

ان التكوين البلوري وحجم دقائق الراسب هي من الصفات الاساسية للرواسب في التحليل الكمي الوزني.

فكلما كانت بلورات الراسب كبيرة كانت عملية الترشيح سهلة وسريعة والخسارة الناجمة عن فقدان الراسب اثناء الترشيح اقل ما يمكن في حين ان الرواسب الغروية يكون تكتلها وترشيحها اصعب على عكس الرواسب البلورية.

كما ان حجم دقائق الراسب يؤثر في ذوبانية الكثير من الرواسب حيث ان ذوبانية الدقائق الكبيرة أقل بكثير من ذوبانية الدقائق الصغيرة . كذلك فان الدقائق الكبيرة تكون اقل عرضة للتلوث في الدقائق الصغيرة، بسبب صغر مساحتها السطحية. وبصورة عامة فان الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية .

علل/ الرواسب البلورية اقل تلوثا من الرواسب الغروية؟

الجواب/ بسبب كبر حجم البلورات وصغر المساحة السطحية لها مما يقلل من امتزاز الملوثات على سطحها على عكس الرواسب الغروية التي تتماز بمساحة سطحية كبيرة فتكون اكثر عرضة للتلوث.

حجم دقائق الراسب ونموها:

ان حجم دقائق الراسب يمكن من الناحية العملية، تقديرها جزئياً من دراسة ظروف او شروط عملية الترسيب.

وهناك عوامل كثيرة تؤثر على حجم دقائق الراسب المتكونة ومنها:

1. درجة الحرارة التي يجري عندها الترسيب.
2. سرعة مزج الكواشف.
3. تركيز الكواشف.
4. مقدار ذوبانية الراسب في محيط التفاعل.

عملية التمدوب (الذوبان):

هي عملية انتشار أو اتحاد الدقائق المادة المذابة بين أو مع دقائق المذيب، وفي حالة كون الماء مذيب تسمى العملية (الاماهة) Hydration. وعملية التمدوب Solvation تؤدي إلى تحرر طاقة على شكل حرارة تسمى حرارة التمدوب أو انثالي التمدوب.

طاقة الشبكة البلورية (U_{MA}):

هي قوة أو طاقة التجاذب بين الايونات الموجبة والسالبة ضمن الشبكة البلورية للجزيئة. مثل الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم هنالك تجاذب بين ايونات الصوديوم الموجبة وايونات الكلوريد السالبة. وان هذه الطاقة للشبكة البلورية كبيرة بحيث لا تستطيع المذيبات التي لا تمتلك ثابت عزل كهربائي كبير مثل البنزين أو رابع كلوريد الكربون التغلب عليها.

لذا فان بلورات كلوريد الصوديوم رديئة الذوبان في المذيبات الغير قطبية، لكن المذيبات القطبية التي تمتلك عزم ثنائي قطب (دايبول)، عالي وثابت عزل كهربائي كبير مثل الماء، تكون لها قابلية كبيرة على جذب ايونات الصوديوم وايونات الكلوريد، مما يؤدي الى ابتعادها عن بعضها البعض (التغلب على قوة الجذب بين ايونات الصوديوم والكلوريد) وهذه العملية تسمى بعملية التمدوب أو في حالة الماء هو المذيب فتسمى بعملية الاماهة، وهي تكون مصحوبة بتحرر كمية من الحرارة.



Or



اذا كانت طاقة التميؤ (الاماهة) المتحررة مساوية أو اكبر من طاقة الشبكة البلورية اللازمة لكسر الاصرة U_{MA} (التغلب على طاقة الشبكة البلورية) تحصل الاذابة دون الحاجة لاعطاء حرارة للنظام (طاقة خارجية).

علل/ بلورات $BaSO_4$ اكبر من دقائق $AgCl$ ؟

الجواب/ لان فترة تخليق $BaSO_4$ اطول وبالتالي فان عدد النوى المتكونة اقل وحجمها اكبر.

ما هي حالة فوق الاشباع؟

جميع الاملاح مهما بلغت شحة ذوبانها لها قابلية معينة على الذوبان فمثلا ذوبانية كلوريد الفضة $S = 10^{-5}$ مول/لتر، أي ان اللتر من الماء المقطر يحتوي على 10^{-5} مول/لتر من ايونات Ag^+ وايونات Cl^- فان المحلول مشبع. اما اذا احتوى على اقل من هذا التركيز فهو دون الاشباع، ويمكن ان تستمر $AgCl$ على الذوبان حتى الوصول إلى 10^{-5} مول/لتر، ولكن اذا تعدى هذا الرقم أي اكثر من 10^{-5} مول/لتر فالمحلول يكون في حالة فوق الاشباع، ان مثل هذه المحاليل تكون عادة قلقة .

