ا. كريشكوف
ا. ياروسلافتسيف

الكيمياء التحليلية

الجزء الاول

التحليل الكيفى

ترجمة
الدكتور عيسى مسوح

دار « مير» للطباعة والنشر
الاتحاد السوفييتى – موسكو

А.П. Крешков, А.А. Ярославцев

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга первая

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Под общей редакцией А.П. Крешкова

Издательство «Химия» Москва

На арабском языке

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»

١٩٨٢

تمهيـــد

بند ١ ـ التحليل والتخليق

تتألف جميع الأجسام من مواد بسيطة ومعقدة. وتتكون المادة البسيطة من ذرات عنصر كيميائى واحد. أما المادة المعقدة فهى مركب كيميائى مؤلف من ذرات عناصر مختلفة.

وغالبا ما تكون الأجسام المحيطة بنا عبارة عن خلائط من مواد بسيطة ومعقدة. فالجو المحيط بالأرض (الهواء) مثلا هو خليط من الغازات التالية: النيتروجين (٧٨,٠٩٪) والأكسيجين (٢٠,٩٥٪) والأوزون (١ × ١٠⁻⁴٪) والأرجون (٠,٩٣٪) والنيون (١,٨ × ١٠⁻³٪) والهليوم (٥,٢٤ × ١٠⁻⁴٪) والكربتون (١ × ١٠⁻⁴٪) والزينون (xenon) (٨ × ١٠⁻⁶٪) والرادون (٦ × ١٠⁻¹⁸٪) والهيدروجين (٥ × ١٠⁻⁵٪) وأكسيد النيتروز (N_2O، nitrous oxide) (٥ × ١٠⁻⁴٪) وثانى أكسيد الكربون (٠,٠٣٪) والماء (٠,١ ـ ٢,٨٪). وفى المدن والمناطق الصناعية المكتظة بالسكان يتلوث الهواء بأكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والهيدروكربونات ومركبات العناصر الأخرى.

ويحوى غلاف الأرض المائى (hydrosphere) إلى جانب الماء أملاح الفلزات المذابة فى الماء (Na، K، Mg، Ca، Sr، Ba، Al، Zn، Mn، Fe وغيرها) ومركبات لعناصر مختلفة (Cl، F، S، Si، N، P، Se، وغيرها) وأحماضا حرة ومواد عضوية وغازات (O_2، CO_2، NH_3، H_2S وغيرها).

إن وجود كمية كبيرة من الشوائب الغريبة فى الماء والهواء يشكل خطرا كبيرا على حياة الناس والحيوانات والنباتات. لذا ينبغى اجراء مراقبة منتظمة على تركيب الماء والهواء وكذلك تقدير كمية الشوائب الغريبة فى كل منهما.

فى الهواء ، الذى يعتبر تركيبه معروفا ، يجب تقدير كمية الماء (الرطوبة النسبية) والشوائب الضارة والقابلة للانفجار المؤلفة من مواد صلبة وكذلك كمية أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والهيدروكربونات وغيرها .

فى مياه الأنهار والبحيرات والمياه الصناعية يجرى تعيين الحامضية والقلوية والقدرة على التأكسد (التأكسدية) ومقدار الشوائب من المواد العضوية واللاعضوية بما فى ذلك النترات والنتريتات والأمونيا وأملاح الأمونيوم وكبريتيد الهيدروجين والكبريتيدات والكبريتات وأيونات الكلور والفلور والسيانيدات (cyanides) والسيانات (cyanates) ومركبات الحديد والألومنيوم والنحاس والرصاص والزئبق والقصدير والكوبلت والكروم والزرنيخ وثانى كبريتيد الكربون (carbon disulphide) والألدهيدات والكيتونات والأحماض الكربوكسيلية والأمينات والهيدروكربونات ومنتجات البترول والراتنجات والدهون والزيوت وغيرها .

تقوم عملية تعيين تركيب المادة عادة على تحديد العناصر الكيميائية والمواد البسيطة أو المركبات ، التى تتألف منها العينة المراد تحليلها (التحليل الكيفى أو النوعى) وكذلك تقدير النسب الكمية لهذه العناصر الداخلة فى تركيبها (التحليل الكمى) . هذا وقد يكون الغرض من التحليل متباينا تبعا لطبيعة المادة المراد تحليلها :

١ ـ عندما تكون المادة المدروسة مركبا مستقلا (حمض ، قاعدة ، ملح) فانه تعيّن صيغتها الكيميائية (مثال ذلك SO_2 ، SO_3 ، H_2SO_4 ، Na_2SO_4 ، $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ ، Na_2CO_3 ، CuO ، $NaHCO_3$ ، ZnS وغيرها) .

٢ـ عندما تكون الصيغة الكيميائية للمادة المدروسة معروفة (Na_2CO_3 مثلا) فانه لا يعين المكون (component) الرئيسى فيها فحسب ، بل وتعين الشوائب المرافقة له أيضا ($NaHCO_3$ ، $CaCO_3$ ، $NaCl$ وغيرها) . وعندئذ تكون المهمة الرئيسية هى تحديد نقاوة المادة المدروسة .

فمثلا ، عند تحليل السبائك الفلزية المكونة أساسا من الحديد (أنواع الفولاذ وحديد الصهر أو الزهر) يكون الهدف الأول فى عدد من الحالات ليس تعيين كمية الحديد بقدر ما هو تعيينٌ كمية العناصر الأخرى ـ C ، Si ، S ، P ، Mn ، Cr ، Co ، Ni ،

V ، W ، Mo ، Cu ، Al ، Ti ، N ، O ، ومركباتها كالكربيدات مثلا ، التى تتوقف عليها الخواص الميكانيكية والخواص الفيزيائية الكيميائية للسبائك ومقاومتها للحرارة وصمودها للصدأ فى الأوساط النشطة.

وتتسم دراسة التركيب الكيميائى لمختلف المواد بأهمية كبيرة من الناحيتين العلمية والعملية .

تستخدم طرق متنوعة لتعيين التركيب الكيميائى لمختلف المعادن والصخور والأتربة وموارد الطاقة الموجودة فى باطن الأرض والسبائك والأملاح والأحماض والقواعد . وأكثر هذه الطرق انتشارا الطريقة المعتمدة على تفكيك المادة المعقدة المدروسة إلى أجزائها المركبة ومن ثم تعيين هذه الأجزاء بطرق خاصة . وتسمى طريقة الدراسة المعتمدة على تفكيك المادة المعقدة إلى أجزاء أبسط بالتحليل . وهكذا يمكن تعيين التركيب الكيميائى للماء عن طريق تفككه بواسطة التيار الكهربائى . فلهذا الغرض يمرر عبر الماء (المضاف إليه الكتروليت ما كـ NaCl مثلا) تيار كهربائى مستمر حيث يتكون عندئذ كل من غاز الهيدروجين وغاز الأكسيجين . وهذا يدل على أن الماء يتألف من عنصرين كيميائيين هما الأكسيجين والهيدروجين :

$$2H_2O \xrightarrow{\text{تيار كهربائى}} 2H_2 + O_2$$

وعكس التحليل فى الكيمياء هو التخليق (synthesis) أى الحصول على مادة معقدة من مواد أبسط . وكمثال على ذلك نخص بالذكر تحضير النشادر من النيتروجين والهيدروجين عند درجة حرارة وضغط معلومين :

$$N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons{\text{حرارة ، ضغط}} 2NH_3$$

ولا يستخدم التخليق من أجل تحضير المنتجات المختلفة فحسب ، بل ويستعان به أيضا لتعيين تركيب مادة مجهولة وذلك عن طريق مقارنة خواصها مع خواص مركب تم الحصول عليه بطريقة تخليقية . والتخليق والتحليل يكمل أحدهما الآخر . لذا تستخدم طرق التحليل وطرق التخليق على حد سواء فى دراسة تركيب المواد .

فمثلاً ، أثبت تخليق الماء من الهيدروجين والأكسيجين أنه (أى الماء) مادة معقدة مؤلفة من الهيدروجين والأكسيجين ، بيد أن الأمر احتاج أيضا اللجوء إلى تحليل

الماء للتأكد نهائيا من أن هذا الأخير هو مادة معقدة حقا تتألف من هذين العنصرين . إذن ، فبواسطة التخليق والتحليل تم تعيين التركيب الكيميائى للماء .

هذا وتؤكد الفلسفة الماركسية اللينينية العلاقة الوثيقة بين التحليل والتخلق . «فبدون تحليل لا يوجد تخليق» (انجلز ، «ضد دوهرينج») .

بند ٢ ـ موضوع الكيمياء التحليلية ومهامها

إن طرق التحليل الكيفى والتحليل الكمى متنوعة جدا . ولهذا يمكن أن تتم دراسة مادة ما بطرق مختلفة . ويطلق اسم الكيمياء التحليلية على العلم الذى يختص بطرق التحليل .

وبمعنى أوسع ، فإن الكيمياء التحليلية علم لا يقتصر على طرق تحليل تركيب المادة المراد تحليلها ، بل ويشمل أيضا طرق الدراسة الكيميائية المتعددة الجوانب للمواد المحيطة بنا على الأرض والكواكب التى نستطيع مراقبتها .

وتساعد الكيمياء التحليلية على حل العديد من المسائل ، منها :

١ ـ إيضاح طبيعة العينة المدروسة ، أى إثبات ما إذا كانت المادة المعنية من منشأ عضوى أو لا عضوى ؛

٢ ـ تحديد أشكال وجود المكونات المستقلة فى العينة (مثال ذلك وجود S^0 ، S^{2-} ، $[S_2]^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، SO_4^{2-}) ودرجة أكسدة العناصر (Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Cr^{2+} ، Cr^{3+} ، Cr^{VI} وغيرها) ؛

٣ ـ تعيين تركيب وكمية كل من المكون الرئيسى (الذهب على هيئة فلز فطرى مثلا) والشوائب الغريبة فيه (النحاس والفضة فى عينة الذهب مثلا) وكذلك كمية الشوائب الدقيقة (أى الموجودة بكميات ضئيلة جدا) وتوزعها المحلى فى عينات تكنيكية عالية النقاوة (كالبورون فى الجرافيت والحديد فى أشباه الموصلات وغيرها) ؛

٤ ـ تعيين صيغة مركب مجهول (كمعدن ما أو مادة مصطنعة من جديد أو مستحضر دوائى مستخلص من النبات وما شابه ذلك) ؛

٥ ـ الكشف فى المركب المعنى عن عناصر تركيبية معينة ومن ثم تحديد بناء هذا المركب (كالكشف فى المركب المدروس عن مجموعات هيدروكسيلية أو كربوكسيلية أو روابط ثنائية أو شقوق هيدروكربونية معينة أو ما شابه ذلك) .

تشكل الكيمياء التحليلية جزءا من علم الكيمياء ، وذلك إلى جانب الكيمياء العامة والكيمياء اللاعضوية والكيمياء العضوية والكيمياء الفيزيائية .

ومادة الكيمياء التحليلية هى نظرية وتطبيق طرق التحليل المختلفة . أما مهامها فهى التالية :

١ ـ التطوير المتعدد الجوانب لنظرية طرق التحليل ؛

٢ ـ تحسين طرق التحليل الحالية وتعليلها علميا ؛

٣ ـ وضع طرق جديدة فى التحليل تتفق ومتطلبات العلم المتطور والصناعة الحديثة ؛

٤ ـ تحليل المواد الطبيعية والوسط المحيط (الجو وغلاف الأرض المائى واليابسة) وكذلك المواد التكنيكية ؛

٥ ـ تأمين رقابة كيميائية تحليلية على الصناعة والأبحاث العلمية فى مجال الكيمياء والصناعة الكيميائية والكيمياء الحيوية والكيمياء الزراعية والكيمياء الجيولوجية والميتالورجيا والبيولوجيا والطب وغيرها .

بند ٣ ـ أهمية الكيمياء التحليلية وارتباطها بفروع العلم الأخرى

ترتبط الكيمياء التحليلية ارتباطا وثيقا بالعديد من فروع العلم الأخرى كالفيزياء والبيولوجيا والكيمياء الجيولوجية والجيولوجيا وعلم المعادن والميتالورجيا والطب وغيرها . وتساعد الكيمياء التحليلية من ناحية على تطور العلوم المرتبطة بها ، ومن ناحية أخرى فهى تتطور نفسها عند تطور الصناعة والعلوم المذكورة .

تلعب الكيمياء التحليلية دورا هاما فى التقدم العلمى والتقنى ، فهى تساعد ، إلى حد كبير ، على تطور العلوم ومختلف فروع الصناعة . وللكيمياء التحليلية دور

خاص فى تطور علم الكيمياء الذى يعتبر واحدا من أهم فروع العلوم الطبيعية .

إن الرقابة الدقيقة والمستمرة على الانتاج ، أى مراقبة التركيب الكيميائى للمادة الأولية والمنتجات الجاهزة ونصف الجاهزة، تعتمد أساسا على نجاحات الكيمياء التحليلية .

وأخيراً تساهم الكيمياء التحليلية مساهمة كبرى فى الاعداد النظرى والممارسة العملية للأخصائيين من مختلف فروع العلم والتكنيك والصناعة ، وخاصة الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية .

ويتعرف الطلاب أثناء دراستهم للكيمياء التحليلية على طرق التحليل الحديثة وإجراء الأبحاث المخبرية كما يتعودون على استعمال المراجع الكيميائية .

والكيمياء التحليلية مقرر كيميائى أساسى فى المعاهد الفنية الكيميائية والمعاهد الكيميائية التكنولوجية . ويتكون المحلل الكيميائى عند دراسة الكيمياء التحليلية ، فهى ، مع غيرها من المقررات الأخرى ، تشكل بالنسبة له أساس التفكير المادى والقاعدة المتينة للمعارف الخاصة .

وتنمّى دراسة الكيمياء التحليلية عند الطلاب الذهن الكيميائى وتغرس فيهم الخبرة فى مجال التجربة الكيميائية كما تعوّدهم على الدقة والضبط فى العمل وتساعدهم على تنمية قدراتهم على البحث العلمى بصورة مستقلة وتكسبهم الخبرة فى المراقبة والتعميم والمعالجة الرياضية للمعطيات التجريبية .

وكما تدل التجربة ، فإن الكيمياء التحليلية ضرورية فى كل مكان . إذ يقوم الآلاف من المحللين الكيميائيين يوميا بإجراء الملايين من التحاليل على عينات لمواد أولية ومنتجات وسطية ومنتجات جاهزة وأتربة ومخصبات (أسمدة) معدنية والمياه والهواء ، كما يقومون بإجراء التحاليل الطبية .

بند ٤ ـ نبذة موجزة عن تطور الكيمياء التحليلية

إن تاريخ تطور الكيمياء التحليلية وطرق التحليل الكيميائى جزء لا يتجزأ من التطور العام للكيمياء والصناعة .

كانت بعض الأساليب والطرق فى التحليل الكيميائى معروفة منذ القدم . فلقد كان بالامكان فى ذلك الوقت إجراء التحاليل على المستحضرات الطبية (الأدوية) والفلزات والخامات والمعادن وغيرها . إلا أن الكيمياء التحليلية كعلم مستقل بدأت تتكون بعد ذلك بزمن طويل ، أى عند تطور الصناعة .



ر . بويل (١٦٢٧ ـ ١٦٩٠) : كيميائى وفيزيائى انكليزى مشهور . مؤسس التحليل الكيميائى الكيفى



م . ف . لومونوسوف (١٧١١ ـ ١٧٦٥) : عالم روسى عظيم . مؤسس علم الكيمياء فى روسيا . مؤسس التحليل الكيميائى الكمى

وضعت المفاهيم العامة للتحليل الكيفى فى القرن السابع عشر من قبل العالم الانكليزى روبرت بويل (١٦٢٧ ـ ١٦٩١) . وفى روسيا يعتبر ميخائيل فاسيليفيتش لومونوسوف (١٧١١ ـ ١٧٦٥) مؤسس علم الكيمياء . فإلى جانب أبحاثه الضخمة فى فروع الفيزياء والكيمياء والعلوم الأخرى قام لومونوسوف بأعمال جمة فى مجال الكيمياء التحليلية . ولقد ساهم ف . سيفيرجين (١٧٦٥ ـ ١٨٢٦) مساهمة كبرى فى تطور الكيمياء التحليلية حيث وضع أسس تحليل الخامات والمعادن والفلزات . وكان العالم السويدى ت . بيرجمان (١٧٣٥ ـ ١٧٨٤) والعالم الفرنسى ل . تينار (١٧٧٧ ـ ١٨٥٧) والكيميائى الألمانى ك . فرزينيوس (١٨١٨ ـ١٨٩٧) من الكيميائيين الأوائل الذين استخدموا وطوروا الخط العام للتحليل . كما وضع العالم الفرنسى ج . جى ـ لوساك (١٧٧٨ ـ ١٨٥٠) أساس ما يسمى بالتحليل الحجمى .

وفيما بعد تطورت باستمرار طرق التحليل الكيميائى وظهرت طرق جديدة لا تسمح بتحديد تركيب المواد المعقدة فحسب بل وتساعد أيضا على اكتشاف عناصر جديدة وتعيين أوزانها الذرية . ومن بين العلماء الذين ساهموا مساهمة كبيرة فى إيجاد طرق تحليل جديدة ، الكيميائى السويدى البارز ى . برزيليوس (١٧٧٩ – ١٨٤٨) والعالمان الألمانيان ر . بنصين (١٨١١ – ١٨٩٩) وج . كيرشوف (١٨٢٤ – ١٨٨٧) والبروفسور فى جامعة قازان ك. كلاوس (١٧٩٧ – ١٨٦٤) والعالم الروسى م . تسفيت (١٨٧٢ – ١٩١٩) والعالم السوفيتى ن . كورناكوف (١٨٦٠ – ١٩٤١) والكثيرون غيرهم .



ف . م . سيفيرجين (١٧٦٥ – ١٨٢٦) : عالم روسى فى الكيمياء وعلم المعادن . وهو أول من وضع مبادئ تحليل الخامات والمعادن والفلزات



ج . ل . جى – لوساك (١٧٧٨ – ١٨٥٠) : عالم من العلماء الفرنسيين المشهورين فى الكيمياء والفيزياء وهو أول من وضع مبدأ التحليل الحجمى

بدأت الكيمياء التحليلية بالظهور كفرع مستقل فى علم الكيمياء منذ أن اكتشف د. مندبليف (١٨٣٤ – ١٩٠٧) القانون الدورى ، الذى ساهم مساهمة كبرى فى تطوير جميع فروع الكيمياء بما فى ذلك الكيمياء التحليلية . ولقد كانت أعمال مندبليف هى الأساس المتين الذى استندت إليه نظرية الكيمياء التحليلية .

وعمل ن . مينشوتكين (١٨٤٢ – ١٩٠٧) ، وهو أحد مؤسسى الجمعية الكيميائية الروسية ، على تطوير أفكار مندبليف ونتيجة ذلك كان أول من فرز

الكيمياء التحليلية كمادة علمية مستقلة وأوجد طريقة علمية أصيلة لتدريسها .

تتطور الكيمياء التحليلية فى الاتحاد السوفيتى فى عدة اتجاهات ، ونورد فيما يلى بعضا منها :

١ – توسيع قائمة الكواشف الكيميائية والتفاعلات الكيميائية وطرق تحليل المواد اللاعضوية ؛

٢ – تطوير طرق تحليل المواد العضوية ؛

٣ – إيجاد طرق لتحليل المركبات العضوية العنصرية وخاصة مركبات السليكون العضوية ؛

٤ – إجراء أبحاث فى مجال تحليل المواد النقية جدا والمستعملة فى الصناعة الذرية والأجهزة الالكترونية اللاسلكية والأجهزة الليزرية ؛

٥ – استخدام الكواشف العضوية من أجل تحليل المواد اللاعضوية ؛

٦ – إيجاد نظرية الكومبليكسونات وتطبيقاتها العملية ؛

٧ – تطوير الكيمياء التحليلية للمحاليل اللامائية التى تحتل الآن مكانة عملية كبيرة فى مختلف فروع العلم والصناعة والتكنيك الحديث ؛

٨ – التوسع فى استخدام طرق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية (الآلية) : كالطرق الكيميائية الكهربائية والكروماتوجرافية وطرق التحليل الطيفى والتحليل الإشعاعى وطريقة التحليل الطيفى الكتلى .

وسنتعرض بالتفصيل فى أبواب هذا الكتاب إلى الأبحاث والاكتشافات التى ساهمت مساهمة كبرى فى تطوير الكيمياء التحليلية .

بند ٥ – الرقابة الكيميائية على الصناعة

ترتبط الكيمياء التحليلية ، كعلم ، ارتباطا وثيقا بالصناعة ، اذ يمكن الحكم من خلال نتائج التحليل على سير العملية التكنولوجية وعلى جودة المنتجات الصناعية .

ولولا طرق التحليل الحديثة لما كان بالامكان تخليق مركبات كيميائية جديدة . ومن ناحية أخرى ، فان الطرق الجديدة فى الصناعة تساعد على تطوير طرق تحليل أكثر اتقانا .

يتم الاشراف على العمليات الكيميائية المتنوعة وفروع الصناعة المختلفة المرتبطة بهذه العمليات بواسطة جهاز الرقابة الكيميائية المصمم بشكل صحيح وفعال . وهذه الرقابة تغطى مراحل معينة من العمليات التكنولوجية أو العملية الصناعية بأكملها . فبدون الرقابة الكيميائية المنتظمة المأمونة ، والتى تعطى فكرة واضحة عن سير العمليات التكنولوجية ، لا يمكن تحقيق وتيرة عادية لعملية الانتاج ونوعية عالية للمنتجات . هذا وتؤمن الرقابة الجيدة انتاجية عظمى واقتصادية كبرى للعملية الصناعية ، كما تساعد على تلافى العطل والحوادث .

وتلعب الكيمياء التحليلية دورا كبيرا فى مجال التعليل العلمى وايجاد طرق حديثة للرقابة الآلية تؤمن اشرافا آليا على العمليات الكيميائية التكنولوجية حيث يتم هذا الاشراف بعيدا عن العملية نفسها .

ان الرقابة الآلية على الصناعة تسهّل عمل الانسان وتساهم فى خفض أسعار المنتجات كما تساعد على انجاز تحليل المواد الأصلية والوسطية ومنتجات الصناعة تحليلا سريعا ودقيقا . ويمكّن الاشراف الآلى ، بواسطة أجهزة خاصة ، من المحافظة على قيمة ثابتة للبارامترات المطلوبة فى حلقات معينة من السلسلة المعقدة للعمليات الكيميائية التكنولوجية ، أو تغيير هذه البارامترات فى الاتجاه المطلوب .

وتستخدم على نطاق واسع فى رقابة وضبط العمليات الصناعية آلات قياس اوتوماتية ومنظمات وأجهزة توجيه واشارة . وتعتمد هذه الآلات على استعمال النظائر المشعّة وأمواج ما بعد السمعيات والخلايا الكهربائية الضوئية والمحللات الغازية والأجهزة الالكترونية والطيفية والكيميائية الكهربائية ... الخ . هذا وتساعد الأتمتة الكلية لورشات مستقلة أو أتمتة المصنع بأكمله على انجاز العمليات الصناعية بدون الاشتراك المباشر للانسان .

ان تأمين نظام صحيح للتوجيه الاوتوماتى فى الصناعة يعتمد على استخدام

معطيات الرقابة الكيميائية التحليلية والاستعانة بوسائل السيبرنتيك (الحاسبات الالكترونية) .

بند ٦ ـ التحليل الكيفى والكمى

يجرى تحليل مادة ما بغية تحديد تركيبها الكيميائى كما وكيفا .
ووفقا لذلك يميز بين التحليل الكيفى والكمى .
وقد تكون مهمات التحليل الكيفى متباينة الا أنها تنحصر جميعها فى الكشف كيفيا عن :

١ ـ العناصر الكيميائية الداخلة فى تركيب المادة المراد تحليلها . فمثلاً يمكن بطرق التحليل الكيفى اثبات أن عنصرى الحديد والكبريت يدخلان فى تركيب كبريتيد الحديدوز FeS .

٢ ـ الايونات البسيطة المتكونة أثناء اذابة المادة المدروسة فى الماء أو المذيبات الأخرى . وعلى سبيل المثال نذكر أنه بواسطة طرق التحليل الكيفى يمكن تحديد نوع الايونات (Fe^{2+} أم Fe^{3+} ، Co^{2+} أم Cu^{2+} وغيرها) الداخلة فى تركيب المادة المعطاة .

٣ ـ مجموعات الذرات أو الايونات المعقدة المكونة للمواد المدروسة ، فمثلا يمكن بطرق التحليل الكيفى الكشف عن أن CO_3^{2-} و SO_4^{2-} و PO_4^{3-} و $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ وغيرها من الايونات المعقدة تدخل فى تركيب المادة المدروسة .

٤ ـ الجزيئات مثل $CuSO_4$ و $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ و Na_2CO_3 و $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ وغيرها .

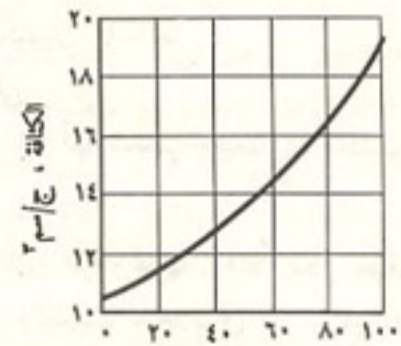
وبتعبير آخر ، فانه بواسطة التحليل الكيفى يتم تعيين العناصر الكيميائية والايونات ومجموعات الذرات والجزيئات التى تتألف منها المادة الخاضعة للتحليل .

أما التحليل الكمى فيسمح بتحديد النسب الكمية للأجزاء المركبة فى مادة واحدة أو خليط من المواد .

وعند دراسة تركيب مادة مجهولة يسبق التحليل الكيفى دائما التحليل الكمى ،

وذلك لأن اختيار طريقة التعيين الكمى للأجزاء المركبة فى المادة المدروسة مرتبط بالمعطيات الناتجة من التحليل الكيفى .

هنالك أسطورة تقول بأن الملك هيرون حاكم سيراكوز كلف العالم أرشميدس الخبير فى الفيزياء والهندسة (٢٨٧ ـ ٢١٢ قبل الميلاد) بأن يثبت ما اذا كان تاجه مصنوعاً من الذهب الخالص أو من سبيكة من الذهب والفضة . ولقد أثبت أرشميدس أن كثافة فلز التاج أقل من كثافة الذهب الخالص وأكبر من كثافة الفضة . واستنتج من ذلك أن التاج صنع من سبيكة من الذهب والفضة .



الشكل ١ . تغير كثافة سبيكة من الفضة والذهب تبعاً لتركيبها

أما فى الوقت الحاضر ، فيجرى تحديد نسبة الذهب والفضة فى سبيكة ما ، استنادا الى كثافة هذه السبيكة ، على النحو التالى : تعيّن فى البداية كثافة كل من الذهب والفضة ، كما تعيّن كثافة عدة سبائك منها ذات تركيب معلوم . وتنظم المعطيات الناتجة فى جدول يعبر عن علاقة كثافة السبيكة بكمية الذهب والفضة فيها ، ثم تمثل معطيات الجدول بيانيا حيث تدرج مثلا على محور السينات نسبة الذهب فى السبيكة وعلى محور الصادات كثافة السبيكة . والمخطط البيانى الناتج (الشكل ١) يسمح بتتبع تغير كثافة السبيكة تبعا لكمية الذهب والفضة فيها . وبعد تعيين كثافة السبيكة المدروسة نستطيع بواسطة المخطط البيانى ايجاد تركيبها ، أى نسبة كل من الذهب والفضة فيها . هذا ويمكن حل المشكلة الآنفة الذكر بطريق آخر ، أى بالاعتماد على التحليل الكمى .

ان طرق التحليل الكيفى متنوعة جدا . فهى تمكّننا ليس فقط من تعيين العناصر التى تتألف منها المواد المعروفة على الأرض ، وانما تسمح أيضا بتعيين تركيب الأجرام السماوية البعيدة جدا عن الأرض .

بند ٧ ـ طرق التحليل

يمكن الكشف عن مختلف العناصر الكيميائية ومركباتها استنادا الى صفاتها الفيزيائية (الحالة الفيزيائية ، اللون ، اللمعان ، الرائحة ، القدرة على الانصهار والتسامى ، التألق وتلوين اللهب أثناء التسخين ، الصلادة والهشوشة ، والحالة البلورية أو اللابلورية ، الذوبانية فى الماء والمذيبات الأخرى وغيرها) ، وخواصها

الكيميائية (التأثر بالاحماض والقلويات والأملاح والمؤكسدات وعوامل الاختزال والمركبات الأخرى) .

وهكذا يمكن بسهولة تمييز الكبريت عن المواد البسيطة الأخرى استنادا الى خواصه الفيزيائية : اللون المائل للصفار والهشوشة وقابليته للانصهار والغليان والتقطير أثناء التسخين والقدرة على الذوبان فى كبريتيد الهيدروجين وموصليته الحرارية والكهربائية الرديئة جدا وعدم ذوبانه فى الماء . كما يمكن التعرف بسهولة على الكبريت انطلاقا من خواصه الكيميائية . فعند تسخينه يتفاعل مع الأكسيجين مكونا غاز ثانى أكسيد الكبريت الذى يتصف برائحة خاصة :

$$S + O_2 \xrightarrow{\text{تسخين}} SO_2 \uparrow$$

وعند تسخين الكبريت مع برادة الحديد يتكون كبريتيد الحديد

$$Fe + S \xrightarrow{\text{تسخين}} FeS$$

ويتفكك هذا الأخير تحت تأثير حمض الهيدروكلوريك حيث ينطلق من جراء ذلك كبريتيد الهيدروجين الذى تشبه رائحته رائحة البيض العفن :

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S \uparrow$$

وهذا كله يعطى الكيميائى أسسا واضحة لتمييز الكبريت عن الكربون والألومنيوم والرصاص وغيرها من المواد البسيطة ، التى لا تملك الخواص المذكورة .

الا أنه لا يمكن فى أغلب الحالات تعيين المادة انطلاقا من خواصها الفيزيائية . لذا يستعان بالطرق الكيميائية بغية التعرف على المادة المدروسة .

بند ٨ ـ طرق التحليل الكيميائية

فى التحليل الكيفى تضاف الى المادة الخاضعة للتحليل والمراد تعيين تركيبها مواد أخرى تسبب حدوث تحولات كيميائية يرافقها ظهور مركبات جديدة تتمتع بخواص مميزة مثل حالة فيزيائية معينة (راسب ، سائل ، غاز) وذوبانية معلومة فى الماء

والأحماض والقلويات وغيرها من المذيبات الكيميائية ، ولون مميز ، وبنية بلورية أو لابلورية ، ورائحة وما شابه ذلك .

يسمى هذا النوع من التحولات الكيميائية بالتفاعلات الكيفية . ونورد أدناه بعض الأمثلة على التفاعلات الكيفية :

مثال ١ : ان أحد التفاعلات الكيفية المميزة والمعروفة منذ القدم هو تغير لون بعض المواد الناجم عن تأثير الأحماض والقلويات . صب فى أربعة أنابيب اختبار ماء مقطرا . أضف الى الماء فى أحد الأنابيب حمضا والى أنبوب آخر قاعدة . ثم أضف الى المحلول الحمضى بضع قطرات من محلول عباد الشمس الأزرق فتلاحظ بأن المحلول يتلون باللون الأحمر . أضف الى المحلول القاعدى بضع قطرات من عباد الشمس الأحمر فيتلون هذا المحلول عندئذ باللون الأزرق . واذا أضفت الى الانبوبين الآخرين الحاويين على الماء المقطر فقط قطرات من عباد الشمس الأحمر أو الأزرق فلن يتغير لون الماء . اذن نستطيع بواسطة عباد الشمس أو غيره من الأدلة (indicators) أن نحدد كيفيا وجود الحمض أو القاعدة فى المحلول .

مثال ٢ : نورد مثالا آخر على التفاعلات الكيفية ألا وهو تفاعل الكشف عن ايونات الأمونيوم . اذا أضفنا فى انبوب اختبار يحوى ملحا من أملاح الأمونيوم بضع قطرات من محلول قاعدى ثم قمنا بتسخينه قليلاً على نار المصباح الغازى أو فى حمام مائى ، لاحظنا انطلاق غاز النشادر ، الذى يمكن التعرف عليه من رائحته الخاصة أو من تغير لون الدليل (عباد الشمس الأحمر أو الفينول فثالين) .

اذن تفكك القلويات أملاح الأمونيوم حيث ينطلق من جراء ذلك غاز النشادر . هذا ويمكن تمثيل التفاعلات الجارية هنا بالمعادلات التالية :

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4OH \xrightarrow{\text{تسخين}} NH_3 \uparrow + H_2O$$

ملاحظة : لقد استخدمنا الصيغة NH_4OH للتبسيط ولسهولة كتابة معادلات التفاعلات ، ولكن يجب أن نتذكر أنه بناء على الأفكار والمعلومات الحديثة ، فان جزيئات هيدروكسيد الأمونيوم غير موجودة . وعلى هذا ينبغى كتابة التفاعل المذكور أعلاه إما على الشكل التالى :

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 \uparrow + H_2O + NaCl$$

أو على شكل أيونى :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \uparrow + H_2O$$

مثال ٣ : ضع فى انبوب اختبار أو على صفيحة من الخزف قطرة أو قطرتين من محلول ملح ما للحديد (III) . حمض المحلول قليلا بقطرة أو قطرتين من حمض الهيدروكلوريك ثم أضف ٢ ـ ٣ قطرات من محلول حديدوسيانيد (II) البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$. فيتكون عندئذ راسب أزرق غامق هو زرقة بروسيا :

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$

اذن يمكن الكشف عن مركبات الحديد (III) بواسطة محلول $K_4[Fe(CN)_6]$

مثال ٤ : نتأكد من وجود الايونات SO_4^{2-} فى محلول ما عندما يتشكل راسب ابيض من $BaSO_4$ لا يذوب حتى فى الأحماض . ويظهر هذا الراسب عند اضافة ٢ ـ ٣ قطرات من محلول ملح ما من أملاح الباريوم الى محلول يحوى الايونات SO_4^{2-}

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + 2HCl$$

أو بالشكل الايونى

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

اذن يمكن الكشف عن الايونات SO_4^{2-} بواسطة ايونات الباريوم .

هذا وتسمى الطرق التى تعتمد على استخدام الخواص الكيميائية لعناصر أو ايونات معينة من أجل تعيين تركيب مواد مجهولة ، بطرق التحليل الكيميائية .

بند ٩ ـ طرق التحليل الفيزيائية

ان وجود هذه العناصر الكيميائية أو تلك فى تركيب المادة الخاضعة للتحليل يمكن التأكد منه حتى بدون اللجوء الى التفاعلات الكيميائية . ويمكن تحقيق ذلك بالاعتماد المباشر على المعطيات الحاصلة أثناء دراسة الخواص الفيزيائية للمادة المدروسة . ونذكر على سبيل المثال أن المركبات المتطايرة لبعض العناصر الكيميائية تلوّن لهب المصباح الغازى العديم اللون بألوان مميزة .

