

الفصل الثالث / حجم الدقائق ونموها :

إن حجم الدقائق يؤثر تأثيراً كبيراً على سهولة وأكمال عملية ترسيب الراشح ، فعندما يكون حجم دقيقة الراسب كبير فإن مثل هذا الراسب يمكن ترشيحه بسهولة دون ضياع جزء منه أو نزوله مع الراشح كما يكون الترشيح سريعاً نسبياً إما الرواسب ذات الدقائق الصغيرة فإن ترشيحها صعب وبطئ ولذا فإن حجم دقائق الراسب يؤثر على سرعة عملية الترشيح ويحدد الخطوات اللازمة لانتاج رواسب ذات نقاوة عالية .

ان الظروف العملية لاي عملية ترسيب مثل درجة الحرارة ومعدل سرعة خلط المحاليل وتركيز المحاليل يمكن ربطها بحالة فوق الاشباع أو حالة فوق الاشباع النسبي ، حيث ان حالة فوق الاشباع يعبر عنها بـ (Q-S) حيث :

Q : تركيز محلول الترسيب .

S : ذائبية الراسب (الملح الشحيح الذوبان)

إما حالة فوق الاشباع النسبي يعبر عنها بمعادلة **Von Weimarn** :

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

$$v = k \frac{Q-S}{S}$$

حيث ان **v** تمثل معدل سرعة الترسيب او عدد النويات المتكونه ، ولغرض الحصول على راسب ذو حبيبات كبيرة الحجم ومتبلورة يجب ان تكون حالة فوق الاشباع النسبي واطئة اي ان معدل سرعة الترسيب قليل حيث تكون عملية نمو البلورات اكبر من عملية تكوين بلورات جديدة وبذلك يكون عدد البلورات اقل واكبر حجما وهو الراسب المفضل ، ولغرض السيطرة على حالة فوق الاشباع النسبي بأقل ما يمكن فيتم التحكم بظروف الترسيب التي تجعل قيمة **S** اكبر ما يمكن وتقلل قيمة **Q** ، كما في الامثلة التالية :

تقليل قيمة Q	زيادة قيمة S
الترسيب من محاليل مخففة	رفع درجة حرارة الوسط فتزاد الذوبانية
إضافة كمية صغيرة من الكاشف المرسب ببطء مع التحريك المستمر للمحلول	تقليل الدالة الحامضية
الترسيب في محلول متجانس	هضم الراسب لإذابة الحبيبات الصغيرة وتكوين حبيبات كبيرة بترك المحلول فترة زمنية طويلة

ميكانيكية تكوين الرواسب :

تتضمن عملية تكوين الرواسب مرحلتين :

1. تكوين النواة **Nucleation** :

يمكن تمييز نوعين من عمليات تكوين النويات :

(1) التكوين المتجانس او التلقائي **Homogenous (Spontaneous) Nucleation** :

تتكون النوى في هذه الحالة عندما تكون المحاليل على درجات عالية من فوق الاشباع ينتج عنه تجمع مجموعة من الايونات او الجسيمات مكونه النوية التي لها القابلية على النمو الى جسيمات اكبر ويكون عدد النويات في هذه الحالة معتمداً على حالة فوق الاشباع .

(2) التكوين غير المتجانس **Heterogenous (Induced) Nucleation** :

تنشأ النوى في هذه الحالة نتيجة تجمع مجموعة حرجة **Critical Cluster** من الايونات على مراكز تتضمن مواد غريبة دقيقة اي بمساعدة جسم اخر ومن طور مختلف مثل جسيمة غبار في المحلول او على النتوات المحتمل وجودها على الجدران الداخلية لثناء الترسيب في المحاليل التي تكون على درجات واطئة من فوق الاشباع ويتأثر عدد النوى قليلا بدرجة فوق الاشباع.

النمو البلوري :