ان تاثير درجة فوق الاشباع على حجم دقائق الراسب، قد درست من قبل العالم فون فايمرن.

ان النتائج التي توصل اليها العالم لو تتبعنا تكون الراسب من بدء اضافة العامل المرسب إلى المحلول بالاستعانة بالشكل (5-1) ص 218.

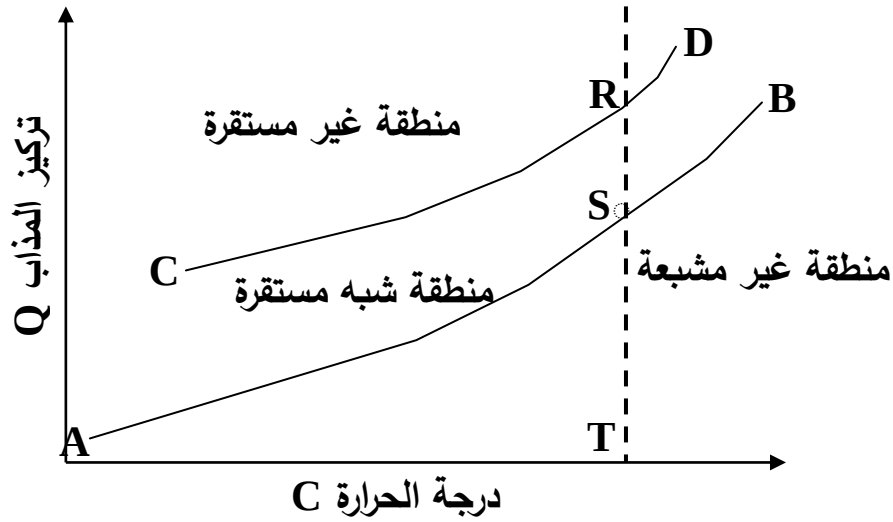
1. عند اضافة العامل المرسب ببطء (أي اجراء عملية الترسيب ببطيء). بحيث تحدث زيادة تدريجية في تركيز المذاب Q على طول الخط RST ، يكون المحلول في حالة تحت الاشباع (عندما Q اقل من S)، ولا يحصل ترسيب في هذه المنطقة لانها منطقة غير مشبعة (على فرض ان العملية تجري في درجة الحرارة T).

2. عندما تزداد اضافة العامل المرسب تصل إلى المنطقة شبه المستقرة التي تمثل حالة الاشباع ولكن لا يحصل ترسيب $S=Q$ (أي ان ما يتكون من الراسب يذوب في المحلول).

3. عندما تصبح ($S < Q$) ولكنها اصغر من R يصبح المحلول في حالة استعداد لتكوين راسب وهذه المنطقة شبه مستقرة (يمكن ان يحصل ترسيب اجباري عن طريق اضافة بلورة خارجية أو دقيقة صلبة أو ذرة غبار إلى المحلول).

4. اذا لم تتواجد بلورة أو ذرة غبار فان استمرار اضافة العامل المرسب سيؤدي إلى ان $R < Q$ (منطقة غير مستقرة فوق مشبعة) (على طول الخط CD) في

هذه المنطقة (المنطقة غير المستقرة فوق R) يحصل ترسيب ذاتي ويستمر هذا الترسيب حتى تعود Q مساوية للذوبانية S ($Q=S$).
 ان زيادة درجة الحرارة T يؤدي إلى زيادة الذوبانية ويؤخر الوصول إلى حالة فوق الاشباع أي يقلل قيمة $Q - S$ وبالتالي يؤخر ظهور الراسب (أي بتعبير اخر انخفاض لسرعة الترسيب الابتدائي). ويقلل عدد النوى المتكونة ويؤدي إلى تكون بلورات قليلة كبيرة الحجم سهلة الترشيح وقليلة التلوث.
 اذن نستنتج ان انخفاض سرعة الترسيب الابتدائي يؤدي إلى نقصان عدد النوى المتكونة.



