

الباب الثامن
تلوث الاسب

obeikandi.com

الباب الثامن

تلوث الراسب

تلوث الراسب The Contamination of precipitates:

ينتج عن الفصل بعملية الترسيب غالباً، راسب ملوث لدرجة كبيرة أو صغيرة. و يحدث هذا التلوث لنزول بعض الشوائب أو ترسب راسب آخر مصاحب للراسب المراد تعيينه و له نفس ثابت ذوبانه أو مقارب لذلك من خلال طرق متعددة و لهذا فإن من الضروري استعمال بعض الطرق للتغلب على صعوبات عملية الفصل بالترسيب هذه بما يساعد في تحسين نقاوة الراسب.

فاختيار و دقة إجراء طريقة الترسيب، و تطبيق التقنيات المعنية في معالجة الراسب قبل و بعد الترشيح و غسل الراسب بعد الترشيح بمحلول يحتوى على الكتروليت منتقى بصورة جيدة و ذي تركيز محدد يمكن أن يؤدي إلى تقليل تلوث الراسب إلى درجة كبيرة.

و من هنا فإن نقاوة الراسب تتطلب معرفة عملية بعملية الترسيب و التلوث الحادث في الرواسب بالإضافة إلى تجمع خبرة في العمل الترسيبي ليتمكن متابعة القضايا المتعلقة بنقاوة الراسب وصولاً لطرق فصل و معالجة قادرة على تخفيض مدى تلوث الراسب الذي يمكن أن يحدث إضافة لتطبيق طرق تقنية - حيثما كان ضرورياً- لتنقية الراسب.

و قد يتلوث الراسب نتيجة للترسب الأني Simultaneous precipitation أو الترسيب المشترك Coprecipitation أو الترسيب اللاحق Postprecipitation و من الواضح أن هذه الظواهر قد تعمل مجتمعة أو منفردة وفقاً للظروف الخاصة التي تخضع لها.

الترسيب الآلي :-

و يقصد بالترسيب الآلي Simultaneous precipitation تلوث الراسب بشائبة أو شوائب عادية غير ذائبة في المحلول تحت ظروف خاصة و ملحة خلال عملية الترسيب. و لعل فصل الكلوريدات على شكل كلوريد الفضة بإضافة محلول أيون الفضة إلى محلول يحتوي على أيون الكلوريد خير مثال لذلك. فعندما يحتوي الكلوريد على كمية وافية من أيون البروميد، فإن راسب كلوريد الفضة يكون ملوثا ببروميد الفضة لأن كلا الملحين غير ذائبين تحت ظروف الترسيب المذكورة.

و يستدل من هذا المثال أن من غير الممكن أن تطبق طرق الفصل بالترسيب دون معرفة سابقة للطبيعة العامة للمواد التي هي تحت المعالجة، و لغرض إنجاز ذلك يجب إجراء تحليل نوعي سلفا حيثما تطلبت الضرورة ذلك. كما يجب أن يكون المحلل الكيميائي على معرفة سابقة بالمواد التي يمكن أن تترسب آليا مصاحبة المادة موضوع البحث.

و عندما يتلوث الراسب بمادة أو مواد ذائبة اعتياديا في المحلول و لا تترسب فيه تحت نفس الظروف و لكنها تنزل مع الراسب مصاحبة له- كأن يكون في المحلول بعض الأيونات المصاحبة للمادة المراد ترسيبها غير أنها لا تترسب فيما لو وجدت لوحدها تحت ظروف الترسيب هذه و إنما تنزل مع الراسب- فإن هذا التأثير يسمى بالترسيب المشارك.

فعندما يضاف محلول كلوريد الباريوم مثلا إلى محلول كبريتات الصوديوم يتكون راسب كبريتات الباريوم الذي يكون في هذه الحالة ملوثا لدرجة كبيرة بكبريتات الصوديوم Na_2SO_4 و كبريتات الصوديوم الحامضية $NaHSO_4$ التي يمكن أن تكون عادة ذائبة في الماء فيما لو وجدت لوحدها، و إن ظاهرة الترسيب المشترك يمكن أن تعزى إلى عدة عوامل و هي كما يلي:

أولاً: امتزاز Adsorption الأيونات الغريبة في السائل على سطوح دقائق الراسب خلال عملية الترسيب مكونة المادة الملوثة.

ثانياً: ذوبان المادة الملوثة في الراسب الأولي مكونة ما يسمى بالمحلول الصلب
Solution solid.

ثالثاً: الاحتواء Occlusion أو خطف الأيونات الغريبة من قبل دقائق الراسب
خلال عملية تكوينه و نمو البلورة بحيث تبقى هذه الأيونات محاصرة ضمن بلورات
الراسب.

رابعاً: ملائمة أبعاد و تكوين أيون الراسب المشترك لتركيب الراسب البلوري بحيث
يستطيع الراسب أن يحتوي على هذا الأيون بدون أن يؤثر على شكله بما يؤدي
لتكوين خليط من البلورات Mixed crystals.

و قد يحدث الترسيب المشترك خلال قيام الكيميائي بإجراء عدة تعيينات تحت
ظروف متشابهة، دون أن ينتبه لحصول هذا الترسيب، بسبب تطابق نتائج التلوث
للطريقة التحليلية التي قد تحجب أو تخفي حقيقة عدم الدقة.