وتسمى طرق التحليل التى يمكن بموجبها تعيين تركيب المادة المدروسة دون الاستعانة بالتفاعلات الكيميائية بطرق التحليل الفيزيائية . وتنتمى الى طرق التحليل الفيزيائية الطرق المستندة الى دراسة الخواص الضوئية والكهربائية والمغنطيسية والحرارية وغيرها من الخواص الفيزيائية للمواد المراد تحليلها .

ونورد فيما يلى بعض طرق التحليل الفيزيائية الأكثر انتشارا :

١ ـ التحليل الطيفى (spectrum analysis) ، ويعتمد على دراسة أطياف الاشعاع والامتصاص للمواد المدروسة ؛

التحليل الضيائى (luminous analysis) :ويعتمد على مراقبة الضيائية (luminescence) فى المواد الخاضعة للتحليل ، وتنجم هذه الضيائية عن تأثير أشعة ما بعد البنفسجى (ultra - violet rays) ؛

٣ ـ التحليل البنيوى بأشعة اكس (أشعة رونتجن) : ويستند الى استخدام أشعة اكس فى دراسة بناء المواد ؛

٤ ـ التحليل الطيفى الكتلى (mass - spectrometric analysis) : ويتم بأجهزة خاصة تدعى مرسامات الطيف الكتلية ، وتدرّس هذه الأجهزة فى مقرر الفيزياء ؛

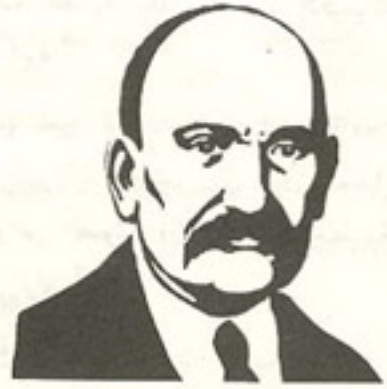
٥ ـ الطرق المبنية على قياس كثافة المركبات المدروسة (densimetry) .

تتميز طرق التحليل الفيزيائية عن الطرق الكيميائية بعدد من المزايا .فهى تساعد فى بعض الحالات على حل المشاكل التى لا يمكن حلها بطرق التحليل الكيميائية .

وكثيرا ما تستخدم طرق التحليل الفيزيائية الى جانب الطرق الكيميائية ، الأمر الذى يسمح بالاستفادة من مزايا الطرق الأولى والثانية . هذا وان استخدام هذه الطرق بنوعيها فى آن واحد ذو أهمية خاصة عند تعيين كمية الشوائب القليلة جدا (آثار من الشوائب) فى العينات المدروسة .

بند ١٠ ـ طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية

كان لتطور طرق البحث الفيزيائية تأثير قوى على الطرق التى يستخدمها المحلل الكيميائى . وفى الوقت الحاضر بدأت طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية تحتل مكانة أكبر الى جانب طرق التحليل الفيزيائية الصرفة والطرق الكيميائية . وتعتمد هذه الطرق على دراسة الظواهر الفيزيائية التى تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية حيث يرافق هذه التفاعلات تغير فى لون المحلول وفى شدة التلون (colorimetry) والموصلية الكهربائية



ن . س . كورناكوف (١٨٦٠ ـ ١٩٤١) : كيميائى سوفيتى عظيم . مؤسس التحليل الكيميائى الفيزيائى

(conductometry) وغيرها (انظر الكتاب الثانى « التحليل الكمى ») .

هذا وقد وضع ن. كورناكوف طريقة تحليل فيزيائية كيميائية تستند الى دراسة العلاقة بين تركيب وخواص الجملة المعقدة الخاضعة للتحليل .

وسائل العمل المخبرى

بند ١١ ـ الأوانى الكيميائية وكيفية استخدامها

ان العمليات الأساسية التى يقوم بها المحلل الكيميائى هى :

١ ـ الحصول على مركبات ضعيفة الذوبان وذلك عند اضافة كواشف موافقة الى المحاليل الخاضعة للتحليل ؛

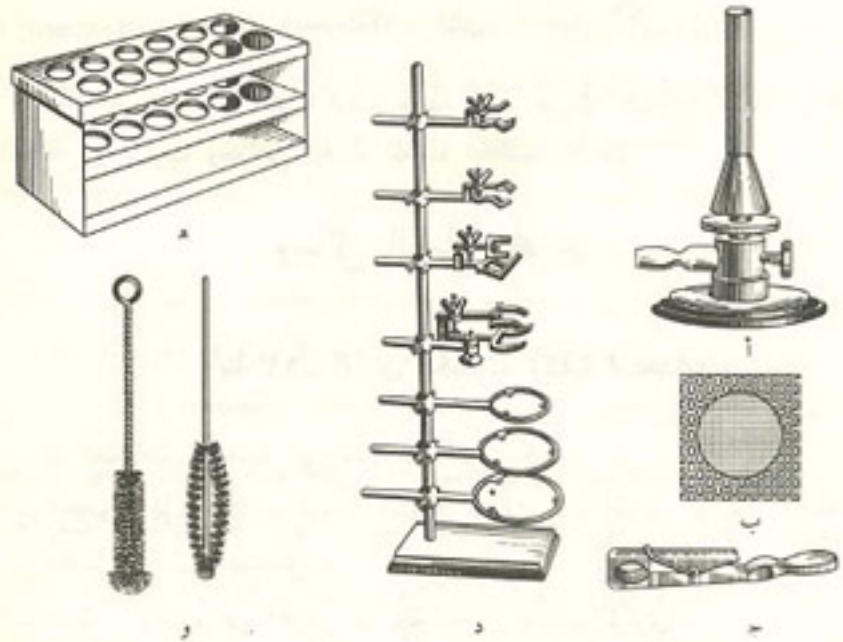
٢ ـ فصل الرواسب عن المحاليل اما بالترشيح أو بالطرد المركزى ؛

٣ ـ غسل الرواسب بهدف فصل الشوائب الغريبة منها ؛

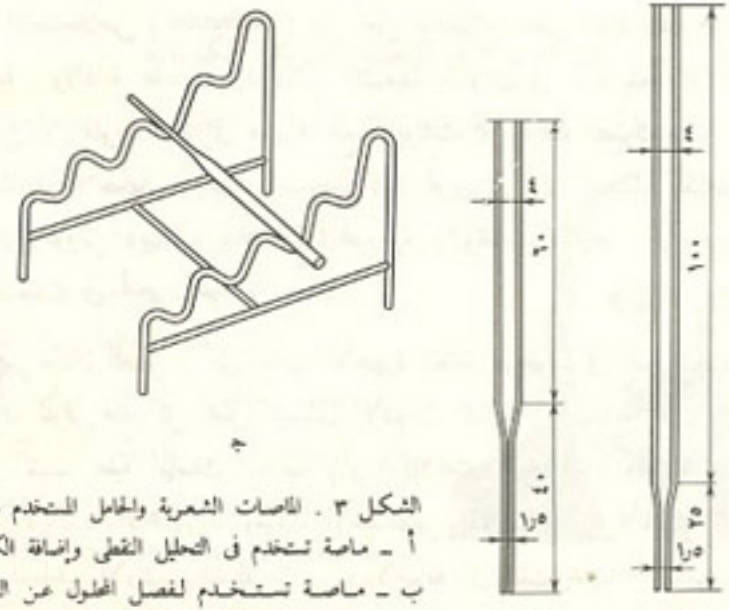
٤ ـ اذابة الرواسب .

وغالبا ما يلجأ عند اجراء هذه العمليات الى تسخين أو تبخير المحاليل . ويستعان بعملية الاستخلاص (extraction) من أجل استخراج بعض المواد بالماء أو بالمذيبات العضوية . ولاذابة عدد من المركبات الضعيفة الذوبان فى الماء يلجأ الى اذابتها فى الأحماض أو القلويات أو الى صهرها مع كربونات أو نيترات الصوديوم أو غيرها من المواد القابلة للانصهار . وهذه العمليات كلها تجرى فى أوان كيميائية مختلفة كأنابيب الاختبار وكؤوس « بيكر » والدوارق المخروطية والبوتقات وغيرها . كما يجرى العديد من العمليات فى أجهزة خاصة .

تجهيز مكان العمل : الى جانب الأجهزة العامة الموجودة فى مخبر التحليل الكيمى يجب أن تتوفر عند كل محلل كيميائى الأدوات التالية : مصباح غازى ، وحامل معدنى تثبت عليه المماسك المعدنية (أو الكلابات clamps) والمساند الدائرية ، وحامل لأنابيب الاختبار ، وشبك الأسبستوس وملقط خشبى لأنابيب الاختبار ، وفرشاة لتنظيف الأوانى (الشكل ٢) . وبالاضافة الى ذلك يجب أن يوجد فى مكان العمل حامل بمجموعة من الكواشف (انظر الشكل ٢٧ ، ص ٥١) وقمع زجاجى



الشكل ٢ . الأدوات المعملية العامة :
أ ـ مصباح الغاز ، ب ـ شبك بالاسبستوس ، جـ ـ ملقط لأنابيب الاختبار ، د ـ حامل للكلابات والحلقات ، هـ ـ حامل أنابيب الاختبار ، و ـ فرشاة لتنظيف الأدوات والأوانى



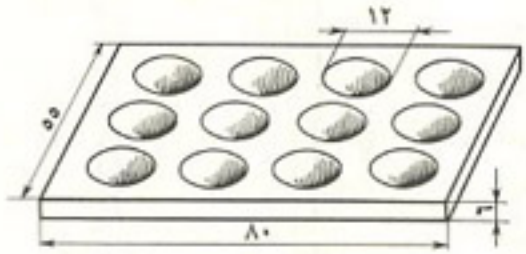
الشكل ٣ . الماصات الشعرية والحامل المستخدم لحفظها :
أ ـ ماصة تستخدم فى التحليل النفطى وإضافة الكواشف ،
ب ـ ماصة تستخدم لفصل الفطول عن الراسب ،
جـ ـ حامل لحفظ الماصات



الشكل ٤ . كأس «بيكر» ودورق مخروطى



الشكل ٥ . زجاجة ساعة (أ) وصفيحة زجاجية (ب)

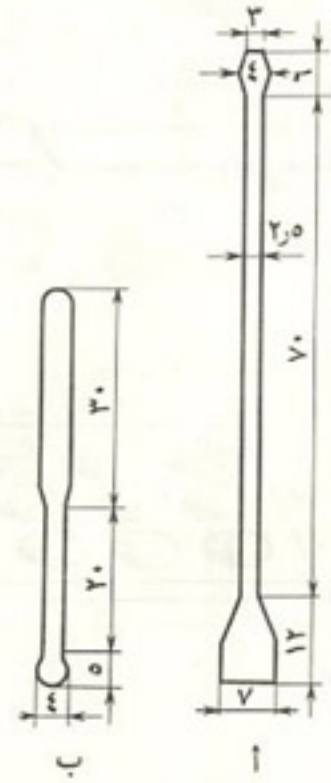


الشكل ٦ . لوحة خزفية ذات تجاويف



الشكل ٧ . جفنة بورسلين (أ) وبوتقة (ب)

(انظر الشكل ٢٣ ، ص٤٨) وماصات شعرية موضوعة على حامل (الشكل ٣) ودورق مخروطى « ارلنماير » (Erlenmeyer flask) صغير أو كأس « بيكر » (beaker) (الشكل ٤) وزجاجة ساعة وصفائح زجاجية (الشكل ٥) ولوحة خزفية ذات تجاويف (الشكل ٦) وجفنة من البورسلين وبوتقة من البورسلين أو البلاتين (الشكل ٧) ودورق الغسيل (انظر الشكل ٢٤ ، ص ٤٩) وقضيب زجاجى أو ملوق (spatula) من البورسلين أو المعدن (الشكل ٨) وجهاز للترشيح الميكروفى السريع (أنظر الشكل ٢٥ ، ص ٤٩) وغيرها .



الشكل ٨ . ملوق معدنى من الألومنيوم أو النيكل (أ) وملوق زجاجى (ب)

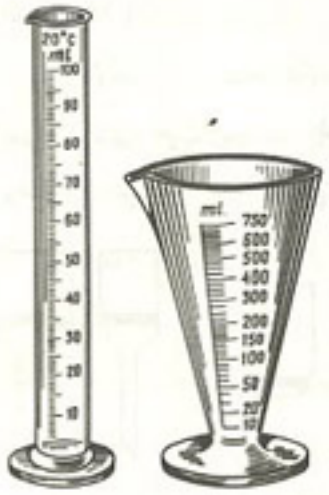
الأوانى والأدوات المستخدمة فى مختبر التحليل الكيفى : غالبا ما تستخدم فى مختبر التحليل الكيفى أنابيب الاختبار التى يسهل فيها اجراء التفاعل مع عدة قطرات من المحلول ومراقبة تشكل الرواسب أو تغير اللون . وتصنع هذه الأنابيب من زجاج سهل الانصهار وأحيانا تصنع من زجاج صعب الانصهار ذى معامل تمدد غير كبير .

يمكن تسخين أنبوب الاختبار على النار مباشرة . وعند التسخين يمسك الانبوب بملقط (الشكل ٢ ، جـ) ويدخل فى اللهب أو يغمس فى حمام مائى . ولا يجوز تسخين الأنابيب المخروطية على النار مباشرة ، فهى تستخدم فى التحليل شبه الميكروفى ، أى أثناء التعامل بكميات ضئيلة من المحلول ، وتسخّن فى حمام مائى صغير .

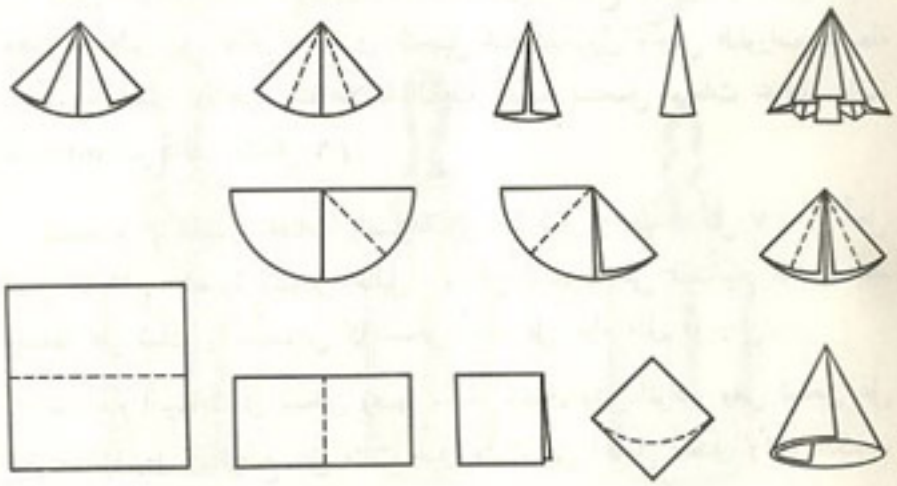
وعند التعامل بحجوم كبيرة من المحاليل تستخدم كؤوس « بيكر » والدوارق المخروطية حيث يسهل فيها اجراء الترسيب والتعادل وغيرها من العمليات . وتصنع

كؤوس بيكر من الزجاج أو البورسلين (الخزف) .وغالبا ما تستخدم كؤوس زجاجية رقيقة الجدران . وعندما تسخن الكؤوس الحاوية على المحاليل على المصباح الغازى ، فانه يجب وضع شبك معدنى مغطى بطبقة من الاسبستوس على المثلث أو المسند الدائرى المثبت بالحامل والذى توضع فوقه الكؤوس .

ولقياس حجوم معينة من المحاليل تستخدم فى المختبر الاسطوانات المدرجة (الشكل ٩) . وهى عبارة عن أوان سميكة الجدران وعليها تدريج يشير الى الحجم بالمليلتر . وهذه الاسطوانات مختلفة الحجوم حيث يتراوح حجمها من ٥ مليلتر إلى ١٠٠٠ مليلتر وأكثر .

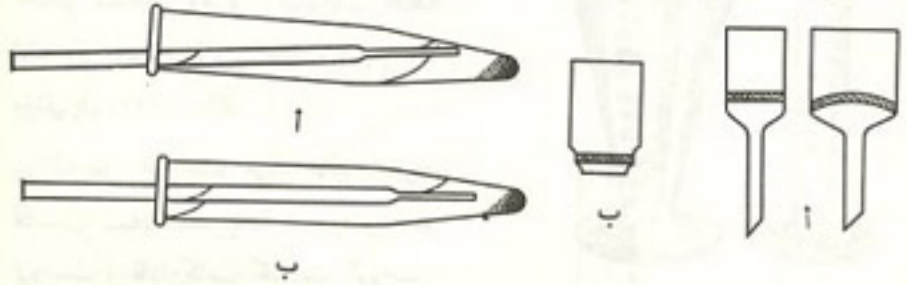

الشكل ٩ . أسطوانة مدرجة ووعاء مدرج

تفصل الرواسب من المحاليل بطرق تختلف تبعا لطبيعة وحجم هذه الرواسب . فاذا كانت كميات الرواسب كبيرة فانها ترشّح من المحلول عن طريق ورقة ترشيح توضع فى قمع زجاجى . وتثنى ورقة الترشيح كما هو مبين فى الشكل ١٠ . ويجب أن تكون نهاية ورقة الترشيح أخفض بـ ٥ مليمتر من نهاية


الشكل ١٠ . كيفية طى ورقة الترشيح

القمع . وعندما تكون زاوية مخروط القمع مساوية ٦٠° فان ورقة الترشيح المثنية تلتصق جيدا بجدران القمع . واذا لم يتحقق ذلك بقيت فقاعات الهواء بين ورقة الترشيح والقمع ، الأمر الذى يبطىء عملية الترشيح . هذا وتستخدم أحيانا فى عملية الترشيح أقماع خاصة أو بوتقات ذات صفائح زجاجية مسامية (الشكل ١١) .

ومن الأفضل ، عندما تكون كمية المادة صغيرة ، أن يفصل الراسب فى آلة الطرد المركزى حيث يسحب المحلول الكائن فوق الراسب بواسطة ماصات شعرية . ويوضح الشكل ١٢ عملية فصل سائل الطرد المركزى عن الراسب بواسطة الماصة .



الشكل ١١ . أقماع (أ) وبوتقة (ب) ذات صفائح مسامية من الزجاج

الشكل ١٢ . فصل راشح آلة الطرد المركزى عن الراسب : أ ـ وضع صحيح ، ب ـ وضع خاطئ

يمكن اجراء الترسيب على زجاجة ساعة وعلى صفائح زجاجية (الشكل ٥) ، وهذا ما يطبق على نطاق واسع فى التحليل شبه الميكروى وتحليل البلورات بواسطة الميكروسكوب . ولاجراء التفاعلات النقطية اللونية تستعمل لوحات خزفية خاصة ذات فجوات (انظر الشكل ٦) .

تستخدم البوتقات والجفنات المصنوعة من البورسلين (انظر الشكل ٧) من أجل فصل الأملاح المتطايرة وتبخير المحاليل . ويمكن تسخينها على المصابيح الغازية بعد وضعها على شبك بالأسبستوس كما تسخن أيضا على حمام مائى أو رملى .

تستخدم البوتقات فى تسخين وصهر وتبخير وحرق وشى المواد . وهى تسخن على النار مباشرة بعد أن توضع على مثلث خزفى مثبت على الحامل المعدنى (انظر الكتاب الثانى « التحليل الكمى » الشكل ١٢) .

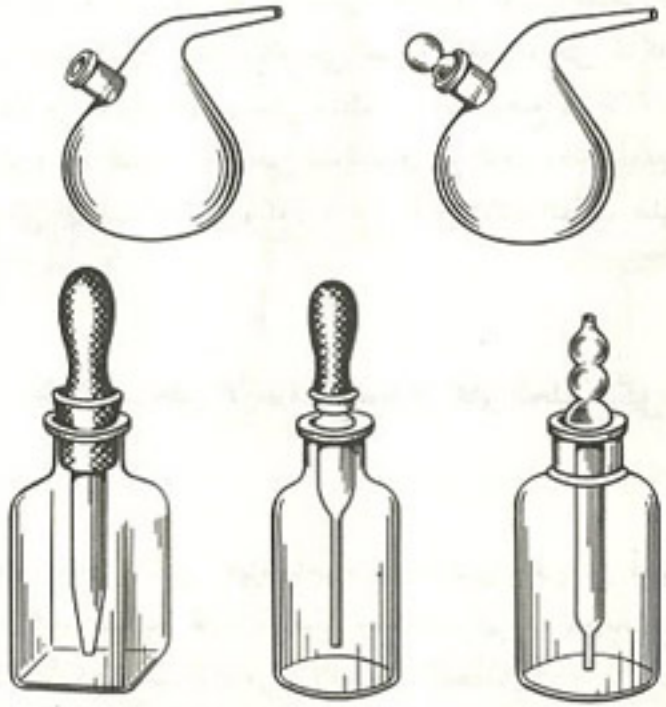
وفى بعض التجارب المخبرية الخاصة تستعمل ، بالاضافة الى البوتقات والجفنات المصنوعة من البورسلين ، بوتقات وجفنات مصنوعة من الكوارتز والبلاتين والفولاذ والنيكل والفضة .

يتميز زجاج الكوارتز بمعامل تمدد صغير جدا . كما أن السلع المصنوعة منه لا تتصدع أثناء التسخين أو التبريد السريع . وهى ، بالاضافة لذلك ، مقاومة جدا للعديد من الكواشف الكيميائية التى تخرّب الزجاج العادى .

تتحمل السلع المصنوعة من البلاتين درجات حرارة عالية ولا تتخرب من تأثير كربونات الفلزات القلوية وحمض الهيدروفلوريك وغيرها .

وتستعمل البوتقات والجفنات المصنوعة من الفولاذ أو النيكل أو الفضة من أجل صهر المواد مع القلويات الكاوية .

تحفظ محاليل الكواشف التى تستعمل بكميات قليلة ، فى زجاجات قطّارة (الشكل ١٣) .



الشكل ١٣ . أوعية ذات قطارات لحفظ الكواشف

وتستخدم الملوقات المصنوعة من البورسلين أو الفولاذ (الشكل ٨) لأخذ عينات من المساحيق ، كما تستخدم ملاعق خاصة لهذا الغرض أيضا .

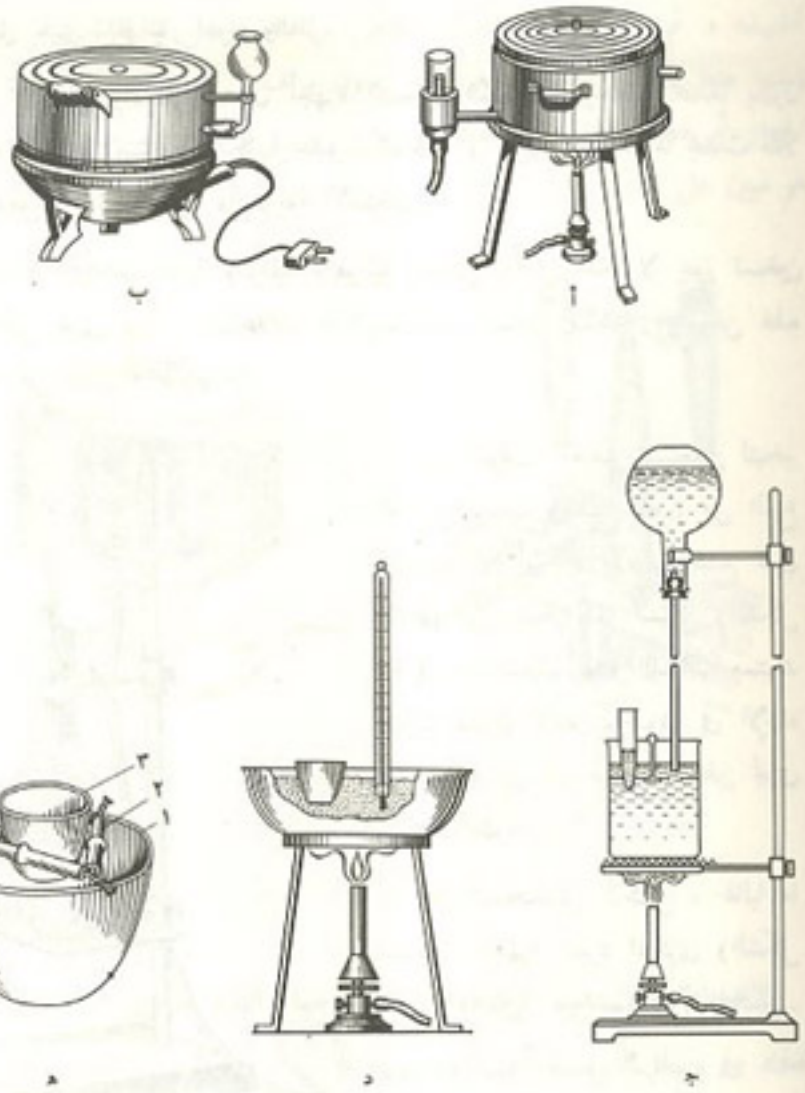
ولخلط المحاليل وصبها على ورقة الترشيح تستعمل قضبان زجاجية ذات نهايات ملساء .

تنظيف الأوانى الكيميائية : يجب أن تكون الأوانى المخصصة للاستعمال نظيفة . ولهذا الغرض تغسل بالماء أو الأحماض أو القلويات أو المخلوط الكرومى ($H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$ المركز) أو بأحد السوائل المنظّفة .

تغسل الأوانى الزجاجية أولا بالماء العادى باستخدام الفرشاة (الشكل ٢ ، و) . وإذا بقيت على جدران الاناء بعد صب الماء بقع غير مغسولة وجب غسل الاناء بكمية قليلة من سائل منظف مع تدوير الاناء بحيث يتبلل سطحه الداخلى كله بهذا السائل . وبعد فترة من الزمن يصب السائل المنظف فى الاناء المخصص لحفظه ، ثم تغسل من جديد جدران الاناء بالماء حتى تصبح نظيفة . ويمكن التأكد من ذلك بانسياب الماء على جدران الاناء بشكل منتظم . وأحيانا توضع فى الاناء المراد تنظيفه قطع من الورق ثم يصب الـ . وتخضّ قطع الورق مع الماء . وهذا يساعد على فصل الأوساخ التى يصعب تنظيفها بالماء . وأخيرا يغسل الاناء النظيف بقليل من الماء المقطر .

بند ١٢ ـ بعض الأجهزة المستعملة فى مخابر التحليل الكيفى

إن مخابر التحليل الكيفى مجهزة بأجهزة بسيطة نسبيا . فمن بين أجهزة التسخين تستخدم فى المخبر مصابيح غازية وكحولية وسخانات كهربائية وحمامات رملية ومائية (بسيطة أو كهربائية) وأفران لافحة (muffle furnaces) وأفران بواتق (crucible furnaces) .

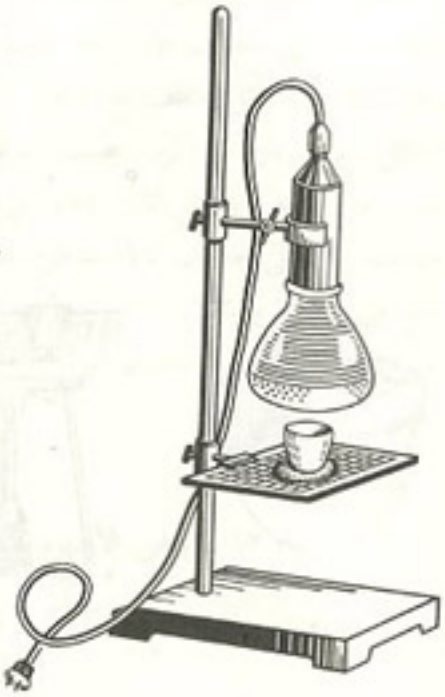


الشكل ١٤ . أ ـ حمام مائى مع التسخين بمصباح غازى ، ب ـ حمام مائى مع تسخين كهربائى ، جـ ـ حمام مائى مزود بأداة للمحافظة على مستوى ثابت للماء ، د ـ حمام رملى ، هـ ـ حمام مائى صغير : ١ ـ بوتقة ، ٢ ـ مثلث خزفى ، ٣ ـ بوتقة تحوى المحلول المراد تبخيره

تستعمل المصابيح الغازية من أجل تسخين وتبخير السوائل وشى أو حرق الرواسب . وتوجد منها أنواع مختلفة التصميم . هذا ويمكن التحكم بلهب المصباح عن طريق تغيير شدة تيار الهواء والغاز .

ومن الأسهل والأسلم استعمال أجهزة التسخين الكهربائية وخاصة عندما يكون استخدام المصباح مصحوبا بامكانية حدوث انفجار أو حريق ، وهذا ما يحدث مثلا أثناء التعامل بالمواد المتطايرة والسريعة الاشتعال .

تستخدم الحمامات المائية والرملية والهوائية (شكل ١٤) عندما لا يجوز تسخين الأوانى التى تجرى فيها التفاعلات الكيميائية ، تسخينا مباشرا . وتسخن هذه الحمامات على الغاز او بالكهرباء



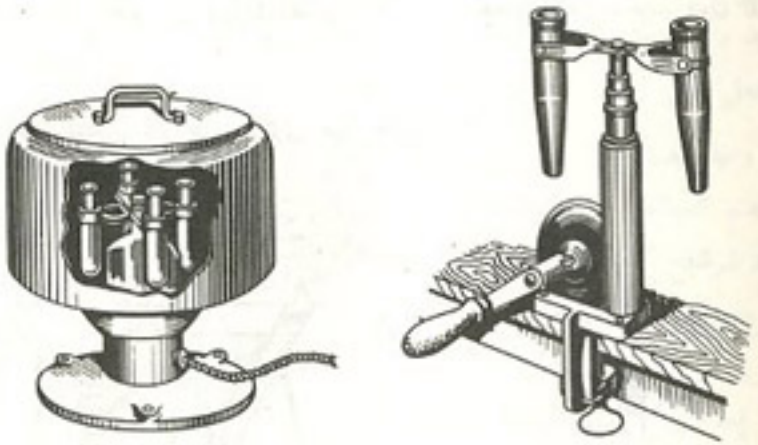
الشكل ١٥ . تبخير المحاليل بواسطة اللمبة الكهربائية

وفى الوقت الحاضر تستعمل لتبخير المحاليل لمبات (مصابيح) من النوع 3C - 5500 B أو MTC تـ توضع فوق الأوانى التى يتبخر منها السائل (الشكل ١٥) . واستعمال هذه اللمبات يستبعد كليا تبعثر المادة الموجودة فى الإناء بالاضافة إلى أن عملية التبخير تجرى بسرعة وسهولة .

وفى التحليل الكيفى ، غالبا ما تستخدم أجهزة الطرد المركزى (الشكل ١٦) لفصل الرواسب من المحاليل .

ويقوم مبدأ فصل الراسب فى هذه الأجهزة على تأثير قوة الطرد المركزى التى تنشأ أثناء دوران الأنابيب الموضوعة فى الجهاز ، مما يؤدى إلى تجمع جسيمات الراسب فى قعر الأنابيب . هذا ويجب التقيد بالقواعد الأمنية واتخاذ الاحتياطات اللازمة أثناء عمل جهاز الطرد المركزى .

تستعمل فى المخابر أجهزة طرد مركزى كهربائية ويدوية على حد سواء . توضع فى حوامل الجهاز المعدنية أنابيب مخروطية صغيرة أو كؤوس تحتوى على السائل المراد تحليله ، ثم يغطى الجهاز بغطائه الخاص وبعدئذ يوصل الجهاز بالتيار الكهربائى (يمنع منعا باتا ترك الجهاز وهو يدور بدون مراقبة) . وبعد ٣ ـ ٥ دقائق يوقف الجهاز ثم يفصل سائل الطرد المركزى عن الراسب بواسطة المصاصات الشعرية وكما هو مبين على الشكل ١٢ .



أ ب

الشكل ١٦ . أجهزة الطرد المركزى :

أ ـ جهاز يدوى ، ب ـ جهاز كهربائى

الاحتياطات الواجب اتباعها أثناء عمل جهاز الطرد المركزى : لما كان القسم الدوار من جهاز الطرد المركزى يدور بسرعة هائلة ، لذا ينبغى ، حرصا على الأمن والسلامة ، مراعاة مايلى :

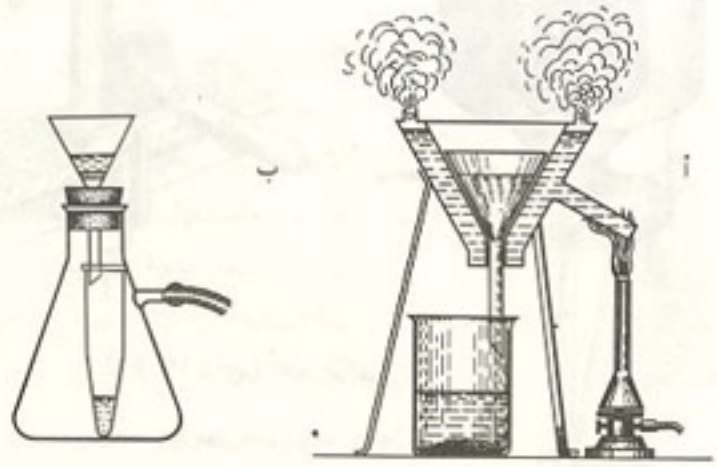
أ) توضع فى الحوامل أنابيب متساوية الوزن ومملوءة بالتساوى بالمخلوط المراد فصله . وإذا كان من الضرورى فصل السائل الموجود فى انبوب واحد فقط وجب أن توضع فى الحوامل الفارغة أنابيب مملوءة بالماء ومساوية للانبوب الأول حجماً ووزناً ؛

ب) قبل البدء بعملية الطرد المركزى ينبغى وضع الغطاء على الجهاز ولا يجوز أبدا تدوير الجهاز بدون تغطية ؛

جـ) يجب أن يكون الدوران سلسا ويستعمل لهذا الغرض مقاوم متغير (rheostat) ، كما ينبغى التدرج فى سرعة الدوران حتى تصل الى السرعة المطلوبة ؛

د) عند انتهاء عملية الطرد المركزى (وهى تستغرق من ٣٠ ثانية إلى عدة دقائق) يقفل التيار الكهربائى ويترك القسم الدائر من الجهاز ليقف وحده دون تدخل من الخارج ؛

هـ) لا يجوز استعمال آلة طرد مركزى فيها خلل ما ؛



الشكل ١٧ . الترشيح :
أ ـ بواسطة قمع للترشيح الساخن . ب ـ الترشيح تحت التفريغ

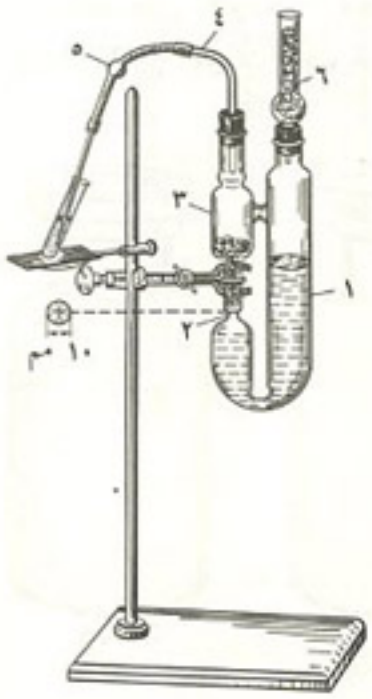
و) عند وضع عدة أنابيب فى مواسير آلة الطرد المركزى يجب ترقيم الحوامل والأنابيب كى يسهل تمييزها بعد العملية . وتكتب الأرقام بصباغ ثابت سريع الجفاف أو بقلم خاص .