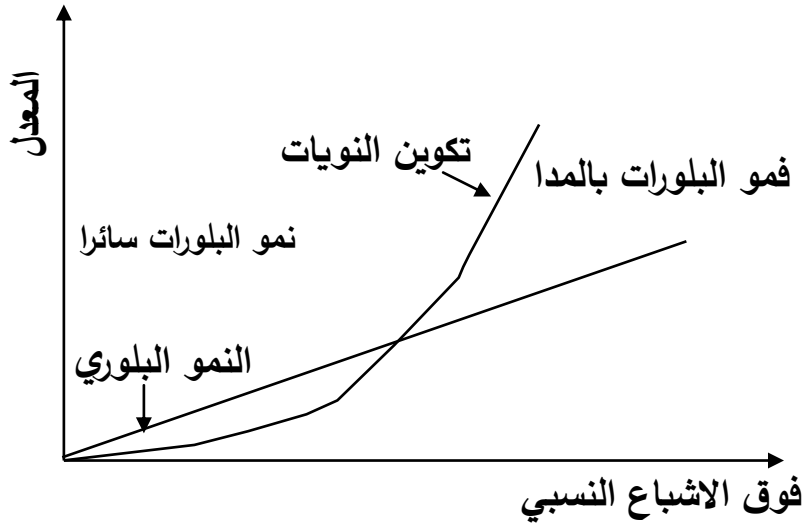
العلاقة بين حالة المحلول ودرجة الحرارة

مراحل عملية الترسيب:

ان الترسيب قد يحصل على مرحلتين: المرحلة الاولى: تكون النوى أي عملية التئوى والثانية: هي نمو البلورات على هذه النوى. وكلما كان عدد النوى المتكونة قليلا، كلما تكون البلورات اكبر واكثر انتظاما.

1. عملية تكوين النوى (التنوى):

هي العملية التي يتجمع فيها حد ادنى من الايونات او الجزيئات لتكوين طور جديد صلب وقد تكون هذه العملية متجانسة او غير متجانسة. فعملية التنوى غير المتجانسة، حيث تحصل تجمعات على دققة صلبة صغيرة من مادة غريبة متواجدة في المحلول (دقيقة غبار مثلاً). تنوى متجانس تلقائي، 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. أن سرعة خلق النوى غير المتجانس لا يعتمد كثيراً على حالة فوق الإشباع. ويحصل عادة في المنطقة شبه المستقرة على عكس التنوى المتجانس حيث يحصل في المنطقة غير المستقرة. الشكل رقم (2-5).



العلاقة بين سرعة التنوى وعملية النمو البلوري كما يبين العلاقة بين عملية التنوى وحالة قوة الاشباع النسبية

وان هناك فترة زمنية معينة تسبق عملية ظهور الراسب هي:

فترة التخليق: Induction Period

وهي الفترة الواقعة بين بداية مزج المحاليل وحتى ظهور الراسب المرئي ويعتمد طول هذه الفترة على:

1. طبيعة الراسب المتكون:

حيث ان هذه الفترة تكون طويلة بالنسبة لراسب كبريتات الباريوم مثلا (راسب بلوري) وقصيرة بالنسبة لراسب كلوريد الفضة (راسب غروي) ويؤثر طول هذه الفترة على عدد النوى المتكونة وبالتالي على حجم بلورات الراسب. ففي نفس شروط الترسيب، يكون عدد نوى كبريتات الباريوم اقل بكثير من عدد نوى كلوريد الفضة، ولذا فان بلورات كبريتات الباريوم المتكونة هي اكبر من بلورات راسب كلوريد الفضة.

2. حالة فوق الاشباع النسبية:

استطاع العالم فون- فايمرن ان يثبت ان ظاهرة فوق الاشباع تلعب دورا مهما في طول فترة التخليق وبالتالي في حجم دقائق الراسب المتكون. فقد استنتج ان سرعة الترسيب الابتدائي تتناسب مع حالة فوق الاشباع النسبية:

$$\frac{Q-S}{S}$$

حيث ان:

Q هي التركيز الانى للمذاب المراد ترسيبه.

S : ذوبانية الراسب المتكون.

$Q - S$: هي فوق الاشباع لحظة بداية الترسيب او تكوين فوق الراسب.

ان هذه العلاقة $\frac{Q-S}{S}$ تكون صحيحة وقابلة للتطبيق عندما تكون Q اكبر

من S فقط.

