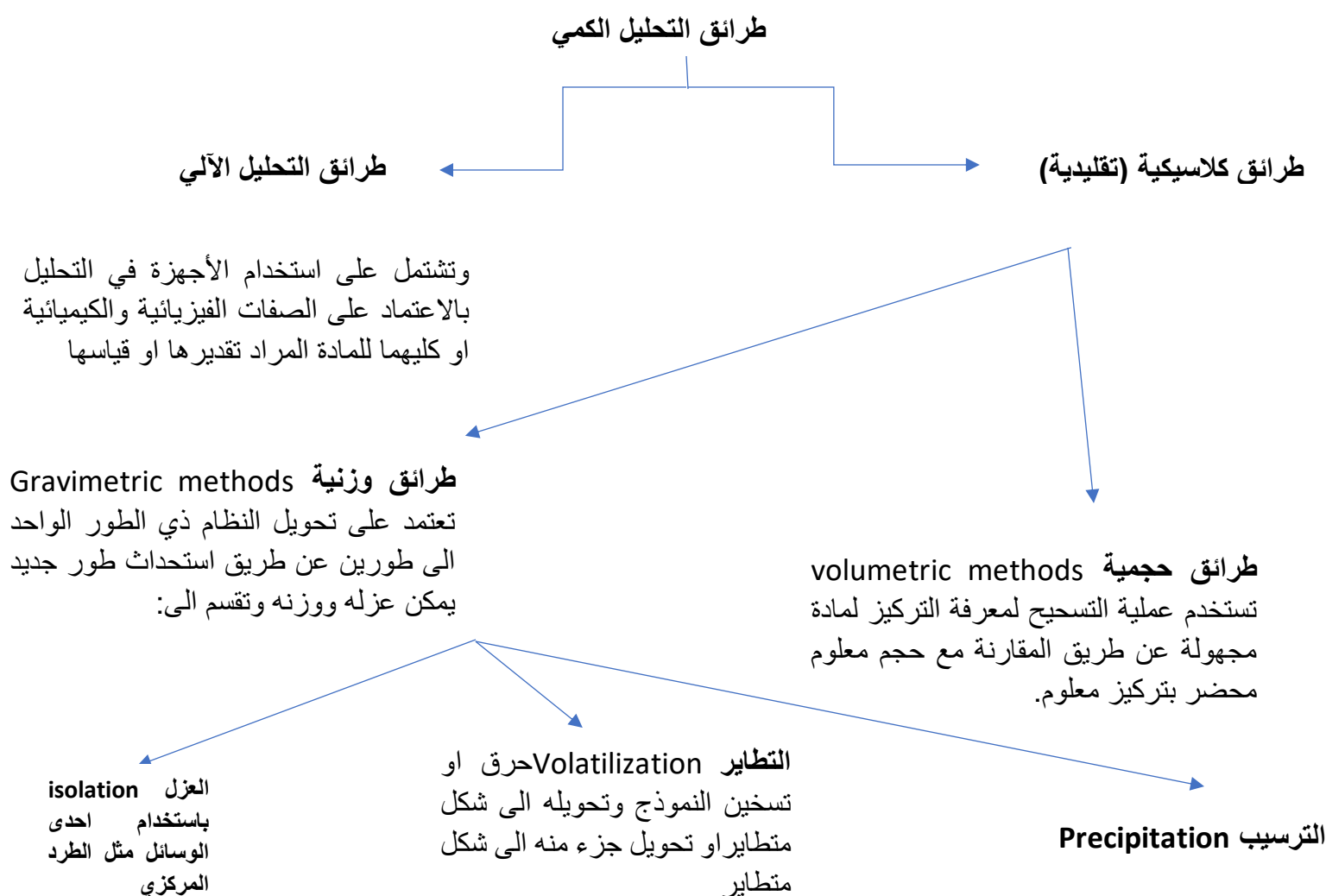
هي فرع من فروع الكيمياء وهي الوسيلة التي يتم بها الكشف عن العناصر والمواد وطرق فصلها ومعرفة تلك المواد في خليط ما بالإضافة الى تقدير هذه العناصر والمركبات تقديرا كميا وتقسم الى فرعين هما

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

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

### 2- الكيمياء التحليلية الكمية Quantitative analytical chemistry

وهي تبحث في كيفية حساب تراكيز ونسب المكونات المئوية بشكل مضبوط للمكونات قيد الدراسة ودائما تلي التحليل الوصفي وتقسم الى:

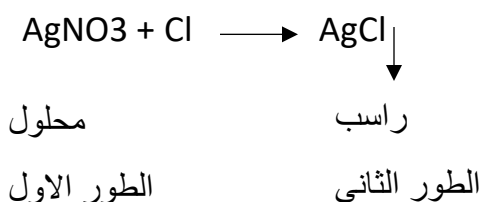


وتقسم عملية الترسيب الى:

1. الترسيب باستخدام التفاعلات الكيميائية باستخدام مبادئ الذوبانية، حاصل الاذابة، تكوين الاملاح الشحيحة.
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 الى نظام ذي طورين أحدهما يحتوي على المكون المطلوب بصورة نقية بحيث يمكن وزنه بدقة ومعرفة كميته. وعلى الرغم من الوقت الطويل الذي تتطلبه هذه الطرق لإنجازها وبعض المساوئ الا انها لا تزال هي الطرق القياسية المعول عليها في تعيين الاوزان الذرية للعناصر الكيميائية والاوزان الجزيئية للمركبات الكيميائية، كما تعد الطرق التي يلجا اليها الكيميائيون عندما لا يجدون بديلا أكثر دقة وسرعة وتسمح طرق التحليل الوزني بتعيين ذي دقة تقرب 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 ماء، اذ يؤخذ حجم معين من ذلك المحلول ويضاف له العامل المرسب المناسب كنترات الفضة.



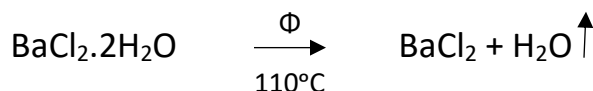
اذ يفصل الراسب عن المحلول بالترشيح وبعد الغسل والتجفيف يوزن الراسب لمعرفة كمية الكلوريد وذلك من خلال معرفة التركيب الكيميائي للشكل الموزون وبلاستعانة بمعادلة التفاعل ومعرفة الاوزان الذرية يمكن وبطرائق حسابية سهلة معرفة مقدار او نسبة المكون المجهول في النموذج ومن اهم الطرائق المستخدمة لهذا الغرض

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

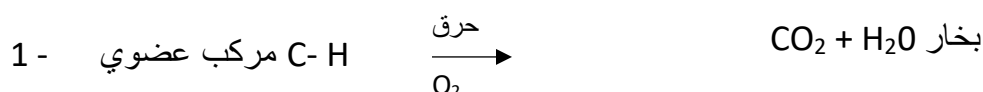
## طرائق التطاير volatilization methods

وتعد من الطرائق غير المباشرة كما في:

أ- تبخير ماء التبلور



ب- حرق النموذج في الهواء

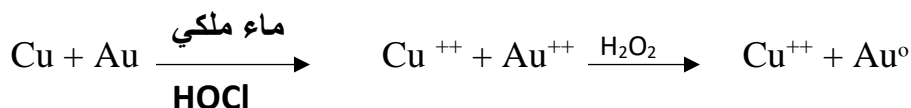


يمرر على أنبوب يحوي على كلوريد الكالسيوم اللامائي (امتصاص بخار الماء) ← تمرير على أنبوب يحوي على قطع اسبستوس مشبعة بـ NaOH امتصاص CO<sub>2</sub> ومن خلال وزن الأنبوب قبل وبعد امتصاص الماء وغاز ثاني أكسيد الكربون يمكن معرفة نسبة المكونين.



## طرائق العزل

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



يرشح المحلول ثم يوزن راسب الذهب لمعرفة كميته في النموذج.

## طرائق الترسيب وتقسم الى:

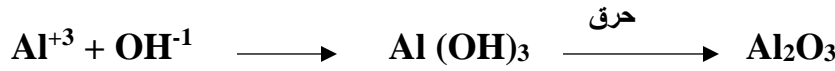
- 1- الترسيب الكهربائي يحصل على الكاثود عن طريق عملية الاختزال كما في ترسيب النحاس في محلول كبريتات النحاس وتستخدم قوانين فردي لهذا الغرض.
- 2- الترسيب الذي يعتمد على التفاعلات الكيميائية كما في ترسيب الكالسيوم باستخدام الاوكزالات لينتج اوكزالات الكالسيوم الذي يرشح ثم يجفف او يحرق ثم يوزن.



## صفات الرواسب المستخدمة في التحليل الوزني

### 1- التركيب الكيميائي Chemical Composition

يجب اختيار الرواسب المدروس 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 ترسيبيه والثانية وزنية وذلك من اجل إيجاد المعامل الوزني المضبوط والذي يسهل عملية حساب نسبة الايون في الراسب.



|                          |                     |
|--------------------------|---------------------|
| أوكسيد غير مستقر التركيب | أوكسيد ثابت التركيب |
| (صيغة ترسيبيه غير ثابتة) | (صيغة وزنية ثابتة)  |

### 2- الذوبانية Solubility

يجب ان تكون الذوبانية للراسب المستخدم في التحليل الكمي الوزني اقل ما يمكن ويجب ان لا تحصل خساره ملموسه عند جمعه وتشريحه وغسله وهذا يعني ان الكمية الذائبة يجب ان تكون اقل ما يمكن في الحد المسموح به  $10^{-5}$  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 كبيره جدا بحيث يمكن ان تجمع بين طياتها كميات معلومة من محلول ترسيبها

### 4- النقاوة Purity

يجب ان تكون الرواسب خاليه من الشوائب impurities التي لا يمكن ازالتها بالغسل او التسخين او التحميص.

### 5- الثبات Stability

يجب ان يكون الراسب ثابتا في درجة حرارة التجفيف كما يجب ان لا يكون ممتصا للرطوبة او ثاني أوكسيد الكربون او متأثرا 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 تعيينها قليلا للأخطاء الناتجة من فقدان جزء من الراسب.
- 2- ان يكون الراسب النهائي غير قابل للتفاعل مع مكونات الجو وغير ممتص Non hygroscopic
- 3- كما ان خصوصية استعمال الكاشف specific reagent تضمن ترسيب المادة المطلوبة بشكل كمي وخالي من الشوائب.

### المرسبات Precipitation agents

تقسم المرسبات الى نوعين

#### 1- مرسبات لا عضوية

ان معظم المرسبات اللاعضوية، اما ان تكون املاحا 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 شحيحة 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 والمولبيديوم والانتيمون والبيزموت. في حين يستخدم كبريتيد الامونيوم لترسيب ايونات الزئبق والكوبلت. كما ان هنالك ما يسمى بعوامل الاختزال

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

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

| Analyte                       | Precipitant   | Precipitate Formed                | Precipitate Weighed                           |
|-------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| Ba <sup>2+</sup>              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>              | BaCrO <sub>4</sub>                | BaCrO <sub>4</sub>                            |
| Pb <sup>2+</sup>              | K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>                               | PbCrO <sub>4</sub>                | PbCrO <sub>4</sub>                            |
| Ag <sup>+</sup>               | HCl   | AgCl                              | AgCl  |
| Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> | HCl   | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>   | Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>               |
| Al <sup>3+</sup>              | NH <sub>3</sub>   | Al(OH) <sub>3</sub>               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                |
| Be <sup>2+</sup>              | NH <sub>3</sub>   | Be(OH) <sub>2</sub>               | BeO   |
| Fe <sup>3+</sup>              | NH <sub>3</sub>   | Fe(OH) <sub>3</sub>               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                |
| Ca <sup>2+</sup>              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | CaCO <sub>3</sub> or CaO                      |
| Sb <sup>3+</sup>              | H <sub>2</sub> S  | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>    | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                |
| As <sup>3+</sup>              | H <sub>2</sub> S  | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>    | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>                |
| Hg <sup>2+</sup>              | H <sub>2</sub> S  | HgS                               | HgS   |
| Ba <sup>2+</sup>              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | BaSO <sub>4</sub>                 | BaSO <sub>4</sub>                             |
| Pb <sup>2+</sup>              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | PbSO <sub>4</sub>                 | PbSO <sub>4</sub>                             |
| Sr <sup>2+</sup>              | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | SrSO <sub>4</sub>                 | SrSO <sub>4</sub>                             |
| Be <sup>2+</sup>              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>              | NH <sub>4</sub> BePO <sub>4</sub> | Be <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| Mg <sup>2+</sup>              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>              | NH <sub>4</sub> MgPO <sub>4</sub> | Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| Sr <sup>2+</sup>              | KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>                               | SrHPO <sub>4</sub>                | Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| Zn <sup>2+</sup>              | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>              | NH <sub>4</sub> ZnPO <sub>4</sub> | Zn <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |

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

| Analyte                       | Precipitant                          | Precipitate Formed | Precipitate Weighed |
|-------------------------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------|
| CN <sup>-</sup>               | AgNO <sub>3</sub>                    | AgCN               | AgCN                |
| I <sup>-</sup>                | AgNO <sub>3</sub>                    | AgI                | AgI                 |
| Br <sup>-</sup>               | AgNO <sub>3</sub>                    | AgBr               | AgBr                |
| Cl <sup>-</sup>               | AgNO <sub>3</sub>                    | AgCl               | AgCl                |
| ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | FeSO <sub>4</sub> /AgNO <sub>3</sub> | AgCl               | AgCl                |
| SCN <sup>-</sup>              | SO <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub>   | CuSCN              | CuSCN               |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | BaCl <sub>2</sub>                    | BaSO <sub>4</sub>  | BaSO <sub>4</sub>   |

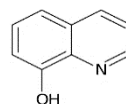
## 2- عوامل الترسيب العضوية او المرسبات العضوية Organic Precipitation

وهي نوعا ما مركبات معقدة الشكل تتشكل 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.

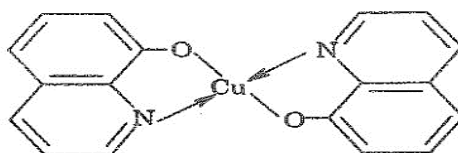
### عوامل تكوين المعقدات

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

#### 1- 8-hydroxy quinoline

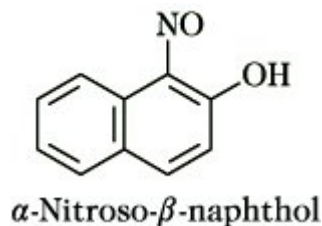


اذ ان هذا الكاشف يتفاعل مع ما يقرب 24 ايون موجب لتكوين مركبات تناسقية شحيحة الذوبان تدعى بالاوكرينات Oxine وكمثال عليها تقدير النحاس.