يستعمان بدوارق الغسيل (انظر الشكل ٢٤ ، ص ٤٩ ، والكتاب الثانى «التحليل الكمى» الشكل ٤٦) عندما تخصص عملية الترشيح لغسل ونقل الرواسب من الكأس إلى ورقة الترشيح .

يصب على الراسب من دورق الغسيل ماء مقطر أو سائل الغسل ثم يرشح السائل . تكرر عملية الغسل عدة مرات ثم يجرى اختبار للتأكد من انتهاء الغسل . فمثلا ، إذا كان الغسل يهدف إلى تحرير الراسب من الايونات Cl^- ، فإنه يضاف إلى نقطة من الراشح محلول $AgNO_3+HNO_3$. فإذا لم يتشكل راسب أو عكر ($AgCl$) فى الراشح بعد إضافة $AgNO_3+HNO_3$ دل ذلك على أن عملية الغسل قد انتهت .

ولتعجيل الترشيح ، وخاصة فى الحالات التى يجرى فيها الترشيح العادى ببطء شديد ، تستعمل أقماع خاصة بالترشيح الساخن أو أقماع ذات أنبوبة قصيرة أو قد يستعمل المص تحت التفريغ (الشكل ١٧) .

وعند فصل الرواسب تنتق ورقة الترشيح بناء على كمية الراسب وليس حسب حجم السائل المراد ترشيحه . وعندما يراد ترشيح كمية قليلة جدا من المادة فإنه يستخدم جهاز خاص (انظر الشكل ٢٥ ، ص ٤٩) يتكون من أنبوبة ، تملأ إحدى نهايتيها بالمادة المرشحة أو توضع فيها سدادة قطنية أو ورقة ترشيح أو غيرها . تغمس الأنبوبة فى الخليط المراد ترشيحه والمؤلف من المحلول والراسب ثم يفصل المحلول بالمص .



ويستخدم للحصول على كبريتيد الهيدروجين ، الجهاز المبين بالشكل ١٨ .

يعتبر الميكروسكوب (المجهر) واحدا من الأجهزة الأكثر تعقيدا المستخدمة فى

الشكل ١٨ . جهاز صغير لتحضير كبريتيد الهيدروجين :
١ ـ أنبوبة على شكل U مملوءة بحمض الهيدروكلوريك ، ٢ ـ فتحة ضيقة مغطاة بشبك من النحاس ، ٣ ـ مستودع يحوى كبريتيد الحديد ، ٤ ـ أنبوبة توصيل ، ٥ ـ كرة زجاجية

التحليل الكيفى (انظر الشكل ٢٩ ، ص ٥٥) . هذا وتعطى الميكروسكوبات تكبيرا يبلغ ١٠٠ مرة وأكثر.

بند ١٣ ـ كيفية استعمال الكواشف

تستعمل فى مخبر الكيمياء التحليلية محاليل للكواشف ذات تركيز معين. فلتحضير محاليل نقية كيميائيا (ن. ك.) ، أو نقية من أجل التحليل (ن. ت) ، تذاب المركبات فى الماء المقطر أو فى مذيب آخر.

وإذا كانت المادة ذوابة فى الماء ، وظهر عند استقرار محاليلها المائية عكر أو راسب ناشىء عن حلمأة المادة المذابة ، فإنه يضاف إلى المحلول حمض موافق (HCl إلى الكلوريدات و HNO_3 إلى النيترات وهكذا) .

وهناك بعض الكواشف ، وخاصة العضوية منها ، لا تذوب فى الماء ، ولذا تستخدم لإذابتها المذيبات العضوية (كالكحول والأسيتون وغيرها) .

وفى مخابر التحليل الكيفى توجد كواشف للاستعمالات الخاصة وأخرى للإستعمال العام. وتوضع الكواشف المخصصة للإستعمالات الخاصة على طاولة العمل ، أما الكواشف المخصصة للإستعمال العام ، فتوضع على الرفوف أو فى خزائن مكشوفة فى المخبر. وتحفظ محاليل الكواشف فى زجاجات ذات عنق ضيق وتغطى بسدادات من الزجاج أو غيره بينما تحفظ الكواشف الصلبة والمساحيق فى زجاجات ذات فتحة عريضة (الشكل ١٩) .



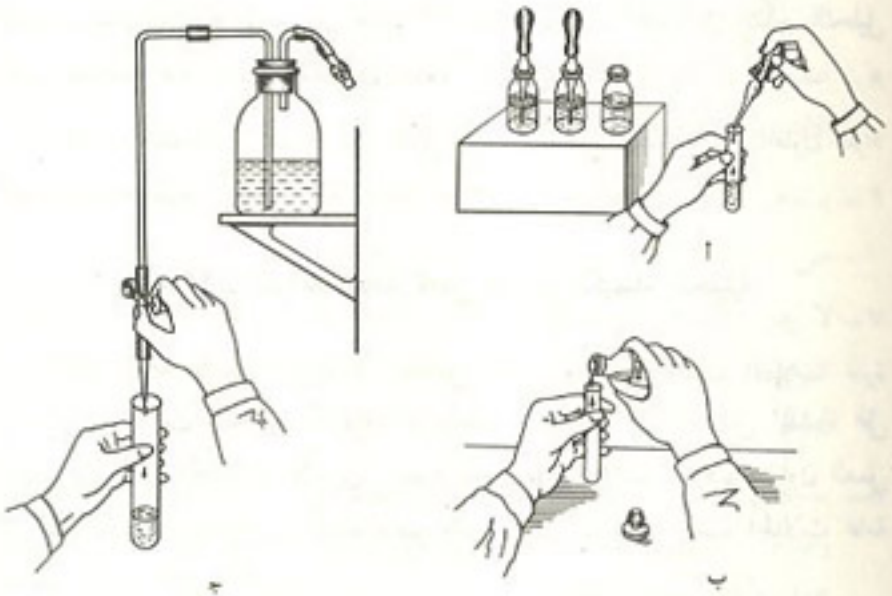
الشكل ١٩ . زجاجات لحفظ الكواشف

وتبعا لحدف الدراسة وخواص المواد المدروسة ، تستخدم الكواشف فى الحالة

السائلة أو الصلبة أو الغازية ، وقد تستخدم المحاليل المائية للكواشف أو محاليلها فى المذيبات العضوية .

هذا ويجب التقيد تقيدا تاما بقواعد استخدام الكواشف عند التعامل بها .

يجب استعمال الكواشف السائلة بتركيز معين وأن تضاف إلى المحلول المدروس نقطة فنقطة وذلك لتجنب التفريط بها . وينبغى أن نتذكر دائما أن اضافة كمية فائضة من المادة (وهذا ما يلجأ إليه فى أغلب الأحيان البادئون بالعمل فى مخبر الكيمياء التحليلية) ، دون أن يكون ذلك أمرا ضروريا ، يؤدى إلى نتائج خاطئة فى عملية التحليل .



الشكل ٢٠ . كيفية صب الكواشف :

أ ـ بواسطة الماصة ، ب ـ من زجاجة الكاشف ، جـ ـ بواسطة الثعب (السيفون)

وفى الطريقة شبه الميكروئية تستخدم القطّارات لصب الكواشف .

ينبغى أثناء العمل فى المخبر مراعاة الدقة الكافية وتفادى تلوث محاليل الكواشف . ولهذا الغرض تغلق الزجاجات الحاوية على الكواشف بسدادات أو تجهز بمصاصات خاصة ومثاعب (siphons) . تمسك زجاجة الكاشف باليد اليمنى من جهة الورقة

الملصقة عليها ، وتنزع السدادة وتوضع على الطاولة بحيث لا يلمس سطحها الذى يدخل فى الزجاجة ، بسطح الطاولة ، وذلك لتفادى تلوث الكاشف (الشكل ٢٠) . وبعد أخذ الكاشف تغلق الزجاجة بالسدادة رأسا وتوضع فى مكانها الأصلى . وفى حالة استعمال المصاصات تترك زجاجات الكواشف فى مكانها . ولا يجوز أن يمس أنف المصاصة جدران الانبوب أو سطح الزجاجة التى يجرى فيها التفاعل عادة ، كما لا يجوز وضع المصاصة على الطاولة .

يجب إعادة زجاجة الكاشف بعد أخذ الكمية المطلوبة منها إلى المكان المخصص لها حالا. ويمنع منعا باتا ارجاع أية كمية من الكاشف تم أخذها مسبقا ولم تستخدم ، إلى زجاجة الكاشف ، وذلك تلافيا لتلوث الكاشف . هذا وإن عدم التقيد بهذه القاعدة يؤدى إلى فساد الكاشف وحصول أخطاء فى نتائج التحليل الذى يستخدم فيه هذا الكاشف فيما بعد .

تستخدم الكواشف الصلبة على شكل مسحوق حيث تضاف إلى المحلول المراد تحليله بواسطة ملوق أو معلقة .

بند ١٤ ـ القواعد العامة للعمل فى مخبر الكيمياء التحليلية

عند اجراء الأعمال المخبرية فى التحليل الكيفى والكمى يكتسب الطلاب خبرة أساسية فى تكنيك التجربة الكيميائية ، وتحدد هذه الخبرة فى المستقبل المقدرة على العمل فى المخابر الكيميائية الأخرى . ولهذا ينبغى على الطلاب ، وهم يبدأون العمل فى مخبر الكيمياء التحليلية ، أن يستوعبوا القواعد التى تعتبر فى أغلب الحالات عامة بالنسبة لجميع المخابر الكيميائية .

١ ـ قبل البدء بالعمل فى المخبر يجب توضيح هدف التجربة والتعرف على الأسس النظرية للمشكلة ومن ثم الشروع فى التحليل بعد وضع خطة للعمل .

٢ ـ ينبغى أثناء العمل فى المخبر المحافظة على النظافة والنظام والتقيد بقواعد الأمن المخبرى .

غالبا ما تؤدى الفوضى والإهمال أثناء القيام بالعمليات التحليلية الى ضرورة اعادة العمل من جديد .

٣ ـ يجب تنظيم العمل بحيث يكون بالإمكان أثناء العمليات المخبرية الطويلة الأمد ـ كالاستقرار (settling) والإبانة (أو الترويق أو التصفيق decantation) والترشيح وغلى وتبخير المحاليل والشى وغيرها ـ إنجاز عمل آخر فى نفس الوقت .

٤ ـ لا يجوز تسخين أنابيب الاختبار الحاوية على محاليل المواد المتفاعلة على لهب قوى وذلك لأن السائل يترذذ عندئذ من الأنبوب ، الأمر الذى يؤدى إلى ضياع المادة المدروسة . ولهذا ينبغى تسخين الأنابيب فى حمام مائى . وعند تسخين المحاليل فى أنابيب الاختبار لا يجوز توجيه فوهة الأنبوب نحو نفسك أو جيرانك كما لا يجوز النظر إلى الأنبوب من أعلاه وذلك لأن احتمال ترذذ المادة من الأنبوب قد يؤدى إلى عواقب سيئة .

٥ ـ عندما تريد شم المواد ينبغى بحركة خفيفة من راحة اليد توجيه تيار الهواء من الاناء إلى أنفك .

٦ ـ ينبغى اتخاذ احتياطات خاصة أثناء استخدام آلة الطرد المركزى (انظر ص ٣١ ـ ٣٢) .

٧ ـ لا يجوز الاسراف فى استهلاك الكواشف والماء المقطر والغاز والكهرباء . ويمكن التوفير فى الكواشف عن طريق اجراء التجارب بأقل كمية ممكنة من المادة المراد تحليلها .

٨ ـ ينبغى اجراء جميع التفاعلات التى ينجم عنها دخان أو ضباب أو أبخرة وغازات ضارة أو ذات رائحة كريهة فى أماكن مخصصة لهذا الغرض ومزودة بجهاز فعال لسحب الغازات .

يمنع منعا باتا العمل بالمواد المذكورة أعلاه فى أماكن غير مزودة بجهاز خاص لسحب الهواء والغازات .

٩ ـ تصب المحاليل الحمضية المستخدمة وبقايا الأحماض وكبريتيد الهيدروجين والمركبات الكبريتية ومركبات الزئبق والفضة والمحاليل الحاوية على اليود وغيرها فى أوعية مخصصة لهذا الغرض . يمنع صب المحاليل المذكورة فى المغاسل المتصلة بشبكة المجارى العامة .

١٠ ـ يجب أن تكون المصابيح الغازية صالحة للاستعمال ، وإلا فقد يتسرب الغاز من المصباح وينتشر فى المخبر *. كما ينبغى أيضا تنظيم لهب المصباح الغازى بدقة . اذ عندما يكون ضغط الغاز ضعيفا وتيار الهواء شديدا يشتعل الغاز أحيانا داخل المصباح ويضعف عندئذ لهب المصباح . وتسمى هذه الظاهرة بتسلل اللهب . ففى هذه الحالة لا يستطيع الغاز الاختلاط بالهواء اختلاطاً جيداً مما ينجم عن ذلك انخفاض درجة حرارة اللهب واحتراق الغاز احتراقا غير كامل حيث يتسمم عندئذ جو المخبر .

١١ ـ يجب تنفيذ التجارب فى الموعد المحدد أو قبله وبنوعية جيدة . ومن الضرورى توفير الوقت والسعى نحو صرف أقل جهد ممكن وهذا يتم عن طريق التنظيم العلمى للعمل .

١٢ ـ لا يجوز أن توضع على الطاولة أدوات لا تمت للعمل بصلة (كالحقائب والمحافظ والأجهزة غير الضرورية وغيرها) . ولا يجوز حشو أدراج الطاولات بقصاصات الورق وأوراق الترشيح المستعملة والأوانى المكسرة وما شابه ذلك .

١٣ ـ من الضرورى تطوير المقدرة على المحاكمة الكيميائية المستقلة واتقان طرق المعالجة الرياضية لنتائج التحليل واستنباط نتائج صحيحة .

بند ١٥ ـ قواعد الأمن المخبرى

التعامل بالأحماض والقلويات : ١ ـ يجب الحذر أثناء التعامل بالأحماض والقلويات المركزة ، والانتباه كى لا تسقط هذه المواد على الجلد والملابس وذلك لأنها تسبب حروقا على الجسم وتخرب الملابس .

٢ ـ عند تخفيف حمض الكبريتيك المركز يجب صب الحمض ببطء وحذر فى الماء وليس العكس . وتفرز أثناء تخفيف الحمض كمية كبيرة من الحرارة ولهذا فقد يتزذذ الحمض عند صب الماء فيه .

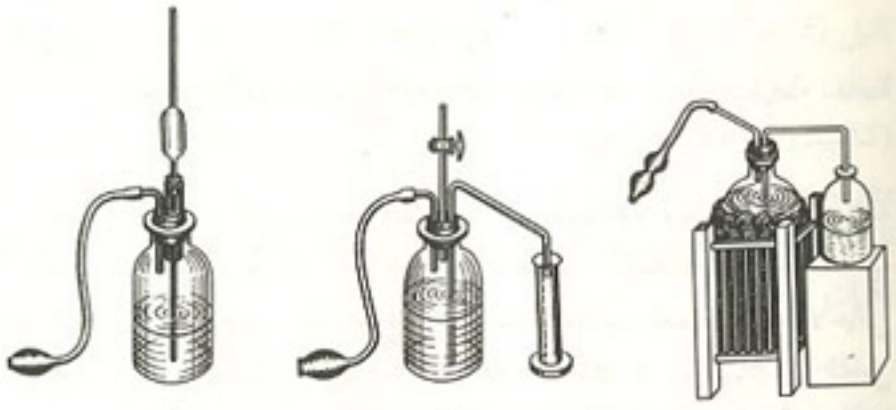
* يدخل أكسيد الكربون السام جداً فى تركيب الغاز ، ويحدث التسمم عندما تتجاوز كمية أكسيد الكربون فى الهواء ٠,٠٣ ملليجرام/لتر.

٣ ـ يراعى مايلى عند سكب كميات كبيرة من الأحماض والقلويات

أ) ارتداء قفازات (أكف) مطاطية طويلة (بحيث تغطى أكمام الرداء) وفوطة مشمعة (مطاطية) ووضع نظارات واقية تغطى العينين من جميع الجوانب .

ب) استعمال المشعب واجاصة الضغط (الشكل ٢١ ، أ و ب) . يمنع سكب الأحماض المركزة (H_2SO_4 و HNO_3 وغيرهما) من قناني كبيرة مباشرة لأنه اذا تشققت القنينة أو انكسرت فإن الحمض المتدفق أو رذاذه قد يسببان حروقا شديدة . وإذا سقط الحمض المركز على القش أو الخرق أو غيرها أدى ذلك الى اشتعالها .

جـ) عند نقل الأحماض والقلويات المركزة بواسطة المصاصة لا يجوز مص السائل عن طريق الفم وإنما توصل المصاصة باجاصة من المطاط أو تملأ كما هو مبين على الشكل ٢١ ، جـ .



أ ب جـ

الشكل ٢١ . نقل الأحماض المركزة بواسطة السيفونات :
أ ـ من زجاجات كبيرة ، ب ـ نقل كميات صغيرة ، جـ ـ السحب بالمصاصات

د) تستعمل الملاقط لالتقاط القلوى الصلب . وعند سحق القلويات يجب أيضا وضع نظارات واقية على العينين وارتداء قفازات مطاطية وفوطة مشمعة . وتستعمل المطرقة والمنقر عندما يراد أخذ عينة من قطعة كبيرة من NaOH . وعند تفتيت الصودا الكاوية (NaOH) تغطى هذه الأخيرة بقطعة من القماش المشمع ذات فتحة صغيرة مخصصة للمنقر . وأثناء التفتيت يجب أن

يضع جميع العاملين المتواجدين فى الغرفة نظارات واقية على أعينهم . هذا وتوضع فورا القطع المتفتتة فى زجاجة ذات سدادة مطاطية .

التعامل بالمواد السامة والضارة . يجب اتخاذ الاحتياطات التالية عند التعامل بالمواد السامة والضارة مثل أملاح الباريوم والزئبق والرصاص والزرنيخ والنحاس ومركبات السيانيد وفلز الزئبق وكبريتيد الهيدروجين وغيرها :

١ ـ يجب تحاشى دخول أملاح الباريوم والنحاس والرصاص والزرنيخ والزئبق إلى الجسم . ويمنع منعا باتا تناول الطعام فى المختبر . ويجب غسل اليدين غسلا جيدا بعد انتهاء العمل .

٢ ـ يجب وضع زجاجات الزئبق أو الأجهزة المملوءة به على أطباق خاصة لكى لا يتساقط الزئبق على الطاولة أو الأرض فى حال تحطم هذه الأجهزة . ويجب جمع الزئبق المتساقط بدقة فائقة وبواسطة مجراف من النحاس أو الفضة أو بواسطة خرطوم تفريغ .

يسمح بالتعامل بالزئبق فى غرف خاصة فقط وبعد التعرف على التعليمات الخاصة بذلك .

٣ ـ يجب الحذر الشديد عند التعامل بسيانيد البوتاسيوم وعدم السماح بتساقطه أو سكب محاليله . وينبغى اجراء جميع العمليات الخاصة به فى نافذة سحب الغازات . ومن الضرورى الحذر بنوع خاص عندما تتطلب العملية اضافة الأحماض إلى محاليل تحوى سيانيد البوتاسيوم (ولو بكميات ضئيلة) . ولدى انتهاء التعامل بسيانيد البوتاسيوم يجب سكب المحاليل المستعملة فى زجاجات خاصة وتحت نافذة سحب الغازات .

التعامل بالمحروقات والمواد السريعة الاشتعال : ١ ـ تستعمل لتسخين البنزين واثير ثنائى الاثيل والكحول والبنزول والأسيتون وثانى كبريتيد الكربون وغيرها من الوسائل السهلة الاشتعال ، دوارق مزودة بمكثف مرجع وموضوعة على حمام مائى أو حمام كهربائى هوائى ذى أسلاك كهربائية معزولة وعناصر تسخين مغطاة .

٢ ـ لدى الانتهاء من العمل ينبغى أولاً إطفاء جميع المصابيح القريبة من مكان

العمل ، ومن ثم الشروع فى فك الاجهزة المحتوية (أو التى كانت تحتوى) على المواد السهلة الاشتعال .

٣ ـ لا يجوز حفظ المحروقات والمواد السهلة الاشتعال والمتطايرة بالقرب من اللهب وأجهزة التسخين (كالثرموستات والمقاوم المتغير والفرن الكهربائى وغيرها) .

٤ ـ من الضرورى حفظ الفلزات القلوية تحت طبقة من الكيروسين الجاف . وعند التعامل بفلزى الصوديوم والبوتاسيوم يجب تفادى تلامسها مع الماء . أما قطع هذين الفلزين المتبقية بعد الانتهاء من العمل فتوضع فى زجاجات كبيرة خاصة تحتوى على الكيروسين . يمنع رمى فلزى الصوديوم والبوتاسيوم فى المغسلة أو فى زجاجات مخصصة لجمع السوائل المختلفة .

التعامل بمواد تكّون مخاليط متفجرة : ١ ـ عندما تتبخر بعض الغازات (كالهيدروجين والأسيتيلين وأكسيد الكربون والميثان وغيرها) والكحولات (الكحول المثيلى والكحول الاثيلى والكحول الأميلى وغيرها) والاثيرات (اثير ثنائى الاثيل واثير ثنائى المثيل والاثيل أسيتات وغيرها) والهيدروكربونات السائلة السهلة الغليان (كالبنزول والهكسان وغيرها) والاسيتون وزيت التربنتينا وثانى كبريتيد الكربون وغيرها ، فإنها تكّون مع الهواء أو الأكسيجين النقى مخاليط متفجرة . لذا يجب التعامل بمواد كهذه تحت نافذة سحب الغازات كى لا تتجمع أبخرتها فى هواء الغرفة بكميات خطرة .

٢ ـ لا يجوز فرك أو تسخين أو تكسير المواد التى تستطيع تكوين مخاليط متفجرة (الكلورات وفوق الكلورات وفوق الكبريتات والنيترات وغيرها) إلا بعد الحصول على إذن من الأستاذ المشرف والاستماع إلى توجيهاته وذلك لأن عدم اتخاذ التدابير الاحتياطية اللازمة قد يؤدى إلى حدوث انفجارات ذات عواقب وخيمة .

التعامل بالغازات المضغوطة : تحفظ الغازات المضغوطة (كالنيتروجين وثانى أكسيد الكربون والأكسيجين والهيدروجين والأسيتيلين والكلور وغيرها) فى اسطوانات فولاذية مقفلة بصمامات خاصة تحميها أغطية فولاذية . وقبل التعامل بالغازات المضغوطة ينبغى الحصول من الأستاذ المشرف على الإرشادات والتعليمات العملية .

تفتح الاسطوانات بتدوير الصمام بحذر بعد أن تسد فتحة خروج الغاز بسدادة ، فى داخلها انبوب تصريف تغمس نهايته فى وعاء استقبال يحتوى على ماء أو مادة قلوية أو أى سائل آخر يستطيع امتصاص الغاز الموجود فى الاسطوانة . وبعد أن تنظم سرعة مرور الغاز ، يمكن توصيل الاسطوانة إلى أجهزة المخبر .

ومن الضرورى وقاية الاسطوانات الحاوية على غازات مضغوطة من الصدمات والهزات وغيرها من المؤثرات الميكانيكية الشديدة ، ويجب عدم تعريضها للتسخين . ويتوجب أخذ احتياطات خاصة أثناء التعامل بالمحروقات أو الغازات المتفجرة (الهيدروجين والاسيتيلين) أو الأكسيجين وذلك لتفادى حدوث انفجارات أو حرائق .

وعند التعامل بالكلور يجب أن يكون قناع الوقاية من الغازات جاهزاً للاستعمال .

الإسعافات الأولية أثناء الإصابات والحوادث . ان الحوادث المؤسفة (كالحروق والجروح والتسمم) فى المخبر هى نتيجة لعدم التعرف بشكل كاف على التعليمات الخاصة بالأمن المخبرى وقواعد العمل فى المخبر .

هذا وتقدم الإسعافات الأولية للمصاب على النحو التالى :

١ ـ عند سقوط حمض مخفف على الجلد تغسل المنطقة المصابة غسلاً جيداً بالماء النقى أولاً ثم بمحلول بيكربونات الصوديوم . وإذا سقط على الجلد حمض مركز وجب مسحه بحذر قبل الغسل بقطعة من القطن الجاف .

٢ ـ فى حال سقوط مادة قلوية كاوية على الجلد تغسل المنطقة المصابة غسلاً جيداً بالماء ثم تعدل بقايا القلوى بحمض الخليك أو الستريك المخفف .

٣ ـ عندما يسقط على الجلد الفينول أو البروم أو غيرهما من المواد المهيجة يغسل الجزء المتأثر من الجلد حالاً بمذيب عضوى موافق (كالكحول والبنزول والاثير والكيروسين وغيرها) .

٤ ـ عند التسمم بالكلور أو البروم أو أكاسيد النيتروجين أو انهيدريدات الهالوجينات ينبغى استنشاق النشادر من قطعة من القطن مبللة بمحلول نشادرى مخفف ، كما يجب تناول اللبن (الحليب) فى هذه الحالة .

٥ ـ فى حالات الحروق الناجمة عن اللهب تغسل حالاً المنطقة المصابة بمحلول من برمنجنات البوتاسيوم تركيزه ١٠٪ أو توضع عليها كمّادة من محلول حمض التنيك الكحولى .

٦ ـ عند حدوث جروح يعالج الجرح بمحلول كحولى من اليود ثم يضمد .

وبعد تقديم الاسعافات الأولية للمصاب ينبغى نقله حالاً إلى مركز الاسعاف .

اطفاء الحرائق : ١ ـ عند نشوء الحريق يقفل حالاً الغاز وتفصل جميع الاجهزة الكهربائية وتبعد المواد المشتعلة عن النيران . يغمر مصدر الحريق بالرمل أو يغطى ببطانية من الصوف (أو اللباد) أو يطفأ اللهب بطفايات الحريق الموجودة فى المخبر .

ان اطفاء الحريق بالماء يؤدى فى حالات كثيرة إلى انتشار النار بدلاً من القضاء عليها (عند اشتعال الكيروسين وغيره من السوائل الملتهبة) . وعندما يزداد خطر الحريق ينبغى استدعاء فرقة الاطفاء فوراً .

٢ ـ عند اشتعال الملابس يلف المصاب ببطانية من الصوف (أو اللباد) ولا تنزع عنه حتى تنطفئ النار كلياً .

بند ١٦ ـ كيفية استعمال دفتر المخبر

يدون الطالب جميع المعلومات والنتائج الخاصة بالأعمال المخبرية فى سجل خاص يسمى بدفتر المخبر . ويعتبر هذا الدفتر بمثابة دفتر مذكرات عن العمل المخبرى ، وهو الدليل الأول للطالب فى المخبر كما يمثل تقريراً عن العمل المنجز .

ولا يسمح بتدوين أى شئ فى دفاتر أخرى أو مسودات أو على أوراق منفصلة . وعلى الطالب أن يسجل المعلومات فى الدفتر أثناء العمل فى المخبر . ويجب أن يجرى التسجيل بصورة منتظمة وأن يكون واضحاً ودقيقاً وحسب خطة معينة . وينبغى أن يتم تدوين جميع المعلومات حول الأعمال المخبرية قبل نهاية العمل فى المخبر ولا يجوز تأجيل ذلك إلى اليوم التالى . ومن المستحسن تسجيل نتائج التجربة والمشاهدات الخاصة بها بعد إنجاز العملية التحليلية مباشرة . ولا يجوز البدء بتجربة جديدة طالما

الجدول ١

كيفية تنظيم دفتر المخبر

تاريخ بدء العمل ١٩٧٩/٩/١ — التفاعلات الكيفية لبعض الأيونات — تاريخ انتهاء العمل ١٩٧٩/٩/٢

العملية	الكاشف	الشروط	معادلة التفاعل	المشاهدة	الاستنتاج
الكشف عن الأيونات NH_4^+	NaOH أو KOH	أثناء التسخين	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$	ينطلق NH_3 . رائحة مميزة (غرفة الغاز ، يحمر فنول فثالين)	وجود الأيونات NH_4^+
الكشف عن الأيونات Fe^{3+}	$K_4[Fe(CN)_6]$	وسط حامضي	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	يتكون راسب أزرق غامق من زرقة بروسيا	وجود الأيونات Fe^{3+}
الكشف عن الأيونات Ba^{2+}	Na_2SO_4 أو H_2SO_4	وسط حامضي	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow \mathbf{BaSO_4}$	لا يتكون راسب	عدم وجود الأيونات Ba^{2+}
الكشف عن الأيونات SO_4^{2-}	$BaCl_2$	وسط حامضي (HCl)	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow \mathbf{BaSO_4}$	يتكون راسب أبيض	وجود الأيونات SO_4^{2-}
الكشف عن الأيونات Mg^{2+}	$Na_2HPO_4 +$ $+ NH_3 + NH_4Cl$	وسط قلوي تشادري	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow$ $\rightarrow \downarrow MgNH_4PO_4$	يتكون راسب أبيض	وجود الأيونات Mg^{2+}
الكشف عن الأيونات $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} أو PO_4^{3-}	$MgCl_2$	وسط قلوي تشادري $NH_3 + NH_4Cl$ (محلول مائي)	$\mathbf{Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow}$ $\mathbf{\rightarrow \downarrow MgNH_4PO_4}$	لا يتكون راسب	عدم وجود الأيونات HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$ و PO_4^{3-}

أن نتائج التجربة السابقة لم تدون كلها . ومن الضروري اتباع تعليمات الأستاذ أثناء تنظيم دفتر المخبر.

وندرج في الجدول ١ نموذجاً لتنظيم دفتر المخبر.

بند ١٧ ـ استعمال المراجع والنشرات الدورية الخاصة بالكيمياء التحليلية

غالباً ما يحتاج العمل الكيميائي إلى الاستعانة بالمراجع العلمية والأجنبية المتخصصة بالكيمياء التحليلية وذلك عند تحضير المادة إلى التحليل وتنفيذ التجارب وأثناء تنظيم دفتر المخبر وكتابة الرسائل العلمية . ولهذا فإن معرفة هذه المراجع وإتقان استعمالها يعتبران أمراً هاما جدا . وعلى الطالب أن يتعلم استعمال الفهارس والنشرات الدورية العلمية والأجنبية في الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية وأن يتعرف تحت إشراف الاساتذة على طرق تحضير وكتابة التقارير العملية والمعلومات والمقالات والملخصات وغيرها من الوثائق التكنيكية .

وكثيرا ما يحتاج العمل المخبري إلى الاستعانة بالكتب والمجلات والفهارس والموسوعات العلمية وغيرها . لذا ينبغي على الطالب أن يتعلم التفتيش بنفسه عن المادة العلمية الضرورية وأن يتقن استعمالها وتحليلها بدون أية مساعدة خارجية .

ويجب الاسترشاد أثناء العمل بالمبدأ القائل بأن الأخصائي لا يستطيع الإلمام بكل شيء بالرغم من معلوماته العميقة والشاملة بل عليه أن يعرف كيف يبحث في المصادر العلمية عما يهمه وأن يحلل المعلومات التي حصل عليها . والأساتذة هم الساعدون الأقربون في هذا المجال .

الباب الأول

أسس التحليل الكيفى

وصف موجز لطرق التحليل الكيفى

من الممكن فى التحليل الكيفى الاستفادة من مختلف السمات المميزة للمادة المدروسة وذلك بغية تعيين تركيبها الكيميائى .

فمثلاً ، يمكن التعرف بسهولة على النشادر من رائحته المميزة ، أما أملاح الأمونيوم ، فيمكن التعرف عليها من إنطلاق النشادر الذى يتكون أثناء تسخين هذه الأملاح مع محاليل الأقلاء الكاوية .

ويكشف عن كبريتيد الهيدروجين بسهولة من رائحته بينما يكشف عن بعض أملاح حمض الهيدروكبريتيك (الكبريتيدات) من انطلاق كبريتيد الهيدروجين ، الذى يتكون من جراء التأثير عليها بحمض الهيدروكلوريك .

وللكشف عن وجود عناصر مجهولة فى مادة ما ليس من الضرورى أبداً فصل هذه العناصر على هيئة مواد بسيطة . ونذكر على سبيل المثال أن الكشف عن الكبريت والحديد فى كبريتيد الحديد (II) لا يتطلب فصلها بشكل حر للتأكد من أن هذين العنصرين بالذات يدخلان فى تركيب المركب المعنى .

إن طريقة فصل الفلزات واللافلزات بشكل حر يمكن بوجه عام تطبيقها فى التحليل الكيفى أحياناً . بيد أن طريق التحليل هذا يصطدم فى أكثر الأحيان بصعوبات جدية . ولهذا فإن الكيميائيين غالباً ما يلجأون إلى طرق أسهل وأبسط فى التحليل تستند إلى التفاعلات التى تتصف بها ايونات العناصر المعنية .

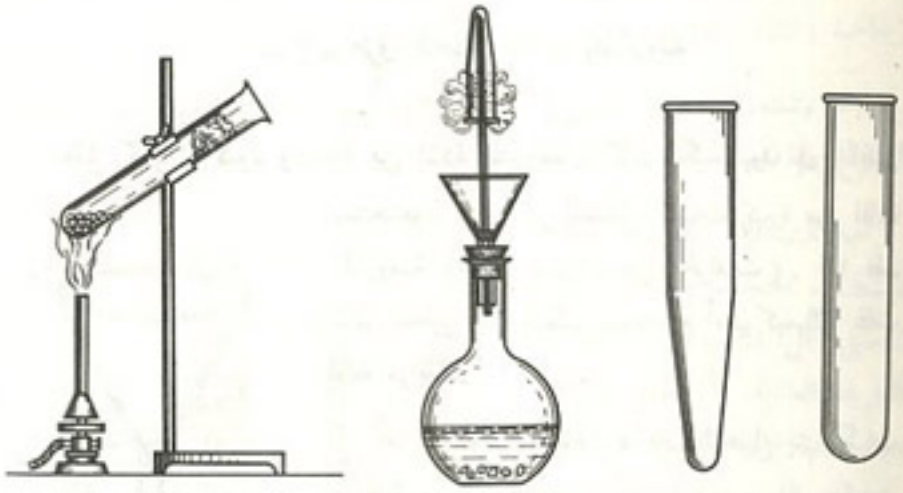
وللكشف عن الكبريت فى كبريتيد الحديد (II) يضاف حمض الهيدروكلوريك إلى العينة المدروسة . عندئذ يتفكك كبريتيد الحديد ، كما هو مذكور أعلاه ، وتنتشر رائحة كبريتيد الهيدروجين .

