

الفصل بالترسيب

(Separation by Precipitation)

2-2 الفصل بالترسيب :

يعتبر الاختلاف في قابليات الذوبان (solubility) بين المادة المطلوب تحليلها والمكونات المرافقة غير المرغوب فيها أساس لكل عملية فصل بالترسيب . فاخذ حاصل الأذابة بنظر الاعتبار يعطي بصورة عامة دليلاً عن امكانية حصول ترسيب معين نظرياً . ويحدد الظروف اللازمة لأنجاز الترسيب . من سوء الحظ على أي حال هناك عوامل أخرى تؤدي دوراً في تقدير نجاح أو فشل الفصل بالطريقة الوزنية (gravimetric separation) . فيلاحظ على سبيل المثال أن ظواهر الترسيب المشترك (coprecipitation) المختلفة من المحتمل أن تحدث لتلوث شديد لراسب معين بالمادة غير المرغوبة (contaminant) حتى لو لم يحصل تجاوز لحاصل إذابة (solubility product) الملوث . وفي حالة كون سرعة الترسيب بطيئة فإن طريقة كهذه لا تصلح من الناحية العملية للفصل . وأخيراً عندما يكون الراسب المتكون بشكل معلق غروي أو متحرف عندئذ قد تكون عملية الفصل صعبة وبطيئة . تكون المشاكل الأخيرة هذه صعبة بالأخص عند حالة فصل كمية صغيرة كطور صلب . هناك عدة كواشف عضوية ولا عضوية تستخدم كمرسبات في عمليات الفصل بالترسيب .

2-2 الفصل بالتحكم بدرجة الحمضية :

(Separation Based on Control of Acidity)

يوجد اختلافات كبيرة بين قابليات الذوبان للقواعد والأكاسيد المائية والحوامض للعديد من العناصر. والأكثر من هذا يمكن تغيير التركيز لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيد بعامل مقداره 10^{15} وأكثر ويمكن السيطرة على الحمضية باستعمال محاليل منظمة (buffers) ويترتب على هذا من الناحية العملية توفر طرق فصل كثيرة تستند على ضبط الأس الهيدروجيني (pH) ويمكن تصنيفها الى ثلاثة أنواع :

- 1 - تلك التي تنجز في محاليل مركزة نسبياً لحوامض قوية .
- 2 - تلك التي تنجز في محاليل منظمة عند قيم وسطية من pH
- 3 - تلك التي تنجز في محاليل مركزة لهيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

فصل في محاليل لحوامض قوية :

ترسب عدة عناصر كأكاسيد حامضية ضئيلة الذوبان من محاليل مركزة لحوامض معينة . مثل هذه الأملاح تتكون خلال ذوبان العينة وهكذا تزال من بداية التحليل . ترسب العناصر (Si (IV) ، Nb (V) ، Ta (V) ، W (VI)) كأكاسيد بوجود حوامض البركلوريك أو الكبريتيك أو الهيدروكلوريك أو النتريك . أن الخارصين والقصدير تكونا أكاسيد حامضية فقط بوجود حامض البركلوريك أو النتريك الساخنة . بينما يمكن فصل المنغنيز بشكل ثاني أكسيد المنغنيز وذلك بتسخينه في محلول حامض البركلوريك أو النتريك بوجود عامل مؤكسد مثل كلورات البوتاسيوم .

ترسيب أكاسيد قاعدية من محاليل منظمّة

يبين جدول (2 - 1) الـ pH التي عندها يترسب عدة أكاسيد فلزية من محاليل مائية . ويتطلب اجراء الترسيب التام عند قيم أعلى بعض الشيء من الـ pH . أن هذه التفاصيل تظهر إمكانية اجراء عدة أنواع فصل مفيدة وذلك بالسيطرة المناسبة على pH بمحاليل منظمة لمخاليط تحافظ على مستوى ثابت ومناسب لتركيز أيون الهيدروجين . يتضمن هذا الجدول عدداً من أمثلة فصل مقترحة غير مرضية . فرواسب الأكاسيد المائية تكون عادة غرويات جيلاينية تتعرض في الغالب للتلوث بشوائب ممدصة . وربما

يستلزم اجراء عدة عمليات اعادة ترسيب لانجاز فصل نظيف (clean separation)
 اضافة الى ذلك قد يحصل ترسيب لمكونات العينة الأكثر ذوبانا بسبب الوفرا الموضعي
 لأيون الهيدروكسيد خلال اضافة القاعدة هذه لإعادة ذوبانها بسرعة أو بصورة تامة
 وهكذا تتحد لتفاعلية الفصل .