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

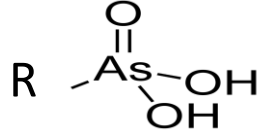
#### 2- $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naphthol







واخيراً استخدمت الحوامض الارسينية المعوضة لترسيب وتعين الثوريوم والزركونيوم والتيتانيوم بعد ترسيبها وفصلها ثم حرق الرواسب وتحويلها الى اكاسيد تلك العناصر.



### وللمرسبات العضوية مزايا على المرسبات اللاعضوية: Advantages of organic precipitants

- 1- ان المركبات المتكونة بفعل المرسبات العضوية غالبا ما تكون شحيحة الذوبان جدا في الماء مما يمكن من تجنب خسارة بعض الرواسب خلال عملية الترسيب والغسل.
- 2- ان الترسيب المشترك يكون اقل في حالة استخدام المرسبات العضوية.
- 3- تكون النواتج المتكونة باستخدام المرسبات العضوية غالبا ملونة مما يوفر إمكانية جيدة للكشف عنها وتعينها بالطرائق اللونية وبالتالي يمكن تعين التراكيز الصغيرة جدا.
- 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 صغيرا وتكون الدقة اعلى وهو المطلوب. وبالرغم من هذا كله فان للمرسبات العضوية مساوئ.

### مساوئ المرسبات العضوية: Disadvantages of organic precipitants

- 1- تكون الرواسب لزجة دائما وتلتصق بشدة على جدران الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى اخر، علما ان استخدام اوعية البولي اثلين تقلل هذه المشكلة.
- 2- لا تكون الكواشف العضوية نقية جدا أي لا يمكن تحضيرها بشكل نقي بالإضافة الى ان عملية التنقية لها غير كاملة وقد تكون مكلفة مما يؤدي الى حصول تفاعلات جانبية وغالبا توجد حال لاختبار تأثير تركيز الكاشف.
- 3- ان المرسبات العضوية نادرا ما تكون ذائبة في الماء وغالبا ما تكون شحيحة 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 ترسب الايون المراد تقديره كاملا.

## ذوبانية الرواسب Solubility of precipitations

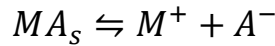
ان عملية الذوبان او ما نسميه بالإذابة هي عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة Solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة او المذيب Solvent.

### 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 شحيح 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 الشحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الأيون في معادلة التوازن الكيميائي كما في المعادلة التالية:



وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

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

حيث

a = الفعالية

K\* = ثابت ثرمودايناميكي

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

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

ويستخدم حاصل الاذابة بدلاً عن الثابت الثرمودايناميكي لتصبح:

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

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



## ذوبانية الرواسب Solubility of precipitations

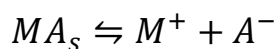
ان عملية الذوبان او ما نسميه بالإذابة هي عملية اختفاء ذرات او جزيئات او ايونات المادة المذابة Solute بين ذرات او جزيئات المادة المذيبة او المذيب Solvent.

### 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 شحيح 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 الشحيح الذوبان مرفوع كل منها الى عدد مولات ذلك الأيون في معادلة التوازن الكيميائي كما في المعادلة التالية:



وحالة التوازن تخضع لقانون فعل الكتلة

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

حيث

a = الفعالية

K\* = ثابت ثرمودايناميكي

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

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

ويستخدم حاصل الاذابة بدلاً عن الثابت الثرمودايناميكي لتصبح:

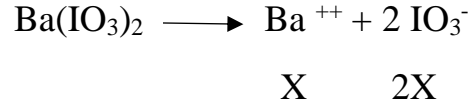
$$K_{sp} = [M^+][A^-]$$

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

امثلة محلولة حول حاصل الاذابة والذوبانية

1- احسب ذوبانية يودات الباريوم  $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$  في لتر من الماء اذا علمت ان حاصل اذابتها هو  $1.5 \times 10^{-9}$ .

يمكن كتابة المعادلة بالشكل الاتي:



نفرض ان الذوبانية X مول/لتر

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

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

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

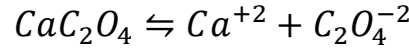
كانت الذوبانية في المثال أعلاه كانت الذوبانية  $7.3 \times 10^{-4} \text{ M/L}$

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

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

مثال 3:

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



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

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

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

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

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

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

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

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

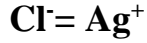
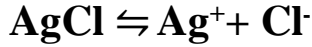
$$\frac{1.728 \times 10^{-3}}{0.25} \times 100 \approx 0.7$$

مثال 4: واجب

محلول حجمه 50 مل يحوي على 0.1 مولاري من ايونات الكربونات اضعف له زيادة من ايونات الكالسيوم ووجد ان تركيز ايونات الكالسيوم بعد حصول الترسيب هو  $10^{-6}$  مولاري احسب التركيز النهائي لأيون الكربونات المتبقي 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 أن يؤدي إلى فقدان 0.1 ملغم من أيون الكلوريد وفقدان 0.1 ملغم من الراسب.



هنا يجب التمييز بين الذوبانية وحاصل الإذابة لأنه المطلوب هو ما يذوب أو كما في منطوق السؤال الفقدان لذلك من حاصل الإذابة نحسب الذوبانية.

وبما أن الوزن الذري للكلوريد 35.5 فإن مقدار الذائب يكون

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

وبما أن المطلوب هو مقدار الماء اللازم لإذابة 0.1 ملغم من أيونات الكلوريد وهذا يمكن إيجاده من العلاقة:

حجم الماء بالملتر

وزن الكلوريد بالمغم

1000

0.355

X

0.1

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

وأما كمية الماء اللازمة لإذابة 0.1 ملغم من الراسب فهي

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

لأن وزن الصيغة لراسب AgCl هي 143.5

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

لأن ذوبانية الراسب

## التطبيق العملي لحاصل الاذابة

- 1- التنبؤ في تكون الراسب (الترسيب). تترسب المادة AB إذا كان حاصل ضرب التراكيز المولارية [A] [B] يساوي أو أكبر من حاصل الاذابة.
- 2- التنبؤ في حالة عدم تكون الراسب (منع الترسيب) وذلك عندما تنخفض [A] [B] بطريقة ما بحيث ان حاصل ضرب [A] [B] لا يساوي قيمة حاصل الاذابة أو اقل عندئذ لا يتكون راسب.
- 3- حصول الذوبان (ذوبانية الراسب)  
إذا كان الراسب AB في المحلول المشبع في حالة اتزان مع مكوناته الأيونية  $A^+ B^-$  وبطريقة ما حصل تقليل بتركيز  $A^+$  أو  $B^-$  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.

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

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

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



## 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 التمدوب او الاذابة solvation واذا كان المذيب هو الماء فالعملية تسمى اماهة hydration وهي تؤدي الى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمدوب او انثالي التمدوب 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 لا متناهية عن بعضهم البعض ويجب معرفة حقيقة ان طاقة الشبكة البلورية للمركبات الايونية مثل كلوريد الصوديوم او الفلزات مثل الحديد وكذلك المركبات التساهمية البوليمرية مثل الألماس ذات قيمة كبيرة وذلك بالمقارنة مع الاجسام الصلبة التي ترتبط جزيئاتها مع بعضها البعض بواسطة قوى فاندرفالز وتحسب من المعادلة الاتية :

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

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

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

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

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



فاذا كانت الطاقة الناتجة من عملية التميؤ هذه مساوية تقريبا او كافية للتغلب على طاقة الشبكة البلورية فستحصل عملية الازابة بدون حاجة لإعطاء حرارة للنظام (طاقة خارجية). والواقع فان الطاقة اللازمة لكسر الشبكة البلورية لبلورات ملح الطعام NaCl تكون مساوية تقريبا للطاقة الناتجة من عملية الاماهة ولهذا فان المحلول الناتج لا يظهر زيادة او نقصان ملحوظ في درجة الحرارة  $H_{\text{solu}}$  وذلك لان

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

بمعنى طاقة الشبكة البلورية + حرارة التميز = حرارة او انثالي المحلول

ومن جهة اخرى هناك املاح قليلة مثل كبريتات الصوديوم اللامائية تكون حرارة التميؤ او الاماهة لها ( الحرارة المنبعثة بسبب التميؤ ) اعلى من الحرارة التي تمتص لغرض تحطيم الشبكة البلورية ، لذا فان عملية الازابة ينتج عنها ارتفاع في درجة حرارة المحلول (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 البانية يختلف من مادة الى اخرى ، فمثلا ذوبان كلوريد الفضة بدرجة حرارة 60 °م 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 °م.

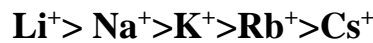
## 2- طبيعة المادة المذابة

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

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 الثلاثية وهذه بدورها اقل من ذوبانية هيدروكسيدات الفلزات الثنائية، فالقوى اللازمة لفصل دقيقتين او ايونين مختلفين بالشحنة عن بعضهما البعض تناسب طرديا مع حاصل ضرب الشحنات وعكسيا مع مربع المسافة بينها وحسب معادلة (كولومب):

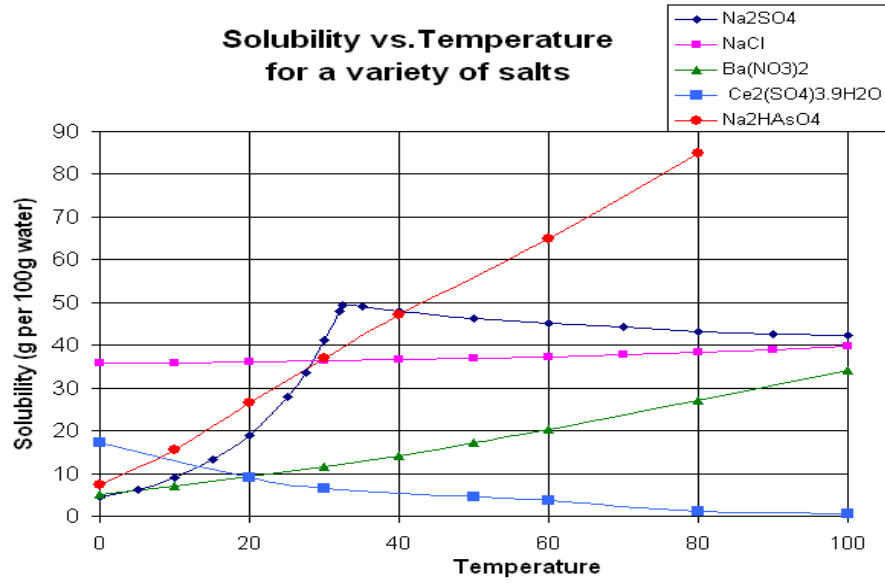
$$K = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 e_2}{r^2}$$

حيث  $e_1, e_2$  هي شحنة كل من الايون السالب والايون الموجب،  $r$  المسافة بينها و  $D$  ثابت. فالأوكسيد المائي للقصدير مثلا يمكن ترسب في محيط معتدل التركيز، في حين ان هيدروكسيد الحديد فيتم ترسيبه 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 متجاذبين 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 التميؤ وحجب الشحنة الايونية من قبل جزيئات المذيب وكذلك قابلية الاستقطاب.

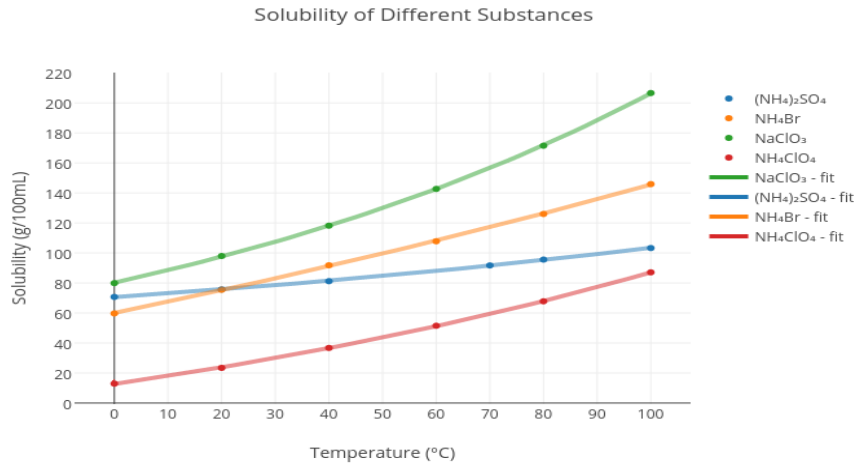


زيادة نصف القطر  $\longrightarrow$

نقصان الذوبان  $\longrightarrow$



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



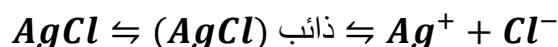
الشكل (2) يبين اختلاف الذوبانية لبعض الاملاح باختلاف درجة الحرارة.

### 3- طبيعة المذيب

هنا يجب التمييز بين المذيب القطبي والمذيب اللاقطبي فالأول هو الذي يمتلك ثابت عزل كهربائي Dielectric constant كبير نسبيا مثل الماء وعكسه وهو المذيب اللاقطبي مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون. ويمكن القول ان القاعدة التي تنص على ان الشبيه يذيب شبيهه (like dissolve like) قاعدة صحيحة. وذلك لان المذيبات القطبية تكون مذيبات جيدة لكثير من الاملاح الايونية لأنه كلما زادت قطبية المذيب زاد الجذب بينه وبين ايونات الملح كما ان قوى جذب ايونات الملح لبعضها البعض في الشبكة البلورية تتناسب عكسيا مع ثابت العزل للمذيب اما الجزيئات البسيطة غير القطبية مثل اليود  $I_2$  او جزيئة كلوريد الجermanium  $GeCl_4$  فتكون 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 لأنه لا يتيح لها التشتت بين جزيئاته على العكس من ذلك بالنسبة للمذيبات القطبية لان 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 يمتزج مع الماء نثل 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

تبعاً 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 لان 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 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 الاخر 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.

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

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

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

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

$$[Ag] = X, [Cl] = X + 0.01$$

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

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

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

أي ان الذوبانية انخفضت ألف مرة.

## مثال 2

احسب عدد المليغرامات من يوديد الفضة التي يمكن اذابتها في 100 ميليلتر من الماء المقطر.  
ثم احسب عدد المليغرامات التي يمكن ان تذوب في 100 ميليلتر من محلول 0.1 مولاري  
يوديد الصوديوم، علما ان حاصل اذابة يوديد الفضة  $1 \times 10^{-16}$ . علما ان وزن الصيغة هو  
234.7.

