ب- الترسيب الكيميائي:

وهي الطريقة التي يتم فيها اضافة مادة تدعى بالعامل المرسب (عضوي او لاعضوي) الى المادة المعينة ليتكون راسب (ملح شحيح الذوبان) يرشح ويغسل و(يجفف او يحرق) ثم يوزن الناتج النهائي ويكون معلوم الوزن والصيغة الكيميائية امثلة

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl.xH_2O \xrightarrow{\text{تجفيف 110}} AgCl + xH_2O\uparrow$$

النموذج — مرسب لاعضوي — راسب مجهول الصيغة — راسب معلوم

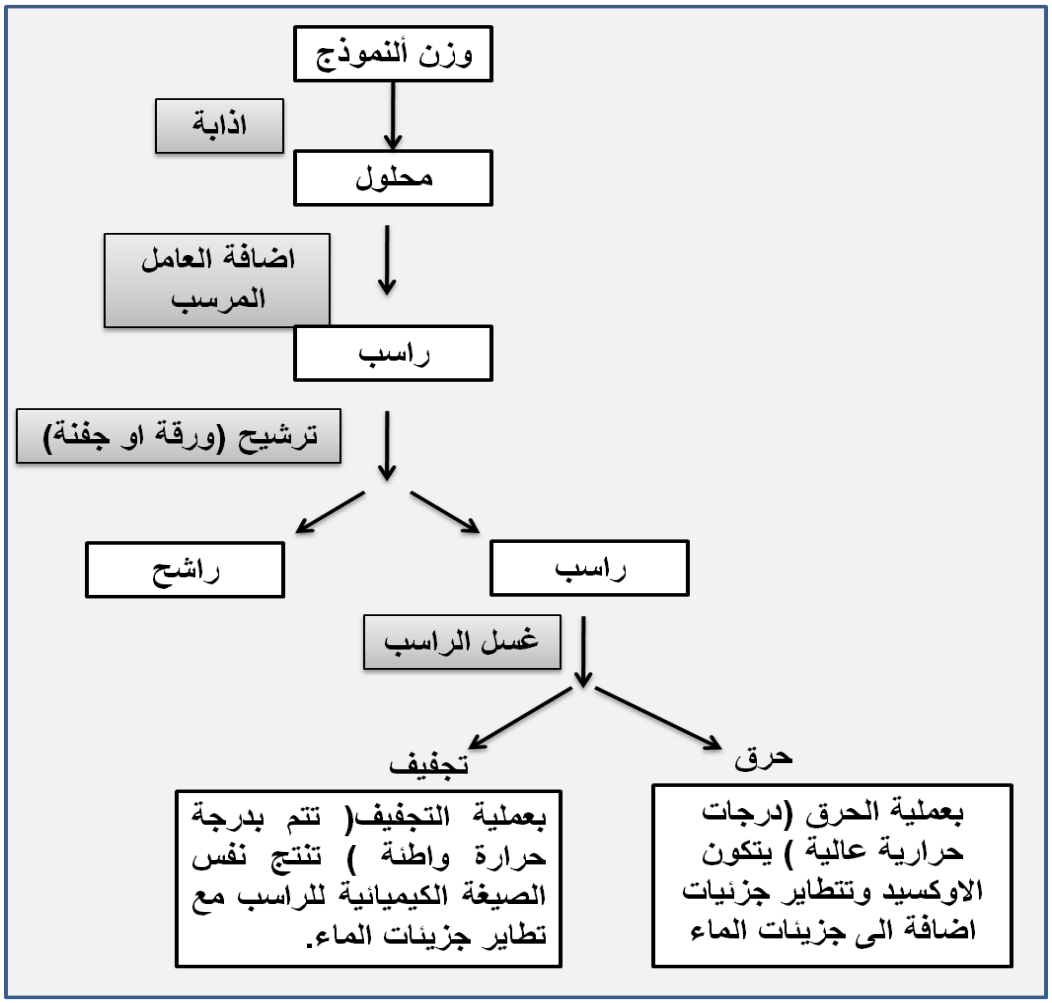
$$Ca + C_2O_4^{2-} \longrightarrow CaC_2O_4.x\,H_2O \xrightarrow{\text{حرق 900}} CaO + 2CO_2\uparrow + x\,H_2O\uparrow$$

مرسب لاعضوي — راسب مجهول الصيغة — ناتج معلوم

ان الكثير من التفاعلات في التحليل النوعي التي مرت سابقا والتي تتضمن تكوين رواسب مثل $AgCl$ و $BaSO_4$ تكون صالحة للترسيب الوزني.