أما وجود ايونات الحديد (II) فى محلول $FeCl_2$ الحاصل فيمكن التأكد منه بمجرد ظهور راسب أزرق $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ بعد إضافة حديدى سيانيد (III) البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$ إلى هذا المحلول .

بند ١ ـ التحليل بالطريقة الرطبة

غالباً ما تجرى التفاعلات المستخدمة فى التحليل الكيميائى الكيفى فى المحاليل ، إذ تذاب أولاً المادة المراد تحليلها ثم تضاف الكواشف الموافقة إلى المحلول الحاصل .

ويستخدم لإذابة المادة المراد تحليلها الماء المقطر وحمض الخليك والأحماض المعدنية والماء الملكى(aqua regia)ومحلول النشادر المائى والمذيبات العضوية وغيرها . وتعتبر نقاوة المذيبات المستخدمة شرطاً هاماً للحصول على نتائج صحيحة .



الشكل ٢٢ . أنابيب الاختبار :
أ ـ أنبوب أسطوانى . ب ـ أنبوب مخروطى . جـ ـ جهاز لتنظيف الأنابيب بالبخار . د ـ وضع أنبوب الأختبار أثناء التسخين

تخضع المادة المذابة لتحليل كيميائى منتظم يتألف من عدد من التجارب المسبقة التى تتبعها عمليات التحليل .

وتطلق تسمية التحليل بالطريقة الرطبة على التحليل الكيميائى للمواد المدروسة فى المحاليل .

يجرى التحليل بالطريقة الرطبة أساساً فى أنابيب اختبار اسطوانية أو مخروطية مغسولة غسلاً جيداً وقد تنظف بالبخار فى بعض الحالات (الشكل ٢٢) . ولإجراء التحليل توضع كمية قليلة من المحلول المدروس فى أنبوب اختبار ثم يضاف إليها الكاشف نقطة فنقطة . هذا وتعتبر التفاعلات المذكورة أعلاه بمثابة أمثلة على التحليل بالطريقة الرطبة ، ونقصد بذلك تفاعلات الكشف عن الأيونات Fe^{2+} بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$ ، والأيونات NH_4^+ بواسطة NaOH ، والأيونات Ba^{2+} بواسطة H_2SO_4 ، والأيونات S^{2-} بواسطة HCl ، والأيونات Fe^{2+} بواسطة $K_3[Fe(CN)_6]$.

بند ٢ ـ طرق التحليل العادية والميكروئية

تحليل كميات كبيرة وصغيرة من المادة المدروسة : كان الكيميائيون فى الماضى يستخدمون من أجل التحليل كميات كبيرة من المادة المدروسة (عدة عشرات من الجرامات) . لذا فقد كان التحليل آنئذ يتطلب استخدام أوان كيميائية ذات سعة موافقة .

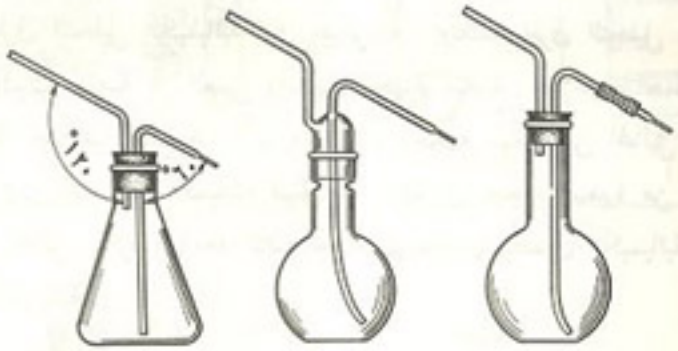


الشكل ٢٣ . قمع ترشيح زجاجى

أما فى الوقت الحاضر ، فإن التحليل يتم بكميات صغيرة من المواد (بضع عشرات من المليجرامات أو أقل من ذلك) .

تقسم طرق التحليل إلى الطريقة العادية والطريقة شبه الميكروئية والطريقة الميكروئية وذلك تبعاً لكمية المادة الخاضعة للتحليل وحجم المحاليل ونوع الأجهزة المستعملة .

عند اجراء التحليل بالطريقة العادية يؤخذ ١ ـ ٢ ملليلتر من محلول يحوى ١,٠ جرام من المادة على الأقل ثم يضاف ١ ملليلتر على الأقل من محلول الكاشف إلى

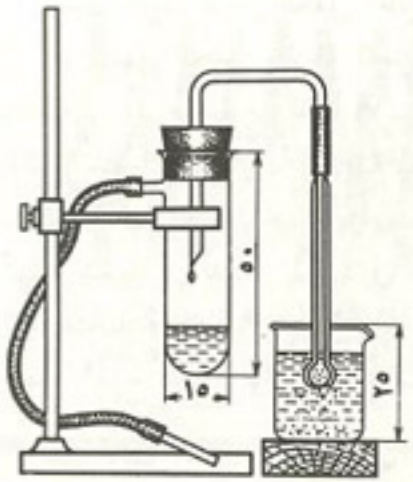


الشكل ٢٤ . دوارق الغسل

المحلول المدروس . يجرى التفاعل فى أنابيب الاختبار . ويحصل أثناء الترسيب على رواسب كبيرة الحجم تفصل بالترشيح من خلال أوراق ترشيح توضع مسبقاً فى أقماع زجاجية (الشكل ٢٣) .

هذا وتستعمل دوارق الغسل (الشكل ٢٤) لغسل الرواسب المتبقية على أوراق الترشيح بغية فصل الشوائب الغريبة عنها .

أما التحليل بالطريقة الميكروئية ، فيتطلب حجماً من المحلول الخاضع للتحليل أقل بمئة مرة منه عند التحليل بالطريقة العادية أو يحتاج إلى وزن من عينة المادة المحللة الجافة أقل أيضاً بمئة مرة منه عند التحليل بالطريقة العادية . ولهذا فإن الأوانى والأجهزة المستعملة فى طريقة التحليل الميكروكيميائية تختلف اختلافاً كبيراً بحجومها عن تلك المستعملة فى التحليل الكيميائى العادى . ففى الترشيح الميكروئى ، مثلاً يستعمل الجهاز



الشكل ٢٥ . جهاز للترشيح الميكروئى

المبين على الشكل ٢٥ أو تفصل الرواسب من المحاليل بواسطة الأنابيب الشعرية .

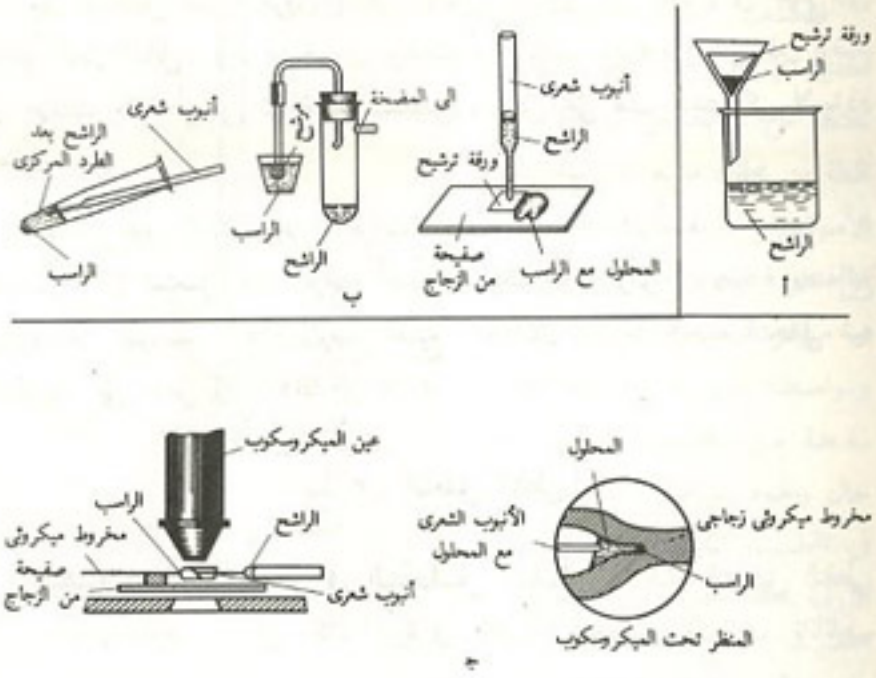
وعندما يراد تحليل كميات من المادة المدروسة أقل من الكميات المذكورة أعلاه يلجأ إلى طرق التحليل الكيميائية فوق الميكروئية . وتعتمد طرق التحليل هذه على اتباع أساليب خاصة فى العمل واستعمال أجهزة مناسبة . فلإجراء العملية تؤخذ كميات قليلة جداً من المادة (10^{-2} ـ 10^{-12} ج) وحجوم صغيرة من المحاليل (10^{-3} ـ 10^{-6} مليلتر) . وعند إذابة كميات قليلة من المادة فى حجوم صغيرة من المذيبات يحصل على محاليل مركزة إلى حد كاف بحيث تتم دراستها بالطرق الكيميائية والطرق الكيميائية الفيزيائية .

وعند التعامل بحجوم من رتبة 10^{-3} مليلتر تستخدم وسائل ميكانيكية وتتم المشاهدة بالعين المجردة أو من خلال عدسة مكبرة . أما عندما يكون العمل بحجوم أقل من 10^{-3} مليلتر فتجرى جميع العمليات التحليلية الأساسية تحت الميكروسكوب .

تحتل الطريقة الكيميائية شبه الميكروئية مكاناً وسطاً بين طريقتى التحليل العادية والميكروئية . وهى تمتاز عن غيرها فى أن التحليل يحتاج فيها إلى كمية من المادة أقل بـ ١٠ ـ ٢٠ مرة (حتى ٠,٠١ جرام) من الكمية التى يتطلبها التحليل بالطريقة العادية .

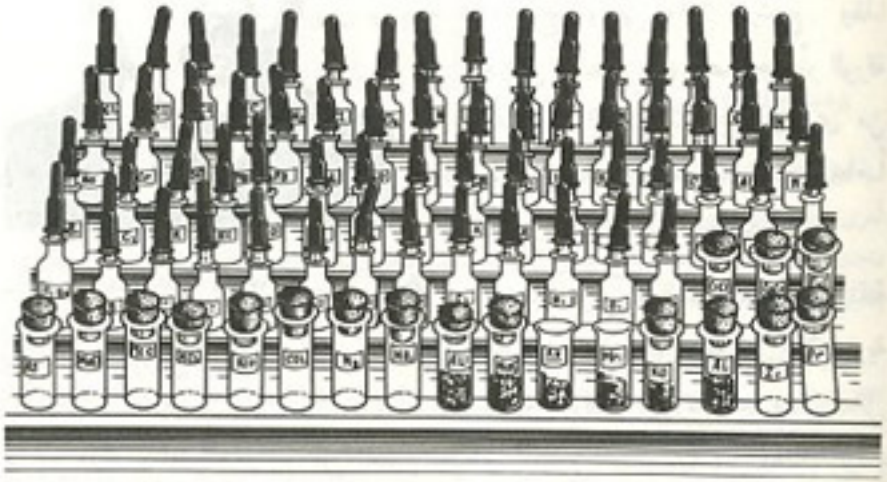
تسرى مبادئ طريقة التحليل العادية أساساً على طريقة التحليل شبه الميكروئية . إلا أن أجهزة التحليل وطريقة العمل هنا مختلفة نظراً لأن التحليل بهذه الطريقة يتطلب كميات صغيرة من المادة (١ ـ ١٠ مليلتر) . فبدلاً من الدوارق أو الأنابيب الكبيرة تستعمل هنا أنابيب ميكروئية (صغيرة) . وعند الترسيب بكبريتيد الهيدروجين تستعمل لتحضير هذا الأخير أجهزة صغيرة بدلاً من جهاز كيب . ويمرر الغاز خلال أنبوبة شعرية إلى المحلول الموجود فى أنبوب صغير . ولفصل الرواسب عن المحاليل الأم تستخدم فى التحليل شبه الميكروئى آلة الطرد المركزى أو طريقة الترشيح الميكروئى (تحت التفريغ عادة) بواسطة أقماع صغيرة .

هذا ويمثل الشكل ٢٦ أساليب فصل الراسب عن المحلول فى طرق التحليل المختلفة .



الشكل ٢٦ . فصل الراسب عن المحلول فى طرق التحليل المختلفة :

أ ـ التحليل العادى ، ب ـ التحليل الميكروئى وشبه الميكروئى ، جـ ـ التحليل فوق الميكروئى



الشكل ٢٧ . حامل يحوى مجموعة من الكواشف المستخدمة فى التحليل شبه الميكروئى

وفى التحليل شبه الميكروفى يسخن الأنبوب الحاوى على المحلول فى حمام مائى تفادياً لتبعثر السائل . ويتم التبخير فى بوتقات أو جفنات صغيرة من البورسلين توضع فى حمامات مائية أو على شبكة بالأسبستوس وتسخن على لهب هادئ كى لا يتزذذ المحلول .

تستعمل عادة للكشف عن الايونات المستقلة أنابيب اختبار صغيرة سعتها ٢ ـ ٥ ملىلتر ، كما تستعمل لهذا الغرض أيضاً زجاجات ساعة وألواح زجاجية وصفائح تنقيط من البورسلين . هذا وتوضع جميع الكواشف اللازمة لإجراء التحليل شبه الميكروفى على حامل واحد (الشكل ٢٧) .

بند ٣ ـ التحليل النقطى

كيفية اجراء التفاعل فى التحليل النقطى : حاز التحليل النقطى (spot analysis) على مكانة كبيرة فى الكيمياء التحليلية . وكان ن . تاناناييف (١٨٧٨ ـ ١٩٥٩) أول من أدخله فى مجال العمل التحليلى .

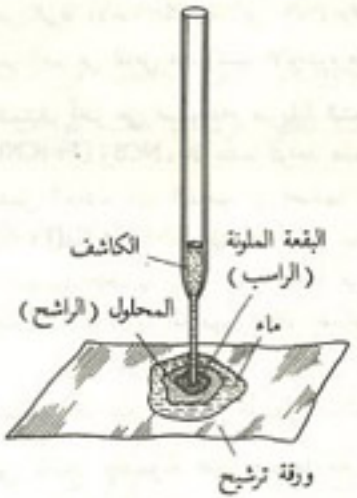


ن . أ . تاناناييف (١٨٧٨ ـ ١٩٥٩) : محلل كيميائى سوفييتى . أول من وضع طرائق التحليل النقطى والجزئى وبدون نثارة

وفى التحليل النقطى تجرى التفاعلات على صفائح من البورسلين أو الزجاج أو على ورقة الترشيح . ولهذا الغرض تنقل إلى الصفيحة أو الورقة نقطة من المحلول المدروس وأخرى من الكاشف الذى يسبب تلويناً خاصاً أو ظهور بلورات بعد إضافته .

عند إجراء التفاعل على ورقة الترشيح يستفاد من الخواص الامتزازية الشعرية للورق . فالورقة تتشرب بالسائل ثم يمتز المركب الملون الناتج على قطاع صغير منها (الشكل ٢٨) . ولهذا تزداد حساسية التفاعل .

فللكشف ، مثلاً ، عن مركبات الحديد (III) بالطريقة النقطية ، تنقط على شريط من ورقة الترشيح نقطة من محلول مشبع من ثيوسيانات الأمونيوم . وبعد أن تمتص الورقة كل محلول ثيوسيانات الأمونيوم تنقط فى مركز البقعة الرطبة المتكونة وبواسطة انبوبة زجاجية شعرية نقطة من المحلول المدروس . فى حال وجود أيونات الحديد (III) فى المحلول المدروس تظهر على الورقة حلقة حمراء من ثيوسيانات الحديد (III) :



الشكل ٢٨ . كيفية اجراء التفاعل النقطى على ورقة الترشيح

$$FeCl_3 + 3\,NH_4NCS \rightleftharpoons \underset{\text{ثيوسيانات الحديد (III)}}{Fe(NCS)_3} + 3\,NH_4Cl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Fe^{3+} + 3\,NCS^- \rightleftharpoons Fe(NCS)_3$$

وهذا التفاعل حساس جداً .

تحليل مخاليط الايونات : يمكن بطريقة التحليل النقطى الكشف عن مركبات عناصر معينة فى وجود عناصر أخرى دون اللجوء الى عمليات الترسيب والترشيح والغسل والاذابة ، التى تستغرق وقتا طويلا . ويتحقق ذلك باختيار كواشف مناسبة واتباع بعض الأساليب التى تسمح بتركيز الايونات المطلوبة فى مركز البقعة أو ، بالعكس ، على محيطها .

ويتم الكشف عن مركبات الألومنيوم بواسطة الأليزارين فى وجود مركبات الحديد (III) على النحو التالى : ترسب مركبات الحديد (III) على ورقة ترشيح وضعت عليها مسبقا نقطة من محلول حديدوسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$ ، عندئذ تتكون فى المركز بقعة زرقاء من راسب زرقة بروسيا $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ فى حين تبقى مركبات الألومنيوم فى المحلول دون أن يطرأ عليها أى تغير حيث تنتشر فى المنطقة الخارجية المحيطة بالراسب . ويكشف عن مركبات الألومنيوم فى هذه المنطقة بواسطة الأليزارين حيث تنقط نقطة منه على الورقة

ثم تعرض الورقة «لأبخرة النشادر» . فى حال وجود مركبات الألومنيوم يظهر حول بقعة زرقة بروسيا لون وردى أو أحمر ناجم عن تفاعل هيدروكسيد الألومنيوم مع الأليزارين وتشكل لك الأليزارين الألومنيومى .

وكمثال آخر على استخدام طريقة التحليل النقطى نذكر تفاعل الكشف عن الايونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و NCS^- ، اذ عندما تتواجد هذه الايونات مع بعضها البعض يستحيل الكشف عنها بطريقة التحليل العادية دون اللجوء الى فصلها . ولكن اذا نقلت نقطة من المحلول المدروس الحاوى على $K_4[Fe(CN)_6]$ و KNCS الى ورقة ترشيح مبللة مسبقا بمحلول $FeCl_3$ ظهرت فى مركز النقطة بقعة زرقة بروسيا تحيط بها منطقة حمراء ناجمة عن تكون $Fe(NCS)_3$. وتدل البقعة الزرقاء على وجود الايونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، أما ظهور المنطقة الحمراء الخارجية فيدل على وجود الايونات NCS^- .

لا تطبق طريقة التحليل النقطى دائماً ، بيد أنها تعتبر وسيلة جيدة لدراسة المادة وتعطى نتائج مضمونة عند جمعها مع طرق أخرى .

بند ٤ ـ طريقة تاناناييف فى التحليل بدون نثارة

لتعيين التركيب الكيميائى للفلزات الحديدية واللاحديدية والمينة أو سبائكها تؤخذ العينة عادة على هيئة نثارة . ويذاب وزن معلوم من العينة المأخوذة ، ويستعان أثناء التحليل بمختلف عمليات الترسيب والترشيح والغسل والتبخير وغيرها من العمليات ، التى تتطلب وقتاً طويلاً .

بيد أن أخذ النثارة أمر غير مسموح به فى العديد من الحالات وبخاصة عندما يراد تحليل تركيب قطع الآلات والأجهزة والمجوهرات وما شابه ذلك .

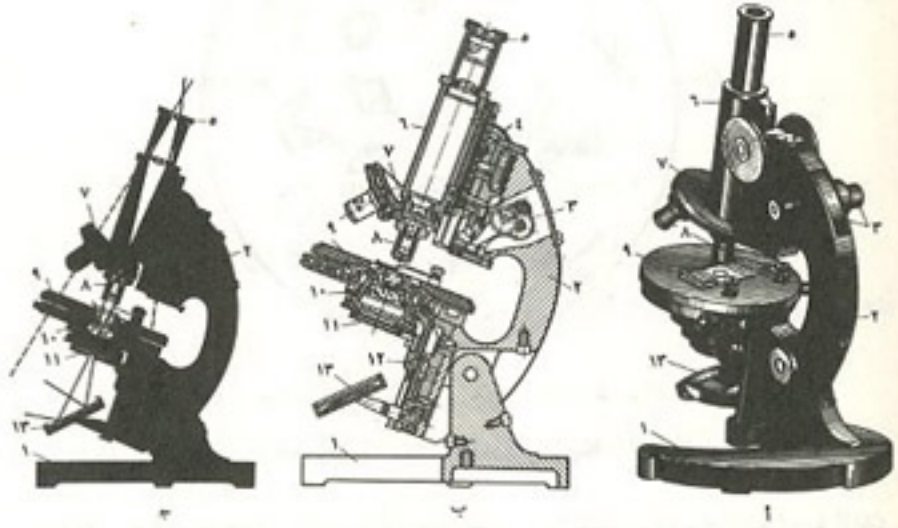
ولقد أوجد ن . تاناناييف طريقة للتحليل بدون نثارة حيث يمكن بالاعتماد عليها تعيين تركيب المادة المدروسة دون اللجوء إلى أخذ عينة منها على هيئة نثارة .

ان الحصول على محلول من المادة المدروسة وتحضيره للتحليل بهذه الطريقة يكفلان سلامة العينات والمحافظة على شكلها الخارجى . وتتلخص طريقة التحليل بدون نثارة فى تنقيط نقطة من المذيب على سطح الفلز أو السبيكة المدروسة ثم يسحب المحلول المتكون من سطح الفلز بواسطة أنبوب شعرى توجد فى نهايته نقطة من الماء . وتجرى بعد ذلك التفاعلات المناسبة على المحلول الحاصل .

بند ٥ ـ طريقة تحليل البلورات تحت الميكروسكوب

تتلخص طريقة تحليل البلورات تحت الميكروسكوب فى الكشف عن مركبات هذه العناصر أو تلك وذلك بواسطة تفاعلات تعطى مركبات ذات بلورات من شكل مميز .

ولقد كانت هذه الطريقة تستخدم فى الماضى فى التحليل الميكروكيميائى الكيفى بينما تطبق الآن فى التحليل النقطى أيضاً .



الشكل ٢٩ . ميكروسكوب من طراز M-9 :

أ ـ منظر عام ، ب ـ مقطع ، ج ـ مخطط لمرور الأشعة ، ١ ـ قاعدة ، ٢ ـ حامل الأنبوبة ، ٣ ـ آلية ميكرومترية ، ٤ ـ جريدة ، ٥ ـ العدسة العينية ، ٦ ـ الأنبوبة ، ٧ ـ الأنفية ، ٨ ـ العدسة الشيئية ، ٩ ـ المنصة ، ١٠ ـ العدسة المكثفة ، ١١ ـ مرشح الضوء ، ١٢ ـ جريدة ، ١٣ ـ مرآة

يستعان بالميكروسكوب من أجل دراسة البلورات المتكونة فى هذه الطريقة . ونرى على الشكل ٢٩ رسماً توضيحياً للميكروسكوب وشكله الخارجى .

يحصل على بلورات ذات شكل مميز أثناء التعامل بمواد نقية ، وذلك بإضافة نقطة من محلول الكاشف إلى نقطة من المادة المدروسة موضوعة على صفيحة زجاجية . فبعد فترة من الزمن تظهر بلورات المركب الناتج واضحة وذات شكل ولون معينين .

فمثلاً يستدل على وجود مركبات البوتاسيوم بمجرد تشكل بلورات من سادسى كلوروبلاتينات (II) البوتاسيوم $K_2[PtCl_6]$ ويظهر هذا الأخير على هيئة مجسمات ثمانية (octahedrons) ومجموعات من مكعبات ومجسمات ثمانية (الشكل ٣٠) صفراء اللون وتكسر جيداً الضوء .



الشكل ٣٠ . بلورات الملح البوتاسيومى لحمض بلاتينو الهيدروكلوريك (سداسى كلوروبلاتينات البوتاسيوم) $K_2[PtCl_6]$

ولقد دخلت طرق تحليل البلورات تحت الميكروسكوب حيز التطبيق فى المخابر الكيميائية . فبفضل الميكروسكوب يمكن إجراء التحليل على كميات قليلة جداً من المواد المدروسة مما يساعد على اختصار الوقت . إلا أن تطبيق هذه الطريقة يصطدم غالباً بصعوبات ناجمة عن ضرورة فصل الايونات الغريبة فصلاً جيداً ، نظراً لأنها تعرقل تشكل البلورات النموذجية .

بند ٦ ـ التحليل بالطريقة الجافة

تحلل المواد فى بعض الحالات بالطريقة الجافة أى بدون تحويلها إلى محلول (اذابتها) . ويتلخص هذا التحليل عادة فى اختبار قدرة المادة على تلوين لهب عديم اللون بلون مميز أو اضفاء لون معين على الصهارة (خرزة bead أو زجاج) الناتجة

أثناء تسخين المادة مع رابع بورات الصوديوم (البورق borax) أو فوسفات الصوديوم فى عروة سلك من البلاتين .

وهناك دلائل تشير إلى التركيب الكيفى لبعض المواد وهى التطايرية والقدرة على التسامى أو التفكك أثناء التسخين . فمثلاً ، عند تسخين مخلوط من ملح الزئبق مع كربونات الصوديوم فى أنبوب اختبار مصنوع من زجاج صعب الانصهار ، يتفكك ملح الزئبق وتتشكل على جدران الأنبوب الباردة مرآة رمادية مؤلفة من قطيرات من فلز الزئبق :

$$Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{تسخين}} HgCO_3 + 2\,NaNO_3$$

$$HgCO_3 \xrightarrow{\text{تسخين}} HgO + CO_2\uparrow$$

$$2\,HgO \xrightarrow{\text{تسخين}} 2\,Hg + O_2\uparrow$$

هذا وتنتمى إلى عمليات التحليل بالطريقة الجافة كذلك التفاعلات التى تجرى أثناء سحق مساحيق المواد المدروسة مع المواد الصلبة .

بند ٧ ـ طرق التحليل المعتمدة على تسخين وصهر وتحميص المواد

التحليل الكيميائى الحرارى : يلجأ أحياناً إلى طرق التحليل التى تعتمد على تسخين المادة الصلبة المدروسة أو صهرها مع مواد مناسبة . فبعض المواد تنصهر عند درجة حرارة معينة والبعض الآخر يتسامى أثناء التسخين حيث تظهر على جدران الانبوب الباردة رواسب خاصة بكل مادة . وهناك مركبات تتفكك أثناء التسخين مما ينجم عن ذلك انطلاق الغازات ... الخ .

تجرى عند تسخين المادة الخاضعة للتحليل فى مخلوط مع مواد موافقة تفاعلات، يرافقها تغير فى اللون وانطلاق غازات وتكوين مواد بسيطة .

التسخين فى انبوب التحميص : ينبغى دائما الحذر الشديد أثناء تسخين مادة مجهولة وذلك لأن بعض المواد تشتعل عند تسخينها وقد تنفجر أيضاً . ولهذا تجرى التجربة فى أول الأمر على كمية قليلة جداً من المادة المدروسة .

توضع كمية صغيرة (حوالى ٠,١ جرام) من المادة المراد تحليلها فى قعر انبوب التحميص (وهو أنبوب مصنوع من زجاج صعب الانصهار يبلغ طوله حوالى ٥ ـ ٦ سم وقطره ٠,٥ سم) ، ويمسك الأنبوب وهو فى وضع أفقى ويسخن ببطء على لهب مصباح غازى حيث تراقب بانتباه التغيرات التى تطرأ على المادة .

والمادة الخاضعة للتحليل إما أن تتسامى كلياً أو جزئياً أو لا تتسامى أبداً*.

فإذا تسامت المادة كلياً دل ذلك على عدم وجود مركبات غير متطايرة فيها ، وإذا تسامت جزئياً أمكن الاستنتاج بأن هناك مواد متطايرة تدخل فى تركيب المادة ، وعندما لا تتسامى المادة أبدا نقول بأنها لا تحتوى على مركبات متطايرة .

ويمكن انطلاقاً من لون الجزء المتسامى استنتاج ما يلى :

يدل اللون الأبيض على احتمال وجود أملاح الأمونيوم وكلوريد وبروميد الزئبق وأكاسيد الزرنيخ والأنتيمون ؛

ويدل اللون الأصفر على وجود مركبات الزئبق والزرنيخ الكبريتية ويوديد الزئبق والكبريت ؛

ويدل اللون الرمادى أو الأسود على وجود مركبات الزئبق والزرنيخ واليوديدات والمركبات العضوية وغيرها .

وبالإضافة إلى ظاهرة التسامى فقد تنطلق الأبخرة والغازات أثناء تسخين المواد فى أنبوب التحميص . وهكذا يدل ظهور قطرات من الماء على وجود أملاح تحوى ماء متبلورا أو وجود مركبات عضوية وهيدروكسيدات وأملاح قاعدية أو حامضية .

يدل انطلاق الأكسيجين على وجود مركبات بيروكسيدية ونيترات وكلورات وبرمنجانات وغيرها من المركبات الغنية بالأكسيجين . ويدل انطلاق ثانى أكسيد الكربون على وجود الكربونات والمركبات العضوية . أما ظهور أكسيد الكربون ، فيدل على وجود الأكسالات ومركبات عضوية أخرى . وانطلاق أكاسيد النتروجين

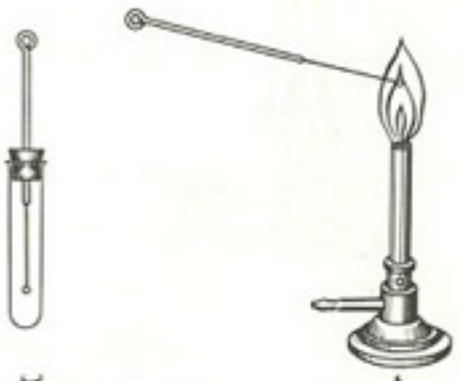
* عند التعامل بالمواد ينبغى اتباع التعليمات المذكورة فى ص ٤٠ .

يدل على وجود النترات والنتريتات . أما انطلاق الكلور والبروم واليود ، فدليل على وجود الكلوريدات والبروميدات واليوديدات والهيبوكلوريتات والكلورات والبرومات واليودات وما يشابهها . وأخيراً يدل انطلاق النشادر على وجود أملاح الأمونيوم والسيانيدات والثيوسيانات وغيرها .

بند ٨ ـ طريقة تلوين اللهب

يمكن التعرف على مركبات بعض العناصر من تلوينها للهب المصباح غير الملون . فمركبات الصوديوم تلون اللهب بلون أصفر وتلونه مركبات البوتاسيوم بلون بنفسجى فى حين تعطى مركبات الكالسيوم لوناً أحمر طوبيًّا (آجريًّا) ومركبات الباريوم لوناً أخضر مائلاً إلى الصفرة وتعطى مركبات النحاس لوناً أخضر فى اللهب .

ولإجراء التجربة يسخن سلك رفيع من البلاتين متصل بقضيب زجاجى (الشكل ٣١) على لهب المصباح ثم يدخل بسرعة فى مسحوق المادة الجافة المراد تحليلها أو يغمس فى محلول منها إذا كانت مذابة . وبدلا من السلك البلاتينى يمكن استعمال سلك مصنوع من سبيكة من النيكل والكروم . هذا ويفضل تركيز المحاليل أو تبخيرها حتى الجفاف قبل إجراء الاختبارات عليها .



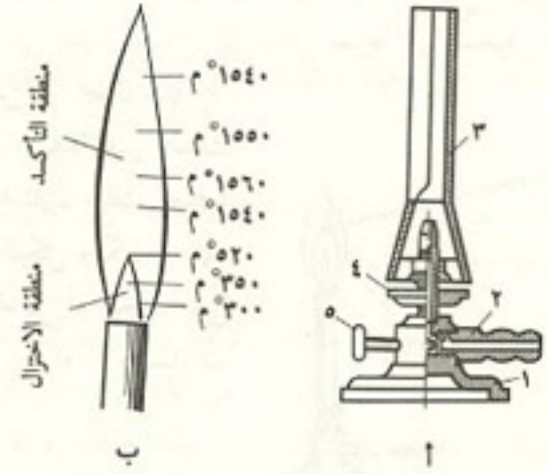
الشكل ٣١ . الكشف عن بعض العناصر بتلوين لهب المصباح :
أ ـ اجراء التجربة ، ب ـ حفظ السلك البلاتينى

وعندما يغمس السلك البلاتينى المسخن حتى درجة الاحمرار فى المادة المراد تحليلها ، تلتصق هذه الأخيرة به ثم تنصهر فى لهب المصباح مكونة خرزة . وتغمس الخرزة بسرعة فى حمض الهيدروكلوريك المركز حيث تتكون عندئذ مركبات كلورية تتمتع بتطايرية كبيرة وتلون اللهب بلون خاص بالعنصر المدروس .

بند ٩ ـ طريقة تكوين خرزات ملوّنة

عندما تصهر بعض الأملاح والأكاسيد فى عروة سلك بلاتينى مع رابع بورات الصوديوم $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (البوق) أو الفوسفات مثل $NaNH_4HPO_4 \cdot 4\,H_2O$ (« الملح الفوسفورى ») وتبرد الصهارة الناتجة فيما بعد فإننا نحصل على خرزات ملونة . ولهذا فإنه غالباً ما يستعان بخرزات البورق أو « الملح الفوسفورى » الملونة كاختبار تمهيدى .

ونذكر على سبيل المثال أن مركبات الكروم تلوّن خرزة البورق أو فوسفات الصوديوم بلون أخضر زمردى وتلونها مركبات الكوبلت باللون الأزرق ومركبات النيكل باللون البنفسجى ومركبات الحديد باللون الأخضر ومركبات النحاس باللون الأحمر البنى ... الخ .



الشكل ٣٢ . المصباح الغازى (مصباح بنزن) :

أ ـ الشكل العام . ب ـ لهب المصباح . ١ ـ القاعدة . ٢ ـ أنبوبة دخول الغاز . ٣ ـ أنبوبة خروج الغاز . ٤ ـ قرص لولبى لتنظيم دخول الهواء . ٥ ـ صمام لتنظيم دخول الغاز

غير ان اختبار تلوين الخرزات ليس مضموناً دائماً ، ذلك لأن لون الخرزات يتغير تبعاً لتركيز المادة المدروسة ودرجة حرارة التسخين . ولهذا فإنه عندما يجرى

اختبار تلوين الخرزة يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار درجة حرارة لهب المصباح الغازى (الشكل ٣٢) .

وعلاوة على ذلك فإن احتواء المادة المدروسة على بعض العناصر التى تكوّن مركبات ملونة قد يؤدى إلى ظهور خرزات ذات لون مختلط يصعب تمييزه .

بند ١٠ ـ طريقة السحق

تستعمل أحياناً للكشف عن بعض العناصر طريقة سحق المادة المراد تحليلها مع مادة صلبة وذلك فى هاون من البورسلين . وكان الكيميائى ف . فلافيتسكى (١٨٤٨ ـ ١٩١٧) أول من اقترح هذه الطريقة . ويكشف عن وجود أيونات هذا العنصر أو ذاك من تكوين مركبات مميزة تختلف باللون أو الرائحة .