بعد اكتمال عملية تكوين النويات (الجسيمات الدقيقة) تبدأ مرحلة نموها الى بلورات صغيرة يسهل ترسيحها . إن الايونات الموجبة والسالبة في المحلول تصطدم مع الجسيمات الصغيرة وتتجمع على سطحها عن طريق ارتباطها بواسطة اواصر كيميائية وهذا يؤدي الى نمو البلورة بثلاثة ابعاد لتكوين الشبكة البلورية (**crystal lattice**) وبعد تكوين الراسب تتعرض جسيماته الى عملية الامتزاز (**adsorption**) وفيها تنجذب الايونات السالبة او الموجبة المتواجدة في المحلول بكميات كبيرة فتتعلق بسطح جسيمات الراسب مما ينتج عنه احاطة السطح الخارجي للجسيمات بشحنات موجبة او سالبة حسب طبيعة الايون الممتز والذي يسمى بـ (الايون الممتز الابتدائي) ، كما ان هناك احتمال لامتزاز بعض الايونات الاخرى المتواجدة في المحلول والتي تكون معاكسة في الشحنة للايون الممتز الابتدائي لموزنة الشحنة وتدعى هذه الايونات بـ (الايونات المعاكسة) **counter ions** ، الا ان قابلية امتزاز اي ايون تعتمد على درجة تركيزه فكلما ازداد تركيز الايون ازدادت عملية امتزازه وتكون الايونات المعاكسة عادةً اقل تماسكاً بالراسب من الايونات الممتزة الابتدائية وتكون ما يسمى بطبقة الايونات المعاكسة وتنمو هذه الطبقة باحتواؤها لايونات اخرى اضافية موجبة او سالبة بالاضافة الى الايونات المعاكسة وكما في الامثلة التالية :

الحالة الغروية **Colloidal State** :

قد يحدث في احيان كثيرة في عمليات الترسيب عدم ظهور الراسب بالرغم من وجود المواد المتفاعلة بتركيز اعلى من حاصل اذابة المادة الناتجة من التفاعل ، ويحدث ذلك بسبب تكون جزيئات دقيقة في المحلول خفيفة جداً بحيث تبقى معلقة بين جزيئات المذيب ويدعى هذا الغعلق بالعالق الغروي **colloidal suspension** وتدعى هذه الظاهرة بتأثير تندل **Tyndell Effect** والتي يمكن اثباتها بأمرار حزمة ضوئية الى داخل المحلول والنظر اليه بصورة عمودية على اتجاه سير الاشعة عندها سيتم ملاحظة تبعثر خطوط الاشعة الضوئية بسبب انعكاسها على سطح كتل او جسيمات عائمة بالمحلول.

تتصف جسيمات العالق الغروي بأنصاف أقطار صغيرة جداً بين 10^{-7} - 10^{-5} سم ، كما تتصف بتأثير تندل وتكون ذات حركة بروانية **brownian motion** والتي تنشأ بسبب الاصطدامات السريعة والمستمرة بين جزيئات المذاب والمذيب ، كما تتصف بامتلاكها مساحة سطحية كبيرة مقارنة بكتلتها .

تخثر العالق الغروي **Coagulation of Colloids** :

يقصد بالتخثر هو اقتراب الجسيمات الغروية من بعضها مسافة تسمح لها بالالتصاق وبالتالي تكون بشكل مجاميع يسهل ترسيحها ، حيث تكون الايونات الموجبة لأحد السطحين المستويين للجسيمتين المتماستين تقترب بحيث يكون موقعها معاكس للشحنات المخالفة لها وبالعكس مما يؤدي لنشوء قوى رابطة بين الجسيمتين . إن المواد الغروية المتخثرة تتالق من عدد هائل من الجسيمات الغروية المرتبة بشكل غير منتظم ولهذا فإنها تختلف في صفاتها وكثافتها عن المادة الصلبة البلورية خصوصاً فيما يتعلق بمسامية العالق الغروي المتخثر بما يسمح له بالاحتفاظ بالمذيب .

ان قوى التنافر بين جسيمات العالق الغروي يمكن ان تقلل عن طريق ما يلي :

1. زيادة درجة حرارة المحلول والتي تؤدي الى نقصان عدد الايونات الكلية الممتزة وكذلك شحنة الطبقة المزدوجة .
2. اضافة المواد الالكتروليتية وامتزاز ايوناتها يجعل الطبقة المعاكسة تضغط بقوة باتجاه الايونات الممتزة الابتدائية وتسبب تقليل الشحنة الفعالة في الطبقة المزدوجة مما يساعد على التصاق الجسيمات ببعضها.

انواع الرواسب الغروية :

1. راسب يحتوي كمية كبيرة من الماء وينتج هذا الراسب من المحاليل الغروية المسماة المستحلبات **lyophilic** وفي حالة وجود الماء كمذيب فتعرف المحاليل بالمستحلبات المائية **hydrophilic** ويسمى الراسب (جل) **gel** . مثل هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ وهيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ ومن خواص الجل عدم فقدانه جزيئات الماء الا عند درجات حرارية عالية والمواد الناتجة بعد عملية التسخين تكون عادةً قابلة للتميؤ ويجب تجفيفها في مجففات خاصة **Dessicators** .
2. راسب يحتوي كمية قليلة من المذيب ويدعى العالق وفي المحاليل المائية يدعى العالق المائي **lyophobic** ويسمى هذا النوع من الراسب (صل) **Sol** . مثل كلوريد الفضة $AgCl$ وكبريتيد النحاس CuS ومن خواص هذا الراسب قابليته على فقدان الماء بسهولة وذلك بتجفيفه عند $110^{\circ}C$ والمواد الناتجة عن التسخين تكون غير قابلة للتميؤ .
وهناك رواسب تتصف بخواص تقع بين النوعين اعلاه.