ان طرائق الترسيب الوزني بشكل عام تتم بالخطوات التالية:

1- تحضير المحلول Preparation of the solution
2- اضافة عامل مرسب (عضوي او لاعضوي) Precipitation
3- هظم الراسب Digestion
4- ترشيح (فصل الراسب عن الراشح) (ورق ترشيح او جفن ترشيح)Filtiration
5- غسل الراسب بمحلول ملائم Washing
6- تجفيف الراسب (نحصل على نفس الصيغة الكيميائية) حرق الراسب (يتكون اوكسيد)Drying or Igniting
7- وزن الراسب او الناتج واجراء الحسابات Weighing
8- اجراء الحسابات Calculation



كيفية اذابة النموذج

- الماء
- الماء الساخن (تسخين)
- حامض مخفف
- حامض مخفف + تسخين
- حامض مركز
- الماء الملكي

الصفات الواجب توفرها في الرواسب الجيدة:

1- التركيب الكيميائي: يجب ان تكون الصيغة الكيميائية للراسب معروفة وثابته بحيث يمكن معرفة نسبة العنصر المحلل في المركب (في الراسب) وان لا يكون متغيرا. مثلا يترسب Ba^{2+} على هيئة $BaSO_4$.

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow \text{(راسب ابيض)}$$

لحساب وزن Ba^{2+} لوحده لابد من ظرب وزن الراسب بمقدار يدعى المعامل الوزني ويساوي

$$\frac{Atomic\ wight\ of\ Ba}{M.wt\ of\ BaSO4}$$

❖ ليس كل الرواسب معروفة وثابتة التركيب, مثلا هيدروكسيد الألمنيوم والذي هو اوكسيد مائي غير ثابت لذا يحرق ويحول الى مادة ثابتة لها تركيب معروف هي اوكسيد الألمنيوم وكذلك $Fe(OH)_3$ يحرق ويحول الى Fe_2O_3.

2- الذوبانية: يجب ان تكون الرواسب شحيحة الذوبان جدا بحيث يمكن اتمام الترسيب ويتم ذلك عادتا بإضافة زيادة من العامل المرسب.

3- التكوين البلوري: تفضل المرسبات التي تؤدي الى تكوين راسب ذي تكوين بلوري كبير بحيث يمكن فصل الراسب بالترشيح دون ان يمر من خلال ورقة الترشيح.

4- النقاوة: كلما كانت الرواسب نقية لا تعاني من وجود الشوائب كانت النتائج افضل ويمكن زيادة النقاوة بالاهتمام بكيفية الترسيب والغسل والترشيح.

5- الثبات الحراري: يجب ان تكون الرواسب ثابتة حراريا ضمن المدى الحراري المستخدم ولا تتفكك الى مركبات اخرى.

6- الوزن الجزيئي للراسب: يفضل ان يكون كبيرا مما يوفر فرصة لتقدير الكميات الضئيلة من العنصر وتقليل الأخطاء.

7- تخصصية او انتقائية : كلما كان العامل المرسب نوعيا لمكون ما كلما كان مرغوبا به، لان ذلك يساعد على ترسيب المكون المطلوب دون غيره.

انواع المرسبات:

هناك نوعان من المرسبات

1- المرسبات اللاعضوية Inorganic Precipitant

هي مركبات لاعضوية املاح لحوامض ضعيفة تكون غير انتقائية ولها حساسية قليلة بالتراكيز الواطئة، والرواسب التي تكونها غير ملونه وذات وزن جزيئي قليل من امثلتها

NO_3^- $C_2O_4^{2-}$ S^{2-} OH^- SO_4^{2-} CO_3^{2-}

فمثلا H_2S يقوم بترسيب كل من العناصر التالية:

Cu, Zn, Co, As, Sn, Sb, Mo, Bi

ان عدم الخصوصية هذه تؤدي الى ترسب عدد من الايونات ان وجدت بالمحلول مجموعة واحدة ثم يؤدي الى تلوث الراسب.

