

الفرق بين المرسبات العضوية والمرسبات اللاعضوية

١. إن الترسيب المشترك يكون اقل في حالة استعمال المرسبات العضوية.
٢. إن المركبات المتكونة بفعل المرسبات العضوية غالبا ما تكون قليلة الذوبان في الماء وبذلك لم يحصل فقدان لبعض الراسب خلال عملية الترسيب والغسل.
٣. المركبات المتكونة معها تكون عادة ذات وزن جزيئي كبير جدا وبذلك يكون العامل الوزني صغير جدا لذلك تكون النسبة المئوية للعناصر المراد تقديرها في الراسب المتكون قليلة قياسا بالمركبات اللاعضوية .
٤. تعطي المرسبات العضوية نواتج شديدة اللون وهذا يُسهل الكشف عنها بالطرق اللونية.

محاسن الترسيب باستعمال الكواشف العضوية

١. تكون الكواشف العضوية (المرسبات العضوية) انتقائية أو بالإمكان جعلها انتقائية وذلك باستعمال pH ملائمة او التحكم بطريقة الحجب .
٢. تجفف الرواسب بسهولة عند درجة حرارة اقل من ١٠٠ م°.
٣. الرواسب المتكونة تكون في الغالب غير ايونية ولا تمتص الشوائب بشدة .
٤. تذوب الرواسب المتكونة (المحضرة) في المذيبات العضوية .

مساوى المرسبات العضوية

١. تكون لزجة دائما يصعب نقلها من وعاء الى آخر .
٢. الكواشف العضوية تكون غير نقية جدا .
٣. الكواشف العضوية نادرا ما تذوب في الماء وان الزيادة القليلة من الكاشف المرسب تسبب تلوث للراسب .

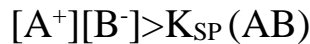
الصفات الواجب توفرها في الراسب

١. أن يكون متخصص حتى لا يسبب تداخلات .
٢. أن يعطي راسب ذو وزن جزئي كبير .
٣. يجب أن يكون الراسب المتكون منه قليل الذوبانية .
٤. أن يعطي ناتج شديد اللون.
٥. أن تكون بلورات الراسب الناتج منه كبيرة الحجم حتى يسهل غسله وترشيحه.
٦. أن يكون راسبا ذا نقاوة عالية.

التركيب البلوري للراسب

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

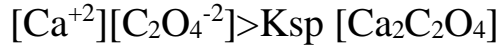
لكي يتكون الراسب يجب أن يكون حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة للراسب مرفوع إلى أس يساوي عدد الأيونات اكبر من حاصل الإذابة.



فمثلاً فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ لا يترسب الا اذا كان :



والكاليوم لا يترسب كأوكزالات الكالسيوم $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ إلا اذا كان :



ولا يترسب كلوريد الفضة إلا اذا كان:



يتكون الراسب نتيجة تكون جسيمات صغيرة جدا (١ - ١٠٠) نانومتر تسمى النوى . ثم تنمو هذه النوى الى جسيمات كبيرة . وان هذه النوى لا تظهر مباشرة بعد إضافة العامل المرسب الى محلول النموذج بل يلاحظ في معظم الاحيان أن هنالك فترة زمنية تسمى بفترة ظهور الراسب (وهي الفترة الزمنية الواقعة بين إضافة الكاشف المرسب وظهور الراسب وتختلف هذه الفترة باختلاف الرواسب) فمثلا تكون فترة ظهور راسب AgCl قصيرة جدا بينما فترة ظهور راسب كبريتات الباريوم BaSO_4 دقائق عديدة إن عملية نمو البلورات لتكوين الراسب يعتمد على:

١ . قابلية ذوبان الراسب

٢ . ظروف الترسيب

فعندما تكون قابلية الذوبان غير قليلة جدا يتكون عدد قليل من النوى الجديدة ويستهلك معظم العامل المرسب في نمو هذه النوى الموجودة وعليه يتكون راسب بلوري يحتوي على بلورات كبيرة وتكون نسبيا نقية . وعندما تكون قابلية ذوبان الراسب قليلة جدا يتكون عدد كبير من النوى خلال العملية وان الراسب المتكون يكون راسبا بلوريا ناعما أو حتى راسبا غير متبلور.

حتى يكون الراسب مفضلا يجب ان تكون بلوراته كبيرة الحجم حتى يسهل غسله وترشيحه. وتعتبر درجة فوق الاشباع النسبي للمحلول مهمة جدا ويمكن أن تمثل بهذه العلاقة :

$$R = (Q-S)\backslash S$$

حيث أن Q هو التركيز المولاري للمحلول قبل ظهور الراسب و S هي قابلية ذوبان الراسب المولارية و R.S.S درجة فوق الاشباع النسبي Relative Super Saturation فهنا عندما يكون حاصل ذوبان الراسب قليل ستكون S قليلة ايضا عندها سيتكون الراسب من محاليل مركزه نسبيا أي انه Q عالية ولهذا ستكون درجة فوق الاشباع النسبي عالية وفي هذه الحالة يتكون عدد كبير من النوى تتجمع بسرعة مكونة راسب بلوري ناعم او راسب غير بلوري ، ولكن عندما تكون قيمة Q قليلة وقيمة S عالية عندها يتكون راسب ذو عدد قليل من النوى وتكون بلوراته كبيرة الحجم.

