

الترسيب الجزئي fractional precipitation :-

عند اضافة مادة مرسبه الى محلول يحتوي على ايونين يكون كل منهما ملح ضعيف الذوبان مع نفس الكاتيون (الايون الموجب) فمثلاً عندما يضاف محلول نترات الفضة $AgNO_3$ الى محلول يحتوي على كل من ايونات الكلوريد و الايوديد فالسؤال يكون هو أي ملح يترسب أولاً وما هو مدى امكانية ان يترسب الايون الاول كلياً قبل ان يبدأ الايون الثاني بالتفاعل مع العامل المرسب ؟

ان ثابت حاصل الاذابة لكلوريد الفضة وايوديد الفضة هو 1.2×10^{-10} و 1.7×10^{-16} على التوالي

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.2 \times 10^{-10} \quad \text{--- (1)}$$

$$[Ag^+][I^-] = 1.7 \times 10^{-16} \quad \text{--- (2)}$$

من الواضح ان يوديد الفضة الذي هو أقل ذوباناً من كلوريد الفضة سترسب أولاً حيث ان حاصل الاذابة له سيزيد عن ثابت حاصل اذابته أولاً لأن كلوريد الفضة سترسب عندما يكون تركيز ايون الفضة $[Ag^+]$ اكثر من $AgCl$ ، K_{SP} أي ان

$$\frac{K_{SP}(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1.2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} \quad \text{--- (3)}$$

وعندئذ سترسب الملحان انياً و عندما يبدأ كلوريد الفضة بالترسيب تكون ايونات الفضة في حالة توازن مع كل من الملحين وان المعادلتين 1 و 2 تتحققان في آن واحد أو ان

$$[Ag] = \frac{K_{SP}(AgI)}{[I^-]} = \frac{K_{SP}(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{1.7 \times 10^{-16}}{[Cl^-]}$$

وعليه عندما يكون تركيز اليوديد يقرب من واحد من مليون جزء من تركيز أيون الكلوريد فإن كلوريد الفضة سترسب ، واذا كان التركيز 0.1 مولاري فإن كلوريد الفضة سترسب عندما

$$\begin{aligned} [I^-] &= 0.1 \times 1.4 \times 10^{-6} \\ &= 1.4 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

وعليه فإن الحسابات النظرية تدل على أن فصلاً تام يحدث بينهما إن هذا الفصل صالح عملياً اذا ما عرفت النقطة التي يبدأ عندها الترسيب الكامل للايوديد وهذا يمكن عمله بأستعمال الدليل الامتزازي أو بأستعمال جهاز فرق الجهد ذي القطب الفضي . وفي مزيج من بروميد و اليوديد

$$\frac{[I]}{[Br]} = \frac{K_{SP}(AgI)}{K_{SP}(AgBr)} = \frac{1.76 \times 10^{-16}}{3.5 \times 10^{-13}} = \frac{1}{2.0 \times 10^{-3}}$$

من ذلك يتضح ان بروميد الفضة يترسب عندما يكون تركيز ايون البروميد في المحلول 2.0×10^{-3} مرة اكثر من تركيز ايون اليوديد ، ولهذا فإن الفصل في هذا ليس كاملاً مثلما كانت الحالة مع مزيج من الكلوريد و اليوديد ولكن يمكن السيطرة عليه بدقة جيدة بأستعمال الدليل الامتزازي .

الفصل الخامس

التكوين البلوري للرواسب :-

من الصفات الاساسية للرواسب المستخدمة في التحليل الكيمائي الكمي الوزني هو تكوينها البلوري وحجم دقائقها ، فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كلما كانت عمليه ترشيحه سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فصل الطور الصلب (الراسب) عن الطور السائل (الراشح) تكون قليلة وعلى عكس الرواسب الغروية فإن تكتل الرواسب البلورية يكون سريعاً وسهلاً .

كما ان الكثير من الرواسب تكون ذوبانية الدقائق الكبيرة اقل بكثير من ذوبانية الدقائق الصغيرة فحجم دقائق الراسب عامل مؤثر على الذوبانية في الكثير من الرواسب.

اضافة لذلك فإن هناك علاقة وثيقة بين التكون البلوري للراسب وعمليات التلوث فالرواسب البلورية تكون عادة أقل عرضة للتلوث من الرواسب الغروية كما ان عمليات إزالة التلوث من الرواسب البلورية تكون على العموم اكثر سهولة .

