الحالة الغروية Colloidal State:

وتعرف بانها المحاليل التي تتعلق فيها دقائق المذاب بدقائق المذيب أي تبقى دقائق المذاب وهو الراسب معلقة في المحلول ولا تترسب او لا تتكل، وان العين المجردة لاتستطيع تشخيص دقائق الراسب. ولكن اثبت تعلق دقائق المذاب بدقائق المذيب بعد امرار حزمة من الأشعة الضوئية الى داخل المحلول والنظر الى المحلول بصورة عمودية على اتجاه سير الأشعة الضوئية فيلاحظ تشتت او تبعثر خطوط الأشعة الضوئية بسبب انعكاساتها على سطوح الدقائق المعلقة بجزيئات المحلول، ويطلق على هذه الظاهرة اسم تأثير تندال Tyndal Effect وهذه الظاهرة خاصة بالمحاليل الغروية دون المحاليل الحقيقية حيث ان دقائق المحلول الحقيقي بين دقائق المذيب سواء كانت على شكل جزيئات او ايونات ولاتعكس الاشعة الضوئية الساقطة عليها.

وبقارنة خصائص المحاليل الغروية بالمحاليل الحقيقية نلاحظ مايلي:

١- تنفذ دقائق المحلول الغروي من خلال ورق الترشيح كالمحاليل الحقيقية حيث يتراوح قطر الدقية مابين (10^{-7} – 10^{-5}) سم اما الحقيقي (10^{-8}) سم. لذا فان المحاليل الغروية تنساب من ورق الترشيح. ولكن لاتمر دقائق المحاليل الغروية من خلال ورق خاص يدعى ورق الرق Perchmant Paper وهي اغشية نصف ناضحة، او ورق السيلوفين Cellophane Paper وان عملية الفصل بهذه الاغشية النصف ناضحة يطلق عليه الفرز Dialysis .

٢- ظهور ظاهرة تندال.

٣- تتصف دقائق المحلول الغروي رغم تعلقها بدقائق المذيب بحركتها العشوائية السريعة نتيجة اصطدامات دقائق المذاب بدقائق المذيب ويطلق على هذه الحركة بالحركة البراونية Brownian Motion نسبتا لمكتشفها براون Brown ، وهذه الحركة لاتوجد في المحاليل الحقيقية.

٤- تتميز دقائق المحاليل الغروية بمساحتها السطحية الكبيرة نسبتا الى حجمها او كتلتها، فكلما صغرت الدقيقة او البلورة زادت مساحتها السطحية.

٥- تتميز دقائق المحلول الغروي ذات شحنة احادية ثابتة او متغيرة ويعزى وجود هذه الشحنات ايضا الى المساحة السطحية الكبيرة للرواسب الغروية.

٦- تتميز الدقائق الغروية بقدرتها الفائقة على الامتزاز Adsorption الذي يعرف بانه مسك مادة على سطح مادة اخرى، اما الامتصاص Absorption فهو نفوذ مادة داخل مادة اخرى. ويعزى هذا الآمتزاز على سطوح الدقائق الغروية الى كبر المساحة السطحية.

وسائل تكتل الراسب الغروي:

١- نظرا لحمل الدقائق الغروية شحنات متماثلة فان ذلك سيؤدي الى تنافر هذه الشحنات وعدم تكتلها او ترسبها. ولغرض تكتل او ترسب هذه الدقائق فلابد من تحطيم الطبقة المضادة او الايونات المعادلة متماثلة الشحنة وهذا يتم باضافة الكتروليت مناسب معاكس للشحنة المعادلة، ويحمل شحنة كبيرة.

٢- تسخين المحلول الغروي دون ان يغلي، فهذا التسخين يؤدي الى زيادة الطاقة الحركية للدقائق الغروية وزيادة حركتها، والى تحطيم الطبقة المضادة، حيث ان الطاقة الحركية تزيد من عدد اصطدامات الدقائق فيما بينها مما يؤدي الى سرعة في ازالة الشحنات المضادة.