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

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

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

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

اما في حالة 0.1 مولاري يوديد الصوديوم NaI فان:

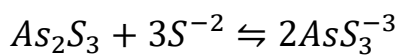
$$[I] = X + 0.1, [Ag] = X$$

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

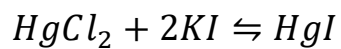
$$K_{sp} = X(0.1) = 10^{-16} \longrightarrow X = 10^{-15} \text{ M}$$

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

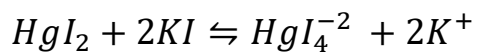
ومن النتيجة يتضح ان الذوبانية انخفضت مليون مرة بسبب وجود ايون اليوديد المشترك في  
المحلول. ولكن في كثير من الحالات يجب إضافة الايون المشترك بزيادة قليلة والا فسيكون  
فعله معكوسا أي يؤدي الى زيادة الذوبانية بدلا من خفضها. فراسب كلوريد الفضة يمكن ان  
يكون ايونات معقدة مع زيادة من ايون الكلوريد فعندما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



وكذلك عند وجود زيادة من يوديد البوتاسيوم عند ترسيب الزئبق



راسب اصفر



معقد ذائب

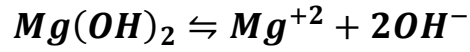


## 5- تأثير الدالة الحامضية pH على الذوبانية

هنالك أنواع من المركبات التي تتأثر بقوة تركيز الهيدروجين وايون الهيدروكسيد للمذيب ويمكن تميز نوعين من هذا التأثير.

### النوع الأول

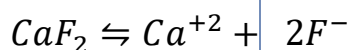
عندما يكون ايون الهيدروجين  $H^+$ ,  $H_3O^+$  او الهيدروكسيل هو جزء من ذلك المركب المترسب.



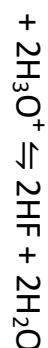
وعندما يكون المحلول حاويا على الهيدروكسيل او ان ايونات  $OH^-$  موجود في المحلول فان زيادة تركيز  $OH^-$  يعمل على حرف التفاعل نحو اليسار حسب قاعدة لي شاتليه وبذلك سوف تقل قابلية تفكك  $Mg(OH)_2$  أي ان قابلية ذوبان المركب سوف تقل مع زيادة تركيز  $OH^-$  وذلك بفعل الايون المشترك.

### النوع الثاني

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



CaF<sub>2</sub> هو ملح لحامض ضعيف HF واذا كان المنيب يحوي على ايونات H<sup>+</sup> يحدث الاتي

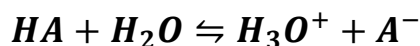


هنا يتفاعل ايون الفلوريد مع ايون الهيدروجين بعد اضافته الى وسط الملح، وإذا استمرت الزيادة يفنى الملح.

أي زيادة تركيز H<sup>+</sup> سوف تسبب زيادة تركيز HF ونقصان تركيز F<sup>-</sup> وحسب قاعدة لي شاتليه فان الاتزان في معادلة تفكك CaF<sub>2</sub> سوف يتجه نحو اليمين مسببا زيادة في ذوبان الراسب CaF<sub>2</sub>. كذلك الحال بالنسبة لبقية الاملاح الناتجة من حوامض ضعيفة مثل الكربونات، الفوسفات، الاوكزالات، الكرومات، او حتى الكبريتات فان ذوبانيتها تزداد بصورة ملحوظة عند زيادة تركيز H<sup>+</sup> في المحلول في المحلول والسبب يعود الى ان ايون H<sup>+</sup> الموجود في المحلول سوف يتحد مع الايون السالب الناتج من تفكك الملح مؤديا الى تكوين الحامض الضعيف.

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

في المحاليل المعتدلة الحامضية فان تركيز ايون الهيدروجين سوف لا يتغير بصورة واضحة عندما يبدأ بالذوبان وسوف نناقش الحالة البسيطة لملاح MA لحامض ضعيف HA حيث يمكن ان يمثل الاتزان كما يلي:



$$K_{SP} = [M^{+}][A^{-}] \dots \dots \dots (1)$$

نفرض ان Ca هو التركيز التحليلي الكلي لجميع الجسيمات التي لها علاقة بحامض HA

$$Ca = [A^-] + [HA] \dots \dots \dots (2)$$

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

نعوض عن قيمة [HA] من المعادلة 2 في المعادلة 3

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

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

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

$$\therefore \frac{[A^-]}{Ca} = \frac{Ka}{[H_3O^+] + Ka} = \alpha_1 \text{ (درجة التفكك)}$$

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

نعوض 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 لان  $\alpha$  تعتمد على pH.

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

ويحسب بنفس عملية الاشتقاق أعلاه لنجد ان  $\alpha_1$  هي نفسها وتؤخذ وتربع لإيجاد  $K_{eff}$

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

اما إذا كان الملح الناتج من حامض ثنائي البروتون  $H_2A$  أي ان الايون  $A^{-2}$  فان تركيزه يعطي  $\alpha_2 Ca$  حيث ان:

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1 Ka_2}{[H_3O^+]^2 + [H_3O]Ka_1 + Ka_1 Ka_2}$$

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

## 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

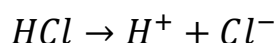
$$K_a = 6 \times 10^{-4} \text{ HF}$$

نفرض ان ذوبانية  $\text{CaF}_2$  هي S

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

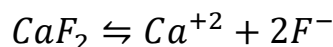
$$CF = [HF] + [F^-] = 2S$$

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



$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}$$

نعوض في معادلة  $\alpha_1$



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

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

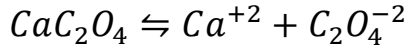
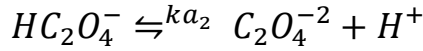
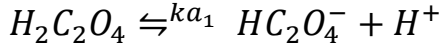
$$K_{eff} = \frac{4 \times 10^{-11}}{0.14} = 2.9 \times 10^{-10} = 4S^3 \Rightarrow S = 4.2 \times 10^{-4} M$$

وهذه الذوبانية المولارية لفلوريد الكالسيوم في محلول دالته الحامضية  $pH = 3$  لمحلول حامض الهيدروكلوريك تقارن مع ذوبانيته في المحلول المائي.

2- احسب ذوبانية اوكزالات الكالسيوم في محلول حامض الهيدروكلوريك ذي الدالة

الحامضية 3 مع العلم ان  $K_{sp}$  للاوكزالات هو  $2 \times 10^{-9}$  وان  $K_{a1}, K_{a2} \times 6.5 \times 10^{-2}$ ،

$6 \times 10^{-5}$  لحامض الاوكزاليك على التوالي.



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

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

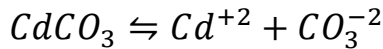
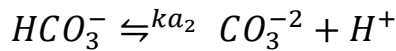
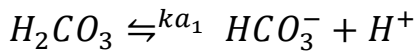
$$\alpha_2 = \frac{6.5 * 10^{-2} * 6 * 10^{-5}}{[10^{-3}]^2 + 10^{-3} * 6.5 * 10^{-2} + 6.5 * 10^{-2} * 6 * 10^{-5}}$$

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

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

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

3- احسب ذوبانية كاربونات الكاديوم في محلول حامض الهيدروكلوريك تركيزه  $10^{-4}$  مولاري مع العلم ان ثابت حاصل الاذابة لكاربونات الكاديوم  $3 \times 10^{-14}$  وان  $Ka_2, Ka_1$  لحامض الكاربونيك هي  $5 \times 10^{-7}$  و  $5 \times 10^{-11}$  على التوالي.



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

$$\alpha_2 = \frac{Ka_1 Ka_2}{[H^+]^2 + [H^+]Ka_1 + Ka_1 Ka_2}$$

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

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

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

الذوبانية المولارية لكاربونات الكاديوم 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 الاذابة لهذه الهيدروكسيدات
  - ب- تركيز الهيدروكسيد في المحلول ولذلك يمكن فصل الهيدروكسيدات عن طريق السيطرة على تركيز ايون الهيدروجين. كما ويشترط 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  $OH^-$  ومن ثم حساب الدالة الحامضية pH التي يبدأ عندها الترسيب وكذلك يمكن إيجاد تركيز  $OH^-$  عند تمام الترسيب (انتهاء الترسيب) أي عندما يكون تركيز العنصر الذائب المتبقي 5-10 مول/لتر او اقل حيث يكون الترسيب تاماً.

### حساب ال pH في حالة ايونات الفلزات الثنائية $M^{+2}$



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

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

ت- 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  $M^{+3}$



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

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

مثال: احسب الدالة الهيدروجينية المناسبة التي يبدأ عندها هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد المغنيسيوم في محلول يحتوي على 0.1 مولاري من اينيوني  $F^{+3}$  و  $Mg^{+2}$  مع العلم ان  $K_{sp}$  لهيدروكسيد الحديدك  $10^{-36}$  و  $K_{sp}$  لهيدروكسيد المغنيسيوم  $10^{-11}$



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

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

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

وهي اللازمة عند بدء الترسيب.



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

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



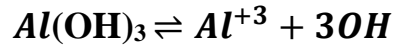
وهذه الكمية هي اللازمة عند البدء، ويتضح من هذا المثال انه يمكن ترسيب وفصل  $F^{+3}$  عن  $Mg^{+2}$  بالترسيب على شكل هيدروكسيدات، اذ يترسب الحديد الثلاثي أولا في الوسط الحامضي (2.3)  $pH=$  ومن ثم زيادة الدالة الهيدروجينية لتصل الى 9 والتي يبدأ عندها المغنيسيوم بالترسيب على هيئة هيدروكسيد المغنيسيوم.

مثال:

ما هو تركيز ايونات الالمنيوم الثلاثي التي تبدأ 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:

- الاختلاف في ثوابت حواصل الاذابة لهذه الهيدروكسيدات
  - تركيز الهيدروكسيد في المحلول ولذلك يمكن فصل الهيدروكسيدات عن طريق السيطرة على تركيز ايون الهيدروجين. كما ويشترط 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  $OH^-$  ومن ثم حساب الدالة الحامضية pH التي يبدأ عندها الترسيب وكذلك يمكن إيجاد تركيز  $OH^-$  عند تمام الترسيب (انتهاء الترسيب) أي عندما يكون تركيز العنصر الذائب المتبقي  $10^{-5}$  مول/لتر او اقل حيث يكون الترسيب تاما.

### حساب ال pH في حالة ايونات الفلزات الثنائية $M^{+2}$



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

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

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.

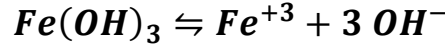
### حساب ال pH في حالة الايونات الثلاثية $M^{+3}$



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

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

**مثال:** احسب الدالة الهيدروجينية المناسبة التي يبدأ عندها هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد المغنيسيوم في محلول يحتوي على 0.1 مولاري من أيوني  $F^{+3}$  و  $Mg^{+2}$  مع العلم ان  $K_{sp}$  لهيدروكسيد الحديدك  $10^{-36}$  و  $K_{sp}$  لهيدروكسيد المغنيسيوم  $10^{-11}$

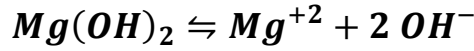


$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{SP}}{[Fe^{+3}]}} = \left( \frac{K_{SP}}{[Fe^{+3}]} \right)^{1/3} = \left( \frac{1 * 10^{-36}}{0.1} \right)^{1/3}$$

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

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

وهي اللازمة عند بدء الترسيب.



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

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

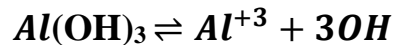
وهذه الكمية هي اللازمة عند البدء، ويتضح من هذا المثال انه يمكن ترسيب وفصل  $F^{+3}$  عن  $Mg^{+2}$  بالترسيب على شكل هيدروكسيدات، اذ يترسب الحديد الثلاثي أولاً في الوسط الحامضي (2.3)  $pH=$  ومن ثم زيادة الدالة الهيدروجينية لتصل الى 9 والتي يبدأ عندها المغنيسيوم بالترسيب على هيئة هيدروكسيد المغنيسيوم.

**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.

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

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



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

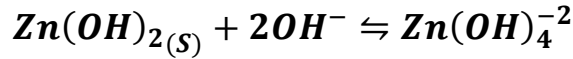
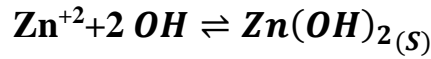
$$10^{-30} [Al^{+3}] = 1 * 10^{-32} \Rightarrow [Al^{+3}] = 0.01 M/L$$

عند بدء الترسيب.