الترسيب اللاحق:

أما الترسيب اللاحق Postprecipitation فهو ترسب شائبة أو شوائب - و
هي مواد أو مركبات ضئيلة الذوبان - من المحلول فوق المشبع بعد وقت من تكون
الراسب الأولي بما يؤدي إلى تلوثه بعد أن كان مادة صلبة نقيّة أثناء عملية
الترسيب. و عندما لا يظهر الراسب الأولي للمادة المراد ترسيبها فإن هذه الشوائب
لا تترسب لوحدها إلا ببطء شديد جدا و لهذا فإن باستطاعتها بغياب الراسب الأولي
أن تكون محلولاً فوق مشبع مستقراً.

و بالتالي تكون دقائق الراسب الأولي بمثابة نوى لترسيب الشائبة لاحقاً من
محلولها فوق المشبع. و مثال ذلك فصل الكالسيوم عن المغنسيوم بإضافة محلول
حامضي لأوكزالات الأمونيوم من المحلول فوق المشبع به يتم بصورة بطيئة بعد
حدوث الترسيب الأولي لأوكزالات الكالسيوم الذي يترسب بصورة عادية في مثل
هذه الظروف.

فإن لم تكن كمية المغنسيوم في المحلول كبيرة، فإن الترسيب اللاحق لا يكون مهما من الناحية التحليلية إذا ما رشح راسب أوكزالات الكالسيوم بعد مدة غير طويلة (من ساعة إلى ثلاث ساعات) بعد الترسيب. أما إذا كانت كمية المغنسيوم في المحلول عالية فيجب ترشيح راسب أوكزالات الكالسيوم الأولي و إذابته ثم إعادة ترسيبه تحت نفس الظروف.

الترسيب المشارك بواسطة الامتزاز Coprecipitation by adsorption:

لقد أوضحنا من قبل قابلية الأيونات السطحية Surface Ions لدقائق الراسب على امتزاز أيونات ذات شحنة معاكسة من المحلول. و تفضل بعض الدقائق امتزاز أيون الشبكة البلورية Lattice Ion عندما يكون متوفرا في المحلول بتركيز كافي. و عندما لا تتوفر أيونات الشبكة البلورية فإن دقائق الراسب ستمتاز الايونات الغريبة عن الشبكة البلورية، و أكثر مثل هذه الأيونات الممتزة من بين تلك المتواجدة في المحلول تكون تلك الأيونات المعاكسة لأيون الشبكة البلورية و القادرة على أن تكون الملح الذي له قابلية ذوبان ضعيفة جدا.

على الرغم أن أيونات أخرى ذات طبيعة شحنة مماثلة قد تمتز أيضا لدرجة تقل مع زيادة ذوبانية الأيون الغريب المرتبط بأيون شبكة الملح. إن مثل هذه الأيونات الممتزة، سواء كانت مشتركة أو غريبة عن الشبكة البلورية تكون طبقة أولية Primary layer حول دقائق الراسب المتأثر.

و تمشيا مع نفس قاعدة الإذابة، فإن أيونات المحلول ذات الشحنة المعاكسة تجذب عندئذ قريبا إلى هذه الأيونات الممتزة مكونة طبقة ثانوية Secondary layer. و خلال تكون هذه الطبقات الأولية و الثانوية قد تنشأ بعض الظروف النوعية التي تؤدي إلى تلوث الراسب بالترسيب الامتزازي المشارك و يقل تأثير هذه التلوث على وزن الراسب كلما كانت المساحة السطحية للراسب قليلة.

فخلال عملية الترسيب العادي مثلا، تكون الإضافة البطيئة مع الرج لمحلول

الكاتيون المراد ترسيبه إلى محلول الأنيون المراد ترسيبه سببا في تكوين دقائق الراسب الأولي الذي يمتز الأنيون ذاته حيث يحمل الراسب عندها شحنة سالبة، و ستتكون الطبقة الثانوية أو الأيونات المضادة Counter Ions مع كاتيونات المحلول الثانوية. و ينتج عن التخثر في هذه الحالة تلوث الراسب بالكاتيونات الغريبة عنه.

و يحدث العكس عندما ينتج الراسب عن عملية معاكسة، أي أن إضافة محلول الأنيون إلى محلول الكاتيون سيؤدي لأن يكون تلوث الراسب على شكل أنيونات غريبة. و من المهم عند هذه النقطة أن نلاحظ بأن طريقة إضافة المحلول يمكن غالبا أن تقلل من مدى التلوث بالترسيب الامتزازي المشترك الذي قد يحدث عند إضافة أحد هذه المحاليل التي تحتوي على أيون ملوث، و لا يتم الحصول على هذه النتيجة إلا إذا كانت إضافة هذا المحلول إلى المحلول الآخر بطريقة تؤدي لوجود أقل تركيز من الأيونات الملوثة قدر الإمكان.

و عندما لا يمكن تجنب هذا التلوث باستعمال طريقة المحلول، فإنه يكون من الضروري إزالة الأيون الملوث ببعض طرق الفصل الأخرى قبل إجراء عملية الترسيب خلال عملية تلبد flocculation المعلقة الغروية أو خلال عملية الترسيب العامة حيث قد تنزل الطبقتان الأيونيتان الأولية و الثانوية الأصلية لدرجة كبيرة مع المادة الغروية المتلبدة أو الرواسب.