لقد وجد عمليا ان تكتل الدقائق بهذه الطريق يؤدي الى ترك فجوات تضم جزء من المحلول الحاوي على ايونات غريبة أي يؤدي الى تلوث الراسب بعملية الاكتنان او الاكتناء Occlusion.

يطلق على عملية نمو جسيمات الراسب الغروي الى دقائق ذات حجم اكبر عن طريق تحطيم او ازالة الطبقة المعادلة ومن ثم تجمعها او ترسبها بعملية تخثر او تكتل الراسب Coagulation of the Precipitate وتكون الرواسب الناتجة بعملية التخثر او التكتل على نوعين رئيسين:

١- المستحلبات Emulsions:

وهي رواسب تحوي كميات كبيرة نسبيا من الماء في الفجوات التي تكونت اثناء عملية التكتل. ويتميز الراسب بانه ذو طبيعة جيلاتينية لزجة يطلق عليها اسم الهلام (الجيل Gel). وافضل الأمثلة هو ترسب الالمنيوم والحديد على شكل هيدروكسيدات وتمتاز هذه الرواسب بميلها الشديد للماء Hydrophilic، لذا تسمى في بعض الاحيان بالأكاسيد المائية ، لذا لاتصلح للوزن مباشرة وانما تحرق الى الأوكسيد اللامائي.

٢- الصولات Sols:

تحتوي هذه الرواسب كميات قليلة من الماء مثل راسب AgCl وراسب CuS ويكفي تسخين راسب AgCl الى 110 درجة مئوية ليفقد هذا الماء. والرواسب الناتجة تكون غير متميئة ، وهذه الرواسب غير ميالة للماء Hydrphobic.

تلوث الراسب Contamination of the Precipitate:

ان عمليات الترسيب تؤدي على الاغلب الى الحصول على رواسب ملوثة ويحصل هذا التلوث عادة، نتيجة لترسيب ايونات غريبة او امتزاز مع او على الراسب الاصلي. ولهذا فعلى المحلل الكيميائي ان يكون ملما بالطرق التي يمكن ان تؤدي الى تلوث الرواسب وامكانية تجنبها او معالجتها ومن الممكن اجمال هذه الطرق بمايلي:

١- التلوث عن طريق الترسيب الآني للايونات الاخرى Simultaneous Precipitation:

وكمثال على هذا النوع هو عند ترسيب ايونات الكلوريد على شكل كلوريد الفضة بوجود ايونات البروميد او اليوديد في المحلول.

فحاصل اذابة برميد الفضة او يوديد الفضة اصغر من حاصل اذابة كلوريد الفضة لذا سيحصل ترسيب آني لهذه الهاليدات عند اضافة العامل المرسب (ايونات الفضة) الى المحلول والحصيلة هي تلوث حتمي لكلوريد الفضة باليوديد والبروميد . هذا التلوث لايمكن تجنبه او معالجته الا بالفصل المسبق لهذه الايونات الملوثة قبل اجراء عملية الترسيب.

٢- التلوث عن طريق الترسيب المصاحب او المشارك Coprecipitation:

يحصل بسبب ترسب ايونات مع الايون الاصلي بسبب اشتراكها معها بالعامل المرسب. ويمكن اجمال طرق التلوث هذه كما يلي:

أ- الترسيب المصاحب بسبب الامتزاز السطحي:

وهو امتزاز الايونات الغريبة الذائبة في المحلول الام على سطح الراسب (حتى لو لم تشترك مع الراسب بالعامل المرسب) وللامتزاز كما هومعروف ظاهرة سطحية، ويزداد امتزاز الشوائب كلما كانت المساحة السطحية للراسب الاصلي كبيرة. فالرواسب الجيلاتينية تكون اكثر عرضة لهذا التلوث من الرواسب البلورية. وان عملية الامتزاز السطحي تخضع عادة لقاعدة (باتث- هان- فايان) حيث ان دقائق الراسب تميل لامتزاز الايونات المكونة له ويزداد هذا الميل بزيادة شحنة الايون او الايونات التي تكون معها مركبات شحيحة الذوبان. ولهذا فان ايونات

الكالسيوم تمتز من قبل رواسب الكبريتات اكثر من ايونات المغنيسيوم وذلك لان كبريتات الكالسيوم اقل ذوبانا من كبريتات المغنيسيوم.