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

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

**1- حالة الايونات الثنائية  $M^{+2}$  مثل  $Zn^{+2}$**



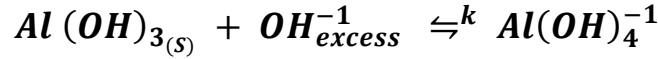
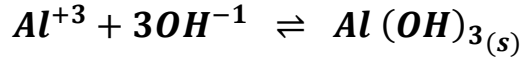
$$K = \frac{[Zn(OH)_4^{-2}]}{[OH^-]^2}$$

حيث K ثابت تكوين المعقد ولتلاقي ذلك فانه يجب حساب تركيز  $OH^{-1}$  المضاف لترتيب الايون  $M^{+2}$  فقط من دون ذوبان راسبه المتكون وذلك باستخدام المعادلة الاتية:

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

حيث ان  $[OH^{-1}] =$  اقل تركيز يضاف يسبب اقل ذوبان ممكن للراسب  
 $K =$  ثابت تكوين المعقد الذائب

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



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

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

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

**مثال:**

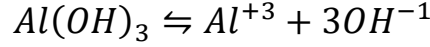
احسب الحد الأدنى من العامل المرسب التي يتوجب وجوده لكي يسبب اقل ذوبان ممكن لراسب هيدروكسيد الزنك علما بان ثابت حاصل اذابة هيدروكسيد الخارصين وثابت الاتزان لتكوين المعقد = 0.13



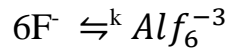
$$[OH^{-1}] = \left( \frac{K_{SP}}{K} \right)^{1/4} = 1.4 * 10^{-4} M/L$$

## تأثير تكوين الايون المعقد على ذوبانية الرواسب

عند وجود ايون غريب ما له القابلية على التفاعل مع الايون الموجب او السالب للراسب المتكون يؤدي ذلك الي زيادة ذوبانية الراسب وتكوين معقد ذائب مستقر وكما يأتي:

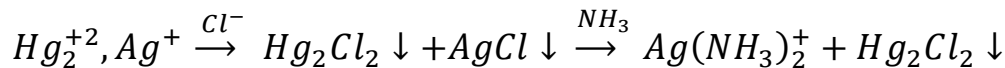


+



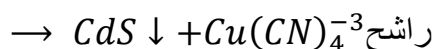
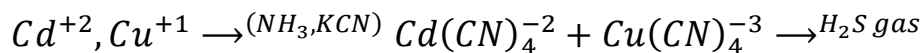
معقد ذائب أكثر استقرارا من  $Al(OH)_3$

وفي حاله وجود ايونات الهيدروكسيد وايونات الفلوريد معا في المحلول وتضاف اليها ايونات الالمنيوم سوف يحدث تنافس بين الهيدروكسيد والفلوريد لتكوين هيدروكسيد الالمنيوم (اي الرواسب 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. فاذا 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 ذائبة مع الايون الغريب، مثل فصل راسب كلوريد الفضة  $AgCl$  عن راسب كلوريد الزئبقوز اذ ان ايون الفضة يتفاعل مع الامونيا ليعطي معقد الفضة الامونياكي:



راسب                      راسح

وكذلك يمكن فصل النحاسوز عن الكاديوم:



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

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

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

**مثال :**

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

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

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

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

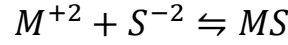
$$4 \times 10^{-2} \times 143.5 \times \frac{100}{1000} = 574 \times 10^{-3}$$

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 الكبريتيدات

ان الترسيب الكمي للكثير من ايونات الرواسب المستخدمة في التحليل كالهيدروكسيدات والكاربونات والكبريتات والسيانيدات والكبريتيدات والفلوريدات وغيرها تسلك وكأنها قاعدة برونشتد Bronsted Base ، حيث تتحد مع ايونات الهيدروجين مكونة حوامض ضعيفة التفكك وهذا السلوك يؤدي الى زيادة ذوبانية هذه الاملاح الى مدى معين وسوف نثبت ان تركيز ايون الكبريتيد يعتمد على الدالة الحامضية وسوف يقتصر الاثبات في منهجنا فقط على كبريتيدات الايونات الثنائية .

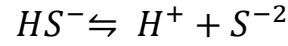


$$K_{sp} = [M^{+2}][S^{-2}]$$

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



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



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

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

وعندما يكون المحلول مشبع فان  $[H_2S]$  يساوي 0.1 مولاري ويكون

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

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

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

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

وبأخذ اللوغارتم السالب لطرفي المعادلة ينتج

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

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

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

وفي الكيمياء التحليلية الوزنية يكون تركيز ايون الفلز المطلوب ترسيبه في حدود  $10^{-2}$  مول/لتر (اقل من هذا لايترسب) ويعتبر ايون الفلز قد ترسب ترسيبا كيميا اذا بقي منه في المحلول 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 تاما وكبريتيدات 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 الربط بينهما بواسطة العامل الوزني الذي يمكن التعبير عنه بدقة من العلاقة الاتية:

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

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

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

مثال:

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

وزن الكلوريد = العامل الوزني × وزن الراسب

= الوزن الذري ل Cl / الوزن الجزيئي ل AgCl × وزن الراسب

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

مثال 2:

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

0.084 غرام.

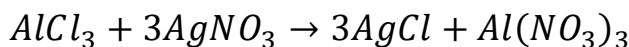
$$S = \frac{\frac{32.066}{233.426} \times 0.084}{2} \times 100 = 0.58\%$$

مثال 3:

ما النسبة المئوية للحديد في احد خاماته الحاوية على  $Fe_3O_4$  اذا علمت ان عينة منه وزنها 0.2824 غرام تعطي راسبا بشكل  $Fe_2O_3$  وزنه 0.0917 غرام بواسطة التحليل الوزني وما النسبة المئوية ل  $Fe_3O_4$  في خام الحديد.

مثال 4:

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



$$AlCl_3 = \frac{AlCl_3}{3AgCl} * weight\ of\ Agcl$$

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

مثال 5:

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  $\times$  العامل الوزني

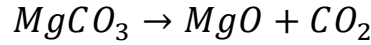
$$\text{وزن } AgCl \times \frac{NaCl}{AgCl}$$

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

$$Na = 23\ g/mole$$

مثال 6:

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



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

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

$$44\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100 = 0.528 \text{ g of } MgCO_3 \text{ وهو وزن المادة المعلومة من}$$

$$\text{وزن } CO_2 = \text{وزن } MgCO_3 \times \frac{CO_2}{MgCO_3} = \frac{44}{84} = 0.276 \text{ غرام}$$

### التكوين البلوري لرواسب التحليل الكمي

من الصفات الأساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها، وكما هو معروف فان الراسب البلوري يكون الاسهل كونه سهل الترشيح والغسل ونسبه خسارته اقل من غيره اي مقارنه مع الرواسب الغروية، كما ان هنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للرواسب وعمليات التلوث اذ ان الراسب الغروي يكون أكثر عرضة للتلوث من الراسب البلوري. وهنالك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون منها

العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون:

1- درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب

2- سرعة مزج الكواشف

3- مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل

4- تركيز الكواشف

وقد لوحظ ان هنالك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التكوين

induction period وهي الفترة الواقعة 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 مرحلتين:

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

### 2- مرحله نمو بلورات على هذه النوى

#### عملية التنبوية:

تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدنى من الايونات او الجزيئات لتك الطور الصلب وعملية التنبوي اما ان تكون غير متجانسة (تنوي غير متجانس) وفيها تحصل تجمعات النوى على دقيقة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول (دقيقة غبار مثلاً) وهي لا تعتمد على حالة فوق الاشباع وتحصل في المنطقة شبه المستقرة. او تكون عملية التنبوي بشكل متجانس تلقائي وعندما تكون المحاليل على درجة عالية من فوق الاشباع حيث تتكون النواة عن طريق إعادة ترتيب الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة 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 التنبوية فان شبكة من الايونات الموجبة (cation) والايونات السالبة (anion) سوف تتجمع حول النواة. وسرعة النمو تعتمد على المساحة السطحية المهيئة لتجمع هذه الايونات وحالة فوق الاشباع النسبي المتمثلة بالمعادلة:

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

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 المرسب) للوصول الى الحالة القلقة غير المستقرة وعددها 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 المرسب فانه يحدث ما يلي:

1- يؤدي الى حالة عالية من فوق الاشباع النسبي  $\left( \frac{Q-S}{S} \right)$  (مراكز اشباع موضعية عالية) ففي هذه الحالة فان 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 مضمونا (أي راسب بلوري) ومن هذا يتضح ان سرعة التتوي  $R$  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 مقبولا). 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 يُنتج بلورات ذات حجم كبير ومنظمة 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  $10 \times 10^{-10}$  وثابت تكوين الحبيبات الجديدة هو 10 وثابت 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 الربط بينهما بواسطة العامل الوزني الذي يمكن التعبير عنه بدقة من العلاقة الاتية:

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

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

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

مثال:

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

وزن الكلوريد = العامل الوزني  $\times$  وزن الراسب

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

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

مثال 2:

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

0.084 غرام.

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

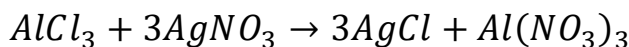


مثال 3:

ما النسبة المئوية للحديد في احد خاماته الحاوية على  $Fe_3O_4$  اذا علمت ان عينة منه وزنها 0.2824 غرام تعطي راسبا بشكل  $Fe_2O_3$  وزنه 0.0917 غرام بواسطة التحليل الوزني وما النسبة المئوية ل  $Fe_3O_4$  في خام الحديد.

مثال 4:

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



$$AlCl_3 = \frac{AlCl_3}{3AgCl} * weight\ of\ Agcl$$

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

مثال 5:

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  $\times$  العامل الوزني

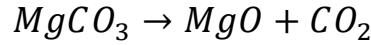
$$\text{وزن } AgCl \times \frac{NaCl}{AgCl}$$

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

$$Na = 23\ g/mole$$

مثال 6:

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



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

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

$$44\% = \frac{\text{weight of } MgCO_3}{1.2} * 100 = 0.528 \text{ g of } MgCO_3 \text{ وهو وزن المادة المعلومة من}$$

$$\text{وزن } CO_2 = \text{وزن } MgCO_3 \times \frac{CO_2}{MgCO_3} = \frac{44}{84} = 0.276 \text{ غرام}$$

### 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 ونسبه خسارته أقل من غيره أي مقارنه مع الرواسب الغروية، كما ان هنالك علاقة وثيقة بين التكوين البلوري للرواسب وعمليات التلوث اذ ان الراسب الغروي يكون أكثر عرضة للتلوث من الراسب البلوري. وهنالك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون منها

العوامل التي تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكون:

1- درجة الحرارة التي تجري عندها عملية الترسيب

2- سرعة مزج الكواشف

3- مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل

4- تركيز الكواشف

وقد لوحظ ان هنالك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التكوين induction period وهي الفترة الواقعة 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 مرحلتين:

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

### 2- مرحله نمو بلورات على هذه النوى

#### عملية التنبوية:

تلك العملية التي يتجمع فيها حد أدنى من الايونات او الجزيئات لتك الطور الصلب وعملية التنبوي اما ان تكون غير متجانسة (تنوي غير متجانس) وفيها تحصل تجمعات النوى على دقيقة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول (دقيقة غبار مثلاً) وهي لا تعتمد على حالة فوق الاشباع وتحصل في المنطقة شبه المستقرة. او تكون عملية التنبوي بشكل متجانس تلقائي وعندما تكون المحاليل على درجة عالية من فوق الاشباع حيث تتكون النواة عن طريق إعادة ترتيب الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة 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 التنبوية فان شبكة من الايونات الموجبة (cation) والايونات السالبة (anion) سوف تتجمع حول النواة. وسرعة النمو تعتمد على المساحة السطحية المهيئة لتجمع هذه الايونات وحالة فوق الاشباع النسبي المتمثلة بالمعادلة:

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

حيث ان

K= ثابت سرعة نمو الحبيبات

R= (rate of growth) سرعة النمو

العوامل التي تؤثر على حجم الدفينة المتكونة

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

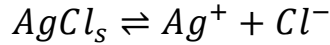
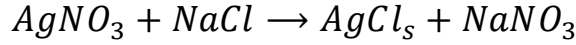
$$R = K_1 \left( \frac{Q - S}{S} \right)^n$$

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

1- يؤدي الى حالة عالية من فوق الاشباع النسبي  $\left( \frac{Q-S}{S} \right)$  (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 النسبي منخفضة فالنمو على النوى الموجودة أولا سيكون هو الأسرع وبما ان عدد النوى في هذه الحالة قليل فان نموها الى دقائق اكبر سيكون مضمونا (أي راسب بلوري) ومن هذا يتضح ان سرعة التتوي  $R$  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 نسبيا ويتم ذلك من خلال استخدام محاليل ضمن الحدود (جعل حجوم المحاليل المتفاعلة مقبولا). 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 والتحرك المستمر وهذا ينتج بلورات ذات حجم كبير ومنتظمة الشكل بالإضافة الى هذا فان للدالة الهيدروجينية دورا مهما في زيادة الذوبانية ولهذا السبب يتم ترسيب الكبريتات مثلا في وسط حامضي تقريبا 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  $K_{sp}$  يساوي  $10 \times 10^{-10}$  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<sub>3</sub> سوف تتفاعل مع 0.05 مل من 0.1 مولاري 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 تبدأ مرحلة أخرى وهي نموها الى بلورات كبيرة يسهل ترسيبها ان الايونات السالبة والموجبة في المحلول تصطدم مع الجسيمات الصغيرة وتتجمع على سطحها عن طريق ارتباطها بواسطة أوامر كيميائية وهذا يؤدي الى نمو البلورة باتجاهات ثلاث على الشبكة البلورية crystal lattice وفيها تنجذب الايونات المتواجدة في المحلول بنوعها بكميات كبيرة لتتعلق في السطح ففي عملية ترسيب كلوريد الفضة بإضافة زيادة من نترات الفضة الى كلوريد الصوديوم. فان ايون الكلوريد يكون الايون الممتز 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 الممتز وقد يؤدي هذا الى جذب ايونات معاكسة في الشحنة نحو المحيط المجاور للراسب لموازنة الشحنة وتدعى هذه الايونات بالأيونات المعاكسة (Counter ion) وتكون الايونات

