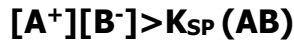


ميكانيكية تكوين الراسب Mechanism of Precipitation

حاصل الأذابة : حاصل ضرب التركيز المولاري الأيونات الموجودة في المحلول مرفوع كل منهما اس يمثل عدد الأيونات المشتركة في معادلة التوازن الكيميائي.

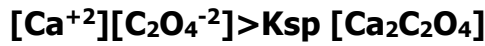
لكي يتكون الراسب يجب أن يكون حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة للراسب مرفوع إلى أس يساوي عدد الأيونات أكبر من حاصل الإذابة.



فمثلاً فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ لا يترسب إلا إذا كان :



والكالسيوم لا يترسب كأوكزالات الكالسيوم $Ca_2C_2O_4$ إلا إذا كان :



ولا يترسب كلوريد الفضة إلا إذا كان:



عند إضافة الكاشف المرسب فإنه يتكون محلول فوق الأشباع من الملح (الراسب) لذا عندما يكون التركيز Q أكبر من الذوبانية S.

أي ان $Q > S$

تحدث عملية تكوين الراسب Mechanism of Precipitation نتيجة عمليتين:

1. تكوين النوى (Nuclei) : هي جسيمات صغيرة (1-100 نانومتر). لا تظهر النوى مباشرة بعد إضافة العامل المرسب إلى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الأحيان وجود فترة زمنية تسمى فترة ظهور الراسب (Induction period) وهي الفترة الزمنية الواقعة بين إضافة الكاشف المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب فمثلاً فترة ظهور راسب كلوريد الفضة بأجزاء من الثانية بينما فترة ظهور راسب كبريتات الباريوم عدة دقائق.

تنمو النوى بطرق مختلفة ويعتمد ذلك على قابلية الذوبان للراسب وظروف الترسيب.

يمكن حساب سرعة تكوين النويات بالعلاقة:

$$\text{Rate of nucleation} = K_1[(Q-S)/S]^n$$

حيث أن $K_1 = \text{تأبت}$
 $Q = \text{التركيز المولاري للمحلول قبل ظهور الراسب}$
 $S = \text{قابلية ذوبان الراسب}$

2. نمو حبيبات الراسب : يمكن حساب معدل النمو من خلال العلاقة:
 $\text{Rate of nucleation} = K_2[(Q-S)/S]$

أن $(Q-S)/S$ تسمى درجة فوق الأشباع النسبي Relative super saturation

- عندما حاصل الذوبان قليل ستكون قابلية ذوبان الراسب قليلة (s) وسيكون الراسب من محاليل مركزة (Q عالية) لهذا فإن درجة الأشباع النسبي تكون عالية وبالتالي يتكون عدد كبير من النوى اذ تتجمع بسرعة لتكوين بلوري .
- وعندما تكون درجة الأشباع النسبي قليلة (Q قليلة ولكن تكون S عالية) فإن عملية نمة النوى ستكون مسيطر عليها ونحصل على راسب ذو حبيبات كبيرة يسهل ترسيحها.

الترسيب من محلول متجانس Precipitation from Homoge
أن الأضافة البطيئة لمحلول كاشف الترسيب الى محلول النموذج تؤدي الى الحصول على ظروف ملائمة للحصول على درجة واطئة من فوق الأشباع.

عندما تلامس أول قطرة من من الكاشف المرسيب على سطح المحلول تحدث حالة من التركيز العالي النسبي ما لم يتم رج وتحريك الخليط اي سيكون قبل هناك قبل التحريك حالة من درجة فوق الأشباع التي تؤدي الى تكوين عدد كبير من البلورات ذات حجوم صغيرة.
ولتجنب هذه الحالة يتم تكوين كاشف الترسيب ببطيء وبانتظام داخل النموذج وذلك نتيجة تفاعل كيميائي ويدعى الترسيب في هذا الحالة بالترسيب من محلول متجانس.

مميزات الترسيب في المحلول المتجانس:

- بما أن درجة فوق الإشباع النسبي صغير إذاً تنمو بلورات الراسب وتكون ذات حجم كبير.
- نقاوة الراسب أفضل من نقاوته عند الترسيب العادي لأن الترسيب يتم ببطء.

تلوث الرواسب Contamination of precipitates

يمكن ان يحصل تلوث للرواسب بطرق عديدة منها انه ممكن ان يحصل التلوث نتيجة وجود بعض الشوائب التي قد تنزل مع الراسب المطلوب او تلوث الراسب بعد تكوينه.

1. الترسيب المشارك Coprecipitation

يعني تلوث الراسب المطلوب بمادة أخرى أثناء عملية الترسيب وهذه المادة لا تترسب عندما تكون لوحدها في المحلول.

2. الترسيب اللاحق Post precipitation

عملية تلوث الراسب بعد تكوينه اذ يكون الراسب اثناء الترسيب مادة صلبة ويتلوث بمادة اخرى تترسب بعد فترة.

مثال: عند ترسيب الكالسيوم على هيئة أوكزالات الكالسيوم بوجود أيون المغنسيوم يكون ترسيب أوكزالات الكالسيوم اسرع من ترسيب اوكزالات المغنسيوم . ولتجنب هذا نرشح المحلول مباشرة بعد اضافة الأوكزالات بحيث تترسب اوكزالات المغنسيوم بعد فترة من الزمن.