ب- الترسيب المشارك بسبب نشؤ مراكز pH موضعية عالية:

هذه الظاهرة تكون مألوفة عند ترسيب الهيدروكسيدات فمثلا يتم ترسيب هيدروكسيد الالمنيوم في pH يساوي ٦ بينما يتم ترسيب هيدروكسيد المغنيسيوم في pH يساوي ١١ هذا يعني انه من الممكن نظريا ترسيب ايونات الالمنيوم دون هيدروكسيد المغنيسيوم من محلول يحوي ايوناتها، وذلك باضافة العامل المرسب (الامونيا) قطرة فقطرة والتوقف عن الاضافة عند الوصول الى pH يساوي ٦ هذا من الناحية النظرية. اما من الناحية العملية فهناك احتمال ارتفاع مفاجأ لل pH عند نقطة تماس الامونيا مع المحلول هذا الارتفاع يؤدي الى ترسيب هيدروكسيد المغنيسوم. ويمكن تجني هذا النوع من التلوث باستخدام محاليل منظمة.

ج- الترسيب المصاحب او المشارك بسبب الأكتناء:

يعرف الأكتنان او الأكتناء Occlusion بانه ضم مواد غريبة كالماء او الايونات او الجزيئات او الرواسب الغريبة ضمن دقائق الراسب الاصلي او ضمن الشبكة االبلورية للراسب وليس عل سطحه الخارجي. يختلف الأكتناء عن الامتزاز لكون ان المواد الملوثة تدخل ضمن دقائق الراسب او ضمن الشبكة البلورية وليس على سطحه واسباب الاكتناء عديدة منها مايحصل اثناء عملية التكوين او النمو البلوري للراسب بسبب تكون فجوات بين هذه البلورات. او بسبب الامتزاز على السطح الداخلي اذا كان تركيزها في المحلول عالي او تفككها قليل او شحنتها كبيرة او انها تكون مركبات شحيحة الذوبان مع الدقائق المازة.

ويوجد نوعان من الأكتناء هما:

١- ألأكتناء الميكانيكي:

قلما تنمو بلورات الراسب بصورة مثالية أي تكون كبيرة ومنتظمة بل قد تحوي دقائق الراسب بلورات غير منتظمة او تكون على شكل كرات صغيرة جدا تحوي فجوات في اغلب الاحيان. يقع ذلك عندما يكون الترسيب سريعا فينتج بلورات صغيرة ويؤدي تكتلها الى تكون فجوات داخلية مملؤه بالمحلول الام وايوناته الملوثة للراسب. يطلق على المحلول المكتن في فجوات الراسب بالمحلول الصلب Solid Solution .

٢- الاكتناء الامتزازي:

يقع هذا التلوث اثناء عملية الترسيب والنمو البلوري للراسب حيث تمتز الايونات الملوثة الموجودة في محلول الأم. وهذا النوع من الامتزاز يخضع لنفس قواعد الامتزاز العادية حيث تفضل البلورات امتزاز ايوناتها كما انها تفضل الشحنات الكبيرة.

ان طريقة الاضافة تلعب دورا مهما في الامتزاز الداخلي. فعند ترسيب كبريتات الباريوم $BaSO_4$ باضافة قطرات من حامض الكبريتيك الى محلول كلوريد الباريوم $BaCl_2$ فالبلورات سوف تنمو في محيط فيه زيادة من Ba^{2+} وهذه الايونات ستمتز جزءا منها من قبل بلورات الراسب مما يؤدي الى ظهور شحنة موجبة على البلورات تتطلب جذب ايونات معاكسة مثل ايونات الكلوريد Cl^- كطبقة او كايونات خارجية لمعادلتها. وعند اضافة قطرات جديدة من العامل المرسب حامض الكبريتيك فان ايونات $SO_4^=$ سوف تحل محل ايونات الكلوريد الخارجية(حيث انها من ضمن ايونات الراسب واكبر شحنة من ايون الكلوريد) ولكن هذا الاحلال لايكون تاما عادتا. لذا فان البلورات ستبقى مكتنية لجزء من ايونات الكلوريد، وبعبارة اخرى فالراسب المتكون هو ليس $BaSO_4$ نقي وانما يحوي على كمية من $BaCl_2$ ممتزة على السطوح الداخلية للبلورات.