و تبين أن خطورة مثل هذا التلوث تعتمد أحيانا على طبيعة الأيونات المضادة الممتازة، فعند ترسيب كبريتيد الزرنيخوز As_2S_3 مثلا بامرار غاز كبريتيد الهيدروجين في المحلول الحامضي بثالث كلوريد الزرنيخوز $AsCl_3$ فإن أيونات الكبريتيد ستمتاز على سطح دقائق As_2S_3 حيث يشكل H_3O^+ الطبقة الثانوية الأيونية الأساسية.

راسب As_2S_3 :

كما أن تلوث راسب As_2S_3 بأيون الكبريتيد S^{2-} و H_3O^+ يضيف و بشكل

معقول صعوبة أخرى، لأن أي جزء من أيونات S^{2-} و H_3O^+ التي لا تزال خلال عملية الاهتضام الثانوية subsequent digestion و عملية الغسل الترشيحية ستزال- لكونها - ذات طبيعة متطايرة - خلال عملية تجفيف أو حرق الراسب.

و من جهة أخرى فعند ترسيب As_2S_3 نتيجة لامرار غاز H_2S في محلول حامضي يحتوي على $AsCl_3$ و $ZnCl_2$ فإن الطبقة الأولية الأيونية التي تمتز على سطح راسب As_2S_3 ستكون S^{2-} في حين تشكل أيونات الخارصين Zn^{2+} الطبقة الثانوية، مع أن ZnS لوحده لا يترسب في مثل هذه الظروف. و ما من شك فإن مثل هذا التلوث بـ ZnS يكون مسألة ذات أهمية بالغة و خطرة بالنسبة للتحليل الوزني الكمي لـ As_2S_3 إذ أن ZnS لا يتطاير بالحرق.

و قد يتلوث الراسب لدرجة كبيرة بالالكتروليت الملبد عند تلييد معلق غروي باستعمال الكتروليت يحتوي أيونات ملبدة قوية كنتيجة لإزاحة الطبقة الأيونية الأولية و الثانوية بالالكتروليت الملبد الأمر الذي يؤدي إلى تلوث قد يكون أكثر خطورة من التلوث بأيونات الطبقتين الأولية و الثانوية التي سبق ذكرها بما يؤدي للحصول على نتائج تحليلية رديئة.

ففي استعمال كلوريد الباريوم، مثلاً، كملبد لمعلق الـ As_2S_3 الذي امتزت أيونات S^{2-} و H_3O^+ ستزاح لدرجة كبيرة بأيونات Ba^{2+} و لهذا فإن طبقة BaS النازلة مع As_2S_3 ستكون تلوثاً أشد خطورة من الأيونات الأولية و الثانوية الممتزة سابقاً على راسب As_2S_3 .

إزالة الأيونات الملوثة:

و تتم إزالة الأيونات الملوثة بدرجات متفاوتة بإجراء عملية اهتضام Digestion للرواسب الملوثة بالترسيب المشارك الامتزازي، و لما كانت الدرجة التي يحدث فيها هذا النوع من التلوث هي انعكاس للنمو السطحي للراسب، فإن الاهتضام الذي يجري بزيادة حجم الدقيقة و تقليل المساحة السطحية الكلية للدقائق

سيؤدي إلى نقصان التأثير الامتزازي و من ثم نقصان درجة التلوث.

و على العموم فإن كفاءة عملية اهتضام الراسب هي دالة لطبيعة الراسب المتأثر بالعملية فالرواسب البلورية و المتخثرة يمكن تنقيتها لدرجة كبيرة عندما تكون الشوائب الممتازة سطحياً، أما الرواسب الجيلاتينية أو الـ gels فإنها لا تستجيب جيداً لعملية الاهتضام، لأن قيمة S لهذه الرواسب صغيرة جداً و لدرجة كبيرة بحيث ان إعادة إذابتها و من ثم ترسيبها ثانية تكون غير كافية لأن تزيد في حجم الدقائق و من ثم في عملية تنقية هذه الرواسب. و من ناحية ثانية فإن غسل الراسب بصورة جيدة بعد الترشيح غالباً يفيد في إزالة مثل هذه الأيونات الملوثة أو الشائبة.

و لأن الشوائب محصورة غالباً على سطح الرواسب، فإن هذه الطريقة فعالة في تنقية الرواسب البلورية و المتخثرة. كما أن غسل الرواسب الجيلاتينية مثل هيدروكسيد الحديدك و هيدروكسيد الألمنيوم التي يحدث الترسيب المشارك الامتزازي على سطوحها من قبل الكاتيونات خصوصاً، قد لا يزيل هذه الشوائب و لكنه يضمن إزالة نسب متغيرة منها.

و نادراً ما يتضمن الغسل الترشيحي هذه المذيب وحده لأن تركيز الالكتروليت الملبد أثناء عملية الغسيل سينقص لما تحت قيمة التليد flocculating value مسبباً احتفاظ الراسب جزئياً أو كلياً بحالة المعلق الغروي Colloidal suspension state. إن مثل هذا التأثير الذي يعني تحويل الراسب إلى محلول شبه غروي يسمى التغيرية peptization يمكن تجنبه باستعمال محلول غاسل يحتوي على تركيز ملائم من الالكتروليت يكفي لمنع التغيرية بحيث أن الالكتروليت المنتحب لا يسبب تلوث الراسب من ناحيته.