وهكذا فإنه عندما يسحق فى هاون من البورسلين مخلوط الثيوسيانات مع مسحوق المادة المدروسة الحاوية على مركبات الحديد يظهر لون أحمر بنى ، فى حين يظهر لون أزرق بوجود الكوبلت . ويعود ظهور اللون إلى تشكل مركبات ثيوسيانات الحديد والكوبلت الموافقة .

وعندما يسحق فى هاون من البورسلين أو على صفيحة من البورسلين مخلوط الأسيتات مع بيكبريتات الصوديوم يتكون حمض الخليك الذى يتمتع برائحة مميزة .

وعندما يراد تحليل مادة ما وهى فى المحلول وليست جافة ، تؤخذ بضع نقاط من هذا المحلول وتحمّض قليلاً بنقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف ثم تبخر حتى الجفاف . ويبرد الجزء المتبقى الجاف ويسحق مع كاشف صلب .

هذا وتسمح طريقة السحق بإجراء التجارب على كميات ميكروئية (صغيرة جداً) من المادة المدروسة وكذلك التفاعلات التى تتطلب تراكيز عالية من المادة .

الكشف عن الكاتيونات

الباب الثانى

المجموعة التحليلية الأولى من الكاتيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ مفهوم التفاعلات التحليلية كتفاعلات تجرى بين الايونات . الكواشف

بالرغم من أن طرق التحليل المعروفة متنوعة جداً إلا أن الغالبية العظمى من التفاعلات التحليلية تجرى فى المحاليل المائية . فالمحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد توصل التيار الكهربائى ، ولهذا تنتمى إلى فصيلة الالكتروليتات (electrolytes) . أما المحاليل المائية للسكر والكحول والعديد من المواد العضوية الأخرى ، فلا توصل التيار الكهربائى ولهذا تنتمى إلى فصيلة اللاالكتروليتات .



س . أ . أرينيوس (١٨٥٩ ـ ١٩٢٧) : عالم سويدى . وهو أول من اقترح نظرية التحلل (التفكك) الألكتروليتى

تتفكك جزيئات الالكتروليتات أثناء الذوبان إلى جسيمات تحمل شحنات موجبة أو سالبة . وتسمى الجسيمات المشحونة التى تتكون عندئذ ، بالايونات .

وتختلف خواص الايونات (الجسيمات المشحونة) اختلافاً جوهرياً عن خواص الذرات المحايدة .

وتدل الدراسات العديدة على أن الايونات تكون مميهة (hydrated) (أى مرتبطة بجزيئات الماء) فى المحاليل المائية . فنرى مثلاً أن كل ايون من الصوديوم مرتبط (مميه) بـ ٧٠ جزيئاً من الماء ويرتبط ايون النترات بـ ٢٥ جزيئاً من الماء ، وأيون البوتاسيوم بـ ٢٠ والأيون OH^- بـ ١٠ والأيونات H^+ بـ ١ ـ ٤ جزيئات من الماء :

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

أو

$$H^+ + (H_2O)_4 \rightleftharpoons (H_9O_4)^+$$

وتسمى ايونات الهيدروجين المميهة بايونات الهيدرونيوم (hydronium ions) .

تختلف ايونات الهيدروجين عن جزيئات الهيدروجين الغازى . وتنص نظرية أرينيوس على أن ايونات الهيدروجين هى الجزء الضرورى المكّون للحمض ، فهى تحمل الخواص الحامضية وتلون عباد الشمس باللون الأحمر وتتفاعل مع العديد من الفلزات مكونة غاز الهيدروجين :

$$2H^+ + Fe \longrightarrow H_2\uparrow + Fe^{2+}$$

وتعادل ايونات الهيدروجين ايونات الهيدروكسيل (حوامل الخواص القلوية) :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

أما غاز الهيدروجين ، فلا يتمتع بالخواص المذكورة أعلاه ، فهو قليل الذوبان فى الماء ولا يتفاعل مع الفلزات فى الظروف العادية ولا يعادل القلويات .

وبصورة مماثلة ، فإن ايونات الكلور ، التى تتكون أثناء التفكك الكهربائى لحمض الهيدروكلوريك أو أملاحه ، الكلوريدات ، تختلف أيضاً عن جزيئات الكلور . فهى لا تتمتع بتلك الرائحة وذلك اللون اللذين يتصف بهما غاز الكلور .

عندما يمرر تيار كهربائى ثابت خلال محاليل الالكتروليتات تتحرك الايونات المشحونة بشحنة موجبة نحو الالكترود السالب أو الكاثود ، ولهذا تسمى بالكاتيونات . أما الايونات السالبة ، فتتجه نحو الالكترود الموجب ، أو الأنود ، ولهذا تسمى بالأنيونات .

وعند مزج محاليل مائية لمواد تتفاعل مع بعضها البعض فإن التفاعلات لا تحدث عندئذ بين الجزيئات وإنما بين الأيونات . فمثلاً ، التأثير المتبادل بين محاليل نترات الفضة وكلوريد الصوديوم هو تفاعل بين كاتيونات الفضة وأنيونات الكلور حيث يرافق هذا التفاعل ظهور راسب من كلوريد الفضة AgCl :

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow \downarrow AgCl + NaNO_3$$

أو قد تكتب هذه المعادلة بالشكل الايونى على النحو التالى :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

إذن ، فالتفاعلات النوعية فى الكيمياء التحليلية ، والتى تحدث عندما تضاف إلى محلول المادة الخاضعة للتحليل مواد أخرى ويرافقها ظهور رواسب أو غازات أو مركبات ملونة مميزة ، هى تفاعلات بين الايونات . وتسمى المواد التى تحدث تغيرات مميزة فى المواد المدروسة بالكواشف (reagents) .

وعلى هذا ، فإن الفينولفثالين والميثيل البرتقالى هما كاشفان لايونات الهيدروجين H^+ والهيدروكسيل OH^- . وتستخدم الصودا الكاوية (هيدروكسيد الصوديوم) ككاشف للكشف عن ايونات الأمونيوم كما يستخدم $K_4[Fe(CN)_6]$ ككاشف لايونات الحديد (III) ويستعمان بكلوريد الباريوم للكشف عن الايونات SO_4^{2-} وهلم جرا .

لا يجوز أن تحتوى الكواشف المستعملة فى المخبر التحليلى على شوائب غريبة . فانجاز عملية التحليل بنجاح يعتمد إلى حد كبير على نقاوة الكواشف والتى ترتبط بنوعية المواد الأصلية المستخدمة فى انتاجها ، وبطرق تحضيرها ، وبمراعة استخدام الكواشف وظروف حفظها .

وتقسم الكواشف حسب درجة نقاوتها إلى «نقية كيميائياً» «ونقية من أجل التحليل» و «نقية» و «تكنيكية» . هذا وتصلح الكواشف «النقية من أجل التحليل» لأغلب التفاعلات التحليلية النوعية .

ان الكواشف النقية بصورة مطلقة ليس لها وجود ، غير أن كمية الشوائب الموجودة فى الكواشف قد تكون ضئيلة جداً بحيث أنها لا تؤثر على النتائج

التحليلية . وقد يؤدى التعامل بكواشف موسخة جداً إلى تشويه نتائج التحليل .

وعندما يراد تلافى كل الأخطاء الممكنة والتأكد من أن الأثر الملاحظ للتفاعل ناجم عن تأثير المادة المدروسة وليس هو نتيجة استخدام كواشف غير نقية ، فإنه تجرى تجربة «حرة» . ويقصد بالتجربة الحرة هنا تلك التى تجرى على الكاشف المعنى بغياب المادة المراد تعيينها وبإضافة جميع المكونات الأخرى . فإذا كانت الكواشف نقية إلى حد كاف فإنه لن تطرأ فى التجربة الحرة أية تغيرات على هذه الكواشف .

بند ٢ ـ الظواهر الناشئة أثناء سير التفاعلات التحليلية

تجرى التفاعلات التحليلية بواسطة كواشف تكوّن نواتج مميزة بحيث يسهل تعيينها دون اللجوء إلى طرق خاصة فى البحث . فإذا علمنا تركيب ناتج التفاعل المتكون تمكنّا من استنتاج وجود العنصر أو الأيون المطلوب فى تركيب المادة الخاضعة للتحليل .

١ ـ غالباً ما تنتقى من بين الكواشف تلك التى تشكل نواتج غير ذوابة أى رواسب .

فمثل هذه الطريقة تمتاز عن غيرها من طرق التحليل بالمزايا التالية :

أ) بمجرد تكوّن الراسب يمكن الحكم على وجود أيونات معينة . فمثلاً يمكن الحكم على وجود الكبريتات بمجرد تشكل راسب ينفصل من محلول حمضى يضاف إليه كلوريد الباريوم (انظر ص ١٩) .

ب) يمكن التوصل إلى استنتاجات معينة انطلاقاً من الشكل الخارجى للراسب . فالراسب Ag_2S ، مثلاً ، ذو لون أسود ، والراسب Ag_2CrO_4 ذو لون أحمر طوبى ، والراسب Ag_3AsO_4 ذو لون شوكولاتى وهكذا .

جـ) يمكن فصل الراسب عن المحلول بالترشيح أو الطرد المركزى ومن ثم إجراء دراسة تفصيلية حوله بغية التعرف عليه .

٢ ـ تستعمل فى بعض الحالات كواشف تحدث تلويناً مميزاً فى المحلول المدروس . فمثلاً ، عندما يضاف محلول ثيوسيانات البوتاسيوم إلى محلول حامضى لملح ما من أملاح الكوبلت يظهر لون أزرق شديد ناجم عن تكون الايون المعقد $[Co(NCS)_4]^{2-}$ (انظر الباب الرابع ، بند ٣٠) .

٣ ـ وفى حالات أخرى تستخدم الكواشف التى تتفاعل مع المادة المحللة حيث تنطلق عندئذ غازات معينة . وهذا ما يحدث مثلاً أثناء الكشف عن أملاح الأمونيوم ، التى يتأكد وجودها من انطلاق النشادر ، أو الكشف عن الكربونات ، التى يتكون فى حال وجودها ثانى أكسيد الكربون ، أو تحليل بعض الكبريتيدات بالاعتماد على انطلاق كبريتيد الهيدروجين ... الخ .

هذا وتستعمل أيضاً طرق أخرى فى التحليل .

بند ٣ ـ الشروط التى يجب أن تتوفر فى التفاعلات النوعية

لا يمكن لكل تفاعل أن يستخدم كتفاعل تحليلى نوعى . فالتفاعل المراد استخدامه فى التحليل النوعى يجب أن يحقق الشروط التالية :

١ ـ أن يجرى بسرعة حتى يكون لحظياً فى الواقع ؛

٢ ـ أن يرافقه تكوين راسب أو غاز مميز أو ظهور لون معين ؛

٣ ـ أن يكون لا عكوساً عملياً أى أنه يجرى على الأغلب فى اتجاه واحد ؛

٤ ـ أن يكون مميزاً بقدر الامكان ، وأن يمتاز بحساسية عالية .

بند ٤ ـ التفاعلات التحليلية العامة والخاصة

هناك بين التفاعلات التحليلية ما هو خاص وعام . فالتفاعلات العامة هى التفاعلات التى يتفاعل فيها الكاشف مع عدة أيونات . ونذكر على سبيل المثال أن التفاعل العام للأيونات Ca^{2+} ، Ba^{2+} و Sr^{2+} هو تفاعلها مع الأيونات SO_4^{2-} التى تكون معها رواسب بلورية بيضاء من $CaSO_4$ و $BaSO_4$ و $SrSO_4$. فاستخدام

هذه التفاعلات يمكّن المحلل الكيميائى من الحكم على وجود أو عدم وجود مجموعة كاملة من الأيونات .

أما التفاعلات الخاصة ، فهى التفاعلات التى تكّون فيها مختلف الكواشف مركبات مميزة مع أيونات من نوع واحد .

بند ٥ ـ تفاعلات كشف وفصل الايونات

يفرق فى التحليل الكيفى بين تفاعلات الكشف أو التعرف على الايونات وتفاعلات فصل الايونات . فالتفاعل المذكور أعلاه أى تفاعل ايونات Fe^{2+} مع $K_3[Fe(CN)_6]$ هو مثال على تفاعلات الكشف . أما التفاعلات التى يمكن بواسطتها فصل ايونات عن أخرى ، فتسمى بتفاعلات الفصل . وغالباً ما تكون تفاعلات الكشف عبارة عن تفاعلات فصل أيضاً .

يمكن فصل الايونات بعضها عن بعض بإضافة كاشف يكّون مركبات قليلة الذوبان مع بعض الايونات ولا يؤثر مثل هذا التأثير على ايونات أخرى . فايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} مثلاً يمكن فصلها عن الايونات K^+ بإضافة Na_2CO_3 التى ترسب كلياً كاتيونات الفلزات الأرضية القلوية ، وذلك على هيئة كربونات قليلة الذوبان .

هذا ويجب أن تحقق تفاعلات الفصل شرطاً أساسياً ألا وهو فصل الايونات عن بعضها البعض فصلاً كاملاً .

بند ٦ ـ الكشف عن عناصر مستقلة

تتألف الأغلبية الساحقة من المواد الطبيعية والصنعية من مركبات كيميائية مستقلة أو مخاليط من مركبات كيميائية . ووفقاً لذلك ، فإن انجاز التحليل الكيفى للعينة المدروسة نادراً ما يتطلب إجراء كشف عن الفلزات أو اللافلزات الحرة .

إلا أنه من المهم جداً فى عدد من الحالات معرفة ما إذا كانت المادة المدروسة تحتوى أو لا تحتوى على مواد بسيطة .

الكشف عن الفلزات الحرة : هناك عدد من الطرق للكشف عن الفلزات الحرة . وتتلخص أحداها فيما يلى : عند خلط محاليل $FeCl_3$ و $K_3[Fe(CN)_6]$ يتكون مركب جديد ذو لون بنى صيغته $Fe[Fe(CN)_6]$:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe[Fe(CN)_6]$$

ويتميز المركب الناتج بخاصة مميزة واحدة وهى أنه مؤكسد (oxidant) قوى ويتفاعل بسهولة ليس فقط مع المختزلات (reducers) الذوابة بل ومع المختزلات غير الذوابة فى الماء بما فى ذلك الفلزات أيضاً .

يحدث تفاعلا أكسدة واختزال أثناء عملية التأثير المتبادل بين $Fe[Fe(CN)_6]$ والفلزات أو السبائك :

١ ـ تختزل ايونات الحديد (III) (الحديديك) إلى ايونات الحديد (II) (الحديدوز) :

$$2\,Fe^{3+} + Me \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + Me^{2+}$$

٢ ـ تختزل الايونات $[Fe(CN)_6]^{3-}$ إلى الايونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$:

$$2\,[Fe(CN)_6]^{3-} + Me \longrightarrow 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + Me^{2+}$$

وتتفاعل ايونات الحديدوز المتكونة بدورها مع الايونات $[Fe(CN)_6]^{3-}$ حيث يتكون من جراء ذلك راسب أزرق غامق (أزرق تيرنبل Turnbyll's blue) :

$$3\,Fe^{2+} + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

وتعطى ايونات الحديديك بتفاعلها مع $[Fe(CN)_6]^{4-}$ راسباً أزرق (زرقة بروسيا) :

$$4\,Fe^{3+} + 3\,[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

وبتعبير آخر ، فإن ناتجى تفاعلى الأكسدة والاختزال يؤديان إلى تكوين رواسب زرقاء اللون . وتعطى هذه التجربة أثراً ايجابياً جداً حيث يسمح هذا الأخير بالكشف ليس فقط عن الفلزات اللاثمينة الحرة التى تتأكسد بسهولة وانما عن الفلزات نصف الثمينة أيضاً كفلز الفضة مثلاً .

طريقة اجراء التجربة : لتحضير الكاشف تخلط عدة نقاط من محلول كلوريد الحديديك $FeCl_3$ ذى التركيز ٠,٤٪ مع عدة نقاط من محلول حديدى سيانيد البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$. وتوضع عينة المادة المدروسة التى يراد الكشف فيها عن الفلز الحر ، فى فجوة صفيحة البورسلين وتعالج بنقطة من محلول حديث التحضير للكاشف . ولدى الحك بقضيب زجاجى يظهر فى حال وجود الفلز الحر لون أزرق غامق .

الكشف عن اللافلزات الحرة : هناك عدد من الطرق للكشف عن اللافلزات الحرة . وسنستعرض واحدة منها وهى الطريقة المستعملة للكشف عن الكبريت الحر . يكشف عن الكبريت الحر البلورى فى مخلوط مع مواد صلبة أخرى وذلك بالاستخلاص بواسطة ثانى كبريتيد الكربون . فبعد تبخير المذيب تتحول بقايا الكبريت إلى ثيوكبريتات الصوديوم لدى تسخينها مع محلول كبريتيت الصوديوم :

$$S + Na_2SO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

ويكشف عن ثيوكبريتات الصوديوم بواسطة تفاعل حساس جدا يعتمد على التعجيل الحفزى لتفاعل يجرى حسب المعادلة التالية :

$$2\,NaN_3 + I_2 \xrightarrow{Na_2S_2O_3} 2\,NaI + 3\,N_2\uparrow$$

وينجم عن هذا التفاعل ، كما نرى ، انطلاق كمية كبيرة من غاز النيتروجين .

طريقة اجراء التجربة : يوضع حوالى ٦ ـ ٨ ملليلتر من ثانى كبريتيد الكربون ذى النوع «النق كيميائيا» فى انبوب اختبار زجاجى توجد فيه مسبقا نقطة من فلز الزئبق . يخض المحلول جيدا ثم يفصل ثانى كبريتيد الكربون بالترويق . وتجرى هذه العملية بغية تنقية ثانى كبريتيد الكربون من آثار الكبريت ، الذى غالبا ما يوجد فيه . ويكون الكبريت مع الزئبق HgS . تعالج بثانى كبريتيد الكربون النق بالصورة المذكورة أعلاه ، كمية قليلة من المادة المدروسة . فاذا كان الكبريت موجودا فى هذه الاخيرة ، ذاب بسهولة فى ثانى كبريتيد الكربون . وعند تبخير محلول ثانى كبريتيد الكربون على صفيحة من البورسلين يبقى الكبريت الحر ، الذى يتحول الى $Na_2S_2O_3$ بعد تسخينه مع محلول Na_2SO_3 . ولدى اضافة كمية قليلة من المخلوط NaN_3+I_2 الى $Na_2S_2O_3$ يلاحظ انطلاق فقاعات من غاز النيتروجين ، الأمر الذى يؤكد وجود الكبريت الحر فى المادة المدروسة .

هذا ويمكن بطرق أخرى أيضا البرهان على تشكل الثيوكبريتات وبالتالى التأكد من وجود الكبريت الحر .

بند ٧ ـ خاصية وحساسية التفاعلات التحليلية

يحتل ما يسمى بالتفاعلات الخاصة الانتقائية مكانة خاصة فى عملية الكشف عن الأيونات المستقلة .

التفاعلات الخاصة : تطلق تسمية التفاعلات الخاصة (أو الكواشف النوعية) على التفاعلات (أو الكواشف) التى تسمح فى ظروف معينة بالكشف عن بعض الأيونات بوجود البعض الآخر وذلك انطلاقا من تغير اللون تغيرا خاصا أو تكوين راسب مميز أو ظهور غاز أو غيرها .

ونورد أدناه بعض الأمثلة على التفاعلات الخاصة .

التفاعل الخاص باليود . تعطى جزيئات اليود مع النشا لونا أزرق شديدا . ومن المميز أن هذا اللون يزول أثناء غليان المحلول ويظهر من جديد عند تبريده .

التفاعل الكيفى الخاص بأيونات الحديدوز . إن التفاعل المذكور أعلاه بين أيونات الحديدوز و $K_3[Fe(CN)_6]$. والذى يرافقه تكوين أزرق تيرنبل هو تفاعل خاص بأيونات الحديدوز .

التفاعلات الكيفية الخاصة بأيونات الحديديك . إن تفاعل أيونات الحديديك مع $K_4[Fe(CN)_6]$ ، والذى يرافقه تكوين راسب أزرق (زرقة بروسيا) ، وكذلك تفاعل هذه الأيونات مع الثيو سيانات ، والذى يرافقه ظهور لون أحمر دموى ، هما تفاعلان خاصان بأيونات الحديديك .

حساسية التفاعل : تحدّد حساسية التفاعل بأقل كمية من المادة المدروسة يمكن الكشف عنها بالكشف المعنى وذلك فى نقطة من المحلول (١ مم^3) .

يعبر عن حساسية التفاعل بعدد من المقادير المرتبطة ببعضها وهى : الكمية الصغرى المكتشفة والتركيز الأصغرى (الحدى) والتخفيف الحدى .

تعرّف الكمية الصغرى المكتشفة بأنها أقل كمية من المادة موجودة فى المحلول المدروس ويتم كشفها بالكاشف المعطى عند إجراء التفاعل تحت ظروف معينة . وتكون عادة قيمة الكمية الصغرى المكتشفة صغيرة جدا ، فهى تبلغ أجزاء من مليون من الجرام (٠,٠٠٠٠٠١ جرام = ١ ميكروجرام) . ونذكر على سبيل المثال أن

الكمية الصغرى المكتشفة من الأيونات K^+ التى تترسب بواسطة حمض كلورو البلاتينيك على هيئة $K_2[PtCl_6]$ فى نقطة واحدة من المحلول المائى المدروس والمخفف حدياً (حجمه ١ مم^3) تساوى ٠,١ ميكروجرام .

ويدل التركيز الأصغرى أو الحدى على أصغر تركيز يستطيع التفاعل عنده اكتشاف المادة المطلوبة فى حجم معين (نقطة واحدة مثلا) من المحلول الخاضع للتحليل .

والتركيز الحدى من الناحية العددية هو نسبة ، وتعنى أنه فى محلول مخفف جديا ويحوى فى حجم معين جراما واحدا من الأيونات المراد الكشف عنها ، يمكن الكشف عن هذه الأيونات بواسطة كاشف متقن وفى نقطة واحدة من المحلول المدروس .

فمثلاً ، التركيز الحدى للأيونات K^+ التى تترسب على هيئة $K_2[PtCl_6]$ من نقطة واحدة من المحلول . الخاضع للتحليل (الذى يبلغ حجمه ١ مم^3) يساوى : ١٠٠٠٠٠٠ . وهذا يعنى أنه لا يزال ممكناً الكشف عن الأيونات K^+ على هيئة $K_2[PtCl_6]$ فى محلول مائى يحوى ١ جرام من الأيونات K^+ فى ١٠٠٠٠ مليلتر . إلا أنه عندما يكون تركيز الأيونات K^+ أقل من ١ : ١٠٠٠٠ فإن الكشف عن الأيون K^+ على هيئة $K_2[PtCl_6]$ وفى نقطة واحدة من المحلول المدروس يعتبر أمراً غير ممكن .

يعبر التخفيف الحدى عن عدد المليلترات من المحلول المائى الذى يحوى جراماً واحدا من المادة المراد تعيينها والتى يتم الكشف عنها بواسطة التفاعل (أو الكاشف) المعطى .

وبتعبير آخر ، فإن التخفيف الحدى هو كمية معاكسة للتركيز الحدى .

تزداد قيمة التخفيف الحدى كلما ارتفعت حساسية التفاعل . وللسهولة يعبر عن حساسية التفاعل من خلال لوغاريتمات قيم التخفيف الحدى . فلمقارنة تفاعلين يختلفان عن بعضهما البعض بقيمة التخفيف الحدى (١٠٠٠٠ و ١٠٠٠٠٠٠) نقول أن لوغاريتم قيمة التخفيف الحدى لهما يساوى بالترتيب ٤ و ٦ . وهذا يعنى أن التفاعل الثانى أكثر حساسية من الأول .

إذن فالتفاعل التحليلى يكون أكثر حساسية كلما قلت الكمية الصغرى المكتشفة وقل التركيز الأصغرى أو الحدى للمادة الخاضعة للتحليل وكلما ازداد التخفيف الحدى .

تستخدم بصورة رئيسية فى التحليل الكيفى التفاعلات التى تسمح بالكشف عن أيونات تتراوح كميتها الصغرى المكتشفة بين أجزاء من عشرة وأجزاء من ألف من الميكروجرام ويتراوح تركيزها الأصغرى من ١ : ١٠٠٠ إلى ١ : ٠٠٠ ٠٠٠ ٥٠ أى فى حالة التخفيف الحدى لجرام واحد من المادة المراد الكشف عنها فى حجم يتراوح من ١٠٠٠ إلى ٠٠٠ ٠٠٠ ٥٠ ملليلتر .

وهكذا ، فإن الكمية الصغرى المكتشفة فى حالة الأيونات K^+ التى تظهر على هيئة $K_2[PtCl_6]$ تساوى ٠,١ ميكروجرام . أما التركيز الحدى أو الأصغرى فى محلول مائى فيساوى ١ : ١٠٠٠٠ بينما يبلغ التخفيف الحدى ١٠٠٠٠ . وبالنسبة إلى الأيونات Fe^{3+} التى تكتشف بواسطة ثيوسيانات البوتاسيوم على هيئة $Fe(NCS)_3$ ، فإن الكمية الصغرى المكتشفة تبلغ حوالى ٠,٢٥ ميكروجرام ويساوى التركيز الأصغرى (الحدى) ١ : ٠٠٠ ٢٠٠ والتخفيف الحدى ٠٠٠ ٢٠٠ وهلم جرا .

ونحسب جميع هذه القيم من العلاقات التالية :

$$m = C_{min}\ V_{min}\ 10^6 \qquad (a)$$

$$C_{min} = 1 : \frac{V_{min}\ 10^6}{m} = \frac{m}{V_{min}\ 10^6} = \frac{1}{V_{lim}} \qquad (b)$$

$$V_{min} = \frac{V_{lim}\ m}{10^6} \qquad (c)$$

حيث m ـ الكمية الصغرى المكتشفة مقدرة بالميكروجرام ،

C_{min} ـ التركيز الأصغرى (الحدى) مقدرا بالجرام/ملليلتر ،

$V_{lim} = 1/C_{min}$ ـ التخفيف الحدى مقدرا بالملليلتر/جرام ،

V_{min} ـ حجم المحلول الأصغرى اللازم للكشف عن الأيون المطلوب مقدرا بالملليلتر .

وعلى هذا الأساس ، فإنه بمعرفة القيمتين C_{min} و V_{min} يمكن حساب الكمية الصغرى المكتشفة (m) . كما أن معرفة V_{lim} و m تسمح بحساب كل من التركيز الأصغرى (الحدى) C_{min} والحجم الأصغرى (V_{min}) من المحلول المائى الذى يحتوى على الكمية الصغرى المكتشفة من الأيونات المطلوبة .

مثال : يمكن الكشف عن أيونات النحاس بتفاعلها مع النشادر حيث تعطى مع هذا الأخير لونا شديد الزرقة ناجما عن تكوين الأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($m = 0.2\ \mu g$ ، $C_{min} = 1:250000$) . احسب الحجم الأصغرى بالملليلتر من المحلول المائى ذى التركيز الحدى والذى يحتوى على الكمية الصغرى المكتشفة من أيونات النحاس . لحساب حجم المحلول المائى ذى التخفيف الحدى ، والذى يحتوى على ٠,٢ ميكروجرام من أيونات النحاس ، نقوم بما يلى : من الممكن الكشف عن ١ جرام (10^6 ميكروجرام) من أيونات النحاس إذا كانت هذه الكمية مذابة فى حجم (V_{lim}) لا يتجاوز ٢٥٠٠٠٠ ملليلتر (وذلك لأن $C_{min} = 1:250000$ و $V_{lim} = \frac{1}{C_{min}}$) .

إذن ، فللكشف عن ٠,٢ ميكروجرام من أيونات النحاس ينبغى أخذ حجم من المحلول يحسب من العلاقة (c) :

$$V_{min} = \frac{250000 \cdot 0.2}{10^6} = 0.05\ ml$$

وهكذا يتطلب الكشف الأكيد عن أيونات النحاس فى محلول ذى تركيز حدى وبواسطة النشادر ، أخذ عينة للتحليل لا يقل حجمها عن ٠,٠٥ ملليلتر (أى حوالى نقطة واحدة من المحلول) .

تتعين حساسية التفاعل أيضا بالزمن الذى يجرى خلاله التفاعل . وبناء على ذلك ، فإن التفاعلات الأكثر حساسية هى التفاعلات التى يتفاعل فيها الكاشف مع الأيون المطلوب خلال وقت أقصر . فمثلاً يمكن الكشف عن الأيونات Mg^{2+} بواسطة فوسفات الصوديوم الأحادى Na_2HPO_4 أو كربونات الصوديوم Na_2CO_3 علماً بأن الراسب $MgNH_4PO_4$ الناشىء من التفاعل مع الكاشف الأول فى وسط نشادرى يتكون بسرعة أكبر من سرعة تكوين الراسب $Mg_2(OH)_2CO_3$

الناجم عن التفاعل مع الكاشف الثانى . ينتج عن ذلك أن التفاعل الأكثر حساسية بين التفاعلين المذكورين هو التفاعل مع Na_2HPO_4 .

يمكن الكشف عن أيونات البوتاسيوم بواسطة حمض كلورو البلاتينيك أو حمض الطرطريك أو كوبلتى نتريت الصوديوم . غير أن حمض كلورو البلاتينيك لا يرسّب كلوروبلاتينات البوتاسيوم من ١ مليلتر من محلول KCl ذى التركيز ٠,٠٢ عيارى حتى ولو بعد مرور ٣ دقائق ، فى حين أن التأثير بحمض الطرطريك عند نفس الظروف السابقة يجعل الراسب $KHC_4H_4O_6$ يترسب خلال دقيقتين . أما كوبلتى نتريت الصوديوم ، فيتفاعل حالاً مكوناً راسباً أصفر من $K_3[Co(NO_2)_6]$. إذن فالتفاعل الأخير أكثر حساسية من التفاعلين الأول والثانى .

تتعلق حساسية التفاعل بالظروف التى يجرى عندها هذا الأخير ، ولا تحافظ على قيمتها إلا عند التقيد التام بجميع ظروف إجراء التفاعل . هذا وتتغير حساسية التفاعل فى وجود مواد غريبة .

ولما كانت حساسية التفاعل تتأثر بعوامل مختلفة لذا فإن طرق رفعها مهمة جدا بالنسبة للمحلل الكيميائى .

بند ٨ ـ طرق رفع حساسية التفاعلات

لما كانت حساسية التفاعل تتوقف على الكمية الصغرى المكتشفة والتركيز الأصغرى والتخفيف الحدى ، وهذه ترتبط بدورها بتركيز المادة المراد الكشف عنها ، لذا فمن الطبيعى أن رفع حساسية التفاعل يمكن أن يتم ، قبل كل شىء ، عن طريق زيادة تركيز هذه المادة فى المحلول .

ومن الممكن رفع حساسية التفاعل باستعمال كواشف نقية كيميائيا وخالية من أية شوائب تعيق سير هذا التفاعل ، أو بفصل مسبق للأيونات الغريبة التى تعرقل سير التفاعل أو حصرها أيضا . كما تستعمل لرفع حساسية التفاعلات أيضا عملية تبخير المحاليل (من أجل زيادة التركيز) وعملية الترسيب المسبق على هيئة مركب قليل الذوبان ثم إذابة هذا المركب فى مذيب مناسب وكذلك طرق التحليل الكروماتوجرافية (انظر الباب العاشر ، بند ٢) واستخلاص المركبات بواسطة

المذيبات العضوية (انظر الباب العاشر ، بند ٣) والترسيب المشترك (انظر الباب العاشر ، بند ٤) والتقطير (انظر الباب العاشر ، بند ٥) وغيرها من الطرق الخاصة .

العوامل التى تخفض حساسية التفاعلات : يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أنه عندما تتغير العوامل التى تؤثر تأثيرا ملموسا على التفاعلات فإن حساسية التفاعل قد لا تزداد فحسب بل وقد تنخفض أيضا .

فالتسخين ، مثلا ، يساعد على زيادة سرعة التفاعل وبالتالى يؤدى إلى رفع ذوبانية المركب المترسب ، الأمر الذى ينجم عنه انخفاض حساسية التفاعل .

وهكذا ، فإن ترسيب الأيونات Na^+ بواسطة أنتيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية KH_2SbO_4 على هيئة NaH_2SbO_4 يتم بصورة أفضل فى البرودة وذلك لأن ذوبانية NaH_2SbO_4 تزداد كثيراً أثناء التسخين ولن يظهر الراسب عندئذ .

إن إضافة فائض من الكاشف يساعد على رفع حساسية التفاعل إلا أنه يؤدى أحيانا إلى إذابة الراسب (نظرا لتكون أيون معقد) مما يخفض حساسية التفاعل فى هذه الحالة . وهكذا نرى أن ترسيب الأيونات Hg^{2+} على هيئة راسب بلورى أحمر من HgI_2 وبوجود فائض من اليوديد المضاف يؤدى إلى إذابة HgI_2 وتكوين أيون معقد عديم اللون هو $[HgI_4]^{2-}$.

$$Hg^{2+} + 2\,I^- \longrightarrow \downarrow Hg\,I_2$$

$$Hg\,I_2 + 2\,I^- \longrightarrow [Hg\,I_4]^{2-}$$

تؤثر كل من حمضية أو قلوية الوسط تأثيرا شديدا على حساسية التفاعل . فالعديد من التفاعلات لا يجرى إلا فى وسط معين ، ففى حال عدم التقيد بمثل هذا الشرط فإن التفاعل لن يتم أو قد يجرى فى الاتجاه غير المرغوب فيه .

حصر الأيونات الضارة : كثيرا ما يصطدم المحللون الكيميائيون أثناء تنفيذهم للعمليات التحليلية بتفاعلات ثانوية تعقد سير التحليل حيث يتفاعل الكاشف فى آن واحد مع المكون المراد الكشف عنه ومع الأيونات الغريبة الموجودة فى المخلوط المحلل . وقد يسبب هذا الأمر عددا من الظواهر غير المرغوب فيها : كانخفاض

حساسية التفاعلات (الكواشف)، وترسيب مادة أخرى إلى جانب المادة الرئيسية المراد ترسيبها علما بأن المادة الأولى يجب أن تبقى فى المحلول أثناء عملية التحليل، وذوبان المادة المراد ترسيبها جزئيا أو كليا، والتغير غير المرغوب فيه الذى يطرأ على لون المحلول أو الراسب.

يمكن وقف تأثير الأيونات الغريبة باستخدام مكونات المعقدات والمواد المؤكسدة والمختزلة وغيرها. وتسمى هذه الطريقة بحصر أو تستير الأيونات الضارة.

وتستخدم من بين المواد اللاعضوية كمواد محاصرة كل من السيانيدات والثيوسيانات والفلوريدات والفوسفات وأكسالات الفلزات القلوية والأمونيوم. وتعرف أيضا مجموعة من المواد العضوية يطلق عليها اسم مكونات المعقدات. وتنتمى إليها كل من الثيوكرباميد وحمض الطرطريك وحمض السيتريك وحمض الأكساليك وحمض الساليسيليك، وكذلك الكومبليكسونات.

هذا وتطبق وسائل الحصر على نطاق واسع فى التحليل الكيميائى.