واذا عكست عملية الترسيب بحيث اضيفة محلول $BaCl_2$ الى محلول H_2SO_4 فان راسب $BaSO_4$ المتكون سيمتز على سطحه الداخلي ايونات $SO_4^=$ وهذه بدورها تعادل بايونات موجبة من المحلول الأم مثل ايونات Na^+ او K^+ ان كانت موجودة في المحلول وتظم داخل البلورات المتكونه . وقد وجد عمليا ان اضافة H_2SO_4 المحلول $BaCl_2$ يؤدي الى اكتناء ايونات الكلوريد بالامتزاز الداخلي بنسبة 1.6% . اما اذا استخدمة محلول $BaCl_2$ باضافته الى محلول H_2SO_4 فستكتن ايونات الكلوريد بنسبة 0.13% أي بحوالي ١٢مرة اقل من الحالة الاولى. ولكن ان وجدت الكتيونات فسيكون اكتنانها بالامتزاز الداخلي اكبر.

ويقلل او يخفض الاكتناء بالامتزاز الداخلي باضافة العامل المرسب بصورة بطيئة مع الرج والمحلول غالبا ساخن فيترسب الراسب ببلورات كبيرة، صغيرة المساحة السطحية، قليلة التعرض للامتزاز الداخلي.

٣- الترسب اللاحق post precipitation:

ويتضمن انفصال طور صلب ثان بعد تكوين الراسب الأول فالترسيب الثاني يقع على سطح الراسب الاول بعد فترة معينة من الزمن.

فايون الأوكزالات عامل مرسب لكل من ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم فاذا وجدت ايونات الكالسيوم والمغنيسيوم في المحلول واضيفيت اليها ايونات الأوكزالات فسيترسب اولا اوكزالات الكالسيوم (ثابت حاصل الذوبان له $2.3 * 10^{-9}$).

وعند ترك الراسب راكدا مع المحلول الأم فترة طويلة (هضم الراسب) فسيحصل ترسب تدريجي لأيونات المغنيسيوم (ثابت حاصل الذوبان له $8.5*10^{-5}$).

ومن الأمثلة الأخرى ترسيب كبريتيد الخارصين (ثابت حاصل الذوبان له 10^{-23}) مع كبريتيد الزئبق (ثابت حاصل ذوبانه $3.2*10^{-35}$). وكذلك ترسيب كبريتيد الحديدوز (ثابت حاصل الذوبان له 10^{-19}) مع كبريتيد النحاس (ثابت حاصل ذوبانه $4*10^{-38}$).

يلاحظ في هذه الأمثلة الثلاثة ان ثابت حاصل ذوبان الراسب الأول اقل بكثير من الثاني الذي سيترسب بعد ترسيب الأول بفترة زمنية معينة وهو الترسيب اللاحق او المتأخر او الترسيب التالي.

وللتخلص من الترسيب اللاحق يتم ترشيح الراسب بعد فترة زمنية قصيرة من ترسيبه. أي ان فترة هضم الراسب تكون قصيرة، وألا فسيتلوث بالراسب الثاني حتما.

ويختلف الترسيب اللاحق عن الترسيب المشارك بمايلي:

١- اطالة فترة هضم الراسب تقلل من تلوث الراسب بالترسيب المشارك لكنها تزيد من تلوث الراسب بالترسيب اللاحق.
٢- تكون نسبة التلوث بالترسيب اللاحق اعلى من نسبة التلوث بالترسيب المشارك.
٣- يزداد التلوث بالترسيب اللاحق بتحريك المحلول آليا او حراريا بينما يقل الترسيب المشارك عند تحريك المحلول الخاضع للترسيب.