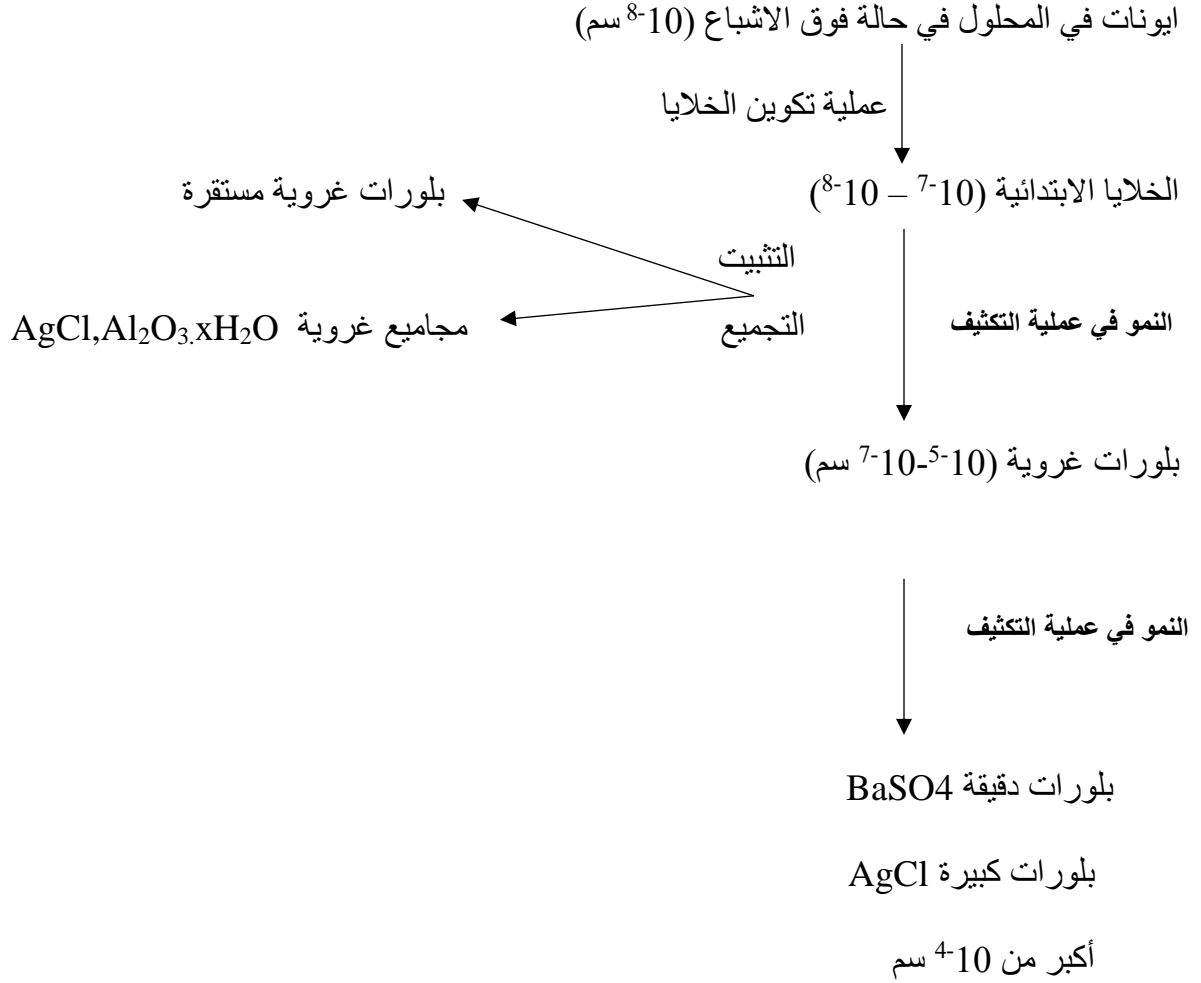
المعاكسة بصورة عامة اقل تماسكا بالراسب من الايونات الممتزة الأولية او الابتدائية وتكون ما يسمى بطبقة الايونات المعاكسة (Counter Ions layer) وتنمو هذه الطبقة بسبب وجود الايونات المختلفة الشحنة الأخرى بالإضافة الى الايونات المعاكسة ويمكن التمييز بين الايونات الممتزة الابتدائية والمعاكسة كما يلي:

اذ تمثل الايون المكون للبلورة والمتواجد في المحلول بتراكيز عالية وتكون الايونات مرتبطة بأواصر كيميائية بالبلورة وهذا بالنسبة للأيونات الممتزة الابتدائية في حين ان الايون المعاكس يمثل الايون المختلف الشحنة عن الايون الممتز الابتدائي ويفضل الايون الأكثر تركيزا كما انه يكون مرتبط بالايون الممتز بقوى الكترولستاتسكية.

ان العوامل التي تحدد طبيعة الايون الممتز 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 الممتز الابتدائي. فمثلا في عملية ترسيب ايون الكبريتات بإضافة زيادة من كلوريد الباريوم يكون ايون الباريوم هو الايون الممتز 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 تتكتل 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 مشاهدته 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.

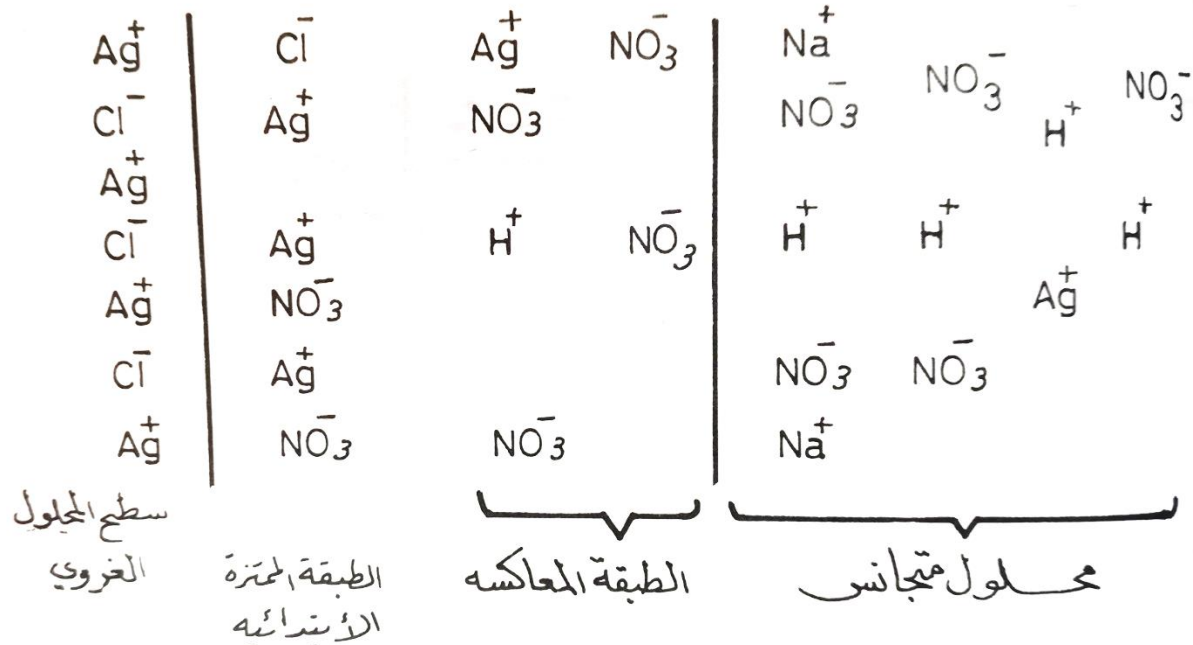
2- تتصف بتأثير تندال.

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

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

فمثلا إذا وجدت دقيقه كلوريد الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو عبارته عن دقائق راسب كلوريد الفضة. كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاخرى 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 وتكوين طبقة مضادة بالشحنة لدقائق الراسب وتبقى هذه الطبقة الضادة محتفظة بغلافها المائي الامر الذي يجعلها جزء منتشر نوعا ما في المحلول وليست جزء من الراسب الصلب وهذا يؤدي الى انتشار دقائق الراسب بدورها في المحلول وعموما تكون الرواسب الغروية على نوعين

1- **المستحلبات** ما هي عبارته عن رواسب تحتوي على كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التآثر ويكون الراسب ذو طبيعة جيلاينية مثل رواسب هيدروكسيد الحديدك 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 كمية قليلة من الماء ويكفي التسخين عند 110 درجة مئوية لكي تفقد الماء ويكون الناتج غير محب للماء (hydrophobic) .

### عملية تكتل الراسب الغروي Coagulation of amorphous precipitate

ان طبقة الايونات الضادة ستؤدي الى تنافر دقائق الراسب بدلا من تكتلها لذا ولغرض تكتل دقائق الراسب الغروي ونموها الى دقائق أكبر عن طريق إزالة او تقليل تأثير الطبقة المضادة يحصل ما يعرف بعملية تكتل او تخثر الراسب والتي تتم عن طريق تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الأصلية من خلال:

1- اضافته الكتروليت مناسب ذو شحنة عالية معاكسة لشحنه الطبقة المضادة حيث ان امتزاز هذا الالكتروليت يؤدي الى تحطيم الطبقة الثانية المزدوجة.

2- عملية التسخين ورفع درجة الحرارة وهي المعول 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 المتخثرة صفات هي:

1- ان الطور الصلب غير بلوري

2- متصلة مع بعضها البعض بغير نظام

3- كثافتها اقل من الراسب البلوري

4- ذات طبيعة مسامية وتكون عرضه للتلوث والاحتباس

تبعثر الراسب Peptization

هي عكس عملية تخثر الراسب وتعرف بانها العملية التي تتكسر بها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح والمفضلة في التحليل الوزني الى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح غير مفضلة في التحليل الوزني ويحدث التبعر في الحالات التالية

1- عند استخدام ظروف معاكسه لعملية التخثر

2- عند غسل الراس بماء او بمحلول الكتروليتي غير مناسب للرضع

## Amorphous state الحالة الغروية

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 تتكتل 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 مشاهدته تبعث 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.

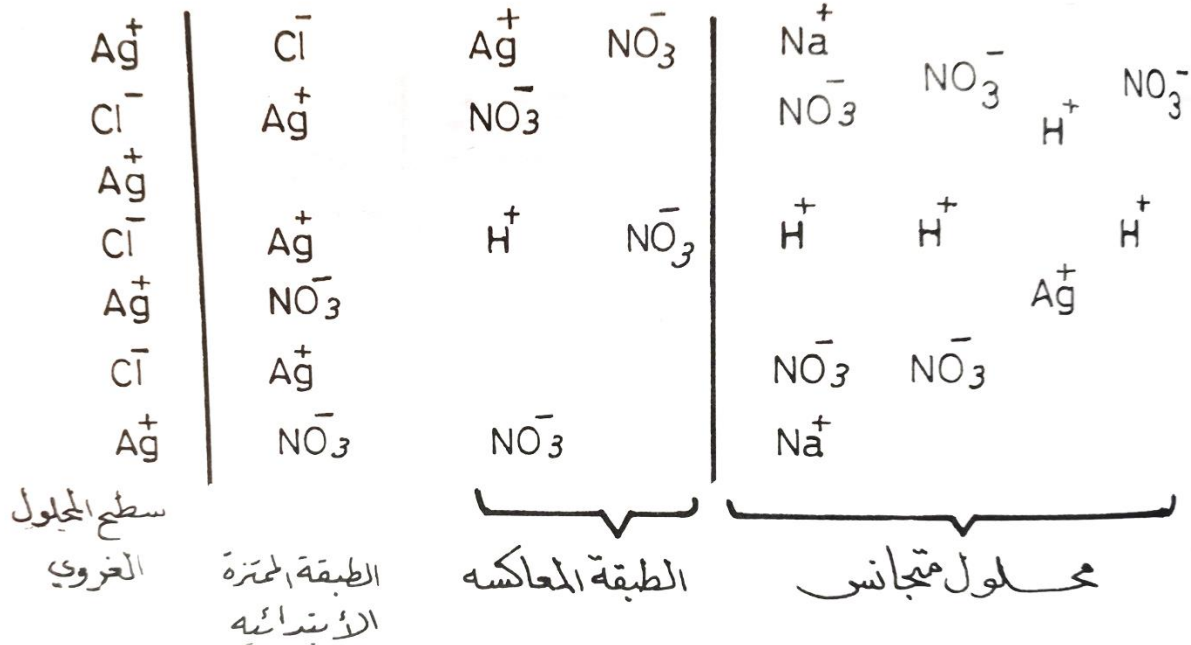
2- تتصف بتأثير تندال.

3- تمتلك دقائق العالق الغروي شحنة كهربائية ثابتة ومستقرة وهذا يؤدي الى تنافر الدقائق وعدم تجمعها وتكتلها. ونتيجة لذلك فان عدم استقرار العالق الغروي ناتج عن قوه التنافر الناتج عن وجود الشحنات التي تحيط بالجسيمات مما يجعلها دائما على مسافات بعيدة عن بعضها في المحلول ولها مساحة سطحه 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 فاين قاعده بموجبها ان دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة أولاً كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاكبر بالشحنة وتفضل الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان وكذلك الايونات الموجودة بتركيز عال في المحلول.

فمثلا إذا وجدت دقيقه كلوريد الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة فسيحصل امتزاز لهذه الايونات على سطح الطور الصلب والذي هو عبارته عن دقائق راسب كلوريد الفضة. كما انها تميل الى امتزاز الايونات الاخرى 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 وتكوين طبقة مضادة بالشحنة لدقائق الراسب وتبقى هذه الطبقة الضادة محتفظة بغلافها المائي الامر الذي يجعلها جزء منتشر نوعا ما في المحلول وليست جزء من الراسب الصلب وهذا يؤدي الى انتشار دقائق الراسب بدورها في المحلول وعموما تكون الرواسب الغروية على نوعين

1- المستحلبات ما هي عبارة عن رواسب تحتوي على كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التختثر ويكون الراسب ذو طبيعة جيلاتينية مثل رواسب هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد الألمنيوم هو تكون محبة للماء hydrophilic ولا تفقده الا بدرجات حرارية عالية.

## 2- رواسب الصل Sol precipitates

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

### عملية تكتل الراسب الغروي Coagulation of amorphous precipitate

ان طبقة الايونات الضادة ستؤدي الى تنافر دقائق الراسب بدلا من تكتلها لذا ولغرض تكتل دقائق الراسب الغروي ونموها الى دقائق أكبر عن طريق ازاله او تقليل تأثير الطبقة المضادة بما يعرف بعملية تكتل او تخثر الراسب والتي تتم عن طريق تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الأصلية من خلال:

1- اضافته الكتروليت مناسب ذو شحنة عالية معاكسه لشحنة الطبقة المضادة حيث ان امتزاز هذا الالكتروليت يؤدي الى تحطيم الطبقة الثانية المزدوجة.

2- عملية التسخين ورفع درجة الحرارة وهي المعول 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 المتخثرة صفات هي:

1- ان الطور الصلب غير بلوري

2- متصلة مع بعضها البعض بغير نظام

3- كثافتها اقل من الراسب البلوري

4- ذات طبيعة مسامية وتكون عرضه للتلوث والاحتباس

### تبعثر الراسب Peptization

هي عكس عملية تخثر الراسب وتعرف بانها العملية التي تتكسر بها الجسيمات الكبيرة التي تكون سهلة الترشيح والمفضلة في التحليل الوزني الى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح غير مفضلة في التحليل الوزني ويحدث التبعر في الحالات التالية

1- عند استخدام ظروف معاكسه لعملية التخثر

2- عند غسل الراس بماء او بمحلول الكتروليتي غير مناسب للرضع



## تجنب التلوث وطرائق 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

الترسب التلقائي فمثلا: إذا وجدت ايونات من اليود مع الكلور فان اليود يتداخل عند

ترسيب الكلوريد على هيئة  $AgCl$ .

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.

كذلك 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 بالانيونات.

❖ ومن العمليات المهمة التي يمكن ان يتبعها المحلل 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 فانه تكون قيمة  $Q$  صغيرة في وحدة الحجم في المحلول إذا حصل الترسيب

من محاليل مخففة بينما تكون  $S$  ثابتة عندئذ 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  $(Q - S)$  درجة فوق الاشباع في لحظة تكوين نوى الراسب. وهذا

العلاقة مفيدة وقابلة للتطبيق عندما تكون  $(Q)$  أكبر من  $(S)$  لأنها تمثل حالة فوق الاشباع التي

تؤدي الى الترسيب. ولهذا فان عملية الترسيب تمر بمرحلتين: 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 الكاتايونات والانيونات وعلى حالة فوق الاشباع النسبية لفرضية فون فايمر:

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

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

## 2- اضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك:

تؤدي اضافة العامل المرسب 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 لان ذلك يؤدي الى حصول حالة فوق اشباع عالية نسبيا تؤدي الى تكوين نوى بلورية كثيرة لكنها صغيرة الحجم سهلة التلوث. وغالبا ما يضاف العامل المرسب بزيادة طفيفة للتأكد من تمام الترسيب ولتقليل الذوبانية للراسب بتأثير الايون المشترك.