2. عملية نمو الدقائق أو البلورات:

هي النمو فوق النواة المتكونة لغرض تكوين دقائق اكبر حيث تتجمع شبكة من الكاتيونات والانيونات على النواة وتعتمد سرعة النمو على المساحة السطحية لتجمع هذه الكاتيونات والانيونات، وعلى حالة فوق الاشباع النسبية.

$$\text{Rate of Growth} = K_1 \left(\frac{Q-S}{S} \right)$$

العوامل التي تؤثر على حجم الدقيقة المتكونة:

ان النوى تنتج عند اضافة كمية كافية من الكاشف للوصول الى الحالة القلقة غير المستقرة. ان سرعة تكوين النوى تزداد اسيا مع حالة فوق الاشباع النسبية.

$$\text{Rate of nucleation} = K_2 \left(\frac{Q-S}{S} \right)^n$$

وعند ظهور النوى قد يحصل ان يتجمع عليها راسب عند اضافة وجبات جديدة من العامل المرسب، فاذا ازدادت حالة فوق الاشباع بسرعة كبيرة نتيجة اضافة كميات كبيرة من العامل المرسب سيؤدي ذلك إلى تكون عدد كبير من النوى الصغيرة الحجم (غروية).

أي بمعنى اخر ان اضافة دفعات جديدة من العامل المرسب ستؤدي إلى حالة عالية من فوق الاشباع النسبي فتتكون نوى جديدة اكبر واسرع من نمو الدقائق الاولى، ونتيجة لذلك فالراسب المتكون سيكون على شكل دقائق صغيرة، كثيرة العدد (غروية).

اما اذا بقيت حالة فوق الاشباع النسبية $\frac{Q-S}{S}$ منخفضة (صغيرة) فان عدد النوى المتكون سيبقى قليلا ونموها كبيرا، مما يؤدي إلى تكون بلورات كبيرة الحجم. ولجعل $\frac{Q-S}{S}$ منخفضة (صغيرة) فجب جعل Q صغيرة وذلك عن طريق:

1. استعمال محاليل مخففة، وبما ان التخفيف له حدود لان حجم المحاليل المتفاعلة يجب ان يكون معقولا، لذلك يمكن جعل الاشباع فوق النسبي على اقل ما يمكن عن زيادة الذوبانية S.
 2. تسخين المحلول فوق الترسيب.
 3. تحميض المحلول قبل البدء بالترسيب.
- أي زيادة الذوبانية عن طريق التسخين أو تغيير حامضية المحلول. فذوبانية كبريتات الباريوم مثلا اكبر (50 مرة) في محلول 2NHCl مما في الماء المقطر. لذلك احسن بلورات نموذجية من كبريتات الباريوم تحصل عليها عند خلط 0.1N من كلوريد الباريوم وحامض الكبريتك في محلول 2NHCl مع الغلي والتحرك المستمر لغرض ان نتجنب مراكز فوق اشباع عالية موضعية.

3. طبيعة الراسب وحجم البلورات:

ان طبيعة المادة المتكونة نتيجة لعملية الترسيب تبين حجم بلورات الراسب لان ذوبانية الدقائق الصغيرة تختلف من مادة الى اخرى (النوى في هذه الحالة) فذوبانية الدقائق الصغيرة لكبريتات الباريوم هي الف مرة اكبر من ذوبانية الدقائق الكبيرة. بينما لا يوجد فرق لذوبانية الدقائق الصغيرة والدقائق الكبيرة لكلوريد الفضة في نفس الشروط.

واستنادا الى هذه الحقيقة فان من المتوقع ان تكون دقائق راسب كلوريد الفضة اصغر بكثير من دقائق راسب كبريتات الباريوم عند اجراء الترسيب بنفس الشروط والظروف.

الحالة الغروية:

المحلول الغروي: هو المحلول الذي تبقى فيه دقائق الراسب معلقة في المحلول ولا تتكتل بفعل الجاذبية الارضية. وعند امرار حزمة ضوئية خلاله تنتشت خطوط الاشعة بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة في المحلول.

ظاهرة تيندال:

هي ظاهرة خاصة بالمحاليل الغروية وهي تبعثر الاشعة الضوئية عند مرورها في المحاليل الغروية بسبب انعكاسها على سطح الدقائق المعلقة.

تختلف المحاليل الغروية عن المحاليل الحقيقية بكونها:

1. تتصف بتأثير تيندال (ظاهرة تيندال). بينما نرى ان دقائق المحلول الحقيقي

صغيرة الى الحد الذي لا يتيح حصول هذه الظاهرة.