فمثلاً يمكن غسل كلوريد الفضة بمحلول مخفف من حامض النتريك و هو الكتروليت متطاير في درجة حرارة تجفيف الراسب العادية. كما أن كثيراً من

الرواسب يمكن غسلها بمحاليل الأمونيوم الملائمة، المتطايرة في درجة حرارة الحرق الاعتيادي. و في حالات متعددة لا يقتصر اختيار محلول الالكتروليت الغاسل لغرض منع التعرية فحسب و إنما يتعداه بحيث يسمح بتبادل المواد الممتازة غير المتطايرة او الأيونات المضادة أو كليهما مع الأيونات المتطايرة للالكتروليت الغاسل.

و حيثما يتعذر ضمان تنقية الكثير من الرواسب لدرجة كافية من الشوائب الناجمة عن الترسيب المشارك الامتزازي بالطرق المختارة بالنسبة للترسيب، و التليد و الاهتضام و الغسل الترشيحي فإن بالإمكان الاستفادة من خاصية ذوبان الراسب بسهولة لتنقيته و بشكل فعال من الشوائب و ذلك بإذابة الراسب مجددا و من ثم إعادة ترسيبه. و علينا هنا أن نأخذ بنظر الاعتبار بعض القضايا المتعلقة بكفاءة عملية التنقية هذه و التي منها:

إن كمية الشائبة الممتازة بواسطة الراسب في درجة حرارة معينة هي دالة لتركيز الشائبة في المحلول الذي تكون فيه الراسب. ويعبر عن هذه العلاقة المعروفة بقانون فرويندلش Freundilch law بما يلي:

$$X = K_c^{(1/n)}$$

حيث X كمية الشائبة.

c تركيز الشائبة في المحلول الأم

n ثابت يساوي غالبا 2

و هكذا فإن الراسب يمتاز فقط بنسبة صغيرة من الشائبة الموجودة في المحلول و ذلك لأن تركيز الشائبة، عند إعادة الترسيب، في المحلول الجديد سيكون أقل جدا من تركيزها الذي كان في المحلول الأول و عليه فإن كمية الشائبة التي تمتاز خلال عملية إعادة الترسيب ستكون أقل بدرجة كبيرة مما كانت عليه في الترسيب الأول.

الترسيب المشترك الاكتنائي Coprecipitation of occlusion

إن تلوث الراسب باكتتاء أيونات غريبة عنه قد يحدث عندما يزداد حجم دقائق الراسب بعد عملية الترسيب الأولي. و قد يحدث هذا الاكتتاء بأسلوبين أو مع بعضهما معا في آن واحد أحيانا كالتالي:

١- الأيونات الغريبة التي تتناسب أو تتسجم مع الشبكة البلورية للراسب:

و في هذه الحالة يحتوي المحلول على أيونات غريبة قادرة على أن تدخل في الشبكة البلورية عن الطريق التعويض عن الكاتيونات و الأنيونات النظامية للراسب. و بينما تحدث التعويضات من هذا النوع عادة مع ايونات لها نفس الحجم و نفس الشحنة التي للأيونات المعوض عنها، فإنه يمكن أن يحدث التعويض بأيونات لها نفس الحجم و قيمة شحنة مختلفة بشرط أن تكون الصيغ الكيميائية متشابهة.

و من أمثلة النوع الأول الكثيرة كبريتات الرصاص و كبريتات الباريوم و من الأمثلة على النوع الثاني حالة كبريتات الباريوم مع برمنجنات البوتاسيوم. و تسمى البلورات التي تحدث في مثل هذه الظروف بالبلورات المختلطة Mixed crystals أو بلورات المحلول الصلب Solid-solution crystals و هي تتكون على امتداد تراكيز خاصة بكل نوع.

و إن تنقية الرواسب عن مثل هذا التلوث لدرجة تستحق الاهتمام غير ممكنة، فطرق الاهتمام وإعادة الترسيب لا تحقق الغرض المنشود من إزالة مثل هذا التلوث. غير أن من الممكن تجنبه بفصل الأيونات الملوثة من المحلول قبل إجراء عملية الترسيب أو يحجبها عن طريقه إلى شكل غير متداخل بعملية ترسيب المادة المعنية.

٢- الأيونات الغريبة التي لا تتسجم مع الشبكة البلورية للراسب.

تمتاز الأيونات الغريبة من هذا النوع بنفس الطريقة على سطوح دقائق

الراسب الأولى، و خلال المراحل التالية لنمو البلورة السريع تغطى و تحتوي ضمن البناء البلوري للراسب. و لما كانت هذه الأيونات لا تنسجم أو لا تطابق الشبكة البلورية و هي غير قادرة على أن تعوض عن الأيونات و الكاتيونات الاعتيادية للراسب فإن اكتنائها يسبب عدم تكامل البناء البلوري للراسب.

و مثل هذه التأثيرات الاكتنائية تحدث عادة مع رواسب ذات طبيعة بلورية حيث تميل علاقة السرعة الاتجاهية- التجمعية Aggregation velocities orientation إلى تعجيل نمو البلورة باتجاه الحجوم الكبيرة. و يكون الميل للرواسب المتخثرة أو الجيلاتينية أو ما يسمى بالرواسب عديمة الشكل Amorphous إلى شكل تكتلات من بلورات صغيرة جدا ينتج عنها نمو غير كافي لاكتناء كافي للأيونات الغريبة. و لذا فإن هذا النوع من الاكتناء يحدث كثيرا مع كثير من الرواسب الجيلاتينية و المتخثرة.