## 3- اتباع الظروف المثلى للتجربة والسيطرة عليها:

يمكن تقليل الاخطاء الناجمة عن التلوث باتباع الظروف الملائمة والسيطرة عليها، فتلوث  $\text{BaSO}_4$  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 مرسب فان ايونات الكلوريد الأولية تمتز على سطح دقائق الراسب (الراسب يمتز ايوناته) اما الطبقة الخارجية المعادلة فستكون على شكل كاتيونات ملوثة للراسب. لكن لو اجري الترسيب في وسط من حامض النتريك فأيونات الهيدروجين الموجبة ستكون غالبية على الأيونات الأخرى الموجبة وتحل محلها. لذلك فان حامض  $\text{HCl}$  سيترسب ترسبا مشاركا مع  $\text{AgCl}$ ، وحامض الهيدروكلوريك مادة متطايرة تزال في درجة حرارة تجفيف راسب  $\text{AgCl}$ .

كما يفضل ترسيب هيدروكسيد الحديد من وسط يحوي ملح الكتروليتي مثل نترات الأمونيوم. فالطبقة الممتزة الأولية هي ايونات الهيدروكسيل السالبة، اما الطبقة المعادلة فستكون ايونات

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

#### 4- الترسيب من محاليل ساخنة:

الترسيب من المحاليل الساخنة يجعل النواة الصغيرة المتكونة للراسب أسرع اندماجا مع بعضها لتكوين البلورات الكبيرة منتظمة الشكل والحجم قليلة التلوث. وذلك لان في المحلول الساخن تكون S في علاقة فون فايمرن أكبر منه في درجات الحرارة المنخفضة، وعندئذ تكون قيمة Q-S منخفضة، وبالتالي يكون فوق الاشباع النسبي منخفضا ويكون الترسيب بطيئا قليل التلوث. (لذا تسخن المحاليل عادة قرب درجة الغليان او لاي درجة حرارة ملائمة).

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

تعتمد شحنة الأيونات المعادلة على اشارة شحنة الأيون الممتز اولا على سطح الراسب. وتتأثر هذه الشحنة بالدالة الحامضية للمحلول. فيترسب هيدروكسيد الحديدك في أي pH فوق 3. فاذا تكون راسب  $Fe(OH)_3$  في وسط حامضي فإنها تجذب ايونات الهيدروجين الموجبة التي تعادلها الايونات السالبة. وهذا لا يشكل خطرا وخاصة إذا كان الحامض متطايرا حيث نتخلص منه بالتسخين. اما إذا رسب في وسط قاعدي فان الراسب يمتاز على سطح ايونات الهيدروكسيل السالبة التي تعادل بأيونات موجبة وهذه تشكل 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 pH موضعية باستخدام محاليل منظمة. مثل  $NH_4Cl + NH_4OH$  ومحلول  $CH_3COOH + CH_3COOCl$  او الترسيب من المحاليل المتجانسة.

## 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 تعتيق 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 لان عملية الهضم تبطيء من عملية الترسيب وتزيد في نمو حجم البلورات المتكونة فتقلل الترسيب المشترك.

الا ان عملية الهضم غير مجدية مع الرواسب الجيلاتينية مثل راسب هيدروكسيد الحديد او هيدروكسيد الالمنيوم التي لها القابلية عل 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 المرافقة للعامل المرسب. وان غسل الراسب يقلل من كمية الأيونات الممتزة على سطح الراسب لان اضافة دفعات من محلول الغسيل تؤدي الى نشؤ توازنات جديدة على حساب توازنات الايونات الملوثة مع الراسب اعتمادا على التوازن الحاصل مابين الايونات الملوثة مع الراسب والايونات الموجودة في المحلول. وبتعبير آخر فان جزء من هذه الايونات سوف تنتقل الى المحلول بموجب معادلة هنري- فان:

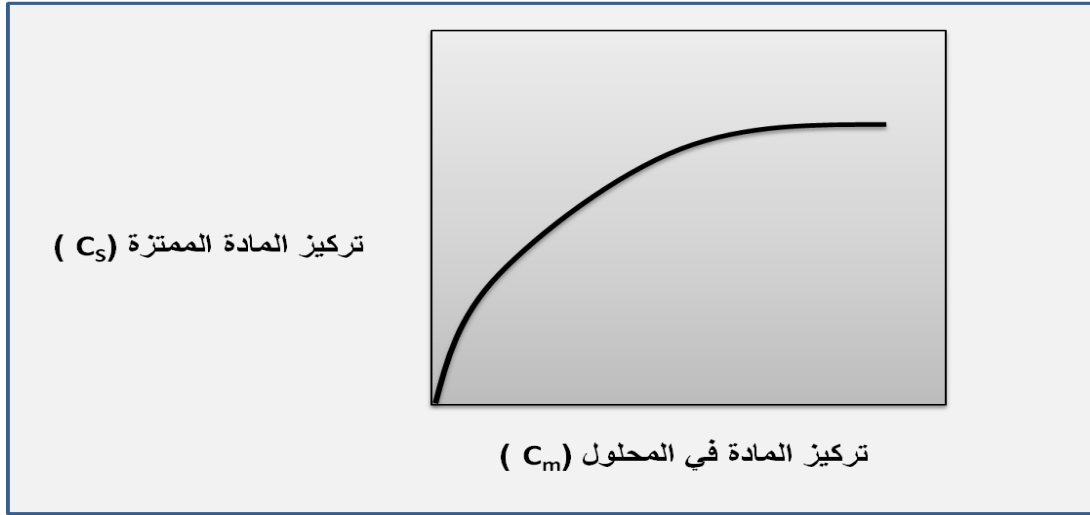
$$K = \frac{C_s}{C_m} = \frac{\text{تركيز الايونات على السطح الماز}}{\text{تركيز الايونات في المحلول}} = \text{معادلة هنري- فان}$$

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 الامتزاز بشكل خطي عند زيادة تركيز الايونات في المحلول (أي علاقة هنري) ثم تصبح الزيادة غير خطية (أي علاقة فرويندلش).
  - 2- عند ترشيح الراسب واطافة دفعة من محلول الغسيل فان جزءاً من الايونات الممتزة ستنتقل 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 أي انه لا جدوى من الاستمرار بعملية الغسل الى ما لانهاية.
- 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 بالامتزاز السطحي، ولا تأثير له على بقية انواع الملوثات الأخرى.
- ويفضل ان لا تملأ ورقة الترشيح بمحلول الغسيل بل يصل الى منتصف ورقة الترشيح 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 تبديد 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 التطاير. مثال ذلك استخدام محلول مخفف من نترات الامونيوم لغسل راسب هيدروكسيد الحديدك او استخدام محلول 1% حامض النتريك لغسل راسب كلوريد الفضة. حيث تحل ايونات الهيدروجين محل ايونات الصوديوم في الطبقة المضادة والحصيلة ترسب حامض الهيدروكلوريك مع الراسب وهو سهل التطاير 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، لان زيادة الايون المشترك قد تؤدي الى تكوين معقدات ذائبة مع الراسب وفي حالة اخرى يزيد من الامتزاز السطحي على سطح الراسب، فاستخدام الماء المقطر في غسل راسب او كزالات الكالسيوم يؤدي الى ذوبان 0.7 ملغم من الراسب في 100 مل من ماء الغسل. بينما تنخفض هذه النسبة بشكل كبير جدا عند استخدام نفس الحجم من او كزالات الالمنيوم كمحلول غسل بدلا 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 كمحلول غسل مفيد لراسب الكبريتات.

#### ج- محاليل تمنع التحلل المائي لأملح الحوامض والقواعد الضعيفة:

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

مثال ذلك راسب  $Mg(NH_4)PO_4$  يميل الى التحلل المائي مكونا فوسفات حامضية  $HPO_4^-$  وايونات الهيدروكسيل. ولمنع حصول مثل هذا التحلل المائي يغسل هذا الراسب عادة بمحلول امونيا مخففة.

وفيما يلي خلاصة للشروط الواجب توفرها في محاليل الغسيل:

- 1- لا يعيد الراسب الى الحالة الغروية او شبه الغروية ولا يشتت دقائق الراسب او يقلل حجم الدقائق بل على العكس يساعد على انتظام هذه الدقائق وتبادل الايونات الغريبة التي يصعب ازلتها من الرواسب اثناء الحرق.
- 2- لا تأثير لها على الذوبانية الراسب وتساعد على ذوبانية المواد الغريبة.
- 3- لا يكون مركبات متطايرة مع الراسب او سهلة الانحلال او مركبات ذائبة.
- 4- يجب ان لا يكون لتفاعله مع الشوائب نواتج تؤدي الى تلوث الراسب مرة اخرى.
- 5- ينبغي ان يكون سهل التطاير في درجات حرارة التجفيف.

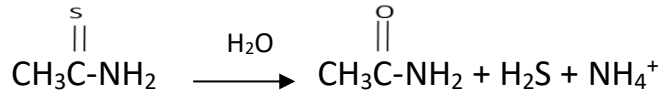
## 8- الترسيب من المحاليل المتجانسة Precipitation from Homogeneous

### Solution:

ويقصد به ان العامل المرسب يتولد تولدا بطيئا في داخل المحلول المراد ترسيب الأيون منه وذلك عن طريق تفاعل كيميائي مناسب وحال تكون العامل المرسب وتماسه بالايون المراد ترسيبه يقع الترسيب. ويلجأ الى هذا النوع من الترسيب في حالة تكون مراكز فوق اشباع موضعية عالية على الرغم من استخدام محاليل مخففة وازافة بطيئة وتحريك مستمر. وفيما يلي امثلة على الترسيب المتجانس:

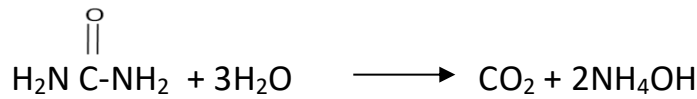
أ- ترسيب المجموعة الثانية في التحليل النوعي على شكل كبريتيدات:

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



#### ب- ترسيب هيدروكسيد الألمنيوم وهيدروكسيد الحديدك:

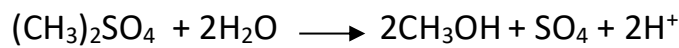
يتولد العامل المرسب هنا والذي هو الامونيا عن طريق التحلل المائي لليوريا في 100 درجة مئوية:



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

#### ج- 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 الميثيل او كبريتات الاثيل:



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 المشترك واللاحق).
- 4- بسبب نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعل بالإمكان حرقه بدرجات حرارية أقل مقارنة بالراسب المتكون بالطريقة الاعتيادية.

#### ❖ عيوب الترسيب المتجانس:



1- يبدأ الترسيب عادة على جدران الإناء او على قضيب التحريك وهنا يسبب صعوبة ازالة الراسب.

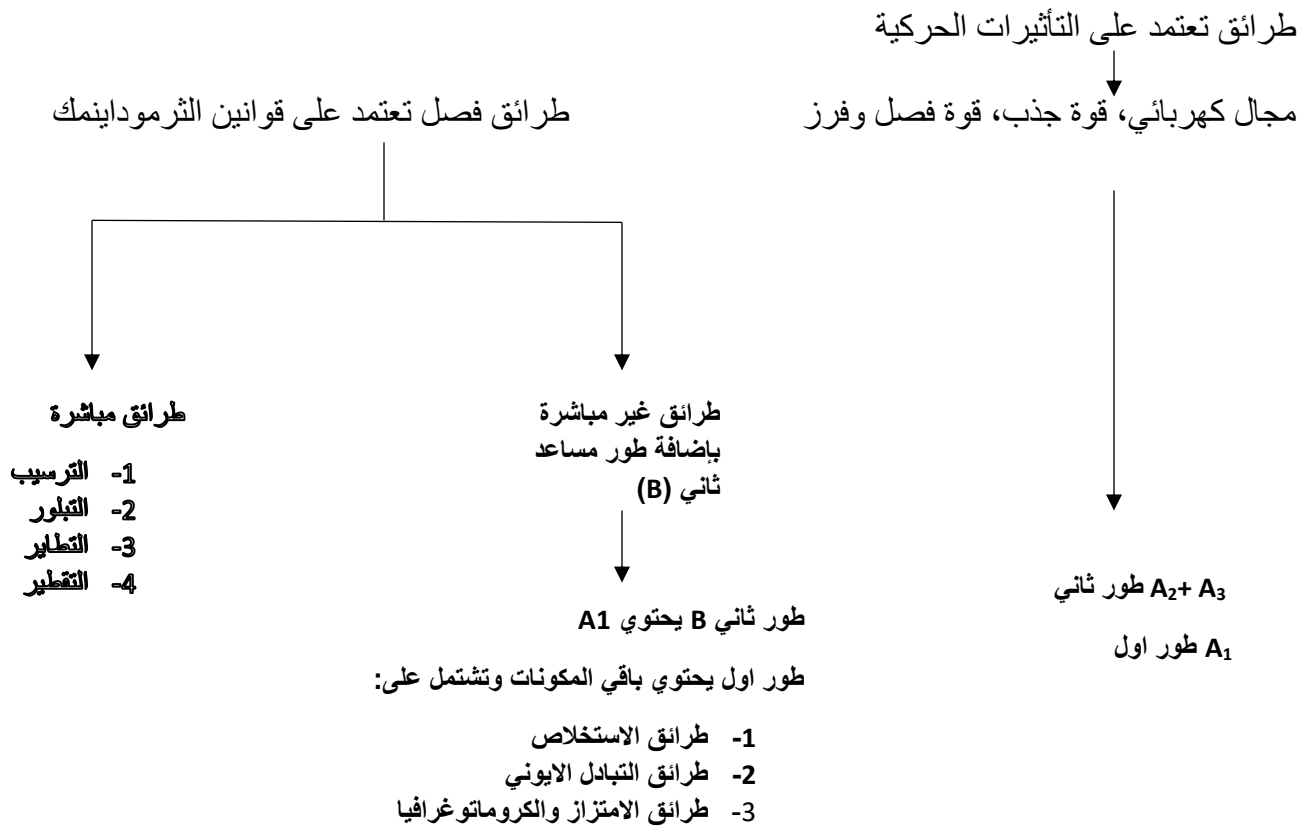
2- الترسيب في محاليل متجانسة يحتاج الى وقت اطول من الطرق الاعتيادية.