الترسيب في المحاليل المتجانسة

: Precipitation from Homogenous Solution

يقصد بالترسيب المتجانس هو السيطرة على ظروف الترسيب أنياً أثناء عملية الترسيب كالحفاظ على الدالة الحامضية أو تحضير العامل المرسب موضعياً في اناء الترسيب او التحكم بتكافؤ الايون المراد ترسيبه وغيرها وكما يلي :

1. زيادة الدالة الحامضية للمحلول :

يمكن السيطرة على الدالة الحامضية بالاعتماد على التحلل المائي لليوريا عند 100 درجة مئوية لتكوين غاز ثاني اوكسيد الكربون والامونيا حسب التفاعل :

كما يمكن السيطرة على الدالة الحامضية للمحلول من خلال التحلل المائي **hexamethylene tetramine** كما في المعادلة التالية :

2. تحضير العامل المرسب :

يمكن تحضير الايونات المرسبة تجانسياً في داخل المحلول بواسطة تفاعلات كيميائية بسيطة واهمها :

* تحضير ايونات الكبريتات والفوسفات من التحلل المائي لمركباتها :

* تحضير أيون الكبريتيد بواسطة التحلل المائي لثاياسيتاميد :

* تحضير أيون الكبريتات بواسطة التحلل المائي لحمض السلفاميك :

* تحضير ثنائي مثيل كلابوكسيم لترسيب ايون النيكل تجانسياً من التفاعل التالي :

3. تغيير تكافؤ العنصر :

ان التحكم في طبيعة الحالة التاكسدية للعنصر غالباً ما تستعمل في الترسيب من المحاليل المتجانسة فمثلاً تفاعل Ce^{3+} مع ايون اليوديت IO_3^- في محيط حامضي ولا يتكون اي راسب الا بعد

اضافة ايون BrO_3^- ، ان عمل الـ BrO_3^- هو اكسدة ايون Ce^{3+} الى ايون Ce^{4+} والآخر يتفاعل مع ايونات الـ BrO_3^- و IO_3^- مكوناً راسباً من $\text{Ce}(\text{IO}_3)_4$ وفقاً للتفاعلات التالية :

كذلك يمكن ترسيب ايون النحاس Cu^{2+} بعد اختزاله بواسطة حامض الاسكوريك او مع هيدروكسيل امين NH_2OH بوجود ملح الصوديوم رباعي الفينيل بورون :

4. الترسيب في المذيبات المختلفة :

تمزج كافة محاليل المواد المتفاعلة مع كمية كافية من مذيب عضوي سريع التبخر وقابل للامتزاج بالماء ليسمح بذوبان المواد الناتجة ويمنع ترسيبها وبعدها يسخن المحلول لتبخير المذيب العضوي ببطئ وتبدأ عملية الترسيب .

مميزات طرق الترسيب المتجاس :

المميزات المفيدة :

1. تترسب البلورات ببطئ وتكون كبيرة الحجم ومنتظمة الشكل .
2. ان كبر حجم البلورات يسمح بترشيحها وغسلها بسهولة .
3. ان الراسب المتكون يسهل تجفيفه الى الوزن الثابت .
4. ان الراسب المتكون يكون خالياً من الشوائب السطحية والداخلية .

5. ان نقاوة الراسب وكبر حجم بلوراته جعلت بالامكان حرقه بدرجات حرارية اقل مقارنة بالراسب المكتون بالطريقة الاعتيادية .

المميزات المعوقة :

1. يبدأ الترسيب بصورة عامة على جدران اناء الترسيب او على قضيب التحريك وهذا يسبب صعوبة ازالة الراسب .
2. يتطلب الترسيب من المحاليل المتجانسة بصورة عامة وقتاً اطول من الترسيب بالطرق الاعتيادية .
3. ان استعمال المواد العضوية من مذيبات او مرسبات تجعل تكاليف هذه الطريقة من الترسيب عالية التكلفة مقارنة بالطرق الاخرى .