حجم دقائق الراسب ونموها :-

إن حجم دقائق الراسب يمكن من الناحية العلمية تقديرها جزيئاً من دراسة ظروف او شروط عملية الترسيب ، فقد لوحظ ان هناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة ومنها درجة الحرارة التي تجرى عندها عملية الترسيب وسرعة مزج الكواشف وتركيز تلك الكواشف اضافة الى مقدار ذوبانية الرواسب في محيط التفاعل .

ان تأثير هذه العوامل وغيرها يمكن فهمها نوعياً عند الاخذ بنظر الاعتبار بعض الحقائق المستنتجة من الملاحظات المختبرية ، فقد لوحظ ان هناك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب تدعى فترة التخليق Induction period وهي عادة الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب ويعتمد طول هذه الفترة – فترة التخليق على:

طبيعة الراسب المتكون .

فهذه الفترة تكون مثلاً طويلة نسبياً بالنسبة لراسب كبريتات الباريوم وقصيرة بالنسبة لراسب كلوريد الفضة . إن طول هذه الفترة يؤثر على عدد النوى المتكونة وبالتالي على حجم بلورات الراسب فعند نفس شروط الترسيب

يكون عدد نوى كبريتات الباريوم أقل بكثير من عدد نوى كلوريد الفضة وبالتالي فإن بلورات كبريتات الباريوم المتكونة هي أكبر من بلورات راسب كلوريد الفضة.

لقد استطاع العالم فون فايمر Von Weimern ان يثبت ان ظاهرة فون الإشباع تلعب دوراً مهماً في طول فترة التخليق وبالتالي في حجم دقائق الراسب المتكون .

لقد استطاع هذا العالم أن يستنتج ان سرعة الترسيب الابتدائي تتناسب مع حالة فون لإشباع النسبية $\frac{Q-S}{S}$

حيث

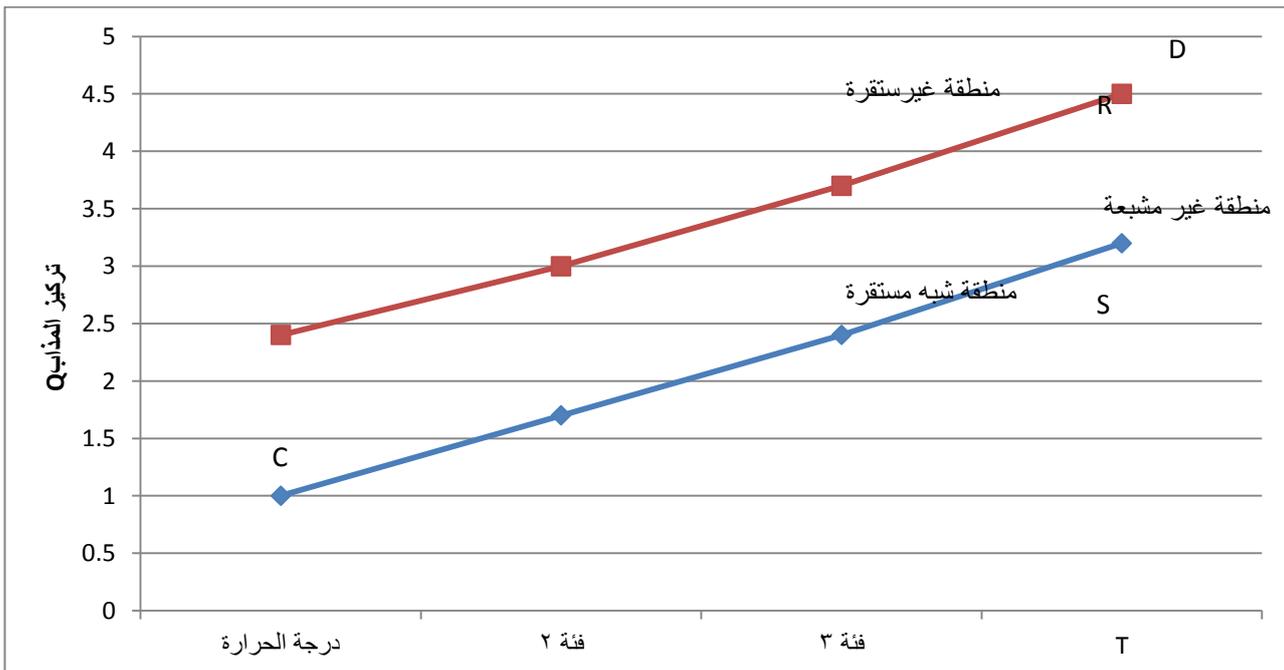
Q - التركيز الانى للمذاب المطلوب ترسيبه

S - الذوبانية

وعليه فإن $Q - S =$ فوق الاشباع عند لحظة بداية الترسيب او تكوين قوى الراسب. إن هذه العلاقة $\frac{Q-S}{S}$ تكون صحيحة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q اكبر من S فقط.