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 الى طورين أو أكثر بحيث يتركز المكون المراد فصله إما مباشرة مثل عملية ترسيب ايون الكلوريد بإضافة العامل المرسب محلول نترات الفضة وبذلك يتحول الى طور صلب صغير بعد الترشيح والغسل بمحلول غسل مناسب أو باستخدام الطاقة الخارجية كالتسخين في عملية التقطير أو التحلل الكيميائي. أو غير مباشرة وذلك بإضافة طور ثانٍ الى الطور الأول لا يمتزج معه بحيث يمكن للطور الثاني المضاف ان ينتقل اليه المكون المراد فصله، وغالباً ما يكون الطور الثاني اقل 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 الى نظام ذي عدة 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  $A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$



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

اقترح عدة وسائل متنوعة لتصنيف طرق الفصل. ولكن أكثر الطرق الشائعة تم تصنيفها تبعا لطبيعة الاطوار المتضمنة في عملية الفصل. ويبين الجدول (1-2) تصنيفا لطرق الفصل على أساس طبيعة الاطوار المتضمنة في عملية الفصل

الجدول (1-2) تصنيف طرق الفصل

| نوع الطور      | اسم العملية   | حالة النموذج                            | معاملة النموذج  | الوسائل الشائعة لفصل الطور   |
|----------------|---|---|---|--|
| 1- صلب - سائل  | ترسيب<br>الترسيب الكهربائي<br>الاستخلاص بالإذابة<br>التبادل الأيوني<br>كروماتوغرافيا الامتزاز | محلول<br>محلول<br>صلب<br>محلول<br>محلول | كاشف مرسب<br>تيار كهربائي<br>مذيب انتقائي<br>مبادل ايوني<br>ممتز صلب          | الترشيح والفرز<br>إزالة الراسب من القطب<br>الترشيح<br>عمود معبأ<br>عمود معبأ |
| 2- صلب - غاز   | تسامي<br>امتزاز انتقائي   | صلب<br>غاز                              | حرارة<br>ممتز صلب   | مرور الغاز بالمكثف<br>ضخ الغاز خلال ممتز                                     |
| 3- سائل - سائل | الاستخلاص<br>كروماتوغرافيا التوزيع<br>الترسيب الكهربائي على<br>كاثود الزئبق                   | محلول<br>محلول<br>محلول                 | مذيب غير ممتزج<br>مائع ممسوك على<br>نسيج صلب<br>تيار كهربائي وكاثود<br>الزئبق | قمع فصل<br>عمود معبأ<br>قمع فصل  |
| 4- سائل - غاز  | تقطير<br>كروماتوغرافيا سائل - غاز<br>امتصاص انتقائي   | محلول<br>غاز<br>غاز                     | حرارة<br>مائع ممسوك على<br>نسيج صلب<br>مذيب انتقائي                           | عمود ومكثف<br>عمود معبأ<br>ضخ الغاز خلال مذيب                                |

## 3-2 المتداخلات Interferences

قد يوجد في بعض الأحيان قياسات تحليلية خاصة specific حقيقية لمادة واحدة. وعموما يتأثر تقدير تركيز مادة بمشاركة مواد أخرى مرافقة ولذلك فإزالة تأثير 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 أيون الفوسفات وكذلك يحجب تداخل الحديد III في التقدير

اللونى للمغنيز (كبرمنكات) وذلك بإدخال ايون الفوسفات وتدعى الكواشف التي تمنع التداخل بهذه الطريقة بعوامل الحجب (masking agent) ويمكن ان يتم الحجب ب:

### 1- ضبط الاس الهيدروجيني pH

يترسب كل من الحديد الثلاثي والمغنيز والكوبلت من محاليلها القلوية كأكاسيد مائية oxide anhydrous ولكن عند pH مقدارها 3 يترسب الحديد فقط.

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

يترسب كل من الالمنيوم والكروم الثلاثي (أكاسيد مائية) من محلول قلوي ولكن عند اكسده الكروم الثلاثي الى كرومات سيترسب الالمنيوم فقط.

### 3- تكوين أيونات معقدة formation of complexations

يكون كل من أيونا الكلوريد واليود راسبين عند اضافته نترات الفضة ولكن بوجود هيدروكسيد الالمنيوم سيترسب يوديد الفضة فقط حيث يعمل الهيدروكسيد على اذابه راسب كلوريد الفضة مكونا معقد الامونيا النائب  $[Ag(NH_3)_2]^+$  الأكثر استقرارا. 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  $I_2$  كيميا. وعند اضافته الفلوريد يتحول الحديد الى معقد الفلوريد النائب وبهذا لا يتفاعل مع ايون اليوديد بينما يمكن للنحاس ان يستمر مع تفاعله مع ايون اليوديد دون تداخل الحديد. ولذا يكن تقدير النحاس حيميا.

### 5-2 الازالة الفيزيائية physical isolation

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

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

2- فصل ميكانيكي للطورين

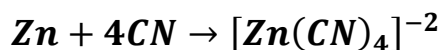
3- استبقاء كمي للطور الذي المادة ذات الاهتمام

### 2-6 عملية ازاله الحجب

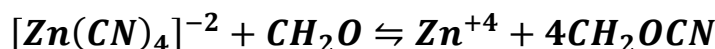
وهي عملية تحرير الأيون الفلزي أو المادة المتداخلة مع المقعد ويمكن ان تتم كما يلي:

#### 1- تنظيم ال PH

2- تكوين معقد أكثر استقرارا من معقد الأيون مع عامل الحجب فمثلا عند تسحيح  $zn^{2+}pb^{2+}$  مع ال EDTA القياسي عند تقدير Pb يجب أولا حجب الخارصين وكما يلي اذ يتكون معقد ذائب لا يتداخل اثناء



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



بعد ذلك يسحق الخارصين 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 عملية ديناميكية (حركية) 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 مقياسا لكفاءة أو فعالية الفصل المطلوب (separation effect) وعند ثبوت درجة الحرارة فان احتماليه بقاء المكون ( $A_1$ ) في الطور الأول أو الثاني فتوقف على عدة 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 التششت  $dispersion forces$  وهي قوة غير قطبيه كان يكون المذاب مادة غير قطبيه والمذيب مادة غير قطبيه أيضا فالذوبان يعتمد على الانتشار أي انتشار دقائق المذاب بين دقائق المذيب
- ب- قوى الاستقطاب  $polarization forces$  وتنشأ هذه القوى عند امتلاك المذاب والمذيب عزم ثنائي القطب ثابت.
- ت- قوة الحث  $Induction forces$  قد يؤدي امتلاك أحد المكونات لعزم ثابت الى خلق عزم للمكون الاخر عن طريق الحث
- ج- قوى كيميائية  $chemical forces$  ومنها:

- 1- القدرة على تكوين اواصر ايونيه أو شبكه بلورية.
  - 2- تكوين اواصر هيدروجينية
  - 3- تكوين معقدات.
  - 4- حصول متفاعلات اكسده أو اختزال.
- ولحصول أي عملية فصل أو لكي تكون طريقه 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 الى تقنيته

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

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

1- لا يمتزج مع الماء

2- تكون ذوبانية المكون المراد فصله او تقديره أكبر ما يمكن، لذلك فان طريقة الفصل بالاستخلاص تعتبر طريقة فصل غير مباشرة لأنه 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 الى الطور الثاني وبالعكس، وعند تساوي الطاقة الحرة 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  $\mu_1$  وجهد الكيمائي عند ذوبانه في الطور الثاني  $\mu_2$  من الصيغة الخاصة لمعادلة نرنست. فعند المحاليل المخففة يكون:

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

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

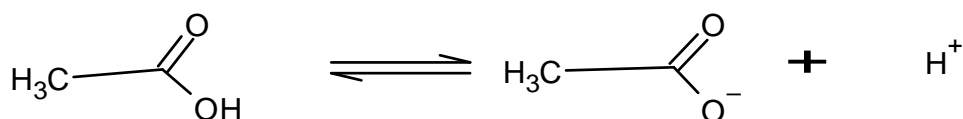
حيث  $x_1, x_2$  هي التراكيز المولارية في الطور الأول والثاني على التوالي و  $\mu_1^\circ$  و  $\mu_2^\circ$  الجهد الكيميائي القياسي في كل طور، وعند الوصول الى حالة التوازن فان

$$\mu_2 = \mu_1$$

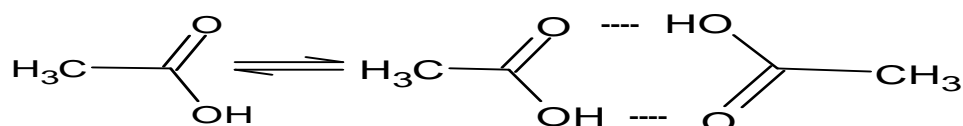
$$\mu_1^\circ + RT \ln x_1 = \mu_2^\circ + RT \ln x_2$$

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

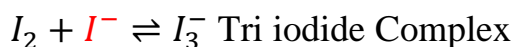
حيث ان Kd هو معامل التوزيع. وتكون هذه المعادلة صحيحة عندما تكون الدقائق للمكون في نفس الحالة الجزئية في الطورين. ولكن وجود المذاب في نفس الحالة الجزئية في الطورين صعب ونادر عند اجراء عملية الفصل بالاستخلاص وذلك بسبب حصول عمليات اتحاد او تفكك او تكوين معقدات ..... الخ في اغلب الأحيان يختلف الامر فمثلا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



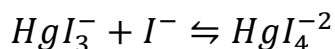
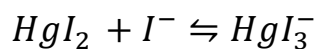
بينما يتواجد بالبنزول او البنزين على شكل دايمر Dimer جزيئة ثنائية



في حين ان جزيئة اليود البسيطة هي جزيئة غير قطبية وتكون ذوبانيتها في الماء قليلة جدا (شحيحة الذوبان) وتستخلص عادة بواسطة رابع كلوريد الكربون على شكل  $\text{I}_2$ ، ولكن عند إضافة ايون اليوديد على شكل يوديد البوتاسيوم مثلا يتكون معقد اليوديد الثلاثي وكما يلي:



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



فان أي زيادة من الذوبانية في الطور المائي تسبب تكون المعقد  $HgI_4^{2-}$  في حين يستخلص يوديد الزئبق على شكل  $HgI_2$  في المذيب العضوي المناسب. لكل هذه الأسباب يستعاض عادة عن معامل التوزيع Kd بما يسمى نسبة التوزيع Distribution Ratio وهي تساوي  $D = \frac{(C_A)_I}{(C_A)_II}$  أي ان:

$$D = \frac{\text{كتلة المذاب (بكل اشكال تواجدته) في الطور الاول}}{\text{كتلة المذاب (بكل اشكال تواجدته) في الطور الثاني}}$$

ففي مثال اليود يمكن التعبير عن D كما يلي:

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

وهناك حالة يمكن ان يتساوى 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 دورا مهما ولنأخذ بنظر الاعتبار استخلاص الحامض الكربوكسيلي من الماء الى الايثر وعليه يمكن حساب معامل التوزيع وكما يلي:

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

وفي الماء يحصل تفكك (تأين) للحوامض الكربوكسيلية وكما يلي:



ويمكن إعطاء ثابت تأين للحامض كما يلي:

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



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

$$D = \frac{[RCOOH]_0}{[RCOOH]_{aq}[RCOO^-]_{aq}} \text{ -----(3)}$$

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

$$[RCOOH]_0 = K_D[RCOOH]_{aq} \text{ -----(5)}$$

وبالتعويض بمعادلة 4 و 5 بمعادلة 3 ينتج

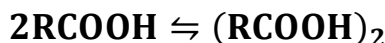
$$D = \frac{K_D[RCOOH]_{aq}}{[RCOOH]_{aq} + \frac{K_a[RCOOH]_{aq}}{[H^+]_{aq}}} \text{ -----(6)}$$

وبالترتيب ينتج:

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

ويمكن الاستنتاج من هذه المعادلة بانه عندما يكون  $[H^+] \gg K_a$  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  $[H^+] \ll K_a$  سوف تختزل  $D$  الى  $K_D[H^+]/K_a$  والتي سوف تكون صغيرة وان حامض الخليك سوف يبقى في الطبقة المائية، وهذا يعني انه في المحلول القاعدي فان حامض الخليك سوف يتأين ولا يستخلص بينما في الوسط الحامضي او المحلول الحامضي يكون بشكل كبير غير متأين وينتقل الى الطور العضوي وكذلك يمكن استنتاج ان كفاءة الاستخلاص في الاستخلاص بالمذيب لا تعتمد على التركيز الأصلي للمذاب.