الفصل الرابع / تلوث الرواسب

يحدث تلوث للرواسب عادةً بدرجات متفاوتة بالاعتماد على ظروف الترسيب وطبيعة الراسب ويكون

التلوث بعدة اشكال وكما يلي :

: الترسيب الانني **Simultaneous Precipitation**

هو تلوث الراسب بشائبة أو شوائب أعتيادية غير ذائبة في المحلول تحت ظروف خاصة خلال عملية الترسيب ، مثال ذلك عند فصل الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة بأضافة أيون الفضة فأن الراسب غالباً ما يكون ملوثاً ببروميد الفضة بسبب وجود أيون البروم في المحلول الحاوي على الكلوريد حيث ان كلاً من **AgCl** و **AgBr** يكونان غير ذائبين تحت نفس ظروف الترسيب .

: الترسيب اللاحق **Post Precipitation**

هو تلوث الراسب بمواد او مركبات قليلة الذوبان من المحلول فوق المشبع بعد وقت من تكون الراسب الاولي بما يؤدي الى تلوثه بعد ان كان مادة صلبة نقية اثناء عملية الترسيب وعندما لا يظهر الراسب الاولي للمادة المراد ترسيبها فأن هذه الشوائب لا تترسب لوحدها إلا ببطأ شديد جداً وبالتالي تكون دقائق الراسب الاولي بمثابة نوى لترسيب الشواب لاحقاً من المحلول فوق المشبع .
ومثال على هذا النوع من التلوث هو تلوث راسب اوكزالات الكالسيوم عند وجود كمية كبيرة من المغنيسيوم في المحلول ، عندها يجب ترشيح راسب اوكزالات الكالسيوم الاولي واذابته ثم اعادة ترسيبه تحت نفس الظروف.

: الترسيب المشارك **Coprecipitation**

هو تلوث الراسب بمادة او مواد ذائبة أعتيادياً في المحلول ولا تترسب فيه تحت نفس الظروف ولكنها تنزل مع الراسب مصاحبة له ، مثل تواجد بعض الايونات في المحلول مصاحبة للمادة المراد ترسيبها غير انها لا تترسب فيما لو وجدت لوحدها تحت ظروف الترسيب وانما تنزل مع الراسب .

ويقسم التلوث المشارك الى الانواع التالية :

1. الترسيب المشارك بواسطة الامتزاز Coprecipitation by adsorption :

وهو امتزاز الايونات الغريبة الذائبة في المحلول على سطح الراسب ويزداد امتزاز الشوائب كلما كانت المساحة السطحية للراسب الاصلي كبيرة (اي ان دقائق الراسب صغيرة) فالرواسب الجيلاتينية والغروية بصورة عامة تكون معرضة لهذا النوع من التلوث اكثر من الرواسب البلورية .

ان ظاهرة التلوث المشارك بالامتزاز تخضع لقاعدة بانيث - هان - فايان **Paneth - Hahn - Fajan** - حيث ان دقائق الراسب تميل لامتزاز ايونات الشبكة البلورية **lattice ion** عندما تكون متوفرة في المحلول بشكل كافي وعندما لا تتوفر الايونات الشبكية البلورية فأن دقائق الراسب ستمتاز الايونات الغريبة عن الشبكة البلورية وتفضل تلك الايونات المعاكسة لأيون الشبكة البلورية والقادرة على تكوين ملح قليل الذوبان وكلما كانت شحنة الايونات اعلى ازداد ميلها للامتزاز .

عند ترسيب كبريتيد الزرنيخوز **As₂S₃** نتيجة لآمرار غاز كبريتيد الهيدروجين في محلول حامضي يحتوي على **AsCl₃** فان الطبقة الاولى الايونية التي تمتز على الراسب ستكون ايون الكبريتيد **S⁼** في حين تشكل أيونات الخارصين **Zn²⁺** الطبقة الثانوية وبذلك سيتلوث كبريتيد الزرنيخوز بكبريتيد الخارصين **ZnS** والذي لا يترسب لوحده تحت نفس الظروف ، ومن الامثلة الاخرى هو تلوث راسب كبريتات الباريوم بملوث كبريتات الصوديوم ، ولغرض معالجة هذا النوع من التلوث للرواسب البلورية يتم اجراء عملية الهضم **digestion** والتي تؤدي الى زيادة معدل حجم الدقيقة وتقليل المساحة السطحية الكلية للدقائق مما يؤدي الى نقصان التأثير الامتزازي ومن ثم نقصان درجة التلوث . كما ان غسل الراسب بعد الترشيح غالباً ما يعمل على ازالة الايونات الملوثة او الشائبة .