و تؤثر في عملية التلوث بالاكتناء و درجة الاكتناء عوامل عديدة منها نوع الأيونات الغريبة و شحناتها و معدل سرعة نمو الدقائق الأولية للراسب. و يمكن إزالة الأيونات المكتناة لدرجة معينة لا بل و بصورة جيدة غالبا بواسطة عملية الاهتضام التي تلي عملية الترسيب عادة.

و إن فعل الإذابة خلال عملية الاهتضام لا يحدث عندما يتعلق الأمر بالدقائق الأصغر حجما فقط بل يتعلق أيضا بعدم انتظامية irregularities سطوح الدقائق ذات الحجم الأكبر. كما أن فعل إعادة الترسيب لا يزيد معدل حجم الدقائق فحسب و لكن يجعل البلورات الأكبر أيضا أكثر اكتمالا و ترابطا. إن كلا من النوعين المذكورين يميل إلى تقليل المساحة السطحية للراسب لدرجة كبيرة. إن الشوائب المكتناة العائدة للمحلول خلال عملية إعادة الإذابة لا يعاد اكتناؤها خلال عملية إعادة الترسيب و الاهتضام لأن سرعة نمو البلورة بطئ جدا و تميل إلى تقليل تأثير الاكتناء.

و يقل الامتزاز السطحي للأيونات الغريبة بدرجة كبيرة نتيجة الاختزال الكبير في سطح الراسب المعرض إلى المحلول. و في كثير من الحالات يمكن اختزال مصل هذا التلوث بالاكثناء لدرجة كبيرة قد تقرب من الكمال بتطبيق ترسيب و طرق اهتضام ملائمة. و يلجأ بتطبيق عملية إعادة الإذابة و إعادة الترسيب اللذين تكون لهما الأفضلية غالبا كلما كانت طرق الامتضام لا تنقي الراسب بدرجة كافية.

الشروط العامة المحيطة بالترسيب:

و إيجازا للشروط العامة المحيطة بالترسيب و معالجة الرواسب فمن الممكن أن نقول بأنه لا تتوفر قواعد صريحة و صلدة يمكن وضعها بالنسبة لعملية الترسيب و معالجة الراسب المتكون. و مع ذلك فإن النقاط التالية يمكن أن تلخص الطرق العامة التي تحقق أفضل احتمالية لضمان الحصول على راسب ذي نقاوة معقولة و يسهل التعامل به:

١. إزالة الأيونات الغريبة التي قد تلوث الراسب بالاكثناء، قبل إجراء عملية الترسيب بفصلها أو تحويلها إلى شكل كيميائي لا يتداخل بالعملية.
٢. الترسيب بالإضافة البطيئة مع التحريك المستمر للمحلول المخفف للمادة المرسبة إلى المحلول الحار المخفف للأيون المتفاعل. إن إضافة المحلول لبعضهما أي الأيون المتفاعل إلى المرسب و العكس قد يكون ذا أهمية من ناحية تقليل الترسيب المشارك الامتزازي. و لذا يجب استعمال الأسلوب الأكثر فائدة.
٣. عندما ينبغي إضافة الكتروليت ملبد فإنه يجب الانتباه إلى الاختيار على أساس تجنب حصول تلوث امتزازي خطير على الراسب من قبل أيونات ذلك الالكتروليت.

٤. يجب إجراء تخفيف يعقبه اهتضام في درجات حرارة عالية، بعد عملية الترسيب مباشرة و ذلك لزيادة حجم الدقائق بحيث تعطي درجة من النقاوة للراسب. و هذه النقطة مهمة خصوصا للراسب البلوري. أما بالنسبة للراسب المتخثر فإنها تكون قليلة الفعالية في زيادة حجم الدقائق و لها أن تسبب تنظيما للدقائق و تنقية لها. أما بالنسبة للرواسب الجيلاتينية فيجب أن تطول العملية لتسمح للراسب بالتكتل قبل عملية الترشيح.

٥. عند توقع حدوث ظاهرة الترسيب اللاحق Postprecipitation يجب أن نقيّد طول فترة الاهتضام لتقليل التلوث الناجم عن هذه الظاهر.

٦. يجب إجراء عملية إعادة الترسيب لتنقية الرواسب الملوثة بالترسيب المشترك الامتزازي أو بسبب بعض أنواع الامتزاز و الاكتناء كما أن درجة التنقية النسبية تقل بزيادة عدد مرات إعادة الترسيب. علما بأن هذه العملية غير فعالة في إزالة التلوث الناجم من اكتناء الأيونات الغريبة و تكون البلورات المختلطة أي المحلول الصلب Solid dolution.

٧. و لمنع التغيرية peptization (الحالة شبه الغروية) عند غسل الرواسب و خصوصا الجيلاتينية منها نستعمل الكتروليت ذي تركيز مناسب، و يختار هذا الالكتروليت بحيث يساعد على تبادل الأيونات الغريبة التي يصعب إزالتها بالحرق.