انواع الرواسب

1. الرواسب البلورية Crystalline precipitates : تكون هذه الرواسب منتظمة الشكل ذات بلورات كبيرة يسهل ترشيحها وأكثر نقاوة من الرواسب الأخرى ومساحة سطحها الى حجمها صغير لذا تقل نسبة الشوائب فيها.

2. الرواسب الغروية Curdy Precipitate: تكون هذه الرواسب على شكل محلول عالق غروي لايمكنها تكوين بلورات كبيرة بحيث لا يمكن فصلها بورق الترشيح العادي ومساحة سطحها الى حجمها كبير لذا تزداد نسبة الشوائب فيها.

تحسين الرواسب

يمكن تحسين الراسب المتكون وزيادة نقاوته بطريقتين:

1. إعادة بلورة الراسب:

يتم ذلك بفصل الراسب واذابته في مذيب نقي ثم يتم اعادة ترسيبه مرة اخرى فتقل نسبة الشوائب.

2. هضم الراسب

تم عملية هضم الرواسب بترك الراسب في المحلول على حمام مائي لمدة ساعة الى ثلاث ساعات عند درجة حرارة 90-95°C وهذا يؤدي الى التخلص من الشوائب وتكوين بلورات كبيرة سهلة الترشيح.

المرسبات Precipitating agents

أن المرسبات المستخدمة في التحليل الكمي الوزني تقسم الى قسمين:

1. المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitating agents

هي المرسبات التي تكون أملاحا لحوامض ضعيفة مثل الكبريتيدات والكاربونات والكرومات أو هيدروكسيدات الفلزات ويتكون عنها أملاحا شحيحة الذوبان . من أهم المرسبات اللاعضوية الأمونيا الذي يرسب Al,Fe وكبريتيد الهيدروجين H₂S الذي يرسب Cu,Zn,Sn,Ge وكبريتيد الألمنيوم الذي يرسب Co,Hg.

عيوبها:

1. متخصصة حيث يمكن ان ترسب عناصر معينة.

المرسبات العضوية Inorganic Precipitating agents

هي مركبات عضوية تستخدم لترسيب العناصر الفلزية حيث تعطي مركبات حلقيه معقدة كما في ترسيب المغنسيوم بواسطة هيدروكسي كوينولين وترسيب النيكل بواسطة ثنائي مثيل كلايوكزيم. أو يكون الناتج رواسب شحيحة الذوبان مثل رباعي فنيل البورون الصوديوم BNa(C₆H₅)₄ الذي يستخدم في ترسيب البوتاسيوم.

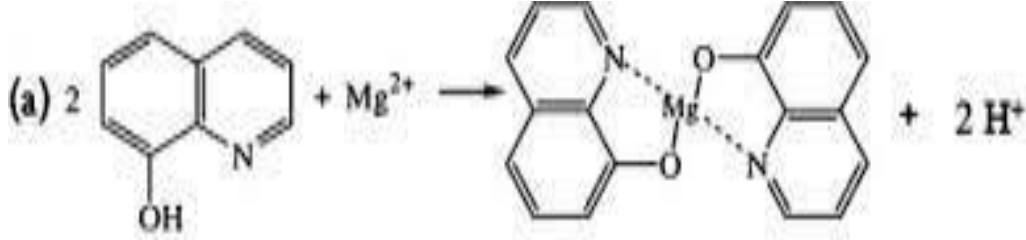
مميزات الرواسب العضوية:

1. التلوث المشارك أقل
2. المركبات المتكونة ذات وزن جزيئي عال
3. المركبات المتكونة شحيحة الذوبان.
4. المركبات المتكونة ملونة

أهم المرسبات العضوية:

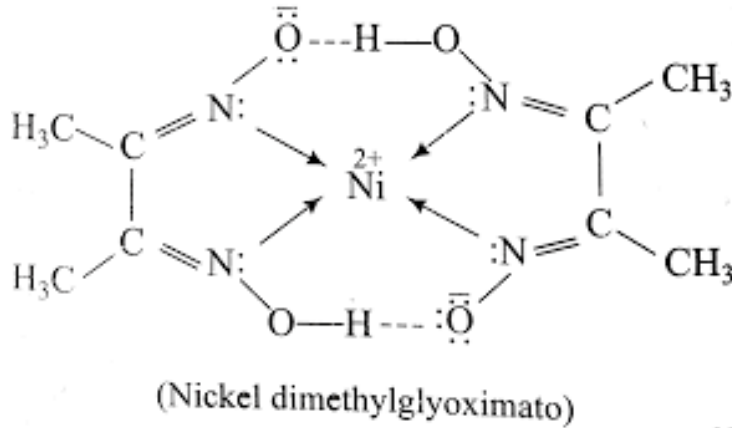
8-هيدروكسي كوينولين 8-hydroxy quinoline

يتفاعل هذا الكاشف مع ما يقارب 24 أيون لتكوين مركبات تناسقية شحيحة الذوبان وتدعى المركبات الناتجة بالأوكسين oxine.



ثنائي مثيل كلاي اوكزيم Dimethyl glyoxime

يكون هذا الكاشف مع النيكل راسب احمر براق في محيط قاعدي ضعيف كما في التفاعل:



بورون رباعي فنييل الصوديوم Sodium tetraphenyl boron

(C₆H₅)₄BNa

يعتبر هذا الكاشف مرسبا خاصا لأيونات البوتاسيوم في محاليل حامضية .