اما عند تعرض الرواسب الغروية الى هذا النوع من التلوث مثل تلوث هيدروكسيد الالمنيوم **Al(OH)₃** بهيدروكسيد الحديدك **Fe(OH)₃** فأن عملية غسل الراسب الاعتيادية لاتكون مجدية بصورة كبيرة لذلك يفضل اذابة الراسب مجدداً ومن ثم اعادة ترسيبه ولاكثر من مرة وذلك لان تركيز

الشائبة عند اعادة الترسيب في المحلول الجديد سيكون اقل جداً من تركيزها الذي كان في المحلول الاول .

2. الترسيب المشارك بواسطة الاكتناء Coprecipitation by occlusion :

ويقصد به التلوث الذي يحدث للرواسب نتيجة لدخول المواد الملوثة ضمن دقائق الراسب او ضمن الشبكة البلورية وليس على سطحه خلال عملية تكوين الراسب ونمو البلورات ، ويحدث الاكتناء باسلوبين وكما يلي :

(أ) : الايونات الغريبة تناسب او تنسجم مع الشبكة البلورية للراسب :

في هذه الحالة يحتوي المحلول على أيونات غريبة تمتلك نفس الحجم ونفس الشحنة لأيونات الشبكة البلورية وتكون قادرة على ان تدخل ضمن الشبكة عن طريق التعويض عن الكاتيونات والانيونات النظامية للراسب ، مثل تلوث كبريتات الباريوم بكبريتات الرصاص او ببرمنكات البوتاسيوم ويمكن تجنب تأثير هذا النوع من التلوث بفصل الايونات الملوثة من المحلول قبل اجراء عملية الترسيب او حجبها بصورة معينة وتحويلها الى شكل اخر غير متداخل بعملية ترسيب المادة المعنية .

(ب) : الايونات الغريبة التي لا تنسجم مع الشبكة البلورية للراسب :

تمتاز الايونات الغريبة من هذا النوع على سطوح دقائق الراسب الاولي وخلال نمو الدقائق تكون قد دخلت ضمن البناء البلوري للراسب ، ولكنها تكون غير مشابهة او منسجمة مع ايونات الشبكة البلورية وهي غير قادره على ان تعوض الكاتيونات والانيونات النظامية للراسب ، وغالباً ما يحدث هذا النوع من التلوث للرواسب من النوع البلوري ، ويمكن تقليل تأثير هذا التلوث باتباع عملية الهضم واعادة الترسيب بصورة ملائمة .

تبعثر الرواسب : Peptization

وهي تكسر الجسيمات الكبيرة الحجم المتكونه للراسب الى جسيمات صغيرة غروية صعبة الترشيح ، وتعتبر هذه العملية عكس عملية تخثر الرواسب وتحدث عادةً في الرواسب الغروية عند استخدام ظروف معاكسة لظروف تخثر الراسب او عند غسل الراسب بمحلول المتروليتي غير مناسب مثل عملية غسل راسب كلوريد الفضة بالماء الذي يسبب ازالة الايونات السالبة الممتزة على سطح الراسب (Cl^- , NO_3^-) اكثر من الايونات الموجبة (Ag^+) وبالتالي يزداد تركيز ايون الفضة مما يزيد الشحنة الموجبة على سطح الراسب مما يؤدي الى حدوث التنافر بين جسيمات الراسب وتتبعثر او تتفرك ، لذلك يفضل غسل الراسب بواسطة محاليل الكتروليتية مثل محلول حامض النتريك المخفف الذي يقوم بتجهيز عدد كافي من الايونات الموجبة والسالبة ويعيد حالة التوازن بالايونات على سطح الجسيمات وكذلك يفضل غسل الرواسب بمحاليل الكتروليتية ملائمة كمحاليل املاح الامونيوم والتي تكون متطايرة بدرجة حرارة الحرق الاعتيادية لغرض تجنب ظاهرة التبعثر .

غسل الرواسب :

يفضل غسل الرواسب بحجوم صغيرة مرات عديدة وذلك لضمان ارتفاع نسبة الشوائب المزالة بعملية الغسل حيث ان :

$$= \frac{v_1}{v_2^n} \times 100\%$$

حيث ان :

v1 : حجم المحلول الذي يحتفظ به الراسب بعد عملية الغسل .

v2 : حجم المحلول المستخدم في الغسل بكل مره .

n : عدد مرات الغسل .

فلو فرضنا ان **v1** يساوي **1** مل فان :

اي ان غسل الراسب بدفعتين تقلل مستوى الشوائب في الراسب عشرة اضعاف مما لو تم غسله دفعة واحدة بنفس الكمية من المحلول ، علما بان اي فقدان بالراسب نتيجة الاذابة اثناء الغسل سيكون متماثلاً في الحالتين .

الفصل الخامس / الكواشف