جدول (12) ترسيب عدد من الاكاسيد المائية عند pH مختلفة

pH	(metalion) ايون فلزي
11	Mg (II)
9	Ag (I) , Mn (II) , La (III) , Hg (II)
8	Ce (III) , Co (II) , Ni (II) , Cd (II) , Y (III)
7	Fe (II) , Pb (II)
6	Zn (II) , Be (V) , Cr (III) , Cu (II)
5	Al (III)
4	V (V) , Th (IV)
3	Sn (II) , Zn (IV) , Fe (III)

ان الترسيب من محلول متجانس (precipitation from homogenous solution)
 يزيل كثيرا من هذه المشاكل وذلك بتكوينه واسبا ذي دقائق كبيرة واقل
 تولتا . وتستخدم هذه التقنية في الغالب في عمليات فصل اكاسيد مائية .

ربما يعتبر المحلول المنظم كلوريد الامونيوم - امونيا وسطاً أكثر استخداماً لفصل
 الحديد . الكروم . الالمنيوم والتيتانيوم من المنغنيز النائي واكاسيد الترابيات القلوية . تكون
 الفلزات : النحاس . الخارصين . النيكل . والكوبلت معقدات امينية مستقرة وتبقى
 ايضا بالمحلول . تكون الرواسب المتكونة في هذا المحيط احياناً جيلاتينية من الصعوبة
 التعامل معها . والاكثر من هذا تميل هذه الرواسب لسحب كميات لا بأس بها من الايونات
 الباقية في المحلول الى الاسفل كنتيجة للامدصاص السطحي . ان ترسيب الاكاسيد المائية
 للحديد . الالمنيوم والكروم من وسط حامضي يوفر الى حد ما فصلاً مرضياً أكثر من
 الايونات الموجبة ثنائية الشحنة . تعتبر طريقة الخللات القاعدة التي تبقى فيها ال pH ثابتة

بواسطة محلول منظم من خلات الامونيوم - حامض الخليك الاكثر استعمالاً لهذا الغرض .
وينصح باستعمال مخاليط لمحاليل منظمة حامضية اخرى تشمل حامض البنزويك -
بنزوات . حامض الفورميك - فورمات . وحامض السكسينك - سكينات .

فصل بمحاليل لقاعدة قوية :

تذوب في محاليل قلوية وبوجود عامل مؤكسد كبروكسيد الصوديوم عدة عناصر
أمفوتيرية . ويمكن فصلها من أيونات تكون رواسب تحت هذه الظروف . تعتبر مواد
الخاصين . والكروم . والفناديوم . واليورانيوم . من الأنواع الذائبة في حين تتكون
رواسب مع الحديد والكوبلت والنيكل والثرايات النادرة .

2-2-2 الفصل بالكبريتيد : (Sulphide Separation)

باستثناء الفلزات القلوية والقلوية الترابية تكون معظم الكاتيونات كبريتيدات شحيحة
الذوبان تختلف كثيراً بقابليات ذوبانها ولهذا تصبح عملية السيطرة على تركيز الكبريتيد
لمحلول مائي بالتحكم بالأس الهيدروجيني عملية سهلة . يوجد تطبيقات واسعة لعمليات
فصل مبنية على تكوين كبريتيدات . ويعتمد مخطط التحليل الوصفي النموذجي كثيراً على
الاختلافات في قابليات ذوبان الكبريتيدات المتكونة . ويوجد أيضاً تطبيقات كمية
متعددة بالرغم من الصفات السامة المعروفة للكبريتيد الغازي (H_2S) والذائب (Na_2S)
وصعوبات الترسيب المشترك المتوقعة .

يمكن ترسيب الكبريتيدات بصورة أكثر ملائمة من محلول متجانس وذلك بتحرير
الايون المرسيب بواسطة التحلل المائي (hydrolysis) لثايواستاميد (thioacetamide)
يوضح جدول (2-2) بعض عمليات الفصل الشائعة التي يمكن ان تجزى بكبريتيد
الهيدروجين من خلال التحكم بالاس الهيدروجيني .

2-2-3 مرسبات لاعضوية أخرى : (Other Inorganic Precipitants)

لا توجد بصورة عامة أيونات لاعضوية اخرى اكثر فائدة للفصل كتلك المبنية انفاً
فايونات الفوسفات والكاربونات تستعمل في الغالب كمرسبات للكاتيونات وعلى أي حال

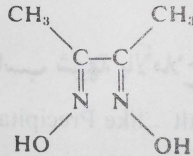
جدول (2 - 2) ترسيب الكبريتيدات تحت ظروف مختلفة