حالة فوق الاشباع :-

لكل الاملاح مهما بلغت قلة ذوبانها قابلية معينة على الذوبان فمثلاً ذوبانية كلوريد الفضة $S = 10^{-5}$ مول/لتر أي اذا احتوى لتر من الماء المقطر مثلاً على 10^{-5} مول / لتر من ايونات Ag^+ وايونات Cl^- فإن المحلول مشبع اما إذا احتوى على أقل من هذا التركيز فهو دون الاشباع ويمكن ان تستمر $AgCl$ على الذوبان حتى الوصول الى التركيز الاول ولكن اذا تعدى هذا التركيز أي اكثر من 10^{-5} مول / لتر فالمحلول يكون في حالة فوق الاشباع ومثل هذه المحاليل تكون عادة قلقة .



هناك تغييرات تحصل في محلول يضاف الرد عامل مرسب يمكن من خلال الشكل البياني اعلاه الذي بين حالة المحلول

- 1- عند اجراء عملية الترسيب ببطء ، بطريقة تؤدي الى زيادة تدريجية في تركيز المذاب Q على طول الخط RST فالمحلول يكون تحت الاشباع عندما Q اقل من S ولا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لأنها منطقة غير مشبعة .
- 2- في منطقة الاشباع أي عندما $S = Q$ لا يظهر راسب ايضاً . اما اذا اصبحت Q اكبر من S ($Q > S$) ولكن اصغر من R ($Q < R$) فسيكون المحلول في حالة استعداد لتكون راسب ، هذه المنطقة تكون شبه مستقرة ويمكن ان يحصل فيها ترسيب اجباري عن طريق اضافة بلورة خارجية او دقيقة صلبة كذرة غبار مثلاً .

عند غياب الدقيقة الصلبة يمكن الاستمرار بإضافة المحاليل وزيادة Q حتى تصل الى المنطقة غير المستقرة فوق R (على طول الخط CD) في هذه المنطقة يحصل ترسيب ذاتي ويستمر هذا الترسيب حتى تعود Q مساوية (S) أي للذوبانية ($Q = S$) .

ويتضح من ذلك ان زيادة درجة الحرارة تؤدي الى انخفاض قيمة حالة فوق الاشباع $Q - S$ بسبب زيادة الذوبانية ، ان انخفاض قيمة $Q - S$ يعني تأخير ظهور الراسب او انخفاض لسرعة الترسيب الابتدائي وهذا حسب دراسة فون فايمر يؤدي الى نقصان في عدد النوى المتكونة .

المراحل التي تجري فيها عملية الترسيب :-

ان الترسيب قد يحصل على مرحلتين

المرحلة الاولى فتتكون فيها النوى او عملية التنوي و الثانية ك هي نمو البلورات على هذه النوى وكلما كان عدد النوى المتكونة قليلاً ، كلما تكون البلورات أكبر و أكثر انتظاماً.

1- عملية تكون النوى – عملية التنوي :-

المقصود بعملية التنوي هي تلك العملية التي يتجمع فيها حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين طور جديد صلب وعملية التنوي اما ان تكون غير متجانسة Heterogeneous (تنوي غير متجانس) حيث تحصل تجمعات على دقيقة صلبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول دقيقة غبار مثلاً – او تنوي متجانس تلقائي Homogeneous حيث تتكون النواة عن طريق اعادة ترتيب عدد من الايونات او الجزيئات بطريقة هندسية مناسبة ، ويعتقد ان معدل تكوين النوية يزداد اسياً مع حالة فوق الاشباع النسبي.

ان سرعة خلق النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيراً على حالة فوق الاشباع ويحصل عادة في المنطقة شبه المستقرة على عكس التنوي المتجانس حيث يحصل في المنطقة غير المستقرة .

2- عملية نمو الدقائق او البلورات :-

ان العملية الثانية التي تحصل عند الترسيب هو النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر. في هذه الحالة فإن شبكة من الكاتيونات والانيونات سوف تتجمع على النواة ان سرعة النمو هذه تعتمد من ناحية على المساحة السطحية لتجمع هذه الكاتيونات والانيونات ومن ناحية اخرى على حالة فوق الاشباع النسبية

$$\text{Rate of growth} = K_1 \frac{Q - S}{S}$$