2- المرسبات العضوية Organic Precipitant

هي مركبات عضوية تستعمل لغرض ترسيب بعض الايونات الفلزية مكونة معقدات ذات اواصره تساهمية تناسقية وايونية وهذه المرسبات تتصف بم يلي:

1- انتقائية عالية مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.
2- الرواسب تكون ذات وزن جزيئي عالي مما يعطي افضلية وامكانية للكشف عن تراكيز واطئة من العنصر.
3- رواسبها غالبا ما تكون شحيحة الذوبان في الماء لكنها تذوب في المذيبات العضوية.
4- رواسبها غالبا ما تكون ملونة مما يتيح فرصتا لتقديرها بالطرق اللونية ذات الحساسية العالية.

5- غالبا ما تكون رواسبها ذات بلورات كبيرة الحجم يسهل ترشيحها وغسلها.

6- يمكن وزن الرواسب العضوية بعد تجفيف الراسب مثل راسب ثنائي مثل كلايوكسيمات او حرق الراسب للحصول على صيغة وزنية ثابتة مثل تقدير الزركونيوم بترسيبه مع حامض المنديليك.

❖ ان من سلبيات هذه الكواشف

1- تكون بعض المرسبات العضوية لزجة تلتصق بشدة على الاوعية الزجاجية بحيث يصعب نقلها من وعاء الى آخر ولهذا يلجأ الى استعمال اوعية متعدد الاثلين.

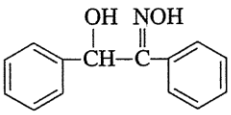
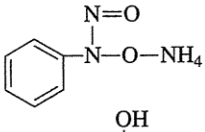
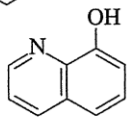
2- لا تكون المرسبات العضوية نقية جدا لكون تنقيتها غير كاملة (تحتوي على شوائب) ويؤدي هذا الى وقوع تفاعلات جانبية غير متوقعة احيانا نتيجة تفاعل الشوائب الموجودة.

3- المرسبات العضوية قليلة وغالية الثمن لصعوبة مراحل تحضيرها مقارنة بالمرسبات اللاعضوية.

4- ان رواسبها تكون زاحفة على جدران حاوياتها اثناء الترشيح والغسل مما يؤدي الى الخسارة في بعض الراسب عند عدم الاحتياط لذلك.

❖ والجدول التالي يوضح بعض الكواشف العضوية (تحفظ رجاءءء")

Table 10.2
Some Organic Precipitating Agents

Reagent	Structure	Metals Precipitated
Dimethylglyoxime	$CH_3-C(=NOH)-C(=NOH)-CH_3$	Ni(II) in NH_3 or buffered HOAc; Pd(II) in HCl ($M^{2+} + 2HR \rightarrow \underline{MR_2} + 2H^+$)
α-Benzoinozime (cupron)		Cu(II) in NH_3 and tartrate; Mo(VI) and W(VI) in H^+ ($M^{2+} + H_2R \rightarrow \underline{MR} + 2H^+$; $M^{2+} = Cu^{2+}$, MoO_2^+, WO_2^{2+}) Metal oxide weighed
Ammonium nitrosophenylhydroxylamine (cupferron)		Fe(III), V(V), Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), U(IV) ($M^{n+} + nNH_4R \rightarrow \underline{MR_n} + nNH_4^+$) Metal oxide weighed
8-Hydroxyquinoline (oxine)		Many metals. Useful for Al(III) and Mg(II) ($M^{n+} + nHR \rightarrow \underline{MR_n} + nH^+$)
Sodium diethyldithiocarbamate	$(C_2H_5)_2N-C(=S)-S^-Na^+$	Many metals from acid solution ($M^{n+} + nNaR \rightarrow \underline{MRn} + nNa^+$)
Sodium tetraphenylboron	$NaB(C_6H_5)_4$	K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, Hg(I), Cu(I), NH_4^+, RNH_3^+, $R_2NH_2^+$, R_3NH^+, R_4N^+. Acidic solution ($M^+ + NaR \rightarrow \underline{MR} + Na^+$)
Tetraphenylarsonium chloride	$(C_6H_5)_4AsCl$	$Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-, ReO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, ClO_4^-, I_3^-. Acidic solution ($A^{n-} + nRCl \rightarrow R_nA + nCl^-$)

واجب الصيغ التالية((Benziden, α- Nitroso-β-Naphthol, Mandelic acid)