المرسبات العضوية Organic precipitant:

يمكن باستعمال المرسبات العضوية الحصول على ترسيب أو فصل ترسيبي ملائم ذي انتقائية عالية Selectivity شرط السيطرة على ظروف التفاعل مثل pH المحلول و غيرها بسبب صعوبة الحصول على مرسب عضوي متخصص Specific بعنصر واحد. و الراسب الناتج عن استعمال المرسبات العضوية يكون قليل الذوبان جدا بالماء ولذا فإن عملية الفصل تكون تامة تقريبا، كما يكون للراسب

وزن مكافئ عالي نسبة إلى العنصر المراد ترسيبه.

و لذا يمكن ترسيب و فصل كميات قليلة من العنصر حيث ينتج راسب ذو وزن كبير نسبيا مما يسمح بالحصول على حساسية عالية و خطأ تحليلي صغير، عند الكشف عن الفلزات و تعيينها بالإضافة إلى أن الرواسب المتكونة تكون ذات صفات فيزيائية تسمح بإجراء عملية الترشيح بسهولة، كما تقل في الغالب تأثيرات التلوث إذا ما ضبطت الظروف بصورة جيدة، و بالطبع توجد بعض النقاىص عند استعمال بعض المرسبات العضوية، فمثلا تنتج بعض المركبات ذات التركيب الكيميائي غير المحدد بسبب التفكك الجزئي أو التطاير الذي يحصل خلال عملية التجفيف الحراري، و لذا يفضل حرق مثل هذه الرواسب إلى النهاية للحصول على أكاسيد الفلزات، حيث تزول هنا أفضلية الوزن المكافئ العالي لهذه المركبات التي أشرنا إليها سلفا.

و عندما لا يعطي التجفيف الحراري أو الحرق مركبات ذات تركيب كيميائي كمي محدد فإن يفضل إذابة الراسب العضوي للعنصر المراد تعيينه في مذيب مناسب ثم تجري عملية معايرة حجمية لتعيين ذلك العنصر. و هناك نقيصة أخرى لاستعمال المرسبات العضوية تتمثل بأن أكثر هذه المواد العضوية غالية الثمن، كما أن البعض منها يكون ضارا بالصحة بالإضافة إلى أن استعمال زيادة من المرسب العضوي تسبب تلوث الراسب به. و تكون المرسبات العضوية على أنواع منها:

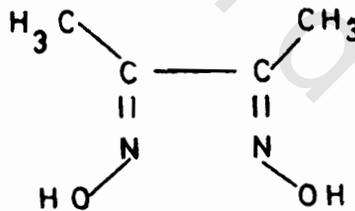
١. المرسبات المخيلية Chelating precipitants:

و هي المواد التي تكون مع أيونات الفلزيات مركبات معقدة أو توافقية حلقة غير متجانسة Heterocyclic ring compounds ذات اثنين أو أكثر من المجموع الفعالة functional groups لنفس اللجندة Ligand و تكون المركبات المتعادلة أو غير المشحونة المتكونة عادة قليلة الذوبان في المحلول المائي. تحتوي المرسبات المخيلية على مجاميع حامضية Acidic groups و

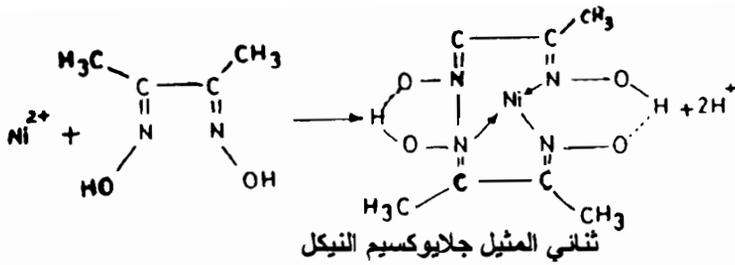
مجاميع توافقية أو متساندة Coordinating groups، أما أيون الفلز المتفاعل فيجب أن يكون ذا حجم و عدد تأكسدي توافقي أو تعاضدي Coordination number مناسب لتكوين المركب الحلقي. و فيما يلي بعض المجاميع الحامضية و التساندية الشائع وجودها في تكوين المرسبات العضوية المخليبية.

المجاميع التساندية Coordination groups	المجاميع الحامضية Acidic Groups
NO ₂ - نايترؤ	COOH - كاربوكسيل
NH ₂ - أمينو	OH - هيدروكسيل
NH - ايمينو	SO ₃ H - سالفونيك
=N- نترؤجين حلقي	CO كاربونيل

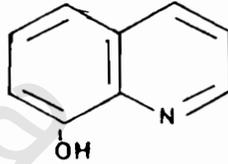
و من أنواع المرسبات المشهورة التي تكون مركبات حلقيه هو ثنائي المثيل الجلايوكسيم (DMG) Dimethyl glyoxime



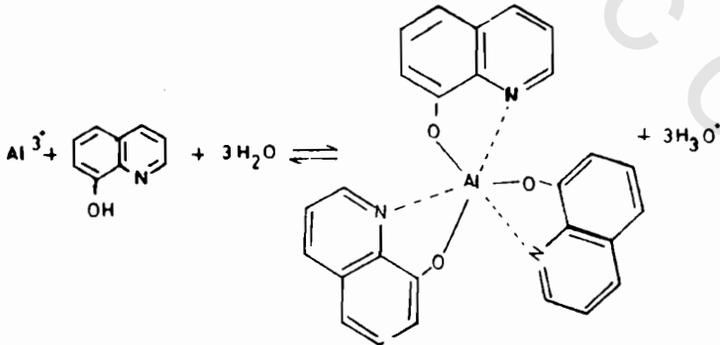
و هو من المرسبات العضوية ذات التخصصية العالية High Specificity لكونه يتفاعل مع البلاديوم فقط في المحاليل الحامضية و مع النيكل فقط في المحاليل القاعدية مكونا راسبا أحمر قانيا يميزه عن كافة العناصر. و هو يكون معقدات مخليبية مع أيون النحاس II و الكوبلت II و لهذا يجب إضافة وفر من هذا المرسب عند وجود هذه الأيونات في المحلول. و يؤدي تفاعله مع النيكل لتكوين راسب ثنائي مثيل جلايوكسيم النيكل وفقا لما يلي:



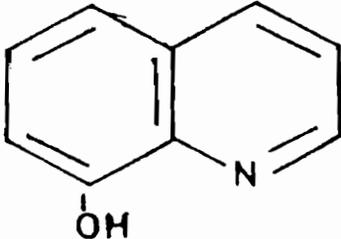
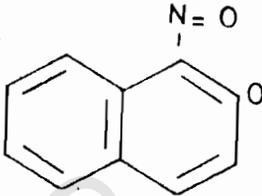
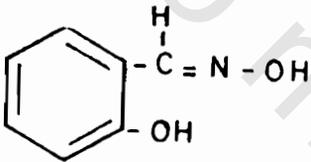
و يقدم الأوكسين (Oxine) أو 8-هيدروكسي كوينولين و 8-Hydroxyquinoline مثالا آخر للمرسبات العضوية المخيلية، الذي له القدرة على ترسيب عدد من أيونات الفلزات، لان رواسبها المختلفة معه تظهر تغيرات في قابلية الإذابة في مختلف قيم pH للمحلول الذي ترسب منه يمكن على أساس منه



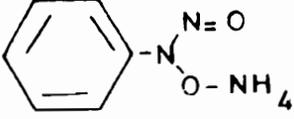
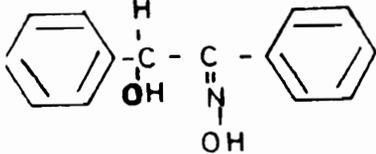
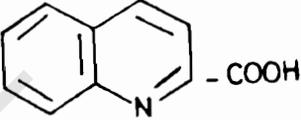
ضمان الانتقائية Selectivity المطلوبة لترسيب أيونات العنصر المطلوب بالتحكم في شروط عملية الترسيب و لا يقتصر استخدام الأوكسين على فصل و تعيين عنصر منفرد و لكن يمكن استعماله لترسيب و فصل مجاميع من العناصر و لكن الألمنيوم و المغنسيوم يشدان عن هذه القاعدة إذ يمكن تعيين كل منهما وزنيا بترسيبه تحت ظروف مسيطر عليها. فمثلا يكون تفاعل الألمنيوم كما يلي:



و يتضمن الجدول التالي مجموعة من المرسبات العضوية المخيلية و مجال تطبيقاتها:

المتفاعلات Reactants	المرسب Precipitant
يرسب Ni^{2+} في محلول قيمة pH منه بين 5-9 و يرسب البلاديوم في محلول قيمة pH منه = 1. و يستعمل غالبا لتعيين النيكل.	$H_3C-C=N-OH$ ثنائي المثيل جلايوكسيم Dimethyl glyoxime
يرسب غالبا جميع الفلزات عدا الفلزات القلوية. و يمكن إجراء فصل للمجاميع بضبط pH المحلول. و يستعمل غالبا لتعيين الألمنيوم و المغنسيوم.	 8 - هيدروكسي كوينولين 8- Hydroxyquinoline
يرسب Cu^{2+} و Pd^{2+} و Co^{2+} يستعمل غالبا في فصل Co عن النيكل. و في التفاعل يؤكسد Co^{2+} إلى Co^{3+} حيث يرسب الأخير.	 1-نيتروزو-3-نافتول 1-Nitroso-3-Naphthol
يرسب Cu^{2+} عند pH = 2.5 حيث يمكن فصله عن Zn^{2+} و Cd^{2+} و Co^{2+} و Fe^{2+} و Pb^{2+} . كما يرسب عدة أيونات موجبة و يمكن بواسطته فصل مجاميع بضبط الـ pH.	 ساليسيل الدوكسيم Salicyld Oxime

تابع الجدول

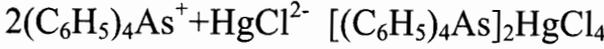
<p>يرسب Fe^{3+} و Ti^{4+} و Sn^{4+} و Ce^{4+} و Zr^{4+} من محاليل حامضية ذات تركيز يقرب من HCl أو $[H_2SO_4]$</p>	 <p>Cupferron الكوفرون Ammonium Nitroso phenol hydroxylamine</p>
<p>يستعمل لفصل و تعيين النحاس و الموليبدنيوم Mo^{4+} من محاليل الأحماض المعدنية.</p>	 <p>الكوبرون Cupron α-Benzoinoxime</p>
<p>يستعمل لفصل و تعيين الكاديوم Cd و النحاس Cu و الخارصين Zn.</p>	 <p>حامض الكوينالديك Quinaldic acid</p>

مرسبات التكتلات - الأيونية العضوية: Ion-association precipitants

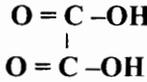
إن بعض المركبات العضوية تتأين في المحاليل المائية مكونة أيونات سالبة و أيونات موجبة. و هذه الأخيرة قادرة على أن تتفاعل في المحاليل مع بعض الضروب التي تحمل شحنات معاكسة مكونة مركبات قليلة الذوبان جدا في الماء لا يكون تركيبها من نوع البناء الحلقي كما تكون الرابطة بين أيونات المرسب و التفاعل ذات صفات أيونية على الأغلب.