Ion	H ₂ S in 9 N HCl at 100 °C	H ₂ S in NH ₄ SO ₄ at F NH ₄ Cl	0.3 H ₂ S in 0.3 N HCl and Buffer pH 6	H ₂ S in Acetate pH 9	(NH ₄) ₂ S in NH ₃ at
As (III) or (V)	As ₂ S ₃ or As ₂ S ₅	As ₂ S ₃ or As ₂ S ₅	As ₂ S ₃ or As ₂ S ₅	As ₂ S ₃ or As ₂ S ₅	s
Hg (II)	s	HgS	HgS	HgS	HgS
Cu (II)	s	CuS	CuS	CuS	CuS
Sb (III) or (V)	s	Sb ₂ S ₃ or Sb ₂ S ₅	Sb ₂ S ₃ or Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃ or Sb ₂ S ₅	s
Bi (III)	s	Bi ₂ S ₃	Bi ₂ S ₄	Bi ₂ S ₃	Bi ₂ S ₃
Sn (IV)	s	s	SnS ₂	Sn _{S₂}	s
Cd (II)	s	s	CdS	CdS	CdS
Pb (II)	s	s	PbS	PbS	PbS
Zn (II)	s	s	s	ZnS	ZnS
Co (II)	s	s	s	CoS	CoS
Ni (II)	s	s	s	NiS	NiS
Fe (II)	s	s	s	s	FeS
Mn (II)	s	s	s	s	MnS

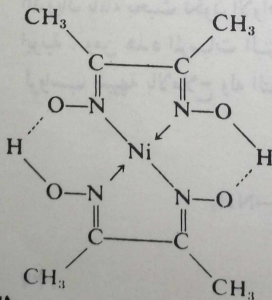
فان سلوكها غير انتقائي . ولذلك يسبق استعمالها اجراء عمليات فصل اولى . ان ايونات الكبريتات والكلوريد مفيدة بسبب خصوصية سلوكها النسبية . يمكن استعمال الكلوريد لفصل الفضة من مجموعة كبيرة لعناصر اخرى . بينما يستعمل الكبريتات غالباً لفصل مجموعة عناصر تشمل الرصاص . الباريوم . الثوريوم والكالسيوم .

4_2_2 مرسبات عضوية (Organic Precipitants)

تستعمل نخبة من كواشف عضوية لفصل ايونات لاعضوية مختلفة . فبعض المرسبات العضوية الانتقائية الملحوظة مثل ثنائي مثيل الكالايوكسيم (dimethylglyoxime) تكون مفيدة في تكوين رواسب مع عدد من ايونات محدودة جداً وتكون كواشف اخرى مثل 8_ هيدروكسي كوينولين (8_ hydroxyquinoline) معقدات قليلة الذوبان مع كاتيونات متعددة . تختلف كثيراً قابليات ذوبان الهيدروكسي كوينولات : بالتحكم بتركيز الكاشف . يمكن انجاز عمليات فصل مفيدة كما هو الحال مع ايون الكبريتيد حيث يمكن السيطرة على تركيز الكاشف بسهولة وذلك بضبط الاس الهيدروجيني . امثلة متنوعة : ان ثنائي مثيل الكالايوكسيم :

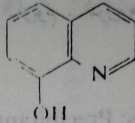


يكون مركب معقد (راسب احمر) مع النيكل

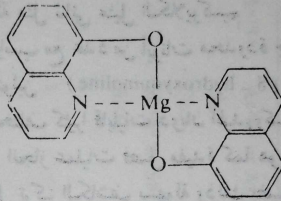


وذلك في وسط قاعدي ضعيف

كما ان 8 هيدروكسي كوينولين



يكون معقد (راسب اصفر) مع المغنسيوم :

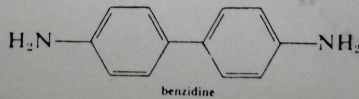


وذلك في وسط من محلول الامونيا وكلوريد الامونيوم .

5.2.2 كواشف تكون رواسب شبيهة بالأملاح :

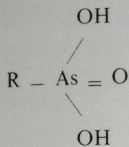
(Reagents Producing Salt - like Precipitates)

هناك عدد من الكواشف المرسبة العضوية مهمة تنتج رواسب بلورية أيونية ضئيلة الذوبان بالماء بحيث تكون الاواصر الرابطة بين المرسب والمجموعة المترسبة ذات خاصية أيونية . ومن هذه المرسبات البنزيدين (benzidine) الذي يعتبر من الكواشف المكونة لرواسب شبيهة بالأملاح وله التركيب التالي :



ويعتبر هذا كاشفا للكبريتات حيث ترسب مع البنزدين في وسط حامضي ضعيف على شكل $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$.

لقد وجد ان عدداً من الحوامض الايونية ذات التركيب :



حيث ان R تمثل جذر عضوي كالفنيل او البروبيل . تنتج رواسب شبيهة بالاملاح مع ايونات الفلزات الرباعية كالفصدير والزركونيوم والتيتانيوم والثوريوم .