وكما مر سابقا فان الحوامض الكربوكسيلية تكون جزيئة ثنائية (*Dimer*) في مذيبات منخفضة القطبية مثل البنزين ورابع كلوريد الكربون وما شابههما وكما يلي:



$$K_{Dimer} = \frac{[(RCOOH)_2]_0}{[RCOOH]_0^2} \text{ -----(1)}$$

وتكون  $D$  تحوي جميع الأصناف وكما يلي:

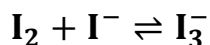
$$D = \frac{[\text{RCOOH}]_o + 2[(\text{RCOOH})_2]_o}{[\text{RCOOH}]_{aq}} \text{ --- (2)}$$

وبالتعويض عن  $[(\text{RCOOH})_2]_o$  ينتج

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

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

فعندما تكون  $K_{\text{Dimer}}$  كبيرة فإن  $D$  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 اوكسيجينية ولهذا السبب يكون الاستخلاص فيها اقل كفاءة مما هو عليه في- البنزين او رباعي كلوريد الكربون وهذا يعرف بتأثير التجمع لكثير من المواد (Effect of Association). اما في معقد اليود



فيمكن كتابة ثابت تكوين

$$K_f = \frac{[\text{I}_3^-]_{aq}}{[\text{I}_2]_{aq} + [\text{I}^-]_{aq}} \text{ --- (1)}$$

ويمكن التعبير عن معامل التجزؤ بالصيغة

$$k_d = \frac{[\text{I}_2]_o}{[\text{I}_2]_{aq}} \text{ --- (2)}$$

اما  $D$  فتكون

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

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

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

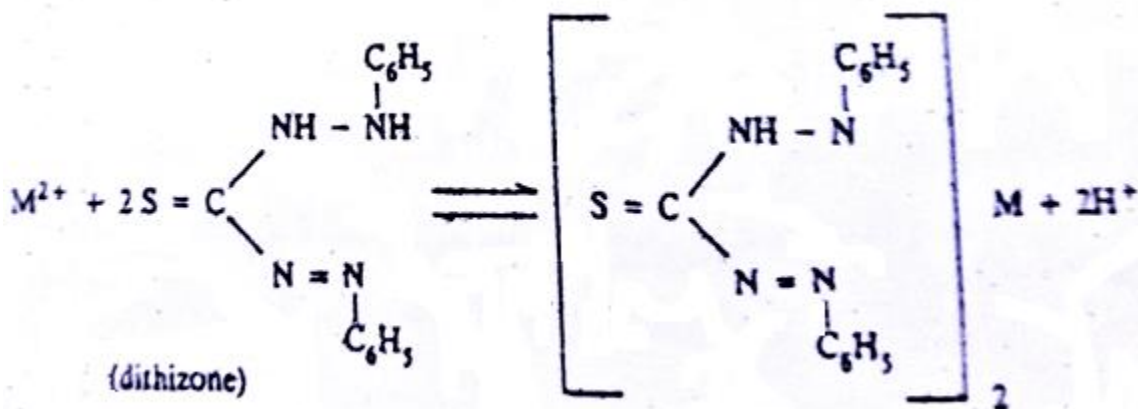
لذلك فان وجود اليوديد يؤثر على  $D$  بطريقة ما عند تراكيز منخفضة جدا بحيث يكون  $K_D \cong D$  ويستخلص اليود بأعظم كفاءة، وعند تراكيز اليود العالية فان  $K_f[I^-]_{aq} \gg 1$  فعندئذ ستتخفص قيمة  $D$  مع انخفاض مماثل في استخلاص اليود. وهذا ما يعرف بتأثير تكوين المعقد.

### استخلاص الفلزات

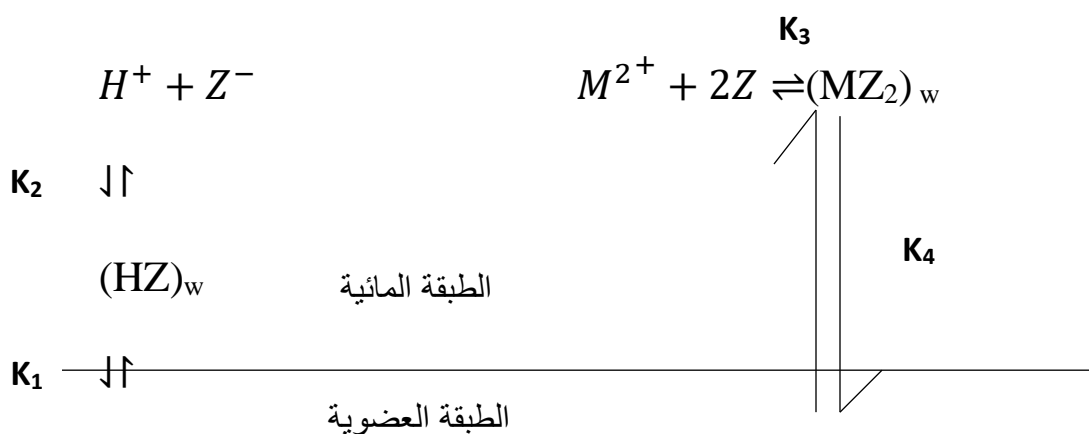
يعتبر فصل كاتيونات الفلزات من اهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب حيث لا يمكن استخلاصها من الطبقة المائية الى العضوية لأنها لا تذوب فيه او تنتقل اليه الا بعد معادلة شحنتها عن طريق إضافة مادة ما تتفاعل مع الايون الفلزي لينتج عن ذلك مركب متعادل شبه عضوي مثل المعقد المخلبي chelated complex او المعقد الفلزي المشترك.

### استخلاص المعقدات الفلزية المخلبية Metal Chelates

من أكثر الطرق المستخدمة لاستخلاص ايونات الفلزات تلك الطرق المعتمدة على تكوين معقد كليتي او جزيئة 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 حوامض ضعيفة لذلك تتأين في الماء حسب قوة الحامض وعند تفاعلها مع ايون الفلز يحل الأخير محل ايون الهيدروجين في الحامض الضعيف وبذلك يتكون معقد مخلبي متعادل (حيث تعادل شحنة أنيون الحامض شحنة ايون الفلز) وكمثال على ذلك تأخذ عامل التعقيد المخلبي المسمى diphenyl thiocarbazon الذي يكون مركبات مخلبية مع الكثير من الايونات الفلزية ويمكن كتابة معادلة تفاعله مع ايون فلزي ثنائي التكافؤ  $M^{2+}$  بالصورة التالية:



ان نسبة التوزيع لهذا النوع من المعقدات كبيرة بحيث يكون الاستخلاص تاما في المرة الأولى او الثانية ولا نحتاج الى تكرار الاستخلاص اكثر من ذلك ويجري الاستخلاص اما عن طريق إضافة محلول العامل المخلبي المائي الى المحلول المائي لأيون الفلز المراد استخلاصه ثم يستخلص 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 لأيون 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  $M^{2+}$  بواسطة عامل التعقيد المخلبي dithizone والذي سنرمز له بالرمز HZ اربعة مراحل اتزان ولكل مرحلة ثابت اتزان خاص بها.



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

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

$$H_{Z_o} \rightleftharpoons H_{Z_w} \quad K_{D_{HZ}} = \frac{[HZ]_o}{[HZ]_w} \quad \text{--- (1)}$$

اما الاتزان الثاني فيتضمن تأين العامل المخلبي في الطبقة المائية

$$HZ_w \rightleftharpoons H^+ + Z^- \quad K_a = \frac{[H^+][Z^-]}{[HZ]_w} \quad \text{--- (2)}$$

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

$$M^{2+} + 2Z^- \rightleftharpoons MZ_2 \quad K_f = \frac{[MZ_2]}{[M^{2+}][Z^-]^2} \quad \text{--- (3)}$$

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

$$(MZ_2)_w \rightleftharpoons (MZ_2)_o \quad K_{d_{m_{Z_2}}} = \frac{[MZ_2]_o}{[MZ_2]_w} \quad \text{--- (4)}$$

حيث ان  $K_{D_{HZ}}$  و  $K_{d_{m_{Z_2}}}$  معاملا التوزيع للعامل المخلبي والمعد المخلبي على التوالي 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  $K_{d_{m_{Z_2}}}$  كبيرة جداً وانه لا يتفكك في الطبقة العضوية غير القطبية فانه يمكن كتابة نسبة التوزيع لأيون الفلز كما يلي:

$$D_c = \frac{[MZ_2]_o}{[M^{2+}]_w} \quad \text{--- (5)}$$

ومن المعادلة (4) نجد ان:

$$[MZ_2]_o = K_{D_{MZ_2}} [MZ]_w \quad \text{--- (6)}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$D_c = \frac{k_{Dm_z 2} K_f K a [HZ]_o^2}{[H^+]^2 k_{DH_z}^2} \quad (10)$$

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

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 المعقد المخلبي في الطبقة العضوية ولكنها تعتمد على تركيز العامل المخلبي وعلى الدالة الحامضية في الطبقة المائية، وعند مضاعفة تركيز العامل المخلبي عشر مرات سوف تزداد كفاءة الاستخلاص بنفس الدرجة، فيما لو زاد الرقم الهيدروجيني بمقدار وحدة واحدة (انخفاض في تركيز ايون الهيدروجين بمقدار عشر مرات) لذلك عند استخدام تركيز عالٍ من العامل المخلبي فانه يمكن اجراء الاستخلاص بنجاح حتى في المحاليل الأكثر حامضية، وكلما كان المعقد المخلبي الناتج اكثر ثباتا ( $K_f$  كبيرة) 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  $K_f$  لمعقدات هذه الفلزات مع العامل المخلبي كبيرة. وعندما يراد فصل أيونات مختلفة يراعي الفروق بين  $k_f$  مع العامل المخلبي وعند زيادة الحامضية للعامل المخلبي ( $ka$  كبيرة) فان ذلك يؤدي الى زيادة ذوبانه في الماء ( $k_{DH_z}$  صغيرة) وينتج عن ذلك زيادة قيمة  $D_c$  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 لان العامل المخلبي يفضل ان يفقد ايون الهيدروجين كذلك يفضل ان يفقد ايون الفلز ولهذا يجب الاخذ في الاعتبار تأثير  $(k_f \text{ و } k_a)$  معا على تمام الاستخلاص عند دراسة استخلاص أيون فلزما. كما يتضح من المعادلة الأخيرة انه كلما زادت ذوبانية العامل المخلبي في المذيب العضوي كلما صغرت قيمه نسبة التوزيع  $D_c$  وخاصة بالنسبة لأيونات الفلزات ذات التكافؤ العالي، فمثلا Dithizone ومعتقداته الفلزية تذوب في الكلوروفورم بشكل أكبر من رابع كلوريد الكربون ولذلك فان الاستخلاص باستخدام المذيب الاول يتطلب رقم هيدروجينيا اعلى من المذيب الثاني. يمكن معرفه مدى كفاءة فصل فلزين عند رقم هيدروجيني معين وباستخدام تركيزاً محددا للعامل المخلبي من المعادلة 11 حيث ان معامل الفصل  $\beta$  يساوي

$$\beta = \frac{D_{c1}}{D_{c2}} = \frac{k_{f1} k_{DMZn1}}{K_{f2} k_{DMZn2}} \text{ --- (12)}$$

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  $k_{DMZn}$  ولهذا يمكن القول ان مدى كفاءة فصل الفلزات تعتمد بشكل رئيسي على ثوابت تكوين معقداتها مع العامل المخلبي وعلى ذوبانية هذه المعقدات في كلا 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 الأيثر مثلا ليتكون 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 فلا بد 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  $\text{tetraethylammonium chloride (C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  يكون ايون مزدوج مع  $\text{SnCl}_6^{2-}$  ويتيح بذلك استخلاص القصدير بواسطة (MIBK) methyl isobutyl ketone  $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$

في وسك حامض الهيدروكلوريك الأقل تركيزا مقارنة بأيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  الذي يحتاج الى 7-8 M HCl كما ان نسبة استخلاص القصدير بواسطة كاتيون الامونيوم الرباعي اعلى منها بواسطة ايون الهيدرونيوم. **إيجاد النسبة المئوية للاستخلاص %E عند الاستخلاص لمرة واحدة**

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

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

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

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

**امثلة محلولة**

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

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

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

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

عينة تحوي على 6.3 غرام من مادة مذابة في 100 ميليلتر من الماء فاذا كان معامل التوزيع لهذا النظام  $K = \frac{[S_{aq}]}{[S_{benzen}]}$   $0.1 = K$  احسب كمية المادة المستخلصة بوجود 200 ميليلتر من البنزين ثم احسب النسبة المئوية المستخلصة.

نفرض ان عدد غرامات المادة المستخلصة الى البنزين هي x غرام

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

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

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

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

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

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

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

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

تم استخلاص 50 ميللتر من 0.1 مولاري محلول مائي من اليود باستخدام 25 ميللتر من CCl<sub>4</sub> 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 = 50 \* 0.1 ملي مول الكمية المستخلصة الى طبقة  $\text{CCl}_4$  العضوية

4.5 = 0.5 - 5 ملي مول

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

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

**تأثير حجم الاطوار وإعادة عملية الاستخلاص على كفاءة الاستخلاص**

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

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

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

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.

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

وعلى فرض ان الكتلة الكلية للمذاب قبل الاستخلاص هي  $W_0$

$$W_2 = W_0 - W_1 \text{ --- (2)}$$

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 أصلا في الطور الخفيف. حيث ان  $V_2$  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 المتبقي 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 أصلا في الطور الخفيف.

اما إذا كانت المادة المذابة أصلا في الطور الثقيل فتستخلص الى 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 المتبقي 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 المتبقي في الطور المائي،  $W_o$  هي الكتلة الكلية.

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

حيث ان  $\%E$  تمثل النسبة المتبقية

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

$$W_e = W_o - W_n$$

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

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

- 1- بعد استخلاص واحد باستخدام 90 مللتر من مذيب عضوي
- 2- بعد استخلاص واحد باستخدام 30 مللتر من مذيب عضوي
- 3- بعد ثلاث استخلاصات باستخدام 30 مللتر من مذيب عضوي وان  $D=10$

الحل:

بما ان المادة مذابة في الطور الثقيل فنستخدم

$D$  كانت زائدة

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

50 مللتر من الماء يحوي على 0.1 غم من اليود (طبقة خفيفة) ما هي كمية اليود المتبقية في المحلول المائي بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 25 مللتر من  $CCl_4$  (طور ثقيل) وإذا تم الاستخلاص بثلاث عمليات متكررة باستخدام 8.33 من  $CCl_4$  علما ان  $D=Ca/Co$  ،  $D=1/85$  ، طور خفيف/طور ثقيل ،

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

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

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 وليكونا A,B فان إمكانية الفصل تعتمد على قيمة نسبة التوزيع لكلا المذابين  $D_A, D_B$  اذ ان معامل الاستخلاص  $\alpha = \frac{D_A}{D_B}$  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 أصلاً 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 %  $E$

وهي النسبة المستخلصة 90.9 %  $E = 100 - 9.1$

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 %  $E$

وهي النسبة المستخلصة 9.1 %  $E$

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

وهي النسبة المتبقية للمادة  $A$  82 %  $E$

وهي النسبة المستخلصة 9.1 %  $E$

وللمادة  $B$

وهي النسبة المتبقية 82.6 %  $E$

وهي النسبة المستخلصة 17.4 %  $E$

ومن ملاحظة النتائج يتبين ان 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 صغيرة تجري هي

### 1- الغسل الارجاعي *Back washing*

وهي عملية تجري لإزالة الشوائب التي استخلصت مع المذاب المطلوب حيث يتم التخلص منها برج الطبقة العضوية المستخلصة مع طور مائي جديد يضاف اليه عامل فصل بالتمليح مثل  $\text{NaHCO}_3$  الذي يعمل على تكوين ملح مع الشوائب وبالتالي تنتقل الى الطور المائي لتترك 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:  
أ- إذا كان المذيب العضوي المستخدم في عملية الاستخلاص شديد التطاير مثلا فانه من السهل تبخير المذيب العضوي للحصول على المذاب.

### ب-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.