عند تفاعل الأيونات Co^{2+} مع ثيوسيانات الأمونيوم يظهر لون أزرق شديد:

$$Co^{2+} + 4NCS^- \rightleftharpoons [Co(NCS)_4]^{2-}$$

وتعرقل أيونات الحديديك هذا التفاعل نظرا لتشكل ثيوسيانات الحديد ذات اللون الأحمر الدموى ولهذا يصبح اللون الأزرق الناجم عن $[Co(NCS)_4]^{2-}$ غير واضح. فلحصر الأيونات Fe^{3+} يضاف إلى المحلول المدروس فلوريدات أو فوسفات أو أكسالات أو غيرها حيث تشكل هذه المواد مع أيونات الحديديك فى وسط شديد الحمضية مركبات معقدة ثابتة لا تعيق الكشف عن أيونات الكوبلت.

بند ٩ ـ مفهوم الطريقتين الجزئية والمنتظمة فى التحليل الكيفى

التحليل الجزئى: عند الكشف عن أيونات مستقلة لا يتسنى لنا دائما وبسرعة انتقاء كاشف خاص يعطى راسبا أو لونا مميزا مع الأيونات المراد كشفها فقط. وتتعقد هذه المهمة كثيرا بوجود أيونات غريبة قد تعطى نواتج مشابهة أو تسبب صعوبات أخرى أثناء عملية التحليل. ويتعقد التحليل بنوع خاص عندما يفوق كثيرا

تركيز الأيونات الغريبة تركيز الأيونات المراد كشفها.

ولتحليل مخلوط من عدة مواد متقاربة بخواصها الكيميائية ينبغى فصل هذه المواد أولا ومن ثم إجراء تفاعلات خاصة على الأيونات بمفردها. ولهذا فإن التحليل الكيفى لا يتضمن تفاعلات الكشف عن الأيونات فحسب بل وطرق فصلها أيضا. وتأتى بعد طرق الفصل قضية التعرف (تعيين هوية) على أيونات العناصر المستقلة (أى تعيين هويتها).

وتطلق على التفاعلات التى تسمح بالكشف عن الأيونات المطلوبة فى عينات من مخلوط معقد بشرط إبعاد تأثير الأيونات الغريبة تسمية التفاعلات الجزئية. أما طريقة التحليل المعتمدة على استخدام التفاعلات الجزئية، فتسمى بالتحليل الجزئى. وعلى هذا الأساس، فإن التحليل الكيفى الجزئى هو طريقة للكشف عن الأيونات المطلوبة فى عينات مستقلة من المحلول الخاضع للتحليل حيث يتم هذا الكشف بواسطة تفاعلات جزئية تستخدم بدون تتابع محدد. ويجرى التحليل الجزئى فى أنابيب الاختبار.

ولقد أعد طريقة التحليل الجزئى بالتفصيل العالم ن. تانانايف. وهى تتلخص فى معالجة عينات مستقلة صغيرة من المحلول المدروس بكواشف (أو مخاليط من عدة كواشف) تزيل تأثير الأيونات الغريبة التى تعيق الكشف عن الأيونات المطلوبة. وبعد ذلك يكشف عن الأيونات المطلوبة بواسطة تفاعلات مميزة. وليس من المهم هنا أن نكشف أولا عن الكاتيونات ثم عن الأنيونات أو العكس. وتستعمل فى طريقة التحليل الجزئى، قبل كل شىء، كواشف انتقائية عالية الحساسية تسمح بالكشف عن الأيون المطلوب مع حضور أيونات أخرى. ولا تتطلب هذه الطريقة وقتا طويلا وهى تسمح بالكشف عن هذه الأيونات أو تلك دون التقيد بالعمليات الطويلة للفصل المتتابع للأيونات عن بعضها البعض.

ويمكن التحليل الجزئى من الكشف بسرعة عن العدد المحدد (من واحد إلى خمسة) للأيونات الموجودة فى مخلوط ذى تركيب معروف تقريبيا. وليس من الضرورى هنا إجراء تحليل كيفى كامل على العينة المدروسة بل يحتاج الأمر فقط إلى التأكد من وجود أو غياب بعض المكونات فى هذه العينة.

مثال : ان الكشف عن ايونات الرصاص فى محلول مدروس يتم بالطريقة الجزئية عن طريق ترسيبها بكرومات البوتاسيوم . عندئذ تكوّن الايونات Pb^{2+} راسبا أصفر قليل الذوبان هو كرومات الرصاص $PbCrO_4$ وبما أن الأيونات الأخرى (Ag^+ ، $[Hg_2]^{2+}$ ، Hg^{2+} ، Ba^{2+} ، Sr^{2+}) ، بالإضافة إلى ايونات الرصاص ، تكون أثناء التأثير عليها بكرومات البوتاسيوم رواسب قليلة الذوبان من الكرومات أيضا ، لذا فانه من أجل ازالة تأثير الايونات المعيقة ترسّب الايونات Pb^{2+} مسبقا على هيئة كبريتات وذلك بالتأثير عليها بـ H_2SO_4 المخفف . ويذاب الراسب المتكون $PbSO_4$ فى محلول أسيتات الأمونيوم . عندئذ تنتقل ايونات الرصاص الى المحلول على هيئة اسيتات الأمونيوم القاعدى فى حين لا تذوب الكبريتات الأخرى المترسبة مع $PbSO_4$ فى محلول أسيتات الأمونيوم . وبعد ذلك تضاف كرومات البوتاسيوم الى المحلول الحاوى على ايونات الرصاص . فى حال وجود ايونات الرصاص يتكون راسب أصفر من كرومات الرصاص مما يدل على وجود الايونات Pb^{2+} فى المحلول الخاضع للتحليل .

ويتمتع **التحليل الكيفى الجزئى** بعدد كبير من المزايا بالمقارنة مع غيره من طرق التحليل الكيميائية إلا أن له بعض العيوب أيضا .

التحليل المنتظم : من الممكن إجراء تحليل كامل لمخلوط متعدد المكونات بسرعة أكبر فيما لو طبقنا التحليل المنتظم .

عند تطبيق التحليل المنتظم ينبغى التقيد بنظام معين للفصل والكشف اللاحق للأيونات المطلوبة ، وذلك بخلاف التحليل الجزئى . ولهذا تؤخذ للتحليل عينة واحدة كبيرة نسبيا من المحلول المراد تحليله . ويتم فصل الأيونات إلى مجموعات بتتابع معين حيث يستعان لهذا الغرض بخواص الأيونات المتشابهة والمختلفة وذلك بالنسبة لتأثير بعض الكواشف ، أهمها كبريتيد الهيدروجين . تقسم مجموعات الأيونات إلى مجموعات صغيرة ثم يفصل كل أيون ضمن المجموعة الصغيرة ويكشف عنه بواسطة التفاعلات المميزة . وبتعبير آخر ، فإن الكشف عن الأيونات بواسطة التحليل المنتظم لا يتم أساساً إلا بعد فصل جميع الأيونات الأخرى المعيقة للكشف عن الأيونات المطلوبة من المحلول المحلل وذلك بإجراء عمليات متتابعة مختلفة .

بند ١٠ ـ التصنيف التحليلى للكاتيونات

تصنف الأيونات ضمن مجموعات تحليلية . ويعتمد تصنيف الكاتيونات فى مجموعات تحليلية على ذوبانية بعض الأملاح التى تكونها هذه الكاتيونات .

وبناء على التصنيف المقترح من قبل ن . مينشوتكين تقسم جميع أيونات الفلزات

(الكاتيونات) إلى مجموعتين كبيرتين :

أ) الأيونات التى تترسب من تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد الأمونيوم ؛

ب) الأيونات التى لا تترسب بتأثير الكاشفين المذكورين .

أما أيونات الفلزات التى تذوب كبريتيداتها فى الماء ، فتقسم بدورها إلى أيونات تترسب أو لا تترسب فى كربونات الأمونيوم .

وعلى هذا الأساس يعتبر كل من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم وكربونات الأمونيوم كاشفا عاما يستطيع التفاعل مع مجموعة كاملة من الأيونات .

لقد مرت سنوات عديدة على اقتراح ن . مينشوتكين لتصنيفه هذا . وخلال هذه الفترة ، اقترح علماء آخرون أكثر من مرة نظما مختلفة لتصنيف الكاتيونات . بيد أن التصنيف الأكثر انتشارا والمعتمد حتى الآن هو التصنيف القائم على المبادىء التى اقترحها ن . مينشوتكين .



ن . أ . مينشوتكين (١٨٤٢ ـ ١٩٠٧) : عالم روسى مشهور ألف فى عام ١٨٧٠ كتابا فى الكيمياء التحليلية شرح وعرض فيه من الوجهة العلمية هذا الفرع من علم الكيمياء

وبناء على هذا التصنيف تقسم الكاتيونات إلى المجموعات التحليلية الخمس التالية :

المجموعة التحليلية الأولى وتتضمن كاتيونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم والمغنسيوم وغيرها ؛

المجموعة التحليلية الثانية وتشمل كاتيونات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم (الراديوم) ؛

المجموعة التحليلية الثالثة وتتألف من كاتيونات النيكل والكوبلت والمنجنيز

والخارصين والحديد الثنائية التكافؤ وكاتيونات الالومنيوم والكروم والحديد وغيرها الثلاثية التكافؤ ؛

المجموعة التحليلية الرابعة وتشتمل على كاتيونات الفضة الأحادية التكافؤ وكاتيونات الزئبقوز ، وكاتيونات الرصاص والنحاس والكادميوم الثنائية التكافؤ وكاتيونات الزئبقيك ، وكاتيونات البزموت الثلاثية التكافؤ وغيرها ؛

المجموعة التحليلية الخامسة وفيها أيونات القصدير الثنائية التكافؤ وأيونات الزرنيخ والأنتيمون الثلاثية التكافؤ وأيونات القصدير الرباعية التكافؤ والأيونات المتكونة من الزرنيخ والأنتيمون الخماسى التكافؤ .

ويستند تصنيف الكاتيونات المذكور أعلاه إلى استخدام الكواشف العامة التالية : حمض الهيدروكلوريك وكبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم وكربونات الأمونيوم .

تنتمى إلى المجموعة التحليلية الأولى الكاتيونات التى لا يوجد لها كاشف عام يستطيع أن يرسّب فى آن واحد كاتيونات هذه المجموعة وهى موجودة معا .

وتنتمى إلى المجموعة التحليلية الثانية الكاتيونات التى تترسب فى وسط محايد أو قلوى بكاشف عام هو كربونات الأمونيوم ، وبوجود NH_4Cl . وتتكون هذه الرواسب على هيئة مركبات غير ذوابة فى الماء ألا وهى الكربونات .

وخلافا لكاتيونات المجموعات التحليلية الثالثة والرابعة والخامسة ، فإن كاتيونات هذه المجموعة لا ترسب بكبريتيد الأمونيوم أو كبريتيد الهيدروجين على هيئة كبريتيدات .

وتنتمى إلى المجموعة التحليلية الثالثة الكاتيونات التى تترسب من وسط محايد وقلوى على هيئة كبريتيدات (أيونات الحديد والمنجنيز والخارصين والنيكل والكوبلت) وهيدروكسيدات (أيونات الألومنيوم والكروم) وذلك بواسطة كبريتيد الأمونيوم .

وكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ، بخلاف كاتيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة ، لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين من محلول شديد الحمضية على هيئة كبريتيدات .

وتدخل فى المجموعتين الرابعة والخامسة الأيونات التى تترسب من محلول حمضى بواسطة كبريتيد الهيدروجين وذلك على هيئة مركبات كبريتية (كبريتيدات وثيو أنهيدريدات) لا تذوب فى الماء والأحماض المخففة .

وخلافا لكبريتيدات المجموعة التحليلية الرابعة التى لا تذوب فى محاليل كبريتيد الأمونيوم المتعدد ، فإن المركبات الكبريتية لأيونات المجموعة التحليلية الخامسة تذوب فى محلول كبريتيد الأمونيوم المتعدد مكونة أملاحا كبريتيدية (انظر الباب السادس ، بند ١) .

تقسم المجموعة التحليلية الرابعة إلى فئتين . وترسب كاتيونات الفئة الأولى من المجموعة الرابعة بحمض الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات ، ولهذا تسمى الفئة الأولى من المجموعة الرابعة بفئة حمض الهيدروكلوريك أو فئة الفضة وتتألف من كاتيونات الفضة والزئبقوز والرصاص . وتنتمى إلى الفئة الثانية من المجموعة الرابعة أيونات العناصر التى تذوب كلوريداتها فى الماء ، وهى كاتيونات النحاس والزئبقيك والكادميوم والبزموت .

إن تصنيف الكاتيونات المذكور أعلاه إلى خمس مجموعات تحليلية يسهل كثيرا عمل المحلل الكيميائى . فإذا استخدمت الكواشف الموافقة حسب تتابع معين أمكن فصل مخلوط معقد مؤلف من جميع الكاتيونات إلى خمس مجموعات تحليلية ومن ثم دراسة كل مجموعة على حدة بالتفصيل .

وإلى جانب تصنيف الكاتيونات المذكور الذى يعتمد على استعمال كاشف عام هو كبريتيد الهيدروجين هناك أنواع أخرى من التصنيف تعتمد على طرق تحليل لا يستخدم فيها كبريتيد الهيدروجين وهى :

١ ـ طريقة التحليل النشادرية ـ الفوسفاتية ؛

٢ ـ طريقة التحليل القلوية الحمضية ؛

٣ ـ طريقة التحليل القلوية الكبريتيدية ؛

٤ ـ طريقة التحليل بالثيواسيتاميد ؛

٥ ـ الطريقة الكروماتوجرافية وغيرها .

يجب أن تسبق الالمام العملى بطرق تحليل كل مجموعة من الكاتيونات دراسة المواضيع الأساسية النظرية التى يتعرض لها الطلاب عند تعرّفهم على الطرق العملية للكشف عن أيونات كل مجموعة . ولهذا سنبدأ بدراسة بعض المواضيع النظرية .

بند ١١ ـ قانون مندلييف الدورى كأساس لدراسة الخواص الكيميائية التحليلية للعناصر

يعتبر قانون د . مندلييف الدورى الأساس النظرى لعلم الكيمياء عامة والكيمياء التحليلية خاصة . ولهذا فهو يحتل مكانة كبرى عند المحلل الكيميائى . فبناء على وضع العناصر فى الجدول الدورى يمكن التنبؤ بخواص هذه العناصر والأيونات المتكونة منها وتعيين مدى تأثير هذه الكواشف الكيميائية أو تلك على الأيونات البسيطة والمعقدة . وعندما نعرف وضع العنصر فى الجدول الدورى نستطيع التنبؤ بدرجة أكسدته العليا والدنيا وبنوع المركبات المكونة من العناصر الكيميائية وخواصها وطبيعة التفكك الالكترونى والذوبانية فى الماء والأحماض والقلويات وخواص الأكسدة والاختزال وغيرها . وتنمّى دراسة القانون الدورى المحاكمة الكيميائية عند المحللين الجدد وتعودهم على الاستقلال فى العمل وتسهل البحث عن تفاعلات تحليلية جديدة وتساعد على وضع مخططات لتحليل الكاتيونات والأنيونات وغير ذلك . هذا ويعمل تطبيق القانون الدورى فى الكيمياء التحليلية على تطوير هذا الفرع من العلم من الناحيتين النظرية والعملية .

وكما هو معلوم ، فإن الخواص الكيميائية لذرات وأيونات مختلف العناصر تتوقف على بنائها الألكترونى (التشكل configuration) وأنصاف أقطارها وشحنة الأيونات .

فمثلا ، عندما نقارن ذوبانية هيدروكسيدات كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية من الجدول الدورى نلاحظ أن :

١ ـ هيدروكسيدات الفلزات القلوية (المجموعة I A) ذوابة فى الماء علما بأن هيدروكسيد الليثيوم ، الذى يتمتع أيونه بأصغر نصف قطر ، أقل ذوبانا من هيدروكسيدات الفلزات القلوية الأخرى .

٢ ـ هيدروكسيدات الفلزات القلوية الأرضية (المجموعة II A) أقل ذوبانية من هيدروكسيدات الفلزات القلوية علما بأن ذوبانيتها تتضاءل ابتداء من الراديوم الذى يتميز أيونه بأكبر نصف قطر حتى البيريليوم الذى يتمتع أيونه ، كما هو الحال عند الليثيوم ، بأصغر نصف قطر ضمن كاتيونات الفلزات القلوية الأرضية الأخرى .

تتناقص ذوبانية كبريتات عناصر المجموعة الثانية من الجدول الدورى عكسيا من البيريليوم حتى الراديوم أى كلما ازداد نصف قطر أيونات الفلزات القلوية الأرضية . فأكثر الكبريتات ذوبانا كبريتات البيريليوم (يساوى نصف قطر أيونه ٠,٣٤ Å) وأقلها ذوباناً كبريتات الباريوم والراديوم (يساوى نصف قطر الأيون Ba^{2+} ١,٤٣ Å) ويبلغ نصف قطر الأيون SO_4^{2-} ٢,٩٥ Å .



د . إ . مندلييف (١٨٣٤ ـ ١٩٠٧) : عالم روسى عظيم . أول من اكتشف القانون الدورى ووضع الجدول الدورى للعناصر الكيميائية

وبتعبير آخر ، فانه كلما قل الفرق بين أنصاف أقطار الكاتيونات والأنيونات المكونة للمركب ، انخفضت ذوبانية هذا المركب .

ونشير أيضا إلى تأكيد هام جدا للوضع المذكور آنفا . إذ أن جميع كاتيونات العناصر p و d التى تتميز بنيتها الألكترونية الخارجية بوجود ١٨ أو ١٨ +٢ الكترونا مثل Cu^{2+} ، Ag^{+} ، Au^{3+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Sn^{2+} ، Sn^{IV} ، Pb^{2+} ، As^{III} ، As^{V} ، Sb^{III} ، Sb^{V} ، Bi^{III} ، تكوّن عند تفاعلها مع أيونات الكبريتيد كبريتيدات قليلة الذوبان فى الماء (مركبات كبريتية) . وترسب هذه الكبريتيدات فى المحاليل الحامضية بتأثير الكبريتيد .

أضف إلى ذلك أن ذوبانية كبريتيدات العناصر Zn و Cd و Hg التى تدخل فى

المجموعة II B تنخفض من الخارصين حتى الزئبق أى كلما ازداد نصف قطر الأيونات (Zn^{2+} = ٠,٨٣ Å و Cd^{2+} = ١,٠٣ Å و Hg^{2+} = ١,١٢ Å و S^{2-} = ١,٨٦ Å) وارتفعت شحنة النواة (العدد الذرى) .

ان كبريتيدات الأيونات الثنائية الشحنة مثل : المنجنيز (r_i = 0.91 Å) والحديد (r_i = 0.83 Å) والكوبلت (r_i = 0.82 Å) والنيكل (r_i = 0.78 Å) (المجموعتين VII B و VIII B) لا ترسب فى محلول حمضى ولكنها تترسب بواسطة كبريتيد الأمونيوم من محلول قلوى ـ نشادرى . أما أيونات العناصر الثلاثية والرباعية الشحنة ذات الطبقة الخارجية الالكترونية ٨ + ٣,٨ + ٤ و ٨ + ٥ مثل Be^{2+} و Cr^{3+} (Al^{3+} ، Ga^{3+} ، In^{3+} ، Tl^{3+}) فتعطى بتفاعلها مع $(NH_4)_2S$ هيدروكسيدات قليلة الذوبان وذلك بدلا من الكبريتيدات .

هذا ومن الممكن سرد أمثلة أخرى على العلاقة المتبادلة بين خواص الأيونات ووضع العناصر فى الجدول الدورى وتشكلها الألكترونى وأنصاف أقطار الأيونات .

بند ١٢ ـ المجموعات التحليلية وجدول د . منديلييف الدورى

عند تقسيم الكاتيونات إلى مجموعات تحليلية يبدو وكأنه من الطبيعى توزيعها حسب مجموعات جدول منديلييف الدورى . إلا أن هذا التوزيع لا يعطى تلك السهولة التى تنشأ لدى وضع الكاتيونات ضمن مجموعات تحليلية تعتمد على التباين فى ذوبانية كلوريدات وكبريتيدات وهيدروكسيدات وكربونات مختلف العناصر . هذا من ناحية ، ومن ناحية ثانية ، فلو كان بالإمكان تقسيم الكاتيونات إلى مجموعات وفقا لوضع العناصر فى الجدول الدورى لكان من المستحيل تقسيم الأيونات بهذه الطريقة وذلك لأن العنصر الواحد المنتمى إلى مجموعة اللافلزات يعطى عدة أيونات ذات خواص مختلفة ، وهذا ما تتمتع به مثلا أيونات حمض الكبريتوز وحمض الكبريتيك وحمض كبريتيد الهيدروجين وحمض الثيوكبريتيك وما شابهها .

إن بعض العناصر من الفلزات لا تكون نوعا واحدا من الأيونات بل عدة أنواع

(من بينها الأنيونات) تتميز بخواص مختلفة . مثال ذلك Cr^{2+} ، Cr^{3+} ، CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، Mn^{2+} ، Mn^{3+} ، MnO_4^{2-} ، MnO_4^{-} ، MnO^{-} ، V^{2+} ، V^{3+} ، VO^{3+} ، VO_4^{3-} ، VO_3^{-} ، $V_2O_4^{4+}$ ، $V_2O_7^{4-}$ وغيرها . وفى الجدول الدورى تقسّم العناصر إلى مجموعات تبعاً لأعدادها الذرية أى تبعاً لشحنات نواها . أما فى الكيمياء التحليلية ، فيتم توزيع الأيونات ضمن مجموعات تحليلية حيث يستند هذا التوزيع إلى مدى تأثير الأيونات بعوامل مختلفة . وهناك علاقة معينة بين التصنيف التحليلى للأيونات وجدول منديلييف الدورى . بيد أن التصنيف التحليلى للأيونات يختلف من حيث المبدأ عن توزيع العناصر الكيميائية داخل مجموعات جدول منديلييف الدورى .

بند ١٣ ـ المحلول كوسط لاجراء التفاعلات التحليلية

تجرى غالبية التفاعلات المستعملة فى التحليل الكيفى فى محاليل مائية . وعندما تذوب المادة فى الماء أو فى مذيب آخر يتكون محلول متجانس تماما يتمتع فى جميع أجزائه بتركيب كيميائى واحد وخواص فيزيائية واحدة . ولا يجوز النظر إلى المحاليل كمجرد مخاليط ميكانيكية . فأبحاث د . منديلييف تؤكد بأن المحاليل تذكرنا من حيث خواصها بالمركبات الكيميائية . ويوافق عملية الذوبان دوما امتصاص أو انتشار الحرارة كما ينجم عنها تغير فى الحجم .

لقد أثبتت دراسة المحاليل أنه يوجد فى العديد منها ما يسمى بالمتذاوبات (solvates) ، وهى مركبات غير ثابتة مؤلفة من أيونات وجزيئات المواد المذابة وجزيئات المذيبات . ففى المحاليل المائية تسمى مركبات أيونات وجزيئات المواد المذابة مع جزيئات الماء بالهيدرات . وعند تبلور بعض المواد فى المحاليل المائية يكوّن الماء مع جزيئات المادة مركبات ثابتة تسمى بالهيدرات البلورية . وهكذا تعطى جزيئات كبريتات النحاس مع جزيئات الماء الهيدرات البلورى $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$. أما الماء الذى يشترك فى تكوين الهيدرات البلورية ، فيسمى بماء التبلور .

عند حدوث تأثيرات متبادلة كيميائية تدخل المواد فى التفاعل بنسب متكافئة . أما التأثير المتبادل بين المادة المذابة والمذيب ، فلا يتقيد بمثل هذه النسب . إلا أن

كل مادة تتميز بذوبانية معينة فى كل مذيب (وفى ظروف معينة).

ولقد اتفق على أن يعبر عن ذوبانية المواد الجيدة الذوبان (انظر أدناه) بعدد الأجزاء الوزنية من المادة الموجودة فى ١٠٠ جزء وزنى من محلول مشبع عند درجة حرارة معينة. وهكذا فإن التعبير «ذوبانية NH_4NO_3 عند الدرجة ٢٠ مئوية هى ٦٦,١٪» يعنى أن المحلول المشبع من NH_4NO_3 يحوى عند الدرجة ٢٠ مئوية ٦٦,١ جراما من NH_4NO_3 فى ١٠٠ جرام من المحلول.

أما ذوبانية المواد القليلة الذوبان، فيعبر عنها بعدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة التى توجد فى لتر واحد من محلول مشبع (عند درجة الحرارة المعطاة). فمثلا، ذوبانية كبريتات الكالسيوم عند الدرجة ٢٠ مئوية تساوى ٨×١٠^{-٣} مول/لتر (٠,٠٠٨ مول/لتر).

ويمكن التعبير عن علاقة ذوبانية المواد بدرجة الحرارة بيانيا. ولهذا الغرض تدرج على المحور الأفقى قيم درجة الحرارة وعلى المحور الرأسى كمية المادة فى المحلول مقدرة بالجرامات. فإذا وصلنا فى مجموعة الاحداثيين هذه بين النقط الموافقة لذوبانية المادة عند درجات الحرارة المعطاة، حصلنا على خط بيانى يعبر عن علاقة ذوبانية هذه المادة بدرجة الحرارة.

بند ١٤ ـ تصنيف المحاليل

تقسم المحاليل إلى محاليل مشبعة وغير مشبعة ومفرطة التشبع. ويعرّف المحلول المشبع بأنه المحلول الحاوى على الكمية العظمى من المادة التى يمكن أن تذوب فى كمية معلومة من المذيب وذلك عند درجة حرارة معينة (حيث يتكون عندئذ محلول ثابت).

وعند إضافة كميات جديدة من المادة المعنية إلى هذا المحلول لن يتغير تركيزه، فالطوران الصلب والسائل يكونان فى حالة توازن.

إن أى محلول يحوى كمية من المادة المذابة أقل منها عند المحلول المشبع يسمى بالمحلول غير المشبع. فعند إضافة كميات جديدة من المادة المعنية إلى هذا المحلول يستمر ذوبان هذه المادة ويزداد من جراء ذلك تركيز المحلول. وأخيرا تكون المحاليل

مفرطة التشبع عندما يكون تركيز المادة المذابة فيها أكبر من ذوبانية هذه المادة عند درجة الحرارة المعنية وفى الكمية المعطاة من المذيب. وعند إضافة بلورات إلى محلول مفرط التشبع تتبلور حالا الكمية الفائضة من المادة الذوابة وتنفصل من المحلول.

تسمى المحاليل الحاوية على كميات كبيرة من المادة المذابة التى يقترب تركيزها من تركيز محلولها المشبع، بالمحاليل المركزة. أما المحاليل الحاوية على كميات قليلة من المادة المذابة، التى يختلف تركيزها اختلافا شديدا عن تركيز المحاليل المشبعة، فتسمى بالمحاليل المخففة.

بند ١٥ ـ تأثير المذيب على خواص المادة المذابة

كان من نتيجة الأبحاث المتعددة فى مجال المحاليل أن جرى الانتباه إلى الدور الهام لتأثير الطابع المستقل للمذيب على حالة الأيونات فى المحاليل. ولقد أبرز د. مندبلييف لأول مرة الأهمية الكبرى للتأثير الكيميائى المتبادل بين جزيئات كل من المادة المذابة والمذيب. وبناء على نظرية مندبلييف طوّر ا. كابلوكوف الأفكار الصحيحة حول تفاعل التفكك الألكتروليتى باعتباره عملية تأثير متبادل بين الألكتروليت المذاب والمذيب.

وفى الوقت الراهن، وبناء على أبحاث عدد من العلماء يمكن التأكيد بكل دقة على أن المادة الواحدة يمكن أن تنسب إلى فئة الألكتروليتات القوية أو فئة الألكتروليتات الضعيفة وذلك تبعا للمذيب المذابة فيه (انظر بند ١٧، ص ٩٢). وبتعبير آخر، فإن الألكتروليتات القوية فى المحاليل المائية قد تظهر ضعيفة فى محاليل غير مائية.

وعلى هذا الأساس، يصبح من الواضح أن التفكك الألكتروليتى الكامل وعدم القدرة على التفكك الألكتروليتى هما حالتان حديتان تخصان فقط وضع الألكتروليتات فى المحاليل المائية.

بند ١٦ ـ الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز المحاليل

يعبر عن تركيز المحاليل بالطرق التالية :

١ ـ بالنسب المئوية ($C_{\%}$) أى بعدد الجرامات من المادة المذابة فى ١٠٠ جرام من المحلول :

$$C_{\%} = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \times 100 = \frac{a_1}{q} \times 100 \qquad (1)$$

حيث a_1 ـ كمية المادة المذابة مقدرة بالجرام ؛

a_2 ـ كمية المذيب مقدرة بالجرام ؛

q ـ كتلة المحلول مقدرة بالجرام وتساوى $a_1 + a_2$

وبكلمة أخرى يعبر عن التركيز المئوى للمحلول بالعدد الدال على جرامات المادة المذابة فى ١٠٠ جرام من المحلول المعطى .

مثال ١ : احسب تركيز محلول كربونات الصوديوم بالنسب المئوية ($C_{\%}$) اذا علمت أن ٢٥ جراما من Na_2CO_3 مذابة فى ٢٥٠ مليلتر من الماء .

الحل . فى هذه الحالة $a_1 = 25$ g و $a_2 = Vp$ ، حيث V ـ الحجم و ρ ـ كثافة* المذيب ، أى أن $a_2 = 250 \times 1 = 250$ g و $q = 25 + 250 = 275$ g

لنضع قيمتى a_1 و a_2 فى العلاقة (١) :

$$C_{\%} = \frac{25}{25+250} \times 100 = \frac{2500}{275} = 9.09$$

٢ ـ بوحدات التركيز الجزيئى الجرامى (molarity) (C_M) ، أى بعدد الجزيئات الجرامية من المادة المذابة فى لتر واحد من المحلول :

$$C_M = \frac{m}{V} = \frac{a}{M_{ss} \cdot V} \qquad (2)$$

حيث m ـ عدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة المذابة ؛

a ـ كمية المادة المذابة مقدرة بالجرام ؛

V ـ حجم المحلول باللتر ؛

---

* الكثافة ρ هى نسبة كتلة الجسم الى حجمه وتقدر بالجرام/سم^3 أو الجرام/مليلتر.

M_{ss} ـ كتلة جزىء حرامى واحد من المادة المذابة (مقدرة بالجرام) .

وعندما $V = 1$ تأخذ العلاقة (2) الشكل التالى :

$$C_M = \frac{a}{M_{ss}} \qquad (2a)$$

وكثيرا ما يكتفى بالرمز C بدلا من C_M . ويرمز إلى التركيز الجزيئى الجرامى بالرمز M عندما تعطى قيمته بالأرقام . فمثلا يرمز إلى المحلول ذى التركيز الجزيئى الجرامى 0.1 بالرمز 0.1 M .

وبتعبير آخر ، يدل تركيز المحلول المعبر عنه بوحدات التركيز الجزيئى الجرامى على عدد الجزيئات الجرامية (المولات) للمادة المذابة الموجودة فى لتر واحد من هذا المحلول .

مثال ٢ : احسب التركيز الجزيئى الجرامى (C_M) لمحلول حمض الكبريتيك اذا علمت أنه فى ٥٠٠ مليلتر (٠,٥ ل) من المحلول يوجد ٤٩,٠٤ جرام من H_2SO_4

الحل . فى هذه الحالة ($m = \frac{a}{M_{ss}} = \frac{49.04}{98.08} = 0.5$) حيث يدل الرقم 98.08 على كتلة جزئ جرامى واحد من

لنضع قيمتى m و V فى العلاقة (2) :

$$C_M = \frac{49.04}{98.08 \times 0.5} = \frac{0.5}{0.5} = 1M$$

ويعبر أحيانا عن التركيز بعدد الجزيئات الجرامية من المادة فى ١٠٠٠ جرام من المذيب وليس فى ١٠٠٠ مليلتر من المحلول . وتسمى مثل هذه المحاليل بالمحاليل المولالية (molal solutions) وذلك لتمييزها عن المحاليل الجزيئية الجرامية (المولارية molar solutions) :

$$C_{mol} = \frac{m}{l}$$

حيث m ـ عدد المولات (الجزيئات الجرامية) من المادة المذابة ؛

l ـ عدد الألوف من الجرامات من المذيب .

٣ ـ بوحدات العيارية (C_N) أى بعدد المكافئات الجرامية (E) (gram - equivalent)

من المادة المذابة فى لتر واحد من المحلول :

$$C_N = \frac{n}{V} = \frac{a}{EV} \qquad (3)$$

حيث n ـ عدد المكافئات الجرامية ؛

a ـ كمية المادة المذابة مقدرة بالجرام ؛

V ـ حجم المحلول باللتر ؛

E ـ مكافىء المادة المذابة .

وأحيانا يكتفى بالرمز N بدلا من (C_N). ويرمز إلى عيارية المحلول بالحرف N (أو ع) عندما تعطى قيمتها بالأرقام . فمثلا يرمز إلى المحلول عشر العيارى بالرمز ٠,١ ع ويرمز إلى المحلول ذى العيارية ٠,٠١ بالرمز ٠,٠١ ع .

وعندما تكون العينة الوزنية(a)من المادة الأصلية مذابة فى لتر من المحلول ($V = 1l$) تأخذ المعادلة(3)الشكل التالى :

$$C_N = N = \frac{a}{E}$$

وعندما تكون العينة (a) من المادة الأصلية مذابة فى ٧ مليلتر نجد :

$$C_N = N = \frac{a \times 1000}{E\,V} \qquad (3a)$$

حيث V ـ حجم المحلول بالمليلتر.

وبتعبير آخر ، فإن تركيز المحلول المعبر عنه بوحدات العيارية يدل على عدد المكافئات الجرامية من المادة المذابة الموجودة فى ١ لتر من هذا المحلول .

مثال ٣ : احسب عيارية (C_N) محلول حمض الفوسفوريك اذا علمت أنه يوجد ٣٢,٦٦ جرام من H_3PO_4 فى ٢٥٠ مليلتر من المحلول .

الحل. نكتب فى هذه الحالة أن :

$$n = \frac{a}{E_{H_3PO_4}} = \frac{32.66}{32.66} = 1$$

حيث 32.66 ـ المكافئ الجرامى لحمض الفوسفوريك والذى يساوى $\frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{97.98}{3}$

لنضع قيمتى n و V (250 ml) فى العلاقة (3a) :

$$C_N = N = \frac{32.66 \times 100}{32.66 \times 250} = 4\ N$$

٤ ـ بكمية المادة المقدرة بالجرامات فى وحدة حجم المحلول . مثال ذلك ٠,٠١ جرام/مليلتر أو ٠,١ جرام/لتر .

٥ ـ بعدد جرامات المادة المذابة فى ١ مليلتر من المحلول أى بالعيار الحجمى (titre) T :

$$T = \frac{a}{V} = \frac{C_N\,E}{1000} = \frac{C_M\,M_{SS}}{1000} \qquad (4)$$

حيث a ـ وزن المادة المذابة بالجرام ؛

V ـ حجم المحلول بالمليلتر ؛

E ـ مكافئ المادة الأصلية بالجرام ؛

M_{SS} ـ كتلة جزىء جرامى واحد من المادة المذابة بالجرام.