و في عدة حالات وجد بأن نوبانية الأملاح الناتجة ضئيلة جدا بحيث تسمح

بإجراء فصل كمي لبعض العناصر إضافة إلى التعيين الكمي لبعضها. و يمثل كلوريد رابع فنيل الزرنيخوم $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$ Tetraphenylarsonium chloride نموذجاً مثالياً لهذه المرسبات العضوية و هو يعطي في الماء ايون رابع فنيل الزرنيخوم الموجب الذي يتفاعل مع الزئبق وفقاً لما يلي:



و من الأمثلة الأخرى رباعي فنيل بورون الصوديوم $[B(C_6H_5)_4]Na^+$ الذي يرسب البوتاسيوم و يمكن تعيينه وزنياً أو حجمياً و كذلك حامض الأوكزاليك:



الذي يرسب الكالسيوم و المغنسيوم و يستعمل لتعيينها، و يستعمل البنزيدين Benzidine لترسيب الكبريتات SO_4^{2-} و الولفرامات WO_4^{2-} علماً بأنه يستعمل غالباً لتعيين الـ SO_4^{2-} بالرغم من أن ذوبانية كبريتات البنزيدينوم ليست ضعيفة جداً و لكن وزنه الجزيئي العالي يسمح للكميات الصغيرة من الكبريتات.

غسل الرواسب Washing of precipitates:

يغسل الراسب بسائل غاسل ملائم لإزالة الشوائب الممتزة على سطحه من المحلول الذي ترسب منه. و يجب أن نختار المحلول الغاسل (الماء هو الأكثر شيوعاً في الاستعمال) على الأسس التالية:

١. قابلية إذابة منخفضة للراسب المراد تعيينه و عالية للشوائب.
 ٢. أن يضاف إليه الكتروليت لمنع التغيرية خصوصاً عندما يكون للراسب صفات غروية.
 ٣. أن يضاف للراسب الكتروليت يساعد على التبادل الأيوني عندما تكون المواد الممتزة ذات طبيعة غير متطايرة حيث يتم تبادلها بأيونات تتطاير عند التجفيف أو الحرق و غالباً يضاف الكتروليت الذي تتوفر في المبادئ (٢) و (٣).
- و لأن طريقة غسل الراسب ذات أهمية خاصة فيجب أن يلاحظ في دورة الغسل ما يلي:

١. يجب أن يحرك الراسب على الورقة كلياً بواسطة نفث من المحلول الغاسل.

٢. بعد تحريك الراسب و توزيعه فيجب أن يغسل جيدا بالنفثات جسم و حلقات الورقة.

٣. إن عددا كبيرا من الحجوم الصغيرة من الغاسل أكثر فعالية في إزالة الشوائب من عدد صغير من الحجوم الكبيرة منه.

الأسئلة

- ١- ماذا نعني بالترسيب المشترك، و كيف يختلف عن الترسيب الاعتيادي (الكيميائي) للشوائب الذي يحدث مع مركب معين؟ لماذا ينبغي منع حدوث الترسيب المشترك في التحليل الوزني؟ هل توجد له فائدة في الكيمياء التحليلية؟ كيف يمكن تقليله أو إزالتها؟
- ٢- ما المقصود بالامتزاز؟ و ما الذي يسبب الامتزاز على السطح؟ هل تمتاز الرواسب البلورية أو الرسوبية كمية أكبر من المواد الذائبة؟ أي الأيونات يمتاز بصورة أفضل من الأخرى بواسطة شبكة بلورية معينة؟
- ٣- كيف تؤثر درجة الحرارة و تركيز المواد الممتزة في المحلول على الامتزاز؟
- ٤- ماذا نعني بالطبقة الامتزازية الأولية و الطبقة الامتزازية الثانوية. أعط أمثلة على ذلك.
- ٥- ما هي البلورات المختلطة؟ أعط أمثلة لها.
- ٦- ما الغرض من غسل راسب يحتوي على 0.3 جم من كاربونات الكالسيوم بـ 300 مل من الماء. احسب وزن $CaCO_3$ المذاب خلال العملية و النسبة المئوية لفقدان الراسب بسبب الذوبانية.
- ٧- حل المسألة أعلاه في حالة كون محلول الغسيل هو محلول 0.1M $(NH_4)_2CO_3$.
- ٨- أيهما أكثر تأثيراً في غسل الراسب، استعمال جزئين من المحلول الغاسل حجم كل منهما 50 مل أو استعمال 10 أجزاء حجم كل منها 10 مل؟
- ٩- ماذا يقصد بتلوث الراسب؟ لماذا يحدث و ما أنواعه؟
- ١٠- كيف تعرف الترسيب اللاحق؟ كيف يتم و هل له تأثير مباشر على عملية الترسيب؟
- ١١- ما العوامل المؤثرة لضمان الحصول على راسب ذي نقاوة مقبولة؟
- ١٢- ما المرسبات العضوية و ما هي الأسس العلمية المستندة لاستعمالها و عيوب هذا الاستخدام؟