2. تنفذ من ورقة الترشيح العادية لكنها لا تنفذ من خلال اوراق Perckment.

3. تتصف بالحركة البروانية، بسبب الاصطدامات السريعة والمستمرة بين هذه الدقائق ودقائق المذيب.

4. تمتلك دقائق العالق الغروي مساحة سطحية كبيرة بالمقارنة مع كتلتها.

5. دقائق العالق الغروي مشحونة بشحنة كهربائية ثابتة أو متغيرة مما يؤدي

وجود هذه الشحنات إلى تناقض الدقائق وعدم تكتلها.

وان السبب الرئيسي لوجود هذه الشحنات هو المساحة السطحية الكبيرة التي

يملكها سطح هذه الدقائق. ان الكثير من الصفات الخاصة بالمحاليل الغروية او

شبه الغروية أي الراسب الغروي يعود الى المساحة السطحية الكبيرة التي تزداد بنقصان حجم او قطر الدقيقة.

ان اهم خاصية للسطوح الكبيرة هي قابليتها العالية على الامتزاز والتي هي

السبب في التصاق او ارتباط الجزيئات والايونات على سطح المادة الصلبة.

ويكون الامتزاز على نوعين:

1. الامتزاز الفيزيائي: يتم الارتباط عن طريق قوى فيزيائية تشبه قوى فاندرفال.

2. الامتزاز الكيميائي: تحصل ارتباطات قوية مع المادة المازة مكونة مركبات

سطحية كما في الرواسب الغروية.

قواعد الامتزاز: (قاعدة بنيت - هان - فايان):

1. دقائق الراسب تميل الى امتزاز ايوناتها الخاصة.
 2. تميل الى امتزاز الايونات الاكبر شحنة.
 3. تميل الى امتزاز ايونات تكون معها مركبات شحيحة الذوبان.
 4. تميل الى امتزاز الايونات عالية التركيز.
- فمثلا راسب كلوريد الفضة في محلول يحتوي على زيادة من ايونات الفضة، حيث يحصل امتزاز لايونات الفضة على سطح الراسب الغروي مما يجعله مشحونا بشحنة موجودة، ويمكن للراسب ان يمتاز بالاضافة الى ايوناته ايونات اخرى موجبة قد تكون موجودة في المحلول مثل ايونات H^+ , Na^+ والنترات وغيرها. تسمى هذه الطبقة بطبقة الايونات الممتزة الاولى Primary ion layer.
- ان الراسب يمكن ان يكتسب شحنة سالبة فيما لو تواجد في محيط فيه زيادة من ايونات الكلوريد.

وبما ان الترسيب يتم باضافة زيادة من العامل المرسب (ايونات الكلوريد) (في هذه الحالة) فاذا الشحنة التي يحملها سطح الراسب الغروي هي السالبة.

طبقة الايونات المضادة:

ان وجود شحنة على سطح دقائق الراسب سواء كانت موجبة او سالبة يؤدي الى حصول عدم تجانس في المحلول فتتكون بالنتيجة طبقة ايونات مضادة Counter ion layer ومعاكسة بالشحنة لشحنة الراسب وتبقى هذه الطبقة محتقظة بغلافها المائي مما يجعل الراسب منتشرا وليس متكتلا في المحلول وتكون هذه الطبقة سميكة اذا كان المحلول مخففا وتكون الطبقة رقيقة اذا كان المحلول حاويا على تركيز عال من الايونات. (أي ان سمك هذه الطبقة المضادة يعتمد على تركيز وطبيعة الايونات المتواجدة في المحلول).

ان طبقة الايونات الممتزة الاولى وطبقة الايونات المضادة تكون ما يسمى بالطبقة المزدوجة الكهربائية electrical double layer التي تحيط دقائق الراسب وتجعله يسلك سلوك الدقائق الغروية.

عملية تكتل الراسب الغروي:

نرى ان الطبقة المضادة سوف تؤدي الى تنافس الدقائق بدلا من تكتلها، فلكي تتكتل الدقائق ينبغي تحطيم الطبقة المضادة، بشكل يؤدي الى تعادل حقيقي لشحنة الدقائق الاصلية.