وانطلاقاً من العلاقات (3) و (3a) و (4) يمكن كتابة المعادلات الأساسية التالية :

١) معادلة حساب العيارية :

$$N = \frac{T \times 1000}{E} = \frac{a \times 1000}{E \times V} \qquad (5)$$

حيث N ـ تركيز المحلول معبراً عنه بوحدات العيارية ،

a ـ وزن المادة بالجرام ؛

V ـ حجم المحلول بالمليلتر ؛

E ـ مكافئ المادة الأصلية بالجرام ؛

T ـ العيار الحجمى للمحلول بالجرام/مليلتر.

٢) علاقة الانتقال من العيارية إلى العيار الحجمى :

$$T = \frac{N \cdot E}{1000}$$

وبتعبير آخر ، فالعيار الحجمى هو عدد الجرامات من المادة المذابة الموجود فى ملليلتر واحد من المحلول المعنى .

ويعبر عن العيار الحجمى بالجرامات فى الملليلتر (ج/مل) .

مثال ٤ : احسب العيار الحجمى (أى كمية المادة بالجرامات فى ملليلتر واحد) لمحلول H_2SO_4 تركيزه الجزيئى الجرامى $1M$ ولمحلول H_3PO_4 ذى التركيز العيارى 4N (انظر المثالين ٢ و ٣) .

الحل . نحصل بعد وضع قيمتى a و V لكل من H_2SO_4 و H_3PO_4 فى المعادلة 4 على مايلى :

$$T_{H_2SO_4} = \frac{a}{V} = 49.04500 = 0.09808 \text{ g / ml}$$

$$T_{H_2SO_4} = \frac{C_M \cdot M_{SS}}{1000} = \frac{1 \times 98.08}{1000} = 0.09808 \text{ g / ml}$$

أو

$$T_{H_3PO_4} = \frac{a}{V} = \frac{32.66}{250} = 0.13046 \text{ g / ml}$$

أو

$$T_{H_3PO_4} = \frac{C_N \cdot E_{SS}}{1000} = \frac{4 \times 32.66}{1000} = 0.13064 \text{ g/ml}$$

٦ ـ ويعبر عن تركيز المحاليل بنسبة أجزاء كل من المادة المأخوذة والمذيب (الماء غالباً) . فمثلاً إذا كانت التجربة تحتاج إلى محلول حمض الكبريتيك المخفف بنسبة ١ : ٢ فهذا يعنى أن المحلول يحضّر بخلط جزء واحد من حمض الكبريتيك المركز مع جزئين من الماء .

بنـد ١٧ ـ الالكتروليتات القوية والضعيفة

يجرى أثناء عملية التفكك الالكتروليتى تفاعلان فى آن واحد ، هما تفكك الجزيئات إلى أيونات واتحاد الأيونات فى جزيئات . ويرمز إلى حالة التوازن الدينامى فى المحلول باشارة العكوسية « ⟷ » .

ولا تكون دائماً جزيئات الألكتروليت الموجودة فى المحلول متفككة إلى أيونات كلياً . فهناك الألكتروليتات القوية التى تتفكك جيداً إلى أيونات ، وهناك الالكتروليتات الضعيفة التى تتفكك قليلاً إلى أيونات . وتوجد الأيونات والجزيئات غير المتفككة فى حركة دائمة حيث تكوّن بمجموعها جملة متوازنة دينامية . وتتصف

هذه الجملة بأن عدد جزيئات الألكتروليت التى تتفكك إلى أيونات فى وحدة الزمن يساوى عدد الجزيئات التى تتكون من الأيونات . وهكذا نرى ، مثلاً ، أن محلول حمض الخليك ذا التركيز $0.1M$ يمثل جملة متوازنة من الشكل التالى :

$$\underset{98.66\ \%}{CH_3COOH} \rightleftarrows \underbrace{\underset{1.34\ \%}{H^+ + CH_3COO^-}}$$

وهذا يعنى أنه فى محلول مائى من حمض الخليك تركيزه $0.1\ M$ يوجد 98.66 % من الجزيئات فى حالة غير متفككة و 1.34 % على هيئة جزيئات متفككة .

تتفكك كلياً الألكتروليتات القوية فى المحاليل إلى أيونات . وتنتمى إلى هذه الفئة من الألكتروليتات جميع الأملاح تقريباً والأحماض والقواعد القوية .

بنـد ١٨ ـ درجـة التفـكك الألكتروليتى

درجة التفكك الالكتروليتى هى النسبة بين عدد الجزيئات الجرامية من الألكتروليت التى تفككت إلى أيونات والعدد الكلى للجزيئات الجرامية من الألكتروليت المذاب . ويرمز إليها بالحرف ألفا (α) :

$$\alpha = \frac{C_{dis}}{C_{tot}}$$

ودرجة التفكك الألكتروليتى عبارة عن عدد مجرد ، فهى تساوى الواحد الصحيح عند المحاليل المخففة للألكتروليتات القوية ، وأقل من الواحد عند محاليل الألكتروليتات الضعيفة . وللتعبير عن كمية الجزيئات المتفككة بالنسب المئوية يضرب العدد α بـ ١٠٠ ، فمثلاً درجة التفكك الألكتروليتى لمحلول من حمض الخليك تركيزه $0.1\ M$ هى 0.0135 أو $0.0135 \times 100 = 1.35\ \%$.

يؤثر التغير الذى يطرأ على تركيز محاليل الألكتروليتات تأثيراً قوياً على كل من عمليـة التفكك الألكتروليتى والعملية المعاكسة لها ، وهى التجمع (association) ، والتى تؤدى إلى تكوين الجزيئات من الأيونات . ومع تخفيف المحاليل تزداد درجة التفكك الألكتروليتى .

بنـد ١٩ ـ التفكك المتـدرج

تعطى جزيئات الأحماض الأحادية القاعدية عند تفككها الألكتروليتى أيوناً واحداً من الهيدروجين وتعطى الأحماض الثنائية القاعدية أيونين والأحماض الثلاثية القاعدية ثلاثة أيونات .

ويتم تفكك الأحماض العديدة القاعدية بصورة متدرجة ، مثال ذلك :

المرحلة الأولى $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$

المرحلة الثانية $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$

المرحلة الثالثة $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$

وتتفكك بصورة متدرجة أيضاً كل من القلويات العديدية القاعدية والأملاح والأحماض العديدة القاعدية والقواعد . مثال ذلك :

المرحلة الأولى $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons [Ca(OH)]^+ + OH^-$

المرحلة الثانية $[Ca(OH)]^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + OH^-$

وتكون المرحلة الأولى من التفكك الألكتروليتى للألكتروليتات أقوى بكثير من المرحلة الثانية وما يتبعها من مراحل أخرى . وهذا يوجد فى محلول مائى من حمض الفوسفوريك H_3PO_4 الكثير نسبياً من الأيونات H^+ و $H_2PO_4^-$ والقليل من HPO_4^{2-} والقليل جداً من PO_4^{3-} . وهذا يعنى ، بدوره ، أن H_3PO_4 حمض قوى و $H_2PO_4^-$ حمض ضعيف و HPO_4^{2-} حمض ضعيف جداً .

وطبقاً للتفكك المتدرج للأحماض العديدة القاعدية فإن تعادل هذه الأحماض بالقلويات يتم أيضاً بصورة متدرجة حيث تتكون من جراء ذلك أملاح حمضية ومعتدلة مثل NaH_2PO_4 و Na_2HPO_4 و Na_3PO_4 .

بنـد ٢٠ ـ التفاعلات العكوسة واللاعكوسة

يشير المغنيتيت Fe_3O_4 بين مركبات الحديد الأكسيجينية المختلفة . وهو مركب

ثنائى من FeO و Fe_2O_3 . ويصادف فى الطبيعة بكميات كبيرة على هيئة حجر المغنطيس (اللودستون lodestone) ويعتبر من خامات الحديد الهامة .

وإذا سلطنا تياراً من بخار الماء فوق قطع من فلز الحديد مسخنة حتى درجة الاحمرار أمكن الحصول اصطناعياً على Fe_3O_4 وغاز الهيدروجين وذلك حسب المعادلة التالية :

$$4H_2O + 3Fe \longrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow \qquad (1)$$



أ . ل . لافوازيه (١٧٤٣ ـ ١٧٩٤) : كيميائى فرنسى مشهور . وهو أول من برهن على أن الماء مركب من الهيدروجين والأكسجين

وبواسطة هذا التفاعل برهن العالم الفرنسى لوفوازيه فى عام ١٧٨٣ ولأول مرة على أن الهيدروجين والأكسيجين يدخلان فى تركيب الماء .

ومن ناحية أخرى ، فإنه عند امرار غاز الهيدروجين فوق Fe_3O_4 عند درجة الحرارة السابقة نفسها تتكون أبخرة الماء وفلز الحديد :

$$4H_2 + Fe_3O_4 \longrightarrow 4H_2O + 3Fe \qquad (2)$$

فلو نظرنا بانتباه إلى معادلتى التفاعلين المذكورين (١) و (٢) للاحظنا بسهولة أن المعادلة (٢) ترمز إلى تفاعل هو عكس التفاعل الذى تمثله المعادلة (١) .

تسمى التفاعلات المشابهة للتفاعلين (١) و (٢) بالتفاعلات العكوسة (reversible reactions) وتمثل على النحو التالى :

$$4H_2O + 3Fe \rightleftharpoons 4H_2 + Fe_3O_4$$

وبدلاً من إشارة المساواة يوضع بين التفاعلين سهمان متعاكسان بالاتجاه .

وهذا يعنى أن التفاعلين يجريان عند درجة حرارة واحدة سواء من اليسار إلى اليمين أو العكس من اليمين إلى اليسار .

وهناك فى الكيمياء التحليلية الكثير جداً من هذه التفاعلات العكوسة .

إن سير التفاعلات فى اتجاهين متعاكسين فى آن واحد يحدث فى العديد من العمليات : كالتفكك والعملية المعاكسة لها وهى التجمع ، والترسيب والعملية المعاكسة لها وهى الذوبان ، والتعادل والعملية المعاكسة لها وهى الحلمأة ، والأكسدة والعملية المعاكسة لها وهى الاختزال وهلم جرا .

فمثلاً ، عندما يضاف محلول ثيوسيانات الأمونيوم إلى محلول كلوريد الحديديك يحدث التفاعل التالى :

$$FeCl_3 + 3NH_4NCS \longrightarrow Fe(NCS)_3 + 3NH_4Cl$$

ويتفاعل ناتجا التفاعل مع بعضهما وهما متواجدان فى المحلول بحيث أن التفاعل يجرى فى الاتجاه العكسى أيضاً :

$$Fe(NCS)_3 + 3NH_4Cl \longrightarrow FeCl_3 + 3NH_4NCS$$

ويسمى التفاعل الأول بالتفاعل المباشر بينما يسمى التفاعل الثانى بالتفاعل العكسى .

إذن فالمواد الأربع $FeCl_3$ و NH_4NCS و $Fe(NCS)_3$ و NH_4Cl وباعتبارها تذوب جيداً فى الماء ، تسبب حدوث تفاعلين متعاكسين يجريان فى آن واحد .

وترافق كل من عملية تعادل الأحماض بالقواعد الضعيفة أو تعادل القواعد بالأحماض الضعيفة عملية معاكسة هى الحلمأة أى تفكك الملح المتكون ، وذلك تحت تأثير أيونات الماء :

$$3HCl + Al(OH)_3 \underset{\text{حلمأة}}{\overset{\text{تعادل}}{\rightleftharpoons}} AlCl_3 + 3HOH$$

وترافق أكسدة مركبات الزرنيخوز باليود عملية معاكسة هى اختزال مركبات الزرنيخيك المتكونة ، وذلك بواسطة حمض يوديد الهيدروجين :

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \underset{\text{اختزال}}{\overset{\text{أكسدة}}{\rightleftharpoons}} H_3AsO_4 + 2HI$$

وعند ذوبان أية مادة فى الماء تحدث فى آن واحد عمليتان متعاكستان فى الاتجاه :

$$CaSO_4 \underset{\text{ترسب}}{\overset{\text{ذوبان}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{محلول}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$$
مادة صلبة

عندما يكون محلول مادة ما غير مشبع فإن عملية ذوبان كميات جديدة من هذه المادة تتغلب على عملية ترسبها من المحلول . وتلاحظ فى المحلول المفرط التشبع ظاهرة معاكسة ، أى أن عملية انفصال المادة المذابة من المحلول هى العملية الغالبة . وفى المحلول المشبع الموجود فوق راسب من المادة المذابة تنشأ حالة توازن ديناميى ، وتكون سرعة الذوبان فى هذه الحالة مساوية لسرعة الترسب .

إذن فالعكوسية ظاهرة عامة عند العديد من العمليات .

وفى عدد من الحالات تجرى التفاعلات بصفة غالبة فى اتجاه واحد بحيث نعتبرها تفاعلات لا عكوسة عمليا .

ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه لا توجد تفاعلات لاعكوسة كليا .

فالعمليات التى تظهر وكأنها عمليات لاعكوسة هى فى الحقيقة عمليات عكوسة .

ب ـ القسم العملى

بند ٢١ ـ التعبير عن تراكيز المحاليل

إن استخراج نتائج التحليل والحسابات المتعلقة بتحضير محاليل ذات تركيز معين وحل جميع المسائل التحليلية الممكنة التى نصادفها أثناء تنفيذ المهمات العملية والنظرية وغيرها من الأعمال التى تحتاج إلى معالجة رياضية للمعطيات التجريبية ، تشكل جميعها العنصر الأساسى فى العمل اليومى للمحلل الكيميائى .

ولهذا يجب على التلاميذ أن يتعودوا منذ بداية عملهم فى مخبر الكيمياء التحليلية على تنفيذ العمليات الحسابية بدقة ، ذلك لأن أى خطأ يرتكب فى الحساب يقلل

من أهمية العمل التجريبى كله ومعطيات التحليل التى تتطلب غالبا جهدا كبيرا ووقتا طويلا .

وينصح التلاميذ فى الفترة الأولى من اكتساب الخبرات الضرورية بالاستعانة بكتاب يحتوى على مجموعة من التمارين والمسائل المحلولة فى الكيمياء التحليلية والتعرف على كيفية اجراء الحسابات ، كما يطلب منهم أن يقوموا بناء على توجيهات الأستاذ بحل عدد من المسائل النموذجية المتعلقة بتحضير محاليل ذات تراكيز معينة ($C_{\%}$ و C_N و C_M وغيرها) .

بند ٢٢ ـ كتابة معادلات التفاعلات

عند دراسة التفاعلات الكيفية وطرق تحليل المخاليط ينبغى على الطلاب أن يقوموا بأنفسهم بكتابة معادلات التفاعلات الكيميائية .

وتتطلب كتابة معادلة التفاعل بسرعة إلماما جيدا بالنواحى النظرية والعملية من المنهاج . فلتثبيت الأسس النظرية الرئيسية والاستنتاجات الحاصلة من الأعمال المخبرية ينبغى على الطالب أن يتمرن بصورة منتظمة على كتابة معادلات التفاعلات .

جـ ـ الأعمال المخبرية

بند ٢٣ ـ السمة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

تنتمى إلى المجموعة التحليلية الأولى الكاتيونات Li^+ و Na^+ و K^+ و NH_4^+ و Mg^{2+} وبعض الكاتيونات الأخرى . وليس لهذه الكاتيونات جميعها كاشف عام . أى أنها لا تترسب فى آن واحد تحت تأثير كاشف ما . وهذا ما يميز المجموعة الأولى من الكاتيونات عن المجموعات الأخرى التى تتصف بكاشف عام لجميع أفراد المجموعة .

وتتميز الأيونات NH_4^+ و K^+ بدخولها فى تفاعلات متعددة مع كواشف لا تتفاعل معها الأيونات Li^+ و Na^+ و Mg^{2+} .

وهذا تقسم كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى إلى فئتين :

الفئة الأولى NH_4^+ و K^+ وتترسب بكواشف عامة مثل $Na_3[Co(NO_2)_6]$ أو $NaHC_4H_4O_6$ أو $H_2[PtCl_6]$.

الفئة الثانية Li^+ و Na^+ و Mg^{2+} وليس لها كاشف عام .

وتنحصر الصفة المميزة لكاتيونات المجموعة التحليلية الأولى فى أن غالبية أملاحها تذوب جيدا فى الماء . فأكثرها ذوبانا مركبات الصوديوم والبوتاسيوم حيث تذوب جيدا فى الماء كلوريدات وفلوريدات وكبريتيدات وكربونات وكبريتات وفوسفات وهيدروكسيدات الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها من مركبات هذين العنصرين . وأقلها ذوبانا مركبات الليثيوم والمغنسيوم حيث تذوب فى الماء الكلوريدات والكبريتيدات والكبريتات وبعض المركبات الأخرى لهذين العنصرين أما فلوريدات وكربونات وفوسفات الليثيوم والمغنسيوم وبعض أملاحها الأخرى ، فلا تذوب فى الماء بعكس أملاح البوتاسيوم والصوديوم الموافقة .

ويفسّر هذا التباين بين مركبات الليثيوم والمغنسيوم من جهة ومركبات البوتاسيوم والصوديوم من جهة أخرى انطلاقا من وضع هذه العناصر فى جدول مندليليف الدورى وأعدادها الذرية وشحنات وأنصاف أقطار أيوناتها :

العنصر	العدد الذرى	نصف القطر الذرى ، Å	شحنة الأيون	نصف قطر الأيون ، Å
Li	3	1.56	+ 1	0.78
Na	11	1.92	+ 1	0.98
K	19	2.38	+ 1	1.33
Mg	12	1.60	+ 2	0.78

ويلاحظ من المعطيات المدرجة أعلاه أن أنصاف أقطار الأيونات والذرات هى أصغر ما يمكن عند الليثيوم والمغنسيوم . ولهذا تختلف خواص مركباتهما عن خواص مركبات الصوديوم والبوتاسيوم الموافقة .

ينتمى الأيون NH_4^+ إلى المجموعة التحليلية الأولى أيضا . ونصف قطر هذا الأيون (1.43 Å) يساوى تقريبا نصف قطر أيون البوتاسيوم فى حين تشبه ذوبانية أملاحه ذوبانية أملاح الفلزات القلوية . ويمكن عند تعيين ذوبانية أملاح الفلزات القلوية والأمونيوم الاسترشاد بالقاعدة التالية وهى أن جميع أملاح الفلزات القلوية

والأمونيوم تذوب عمليا فى الماء. وتستثنى من هذه القاعدة حالات نادرة فقط. فالأملاح غير الذوابة فى الماء هى التى تدخل فى تركيبها أنيونات ضخمة مثال ذلك $[Co(NO_2)_6]$ و $(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ و $K_3[Co(NO_2)_6]$ و $KHC_4H_4O_6$ وغيرها.

وتتميز كاتيونات البوتاسيوم والصوديوم فى أنها تكوّن قواعد قوية تذوب جيدا فى الماء وتتفكك بأكملها تقريبا فى المحاليل المائية المخففة. وتعود هذه الخاصة عند NaOH و KOH إلى كون نصف قطر أيوناتها كبيرا نسبيا وإلى شحنة هذه الأيونات الضعيفة بالمقارنة مع شحنة الأيونات Mg^{2+} التى تكوّن قاعدة $Mg(OH)_2$ لا تذوب فى الماء.

إن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى عديمة اللون ولهذا تكوّن أملاحها محاليل عديمة اللون أيضا. أما المركبات الملونة فهى الكرومات (صفراء) والبيكرومات (برتقالية) والمنجنات (خضراء) والبرمنجنات (حمراء قرمزية) وحديدوسيانيدات (صفراء) وحديدى سيانيدات (حمراء) وكوبلتى نيتريت (صفراء وحمراء). ويرجع تلوين المركبات المذكورة إلى الأنيونات الموافقة.

لا تتأثر جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى، باستثناء الأيونات NH_4^+، بالمؤكسدات والمختزلات، بينما تتأكسد الأيونات NH_4^+ تحت تأثير مؤكسدات قوية مثل الهيبوكلوريتات والماء الملكى وغيرها.

انطلاقا من الخواص التحليلية تتميز الأيونات Li^+ بطبيعة مزدوجة. فهى، من جهة، تعطى قاعدة قوية LiOH تذوب باعتدال فى الماء وذلك على غرار أيونات الفلزات القلوية حيث تشبه فى هذه الحالة الأيونات Na^+. ومن جهة ثانية، تكوّن الأيونات Li^+، على غرار أيونات المغنسيوم وكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية، كربونات وفوسفات وفلوريدات ضعيفة الذوبان، الأمر الذى يميزها عن الأيونات Na^+. إذن فالليثيوم عنصر انتقالى بين مجموعة الفلزات القلوية ومجموعة الفلزات القلوية الأرضية.

وبالنظر إلى أن كربونات المغنسيوم لا تذوب فى الماء، فان بعض العلماء ينسب المغنسيوم إلى المجموعة التحليلية الثانية التى تترسب كاتيوناتها على هيئة كربونات وفوسفات لا تذوب فى الماء (وهذا ما يميزها عن كاتيونات المجموعة الأولى). بيد

أن هذا التقسيم لا يعتمد على أساس علمى متين وذلك للاعتبارات التالية:

١ ـ إن خواص الأيون Mg^{2+} الذى يتميز بأصغر نصف قطر بالمقارنة مع نصف قطر كل من Ca^{2+} (1.06 Å) و Sr^{2+} (1.27 Å) و Ba^{2+} (1.43 Å) تشبه فى كثير من الحالات خواص أيونات الليثيوم التى تنتمى، بالطبع، إلى كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى.

٢ ـ لا تترسب كاتيونات المغنسيوم والليثيوم فى وجود أملاح الأمونيوم على هيئة كربونات وكربونات قاعدية (يتم الترسيب بكربونات الأمونيوم) فى حين ترسب كربونات الـ Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} على هذا النحو.

٣ ـ إذا استعملت فوسفات الصوديوم أو الأمونيوم ككاشف عام لهذه المجموعة فإنه بالإضافة إلى فوسفات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم والمغنسيوم تترسب Li_3PO_4 أيضا.

ولهذا يجب أن تنسب أيونات المغنسيوم إلى كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى.

وتكون كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى مركبات مميزة لدى تفاعلها مع بعض الكواشف الخاصة فقط. فلدراسة تأثير الكواشف الشائع استعمالها فى التحليل على أيونات هذه المجموعة يجب أولا دراسة تأثير هذه الكواشف على كل كاتيون من كاتيونات هذه المجموعة على حدة ومن ثم مقارنة تأثير هذه الكواشف على مختلف الكاتيونات (أنظر الجدول ٢).

بند ٢٤ ـ تفاعلات الأيونات Na^+

التفاعل مع أنتيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية KH_2SbO_4* : نقط فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للصوديوم وأضف إليها كمية مماثلة

* تكتب أحيانا صيغة انتيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية على النحو التالى: $K[Sb(OH)_6]$. أما صيغة أنتيمونات أحادى الصوديوم الهيدروجينية فتكتب كما يلى: $Na[Sb(OH)_6]$. باعتبارها ملحا لحمض هيدروكسى الأنتيمونيك $H[Sb(OH)_6]$ أو $HSbO_3 \cdot 3H_2O$ أو $H_3SbO_4 \cdot 2H_2O$.

من محلول KH_2SbO_4 ثم حك جدران الأنبوب بساق زجاجية . عندئذ يتكون راسب بلورى أبيض :

$$NaCl + KH_2SbO_4 \longrightarrow \downarrow NaH_2SbO_4 + KCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Na^+ + H_2SbO_4^- \longrightarrow \downarrow NaH_2SbO_4$$

بعد الحصول على راسب من أنتيمونات أحادى الصوديوم الهيدروجينية ، ادرس ذوبانية هذا الراسب فى الماء البارد والساخن ثم تأثير الحموض والقلويات عليه . ولتحقيق ذلك اقسم الراسب إلى أربعة أقسام متساوية . وضع كل قسم فى أنبوب اختبار ثم عالج هذه الأقسام على الترتيب بالماء البارد والماء الساخن وحمض الهيدروكلوريك ومحلول من هيدروكسيد البوتاسيوم . تأكد من تفاعل الأيونات الأخرى فى المجموعة الأولى مع أنتيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية .

دون فى دفتر المخبر جميع الظواهر الملاحظة ومعادلات التفاعلات (انظر أدناه) .

هذا ويوجد على الصفحتين ٤٤ و١٣٢ نموذجان لتدوين الملاحظات والنتائج فى دفتر المخبر الخاص بالتحليل الكيفى .

شروط اجراء التفاعل . فى كل حالة خاصة من حالات الكشف عن الأيونات يجب التقيد تقيدا تاما بالظروف المحددة لإجراء التفاعل .

١ ـ ينبغى إجراء التفاعل المعنى فى وسط متعادل . ففى وسط قلوى يذوب الراسب NaH_2SbO_4 معطيا ملحا معتدلا وهو Na_3SbO_4 ، ولهذا لا يمكن عندئذ اكتشاف الأيونات Na^+ .

وفى وسط حمضى ينفصل من محلول الكاشف راسب أبيض لابلورى هو حمض الأنتيمونيك $HSbO_3$ الذى قد يؤخذ خطأ وكأنه راسب لأنتيمونات أحادى الصوديوم الهيدروجينية :

$$KH_2SbO_4 + HCl \longrightarrow KCl + H_3SbO_4$$

$$H_3SbO_4 \longrightarrow H_2O + \downarrow HSbO_3$$

إذن لا يجوز إجراء عملية ترسيب NaH_2SbO_4 فى وسط حمضى أو قلوى . وأحيانا يكون الكاشف نفسه (KH_2SbO_4) ذا تفاعل شديد القاعدية وذلك بسبب تلوثه بالقلوى . فعندئذ لا يتشكل الراسب NaH_2SbO_4 . ومن الضرورى معادلة المحاليل الحمضية والقلوية بالقلويات أو الحموض على التناظر (KOH أو حمض الخليك) .

٢ ـ تعرقل أيونات الأمونيوم والمغنسيوم الكشف عن الأيونات Na^+ . ففى وجود أملاح الأمونيوم يتكون راسب من حمض الأنتيمونيك ويتكون فى وجود الأيونات Mg^{2+} راسب بلورى أبيض هو $Mg(H_2SbO_4)_2$. أما أيونات البوتاسيوم ، فلا تعرقل عملية الكشف هذه .

٣ ـ يتم ترسيب NaH_2SbO_4 بصورة أفضل بالبرودة ،وذلك لأن ذوبانية الراسب تزداد كثيرا أثناء التسخين . ولهذا يجب ألا تزيد درجة حرارة التفاعل عن ١٥ ـ ٢٠ مئوية .

٤ ـ يجب أن يتم الترسيب من محاليل مركزة وذلك لأن الراسب ينفصل بصعوبة من المحاليل المخففة (من الضرورى إجراء تركيز مسبق للمحاليل المخففة عن طريق التبخير) .

٥ ـ يميل محلول NaH_2SbO_4 إلى أن يكون مفرط التشبع ولهذا يمكن تعجيل ظهور الراسب بحك جدران الأنبوب بقضيب زجاجى . وإذا لم يتكون الراسب بعد ذلك فإنه قبل الحكم بعدم وجود الأيونات Na^+ يترك مخلوط المحلول المجهول مع الكاشف ليستقر يوما كاملا وذلك لأن هذا التفاعل ضعيف الحساسية .

التفاعل مع خلات اليورانيل $UO_2(CH_3COO)_2$: ضع نقطة من محلول $NaCl$ على صفيحة زجاجية وبخرها حتى الجفاف تقريبا بالتسخين تحت مصباح كهربائى . ضع إلى جانب هذه النقطة نقطة من محلول خلات اليورانيل فى حمض الخليك المخفف . اخلط الكاشف مع المتبقى الجاف بواسطة قضيب زجاجى . ففى حال وجود الأيونات Na^+ تظهر بلورات صفراء ثمانية ورباعية السطوح من

خلات يورانيل الصوديوم $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2 UO_2$ وتظهر هذه البلورات بوضوح تحت الميكروسكوب (الشكل ٣٣) :



الشكل٣٣ . بلورات خلات يورانيل الصوديوم $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$

$$Na^+ + (CH_3COO)_2UO_2 + CH_3COO^- \longrightarrow \downarrow\ CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$$

يمكن إجراء هذا التفاعل بحضور غالبية الكاتيونات بما فى ذلك الأيونات K^+ و NH_4^+ و Mg^{2+} . كما نحصل على أفضل النتائج فى وسط متعادل .

يصبح هذا التفاعل أكثر حساسية فى وجود أملاح المغنسيوم أو الخارصين . ففى هذه الحالة تتشكل بلورات ذات تركيب أعقد :

$$CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Mg \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$$

هذا وتشكل خلات يورانيل الخارصين مع أملاح الصوديوم فى وسط معتدل أو وسط من حمض الخليك الضعيف بلورات صفراء من خلات يورانيل الصوديوم والخارصين :

$$CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Zn \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2 \cdot 9H_2O$$

اختبار تلون اللهب : خذ قضيبا زجاجيا متصلا بسلك رفيع من البلاتين (انظر الشكل ٣١ ، ص ٥٩) وأدخله فى لهب عديم اللون . فعندما يكون السلك نظيفا لن يحدث تلون اللهب . وإذا تلوّن اللهب وجب تنظيف السلك . ولهذا الغرض

يغمس السلك فى حمض الهيدروكلوريك ثم يدخل من جديد فى لهب المصباح وتتكرر هذه العملية إلى أن يختفى تلون اللهب .

أغمس السلك النظيف الساخن بعدئذ فى محلول كلوريد الصوديوم أو ضع عليه قليلا من Na Cl الصلب . أدخل ذلك القسم من السلك المغمور بالملح الصوديومى فى لهب المصباح العديم اللون (انظر الشكل ٣٢ ب ، ص٦٠) فيتلون اللهب باللون الأصفر . وتلوّن مركبات الصوديوم المتطايرة لهب المصباح بلون أصفر مميز .

وهذا التفاعل حساس جدا ، فبواسطته يمكن الكشف عن ٣×١٠^{-٧} مليجرام من الصوديوم .

ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن مركبات بعض العناصر الأخرى تلون أيضا لهب المصباح العديم اللون بألوان مختلفة (انظر الباب الأول ، بند ٨) . ولهذا فانه تلافيا للوقوع فى أخطاء فى هذا المجال ينبغى حل مسألة وجود أو عدم وجود الصوديوم انطلاقا من شدة تلون اللهب والفترة التى يستمر فيها ظهور هذا التلون .

بند ٢٥ ـ تفاعلات الأيونات K^+

التفاعل مع كوبلتى نتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$: ضع فى أنبوب اختبار ١ ـ ٢ نقطة من محلول ملح ما للبوتاسيوم وأضف إليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول كوبلتى نتريت الصوديوم . حك جدران الأنبوب بقضيب زجاجى فيظهر عندئذ راسب أصفر بلورى من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

$$2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \longrightarrow \downarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$$

وتكتب هذه المعادلة بالشكل الأيونى كما يلى :

$$2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]$$

يحضر الكاشف بالطريقة التالية : تخلط حجوم متساوية من محلول $NaNO_2$ تركيزه ٣٠٪ ومحلول $Co(NO_3)_2$ ذى التركيز ١٠٪ وتضاف إلى المخلوط كمية قليلة

من حمض الخليك . فى هذا المحلول تتأكسد أيونات الكوبلتوز متحولة إلى أيونات الكوبلتيك ويتكون المعقد $[Co(NO_2)_6]^{3-}$:

$$Co(NO_3)_2 + NaNO_2 + 6NaNO_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Na_3[Co(NO_2)_6] + NO + 2NaNO_3 + 2CH_3COONa + H_2O$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل فى وجود حمض الخليك المخفف . فى وسط قلوى تظهر رواسب من هيدروكسيدات الكوبلت $Co(OH)_2$ و $Co(OH)_3$. أما فى وسط قوى الحمضية ، فقد لا يظهر الراسب وذلك لأنه فى هذا الوسط يتكون حمض غير ثابت $H_3[Co(NO_2)_6]$ يتفكك لحظة ظهوره :

$$2Na_3[Co(NO_2)_6] + 6HCl \longrightarrow 2H_3[Co(NO_2)_6] + 6NaCl$$

$$2H_3[Co(NO_2)_6] + 4HCl \longrightarrow 2CoCl_2 + 5NO + 7NO_2 + 5H_2O$$

٢ ـ تعزل مسبقا جميع الكاتيونات التى تعطى رواسب مع كوبلتى نتريت الصوديوم بما فى ذلك الأيونات NH_4^+ . أما أملاح الصوديوم والمغنسيوم فلا تعيق الكشف عن الأيونات K^+ .

٣ ـ لا يجوز أن تتواجد فى وسط التفاعل مؤكسدات ومختزلات تتفاعل مع الكاشف . فمثلا يختزل حمض يوديد الهيدروجين النتريت إلى أكسيد النتروجين حيث ينطلق عندئذ اليود الحر ويتفكك الكاشف . ويؤثر كذلك بيروكسيد الهيدروجين وكبريتيد الهيدروجين وغيرها تأثيرا ضارا فى هذا المجال .

٤ ـ لكى يجرى التفاعل ينبغى استعمال كاشف حديث التحضير نظرا لأنه يتفكك أثناء حفظه .

٥ ـ لا يتكون الراسب فى المحاليل المخففة إلا بعد استقرار المحلول فترة طويلة .

٦ ـ لما كان ظهور محاليل مفرطة التشبع أمرا محتملا لذا فان حك جدران الأنبوب بقضيب زجاجى يعجل عملية تشكل الراسب .

٧ ـ إن إضافة حجم مماثل من محلول $AgNO_3$ ذى التركيز ٠,٠٥٪ إلى المحلول المدروس يزيد كثيرا من حساسية التفاعل . فالملح المتكون فى هذه الحالة $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ أقل ذوبانا من الملح $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

لا يجوز إجراء التفاعل مع $AgNO_3$ فى وجود الأيونات الهالوجينية التى تكوّن مركبات للفضة ضعيفة الذوبان ، كما لا يجوز اجراؤه فى وجود أملاح الأمونيوم التى تعطى بتفاعلها مع كوبلتى نتريت الصوديوم رواسب بلورية مماثلة .

٨ ـ يمكن بدلا من $Na_3[Co(NO_2)_6]$ استعمال كاشف محضر خصيصا لهذا الغرض وهو $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$. فى هذه الحالة يظهر راسب أسود بلورى هو $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ (انظر أدناه) .

ولا يجوز إجراء التفاعل مع الكاشف المذكور فى وجود الأيونات SO_4^{2-} و Cl^- و Br^- و I^- و NCS^- وغيرها من الأيونات التى تعطى رواسب مع أيونات الرصاص .