من العوامل الأخرى التي تعطي حجم دقائق كبير هو سرعة الترسيب التي لها علاقة بدرجة فوق الإشباع أيضا فكلما كانت الإضافة بطيئة بالنسبة للمحلول المرسب كلما كانت قيمة (Q-S) واطنة وهذا يعطي درجة فوق إشباع قليلة. أما عندما تكون الإضافة سريعة تكون قيمة (Q-S) ودرجة فوق الإشباع عالية وهذا بسبب تكوينه راسب بلوري ناعم ، وللحفاظ على قيمة (Q-S) قليلة يجب استخدام محاليل مخففة ، وكذلك فان التسخين يزيد من الذوبانية وكذلك المزج الجيد وتحميض محاليل الترسيب يعمل على تجنب تكوين درجة فوق الإشباع الموضعية .

السيطرة على حجم البلورة

من الضروري جدا أن يتمكن المحلل من السيطرة على حجم بلورة الراسب عند التحليل حيث أن الراسب الأقل ذوبانا بشكل عام تكون بلوراته صغيرة الحجم عند عملية الترسيب الاعتيادية ولكن المفضل هو زيادة حجم البلورات أثناء عملية التحليل وان هذه الزيادة في حجم البلورات تكون نتيجة العوامل التالية :

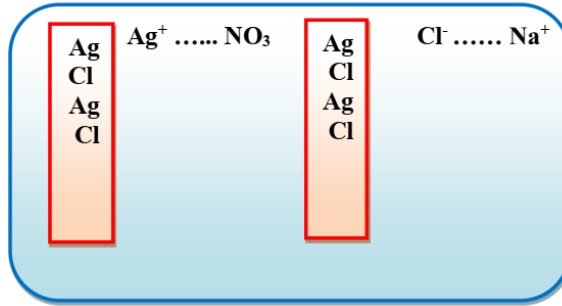
١. إضافة العامل المرسب ببطء مع التحريك المستمر حيث يعمل على تقليل عدد جسيمات الراسب الأولية الى اقل ما يمكن حيث تكون قيمة R.S.S. قليلة وكلما كان عدد البلورات الأولية قليلا كما ازداد ميل هذه البلورات الى النمو الى اكبر ما يمكن.

٢. ضبط الأس الهيدروجيني للمحلول : من اجل جعل معظم الرواسب والملوثات أكثر ذوبانا لابد من أن تبدأ عملية الترسيب بأقل ما يمكن من الأس الهيدروجيني pH عندها يمكن رفع قيمة الأس الهيدروجيني pH للمحلول ببطء والسماح لجسيمات الراسب بالنمو البطيء وبذلك تصل البلورات الى اكبر حجم من خلال هذا النمو البطيء للبلورات.

٣. الترسيب من محاليل ساخنة: إن الترسيب من محاليل ساخنة يجعل ذوبانية معظم الأملاح اكبر من ذوبانيتها في محاليل الباردة وهذا يجعل الراسب أكثر ذوبانا وبذلك تميل بلوراته للنمو الى أحجام كبيرة. أما في المحاليل الباردة فان البلورات تميل عند التبريد الى النمو عن طريق تكثيف الايونات على سطوحها وكذلك عن طريق اندماج البلورات الصغيرة معا الى كتل كبيرة وهذا يسبب تلويث الراسب .

التبعثر Peptization

إن عملية التبعثر هي عكس عملية تخثر الراسب وهي العملية التي يتم فيها تكسر الجسيمات الكبيرة والتي تكون سهلة الترشيح الى جسيمات صغيرة صعبة الترشيح وتحدث عملية التبعثر عادة في الرواسب الغروية عند استعمال ظروف معاكسة لعملية تخثر الراسب او عند غسل الراسب بماء أو محلول الكتروليتي غير مناسب مثلا ان راسب كلوريد الفضة يتبعثر عند غسله بالماء وذلك لان سطح جسيمات كلوريد الفضة يحاط بطبقتين من ايونات ممتزة الطبقة الاولى الايون الخارجي لها هو ايون النترات NO_3^- والطبقة الثانية الايون الخارجي لها هو ايون الصوديوم Na^+



فعند غسل الراسب بماء مقطر فان الايونات السالبة والتي هي الكلورايد والنترات سوف تزال من فوق سطح الراسب اكثر من الايون الموجب (الفضة) وتحمل جسيمات كلوريد الفضة شحنة موجبة وهذه الشحنات تتنافر مع بعضها وتتبعثر او تتفرق ولهذا السبب يغسل راسب AgCl بمحلول مخفف من حامض النتريك الذي يقوم بتجهيز عدد كافٍ من الايونات الموجبة و السالبة ويصبح بذلك عدد الايونات السالبة مساويا لعدد الايونات الموجبة على سطح الجسيمات للراسب وهذا يمنع حدوث عملية التبعثر وعلى اية حال هنالك بعض الخطوات لمنع عملية التبعثر:

١. غسل الراسب بمحلول الكتروليتي مناسب .

٢. غسل الراسب بحامض مخفف .

٣. غسل الراسب بمحلول ملح الامونيوم .

٤. إضافة مادة جيلاتينية .