العوامل التي تساعد على تكتل الراسب الغروي:

1. اضافة الكتروليت مناسب معاكس بالشحنة من جهة، وذو شحنة عالية (تكافؤ أعلى ان امكن) من جهة اخرى. ان اضافة الكتروليت مناسب، امتزازه يؤدي الى تحطيم الطبقة الكهربائية المزدوجة.
 2. التسخين ورفع درجة الحرارة: فالتسخين يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق، فتزداد عدد الاصطدامات بين الدقائق، يزيد التقاء شحنة موجبة باخرى سالبة (تجمع الدقائق) من ايونات الامتزاز الاولى.
 3. التحريك: يساعد على تجمع الدقائق وتكتلها.
- ان تكتل او تجمع الدقائق بهذه الطريقة يتم عند نقاط الاتصال بين الدقائق والدقائق المتجمعة بهذه الطريقة تترك فجوات داخل الراسب معرضة لضم جزء من المحلول الحاوي على ايونات غريبة أي زيادة خطر التلوث بالاكتناء.

التخثر او التكتل: Coagulation

هي عملية نمو جسيمات الراسب الغروي إلى حجم اكبر (دقائق اكبر حجما) عن طريق ازالة أو تقليل تاثير الطبقة المضادة.

انواع الرواسب الغروية:

1. المستحلبات Gel:

هي رواسب تحوي كمية كبيرة من الماء ضمن الفجوات التي تكونت اثناء عملية التخثر. ويكون الراسب ذا طبيعة جيلاتينية ويسمى الهلام (Gel جل). ومن خواص الهلام (الجل) انه محب للماء Hydrophilic ولا يفقده الا بدرجات حرارة عالية، وحتى عند فقدان الماء فتبقى له القابلية على التميؤ واستعادة الماء، لذا يجب تبريد مثل هذه الرواسب بمجففات خاصة (Dessicatore). مثل هيدروكسيد الحديدك وهيدروكسيد الالمنيوم.

2. رواسب الصل Sol:

تحوي على كمية قليلة من الماء ويمكن ان تقوده بالتسخين وهي غير قابلة للتميؤ، كارهة للماء (Hydrophobic) ولكن اذا تعرضت الى كمية كبيرة من الماء فالامر يختلف مثل كلوريد الفضة الذي يفقد الماء عند التسخين الى درجة 110م. فلو غسل راسب كلوريد الفضة بالماء مثلاً، فان ماء الغسيل النازل من ورقة الترشيح قد يكون صافياً في البداية، ولكن اذا استمرت عملية الغسيل فسرعان ما يتعكر هذا الماء نتيجة لنزول بعض الدقائق الصغيرة من الراسب.

3. الشبغرة Peptization:

ظاهرة عودة الراسب إلى الحالة الغروية حيث تعود دقائقه المتخثرة إلى الحالة الاولى وتصح عالقة في المحلول (أي تحول الدقائق الكبيرة المتخثرة إلى دقائق صغيرة عالقة مرة اخرى) (الحالة شبه الغروية). ولهذا لا يجوز غسل مثل هذه الرواسب بالماء المقطر وانما يستخدم الكتروليت مناسب.

تعلييل/ لا يجوز غسل الراسب الغروي بالماء؟

الجواب/ لكي لا يعود إلى الحالة الغروية (الشبغرة) ويصبح صعب الترشيح لذلك يغسل بمحلول الكتروليتي مناسب مثل غسل راسب كلوريد الفضة AgCl بمحلول مخفف لحامض النتريك.

المعالجة العملية للرواسب الغروية:

يجب ترسيب الغرويات من محاليل ساخنة مع التحريك المستمر وإذا تطلب الامر ان يضاف لها كمية كافية من الالكتروليت لضمان التخثر. ويمكن تحسين الخصائص الفيزيائية للكتلة المتخثرة للعديد من الغرويات عن طريق ترك الراسب بتماس مع المحلول الساخن الذي رسبت فيه. وخلال عملية الهضم هذه فان الماء ذا الارتباط الضعيف يفقد من الراسب وبذلك نحصل على كتلة كثيفة يسهل عملية ترسيحها.

اما التعامل مع الرواسب البلورية اسهل من التعامل مع الرواسب الغروية المتخثرة، حيث يكون حجم الدقائق اكبر، ويمكن ان يحسن بالمحافظة على حالة اشباع فوق نسبي واطئة خلال فترة تكوين الراسب، وبسبب كبر حجم الدقائق البلورية فالمساحة السطحية النوعية لها ستكون صغيرة نسبيا، فالتلوث بسبب امتزاز الايونات الغريبة من المحلول سيكون اقل مما في حالة تلوث الرواسب الغروية.