التفاعل مع طرطرات الصوديوم الحمضية $NaHC_4H_4O_6$: ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للبوتاسيوم وأضف إليها ٠,٥ مليلتر من محلول طرطرات الصوديوم الحمضية . حك جدران الأنبوب بعود زجاجى فيظهر خلال فترة من الزمن راسب بلورى أبيض :

$$KCl + NaHC_4H_4O_6 \longrightarrow\downarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$K^+ + HC_4H_4O_6^- \longrightarrow\downarrow KHC_4H_4O_6$$

أدرس خواص الراسب الحاصل وهو طرطرات البوتاسيوم الحمضية :

أ) ذوبانيته فى الماء البارد والماء الساخن ،

ب) مدى تأثره بالأحماض المعدنية والقلويات ،

جـ) تأثره بحمضى الخليك والطرطريك .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط معتدل . فى وسط شديد القلوية يذوب الراسب ويرافق ذلك تشكل ملح معتدل هو $K_2C_4H_4O_6$. وفى وسط حمضى يذوب الراسب ويتكون عندئذ حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$.

٢ ـ يجب أن يعزل مسبقا الكاتيون NH_4^+ وكاتيونات المجموعات الأخرى نظرا لأنها

تعطى مع الكاشف رواسب (مثل $NH_4HC_4H_4O_6$) قد تعتبر خطأ وكأنها راسب من طرطرات البوتاسيوم الحمضية .

٣ ـ يجرى التفاعل بدون تسخين وذلك لأن ذوبانية طرطرات البوتاسيوم الحمضية تزداد كثيرا بارتفاع درجة حرارة المحلول .

٤ ـ يجب أن يكون تركيز كل من المحلول المدروس والكاشف عاليا .

٥ ـ يساعد حك جدران الأنبوب بعود زجاجى على الترسيب .

٦ ـ إذا لم يتشكل الراسب رأسا فيجب قبل الحكم على عدم وجود الأيونات K^+ ترك مخلوط المحلول المدروس مع الكاشف ليستقر مدة يوم كامل .

٧ ـ يمكن استعمال حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$ الذى يتفاعل هو الآخر مع أملاح البوتاسيوم وذلك بدلا من طرطرات الصوديوم الحمضية :

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightleftharpoons \downarrow KHC_4H_4O_6 + H^+$$

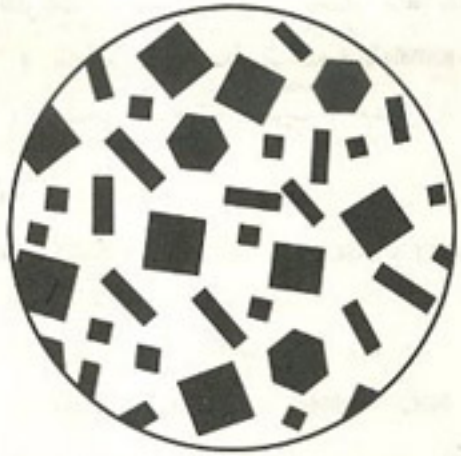
غير أن الحمض القوى المتكون يعيق سير التفاعل من اليسار إلى اليمين ولهذا لن ينفصل الراسب بأكمله ولن يظهر أبدا فى المحاليل المخففة جدا . إذن فلتفادى سير التفاعل فى الاتجاه العكسى والحصول على الراسب من الضرورى إزالة الأثر الضار للحمض . ويتحقق ذلك عن طريق إضافة عدة نقاط من محلول خلات الصوديوم إلى المخلوط المتفاعل حيث تتفاعل هذه الخلات مع الحمض القوى وتعطى حمضا ضعيفا :

$$CH_3COONa + H^+ \longrightarrow CH_3COOH + Na^+$$

ويجب ألا يضاف فائض كبير من خلات الصوديوم ذلك لأن هذا الفائض قد يساعد على تكوين ملح معتدل جيد الذوبان $KNaC_4H_4O_6$. أما الملح الحامضى $KHC_4H_4O_6$ فأقل ذوبانا من الملح الأول .

التفاعل مع النتريت الثلاثى $Na_2PbCu(NO_2)_6$: ضع نقطة واحدة من المحلول المراد تحليله على صفيحة من الزجاج وبخرها حتى الجفاف تقريبا وذلك بتسخين الصفيحة الزجاجية بلطف على غطاء حمام مائى . ضع إلى جانب هذه النقطة نقطة

من محلول $Na_2PbCu(NO_2)_6$ المسمى بالنتريت الثلاثى للصوديوم والرصاص والنحاس $[Cu(NO_2)_2 + Pb(NO_2)_2 + 2NaNO_2]$. أخلط بعود زجاجى الكاشف مع



الشكل ٣٤ . بلورات النتريت الثلاثى للبوتاسيوم والرصاص والنحاس

المتبقى الجاف . فى حال وجود أيونات البوتاسيوم تظهر بسرعة بلورات مميزة من $K_2PbCu(NO_2)_6$ وهى على هيئة مكعبات سوداء (الشكل ٣٤) .

يجب إجراء التفاعل فى وسط معتدل .

ولا تعرقل أيونات الصوديوم والمغنسيوم سير التفاعل . أما الأيونات NH_4^+ ، فتعيق الكشف عن البوتاسيوم لأنها تشكل مع الكاشف المذكور بلورات سوداء أيضا كالبلورات التى تظهر مع الأيونات K^+ .



الشكل ٣٥ . موشور النيلة

اختبار تلون اللهب (انظر ص ١٠٤) : تلون مركبات البوتاسيوم المتطايرة اللهب عديم اللون بلون بنفسجى مميز . وهذا اللون لا يظهر فى وجود أملاح الصوديوم نظرا لأن مركبات الصوديوم تلون لهب المصباح باللون الأصفر . ولكن يمكن تمييز اللون الناجم عن البوتاسيوم اذا نظرنا الى اللهب من خلال قطعة من زجاج الكوبلت أو من خلال موشور النيلة (الشكل ٣٥) ، وكلاهما يمتص اللون الأصفر .

التفاعل مع القلويات : ضع فى أنبوب اختبار عدة نقاط من محلول ملح الأمونيوم وأضف إليها ٥ نقاط من محلول مائى لقاعدة قوية (KOH ، $NaOH$ ، $Ca(OH)_2$ ، Na_2CO_3 ، K_2CO_3) ثم سخن محتويات الأنبوب ، فينطلق غاز النشادر من جراء تفكك ملح الأمونيوم :

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3\uparrow + NaCl + H_2O$$

أو بالشكل الأيونى :

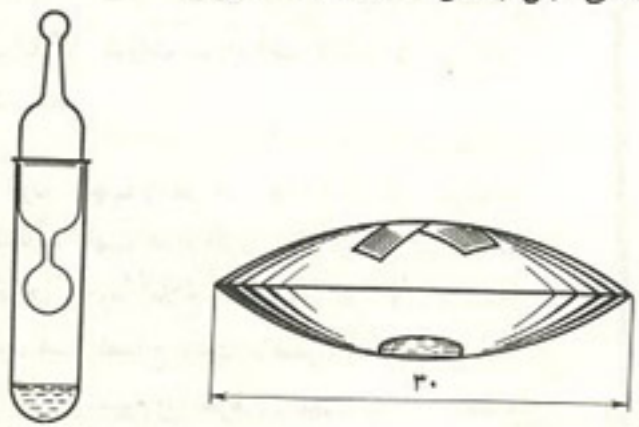
$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$$

ويمكن التعرف على غاز النشادر المنطلق بطرق مختلفة :

أ) من رائحته ؛

ب) من تحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء أو من احمرار ورقة من الفنولفثالين مبللة بماء مقطر ، وتوضع فى الأبخرة فوق المحلول ؛

جـ) من ظهور دخان من كلوريد الأمونيوم وذلك عندما يقرّب من فتحة الأنبوب عود زجاجى مبلل بحمض الهيدروكلوريك المركز ؛



ب أ

الشكل ٣٦ . غرفة غازية : أ ـ من زجاجتى ساعة ؛ ب ـ من أنبوب اختبار مسدود بحشوة ذات كرة

د) من اسوداد ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الزئبقوز .

إن الكشف عن كميات قليلة من الأملاح الأمونيومية بناء على انطلاق غاز النشادر يتم فى الغرفة الغازية (الشكل ٣٦ ، أ) أو فى أنبوب اختبار خاص (الشكل ٣٦ ، ب) مغطى بسدادة ذات نهاية كروية تبلل بمحلول الفينولفثالين . ولإجراء الكشف توضع على زجاجة ساعة أو فى أنبوب الاختبار نقطة أو نقطتان من المحلول المدروس وتضاف إليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول مادة قلوية . تغطى زجاجة الساعة بزجاجة ساعة أخرى بعد أن تلصق على وجهها المقعر قطعة رطبة من ورق عباد الشمس الأحمر أو ورقة من الفنولفثالين العديم اللون . وفى حالة الكشف فى أنبوب الاختبار تبلل نهاية السدادة الكروية بمحلول الفنولفثالين . بعد ذلك يسخن أنبوب الاختبار أو زجاجة الساعة السفلى بحذر شديد على ألا يسمح بترذذ المحلول . والأفضل أن يتم التسخين فى حمام مائى . ويراقب من خلال الزجاج تغير لون الدليل ، فإذا تحول لون عباد الشمس الأحمر إلى أزرق أو احمرّ الفنولفثالين دل ذلك على وجود الأيونات NH_4^+ فى المحلول المدروس . أما إذا لم يتغير لون الدليل خلال ١٠ ـ ١٥ دقيقة فهذا يدل على عدم وجود أملاح الأمونيوم فى المحلول .

ويسمح هذا التفاعل بالكشف عن الأيونات NH_4^+ بحضور جميع الكاتيونات الأخرى .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يكون وسط المحلول شديد القلوية .

٢ ـ ينبغى تسخين المحلول حتى الغليان .

٣ ـ يجب أن تبلل ورقة الدليل بالماء مسبقا وأن تلصق هذه الورقة بحيث لا تمس السائل . إذ أن ورقة عباد الشمس الأحمر تزرق عندما يقع الرذاذ عليها ، كما تحمر ورقة الفنولفثالين من جراء تأثير المادة القلوية الموجودة فى الأنبوب حتى ولو لم تنطلق أبخرة غاز النشادر .

التفاعل مع كاشف نسلر $K_2[HgI_4] + KOH$: أضف إلى نقطة من محلول ملح الأمونيوم المخفف نقطة أو نقطتين من محلول الكاشف . فى حال وجود الأيونات NH_4^+ يتكون راسب بنى مميز فى حين يتلون المحلول بلون أصفر عندما توجد آثار فقط من NH_4^+ :

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 2KOH \longrightarrow \downarrow [Hg_2I_2NH_2]I + KCl + 5KI + 2H_2O$$

أو تكتب بالشكل الايونى :

$$NH_4^+ + 2[HgI_4]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow \begin{bmatrix} I-Hg \\ \diagdown \\ \quad NH_2 \\ \diagup \\ I-Hg \end{bmatrix} I + 5I^- + 2H_2O$$

يمكن إجراء هذا التفاعل فى الغرفة الغازية . ولهذا الغرض تلصق على الوجه المقعر من زجاجة الساعة العليا ورقة مبللة بكاشف نسلر وتوضع على زجاجة الساعة السفلى ١ ـ ٢ نقطة من المحلول المدروس و٢ ـ ٣ نقاط من محلول NaOH ذى التركيز ٢ ع . ويجرى التفاعل مع كاشف نسلر مثلما يجرى التفاعل مع القلويات (أنظر أعلاه) .

لا تعرقل الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى عملية الكشف عن ايونات الأمونيوم بواسطة كاشف نسلر . ولكن يجب الانتباه إلى أن العديد من الكاتيونات الأخرى (Ag^+ ، Pb^{2+} ، Bi^{3+} ، Cu^{2+} ، Fe^{3+}) والمؤكسدات (MnO_4^- ، Cl_2 ، H_2O_2 وغيرها) ، التى تتفاعل مع الايونات I^- وكذلك الكاتيونات ، التى تعطى فى وسط قلوى هيدروكسيدات غير ذوابة تعرقل جميعها نجاح هذا التفاعل .

طرق تفكك الأملاح الأمونيومية وعزلها : كما ذكرنا أعلاه ، فإن الأملاح الأمونيومية تعرقل فى عدد من الحالات الكشف عن بعض الايونات مثل الكشف عن ايونات البوتاسيوم بواسطة طرطرات الصوديوم الحمضية وكوبلتى نتريت الصوديوم والنتريت الثلاثى $Na_2PbCu(NO_2)_6$. وفى وجود الايونات NH_4^+ يصعب ترسيب $Mg(OH)_2$ و $MgCO_3$ كما يؤدى وجودها إلى تفكك أنيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية ... الخ .

ومن الضرورى عزل أملاح الأمونيوم مسبقاً عندما تعرقل الايونات NH_4^+ عمليتى الفصل والكشف عن الايونات الأخرى . وتوجد عدة طرق مختلفة لعزل الأملاح الأمونيومية .

التفكك الحرارى : خلافاً لأملاح الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم التى لا تتطاير

عملياً أثناء التسخين ، فإن الأملاح الأمونيومية للأحماض المتطايرة تتفكك كلياً (التفكك الحرارى) عند درجات حرارة غير عالية نسبياً ، وتعطى منتجات طيارة :

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\text{تسخين}} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$NH_4Cl \xrightleftharpoons{\text{تسخين}} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

أما الأملاح الأمونيومية للأحماض غير المتطايرة ، فتتفكك بصعوبة عند درجة الاحمرار فقط .

ولعزل أملاح الأمونيوم ينقل المحلول المدروس إلى جفنة أو بوتقة ويبخر على المصباح . لا تملأ البوتقة تماماً بالمحلول وتوضع على شبك بالأسبستوس وذلك لتجنب تزذذ المحلول . وبعد تبخير المحلول حتى الجفاف يحمص المتبقى إلى أن ينقطع انطلاق الدخان الأبيض . وتحتاج الأملاح الصعبة التفكك إلى درجة تحميص أعلى منها عند الأملاح الأخرى . بيد أن الافراط فى التحميص قد يؤدى إلى ضياع أو فقدان ايونات البوتاسيوم والصوديوم التى يراد الكشف عنها .

بعد انتهاء التحميص وتبريد الجفنة يذاب المتبقى الجاف فى كمية قليلة من الماء ، ثم تجرى تفاعلات اختبار على عينات مستقلة من المحلول وذلك للتأكد من عزل أملاح الأمونيوم عزلا تاما . وبعد ذلك يستعمل المحلول الخالى من الايونات NH_4^+ للكشف عن الايونات K^+ و Na^+ .

الغلى مع القلويات الكاوية أو كربونات الصوديوم والبوتاسيوم : تتفكك الأملاح الأمونيومية فى المحلول مطلقة غاز النشادر ، وذلك تحت تأثير القلويات الكاوية أو كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم وكذلك أثناء التسخين الطويل .

أكسدة الأملاح الأمونيومية بالمؤكسدات القوية : تتفكك الأملاح الأمونيومية تحت تأثير المؤكسدات القوية حيث ينطلق من جراء ذلك غاز النتروجين :

$$2NH_4Cl + 3Cl_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 8HCl$$

يعتمد على هذه الخاصة عدد من طرق تفكك الأملاح الأمونيومية . ويستعمل الماء الملكى وحمض النتريك والهيبوبروميتات والهيبوكلوريتات وغيرها كمواد مؤكسدة .

ربط نتروجين الأملاح الأمونيومية بالفورمالدهيد (تكوين سداسى ميثيلين تترامين) : أضف إلى المحلول المدروس مادة قلوية مع محلول مائى من الفورمالدهيد (الفورمالين) . فيتكون عندئذ الأوروتروبين (سداسى ميثيلين تترامين) :

$$6CH_2O + 4NH_4^+ + 4OH^- \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 10\ H_2O$$

ويستعمل هذا التفاعل بنجاح لعزل أيونات الأمونيوم .

بند ٢٧ ـ تفاعلات الايونات Mg^{2+}

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادى الحمضية Na_2HPO_4 : التفاعل فى انبوب اختبار . ضع فى انبوب اختبار عدة نقاط من محلول $MgCl_2$ و NH_4Cl . أضف إليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول الكاشف Na_2HPO_4 . أخلط جيداً محتويات الانبوب بعود زجاجى ثم أضف محلولاً مائياً للنشادر حتى يصبح الوسط قلوياً . عندئذ يظهر فى حال وجود ايونات المغنسيوم راسب بلورى أبيض من فوسفات المغنسيوم الأمونيومى $MgNH_4PO_4$:

$$MgCl_2 + Na_2HPO_4 \longrightarrow MgHPO_4 + 2NaCl$$

$$MgHPO_4 + NH_3 \longrightarrow \downarrow MgNH_4PO_4$$

أو تكتب بالشكل الايونى :

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \longrightarrow \downarrow MgNH_4PO_4$$

التفاعل المجهرى بالبلورات . للكشف بهذه الطريقة عن الايونات Mg^{2+} وهى على هيئة $MgNH_4PO_4$ توضع نقطة من المحلول المدروس على صفيحة من الزجاج ثم تضاف إلى المادة المدروسة من ماصة شعرية نقطة من محلول NH_4Cl أولاً ثم نقطة من محلول مائى مركز من NH_3 . وتضاف أخيراً إلى المحلول بلورات من $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (فوسفات الصوديوم الحمضية) . وينصح بتسخين الصفيحة الزجاجية . عندئذ تظهر بالقرب من بلورات فوسفات الصوديوم بلورات متفرعة بينما

تظهر على مسافة أبعد بلورات منتظمة على هيئة نجوم سداسية (الشكل ٣٧) .



الشكل ٣٧ . بلورات فوسفات المغنسيوم الأمونيومى $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينصح بإجراء الترسيب فى وسط أمونيومى . فالراسب $MgNH_4PO_4$ يذوب فى وسط حمضى حيث تتكون إلى جانب ايونات المغنسيوم والأمونيوم فى المحلول ايونات أخرى مثل الفوسفات الأحادى الحمضية HPO_4^{2-} والفوسفات الثنائى الحمضية $H_2PO_4^-$ وحمض الفوسفوريك H_3PO_4 :

$$MgNH_4PO_4 + H^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

ان ظهور هذه المتجات أو تلك للتفاعل المذكور يتعلق فى نهاية الأمر بدرجة حموضة المحلول أى بقوة وتركيز الحمض المأخوذ لإذابة الراسب . فالأحماض القوية المركزة تذيب $MgNH_4PO_4$ ، ويتكون من جراء ذلك حمض الفوسفوريك . أما الأحماض الضعيفة فتذيبه أيضاً ولكن تتكون عندئذ HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$.

٢ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الايونات الغريبة (باستثناء كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى) وذلك لأن غالبية كاتيونات المجموعات التحليلية الأخرى تعطى فى هذه الظروف فوسفات غير ذوابة .

عندما يجرى هذا التفاعل بوجود الايونات Ca^{2+} ، التى غالباً ما ترافق الايونات Mg^{2+} ، يضاف إلى المحلول المدروس حمض الستريك . وهذا يسمح بإجراء التفاعل فى وجود عدد من الايونات Ca^{2+} أكبر بخمسين مرة .

٣ ـ عند ترسيب $MgNH_4PO_4$ يجب إضافة فائض قليل من أملاح الأمونيوم (NH_4Cl) وذلك تلافياً لتشكل راسب لا بلورى من $Mg(OH)_2$ فى وسط أمونيومى . غير أن وجود فائض كبير من أملاح الأمونيوم يعرقل ترسب $MgNH_4PO_4$ نظراً لتشكل مركبات معقدة مثل $(NH_4)_2[MgCl_4]$ فى هذه الحالة .

٤ ـ يساعد تسخين المحلول حتى الدرجة ٧٥ ـ ١٠٠ مئوية على تشكل الراسب البلورى .

٥ ـ لما كانت محاليل $MgNH_4PO_4$ مالة إلى فرط التشبع ، لذا فإنه ينصح بحك جدران الانبوب بعود زجاجى وذلك من أجل الاسراع فى ظهور الراسب .

٦ ـ عندما تكون كمية الايونات Mg^{2+} قليلة ، أو فى حال التعامل بمحاليل مخففة ، فإنه لا يجوز إعطاء حكم نهائى على وجود أو غياب الايونات Mg^{2+} إلا بعد مرور ساعة أو ساعتين على إجراء التفاعل .

تفاعلات أخرى للايونات Mg^{2+} : نورد فيما يلى أهم التفاعلات الأخرى للايونات Mg^{2+} .

تأثير القواعد القوية . عند إضافة قواعد قوية إلى محاليل أملاح المغنسيوم يتشكل راسب أبيض من $Mg(OH)_2$. ولا يكون الترسيب كاملاً عندما تضاف قاعدة ضعيفة NH_3 ، ولا يتشكل الراسب أبداً فى حال وجود أملاح الأمونيوم . ولهذا يجب عزل أملاح الأمونيوم مسبقاً من المحلول .

تأثير كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم . تعطى أملاح المغنسيوم لدى تفاعلها مع Na_2CO_3 وK_2CO_3 راسباً أبيض من كربونات المغنسيوم (a) يتحلمأ بسهولة بالماء

(وبخاصة أثناء الغليان) حيث يتكون من جراء ذلك ملح قاعدى هو كربونات المغنسيوم القاعدى (b) :

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow MgCO_3 \qquad (a)$$

$$2MgCO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{تسخين}} \downarrow Mg_2(OH)_2CO_3 + CO_2\uparrow \qquad (b)$$

ويستعمل التفاعل مع Na_2CO_3 أو K_2CO_3 لفصل الايونات Li^+ و Mg^{2+} عن غيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى . يتحول $MgCO_3$ فى وجود ثانى أكسيد الكربون (أو حتى عند امتصاصه من الهواء) إلى كربونات المغنسيوم الحمضية (البيكربونات) :

$$MgCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_2$$

هذا ولن يتكون الراسب عندما تتفاعل كربونات الأمونيوم مع الايونات Mg^{2+} فى وجود كلوريد الأمونيوم .

بند ٢٨ ـ عرض لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

فى منهاج التحليل الكيفى تسبق الكشف عن الايونات المستقلة دراسة حول تأثير مختلف الكواشف على هذه الايونات وكذلك دراسة خواص المركبات الحاصلة أثناء ذلك .

وبهذا الصدد كتب ن . مينشوتكين ما يلى : «ان دراسة خواص المركبات الناتجة وكذلك استعمال هذه الخواص استعمالاً سليماً فى حل مسائل التحليل الكيميائى هما أمران هامان جداً فى أعمال الكيمياء التحليلية» .

وعند اجراء التفاعلات العامة تدرس الوسائل العملية لكشف وفصل ايونات المجموعة المعنية ، فى حين تدرس أثناء تنفيذ التفاعلات الخاصة الوسائل الأكثر تميزاً بينها .

ويسمح استعراض التفاعلات العامة والخاصة باستخدام أفضل الطرق فى اكتشاف وفصل الايونات فى المستقبل .

ولكى تسهل مقارنة تفاعلات كشف وفصل الايونات ينصح بوضع جداول تدون فيها نتائج تأثير الكواشف على الايونات ، وكذلك المركبات الحاصلة بنتيجة ذلك ، وصيغها ، وخصائصها المميزة كالذوبانية واللون وما شابه ذلك . ويمثل الجدول ٢ ملخصاً كهذا يتضمن تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

تحققوا عند تنظيمكم للجداول من تأثير الكواشف المقترحة من قبل الاستاذ على جميع كاتيونات المجموعة التحليلية المدروسة .

الاستنتاجات :

بناء على المعطيات المدرجة فى الجدول ٢ والملاحظات المدونة فى دفتر المخبر ، يمكن التوصل إلى الاستنتاجات التالية :

١ ـ يمكن الكشف عن الايونات NH_4^+ فى وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى ، وذلك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم .

٢ ـ يمكن الكشف عن الايونات Mg^{2+} فى وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بواسطة فوسفات الصوديوم الحمضية وبحضور NH_3.

٣ ـ يمكن الكشف عن الايونات Na^+ فى وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بواسطة خلات اليورانيل ومن الأفضل أن يتم الكشف بواسطة خلات يورانيل الخارصين .

٤ ـ من غير الممكن الكشف عن الايونات K^+ فى وجود الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى ، وذلك لأن الايونات NH_4^+ تتفاعل بصورة مماثلة مع جميع الكواشف التى تكون رواسب مع الايونات K^+ .

٥ ـ يمكن إجراء الكشف عن الايونات K^+ بواسطة الكاشفين $NaHC_4H_4O_6$ و $Na_3[Co(NO_2)_6]$ وبحضور الايونات Na^+ و Mg^{2+} .

٦ ـ تعرقل الايونات NH_4^+ و Mg^{2+} الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة الكاشف KH_2SbO_4 . لذا فإنه عند استعمال الكاشف المذكور فى الكشف عن الايونات Na^+ ينبغى أولاً عزل ايونات الأمونيوم والمغنسيوم .

الجدول ٢

تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

الكواشف	الكاتيونات				
	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
١	٢	٣	٤	٥
$NaOH$, KOH	-	-	يطلق NH_3 (أثناء الغليان)	راسب أبيض من $Mg(OH)_2$ يذوب فى الأحماض وعمالل أملاح الأمونيوم
$(NH_4)_2CO_3$ (أثناء الغليان أو الانخفاض)	-	-	-	راسب أبيض من $Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$ لا يترسب كليا . يذوب فى الأحماض وعمالل أملاح الأمونيوم
Na_2CO_3 , K_2CO_3 (أثناء التسخين)	-	-	يطلق NH_3 (أثناء الغليان)	راسب أبيض $MgCO_3 \xrightarrow{H_2O} Mg_5(OH)_2(CO_3)_4$
Na_2HPO_4	-	-	يطلق NH_3 (أثناء الغليان)	راسب أبيض من $MgHPO_4$ (يترسب $MgNH_4PO_4$ فى وجود NH_3) . يذوب فى الأحماض المعدنية والعضوية

تابع الجدول ٢

١	٢	٣	٤	٥
KH_2SbO_4 أو $K[Sb(OH)_6]$	راسب بلورى أبيض من NaH_2SbO_4 يذوب فى الماء أثناء التسخين ويذوب فى القلويات أثناء التبريد	-	راسب أبيض غير متبلور من $HSbO_3$ يذوب فى حمض الهيدروكلوريك والقلويات	راسب أبيض من $Mg(H_2SbO_4)_2$ يذوب فى حمض الهيدروكلوريك
$NaHC_4H_4O_6$ أو $+H_2C_4H_4O_6$ $CH_3COONa+$	-	راسب بلورى أبيض من $KHC_4H_4O_6$ يذوب فى الماء أثناء التسخين وفى القلويات والأحماض فى البرودة	راسب بلورى أبيض من $NH_4HC_4H_4O_6$ يذوب فى الاحماض والقلويات	-
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	-	راسب بلورى أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ يذوب فى الأحماض المعدنية	راسب بلورى أصفر من $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$ يذوب فى الاحماض المعدنية	-
$UO_2(CH_3COO)_2$ أو $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$	راسب بلورى أصفر مخضر من $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ أو راسب أصفر يتكون من $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$ تظهر تحت الميكروسكوب بلورات مميزة	-	-	-

٧ ـ لما كانت الايونات NH_4^+ تعرقل الكشف عن الايونات K^+ لذا فانه من الضرورى فى كل مرة عزل أملاح الأمونيوم قبل البدء بالكشف عن الايونات K^+ .

٨ ـ يمكن ، إلى جانب طريقتى التبخير والتحميص ، الاستعانة بتفاعل NaOH أو Na_2CO_3 مع أملاح الأمونيوم وذلك لفصل هذه الأخيرة بهدف الكشف عن ايونات البوتاسيوم . فعندما يغلى الكاشفان المذكوران لفترة طويلة مع مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى تتفكك أملاح الأمونيوم مطلقة غاز النشادر . أما أملاح المغنسيوم فتشكل راسباً من هيدروكسيد المغنسيوم أو كربونات المغنسيوم القاعدية .

٩ ـ لفصل الايونات Mg^{2+} و NH_4^+ يعالج المحلول الخاضع للتحليل أثناء الغليان بهيدروكسيد البوتاسيوم أو كربونات البوتاسيوم حتى زوال رائحة النشادر . عندئذ تتفكك أملاح الأمونيوم وتترسب ايونات المغنسيوم على هيئة راسب من الهيدروكسيد أو الكربونات القاعدية وتبقى فى المحلول أملاح الصوديوم والبوتاسيوم . ويمكن الكشف عن ايونات الصوديوم فى هذا المحلول بعد ترشيحه خلال ورقة الترشيح أو فصل الراسب منه فى جهاز الطرد المركزى .

١٠ ـ يمكن الاستعانة بخاصة من خواص كربونات المغنسيوم القاعدية وهى قدرتها على الذوبان فى محاليل أملاح الأمونيوم (وبخاصة فى NH_4Cl) وذلك لفصل الايونات Mg^{2+} عن كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية والتى لا تذوب عملياً فى محاليل أملاح الأمونيوم .

توجيهات عامة حول طريقة الكشف .

التفاعلات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

تفاعلات الايونات Na^+ :

١) مع خلات اليورانيل $UO_2(CH_3COO)_2$ (تحت الميكروسكوب) : ظهور بلورات صفراء .

٢) تلون اللهب (لون أصفر) .

تفاعلات الايونات K^+ :

١) مع كوبلتى نتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ يتكون راسب بلورى أصفر .

٢) تلون اللهب (لون بنفسجى) .

تفاعلات الايونات NH_4^+ :

١) مع هيدروكسيدات القلويات NaOH أو KOH (الغرفة الغازية مع ورقة من الدليل) : تزرقّ ورقة عباد الشمس الحمراء وتحمر ورقة الفنولفثالين .

٢) مع كاشف نسلر $K_2[HgI_4] + KOH$ يتكون راسب بنى مائل إلى الحمرة .

تفاعلات الايونات Mg^{2+} :

١) مع $Na_2HPO_4 + NH_3 + NH_4Cl$ يتكون راسب بلورى أبيض .

التفاعلات المقترحة لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

تعرقل الايونات NH_4^+ الكشف عن الايونات K^+ بواسطة كوبلتى نتريت الصوديوم وطرطرات الصوديوم الحمضية وتعيق أيضاً الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_4 وتعرقل تشكل راسب من $Mg(OH)_2$ و $MgCO_3$. ولهذا كله يجب عزل ايونات الأمونيوم إذا كانت موجودة فى المحلول وذلك قبل البدء بالكشف عن الايونات K^+ و Na^+ وترسيب $Mg(OH)_2$ أو $MgCO_3$.

وتطبق الطرق التالية لفصل الايونات K^+ عن الايونات NH_4^+ :

١) طريقة تبخير ثم تحميص المتبقى المتكون (تنفصل أملاح الأمونيوم الطيارة) .

٢) غلى أملاح الأمونيوم مع NaOH او Na_2CO_3 (ينطلق غاز النشادر) .

ولفصل الايونات Na^+ عن الايونات Mg^{2+} و NH_4^+ تستخدم الطريقة التالية :

١) الغلى مع KOH [ينطلق NH_3 ويترسب $Mg(OH)_2$] فتبقى الايونات Na^+ فى المحلول .

ولفصل الايونات Mg^{2+} عن جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى يستعان بالطريقة التالية :

١) الغلى مع KOH و NaOH أو K_2CO_3 و Na_2CO_3 . تترسب $Mg(OH)_2$ أو

$MgCO_3$ وينطلق NH_3 بينما تبقى الايونات K^+ و Na^+ فى المحلول .

وينصح بما يلى :

١) تجرى مسبقاً تفاعلات كشف وفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

٢) تدون فى دفتر المخبر جميع الملاحظات وتنظم حسب الجدول المقترح (انظر بند ٣٠ ، صفحة ١٢٥) .

٣) تكتب معادلات التفاعلات بشكليها الجزيئى والايونى مع الاشارة إلى الايونات التى يسبب تأثيرها سير التفاعل فى هذا الاتجاه أو ذاك (يرمز بقوس مربع إلى التفاعل المتجه) مثال ذلك :

$$MgCl_2 + 2NaOH \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2 + 2NaCl$$

أو بالشكل الايونى :

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$$

ونرى هنا أن التفاعل المتجه هو تفاعل الايونات Mg^{2+} مع الايونات OH^- والذى ينجم عنه ظهور راسب ضعيف الذوبان من $Mg(OH)_2$ (قاعدة برتولى ـ ميخائيلنكو) .

بند ٢٩ ـ الكشف عن كل كاتيون من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

إذا أعطى الطالب بعض الأملاح وطلب منه تحليلها وتعيين أى من كاتيونات المجموعة الأولى يدخل فى تركيبها فإن التحليل يجرى حسب الترتيب التالى :

١ ـ **الكشف عن الايونات NH_4^+** : ضع فى أنبوب اختبار ٥ نقاط من المحلول المراد تحليله وأضف إليها ٥ نقاط من محلول NaOH أو Na_2CO_3 ذى التركيز ٢ع . سخن محتويات الانبوب على لهب ضعيف حتى الغليان . ففى حال وجود أملاح الأمونيوم فى المحلول المدروس ينطلق من الانبوب NH_3 الذى يكشف عنه بالطرق المذكورة أعلاه (انظر بند ٢٦ ، ص١١٠) .هذا ولا تعيق الكاتيونات الأخرى الكشف عن NH_4^+.

ويمكن أيضاً كشف الايونات NH_4^+ فى الغرفة الغازية حيث تؤخذ لهذا الغرض عينة خاصة من المحلول الرئيسى .

٢ ـ **الكشف عن الايونات** Mg^{2+} : عند غلى المحلول المدروس مع Na_2CO_3 أو NaOH يهدف الكشف عن الايونات NH_4^+ يظهر فى حال وجود ايونات المغنسيوم راسب أبيض من $Mg(OH)_2$ أو $Mg_2(OH)_2CO_3$ ولهذا فإن ظهور الراسب يدل على وجود ايونات المغنسيوم . إلا أنه ينصح من اجل الكشف عن الايونات Mg^{2+} باستخدام عينة أخرى يطبق عليها التفاعل مع $Na_2HPO_4 + NH_3$. فى حال وجود الأيونات Mg^{2+} يتكون من جراء هذا التفاعل راسب بلورى مميز من فوسفات المغنسيوم الأمونيومى $MgNH_4PO_4$ (انظر بند ٢٧ ، ص ١١٤) .

٣ ـ **الكشف عن الايونات** K^+ : يمكن الكشف عن الايونات (فى غياب الايونات NH_4^+ بواسطة $Na_3[Co(NO_2)_6]$. ولهذا الغرض تنقل نقطة أو نقطتان من المحلول إلى انبوب اختبار . ويستدل على طبيعة وسط المحلول بالدلائل (الفنولفثالين أو دليل عام) . فإذا كان الوسط لا يتفق مع الشروط المطلوبة وجب تحويل المحلول إلى حالة معتدلة . وبعد ذلك تضاف إلى المحلول المدروس نقطة من حمض الخليك وخمس نقاط من محلول $Na_3[Co(NO_2)_6]$. فى حال وجود الايونات K^+ يظهر راسب بلورى أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٢٥ ، ص ١٠٥) .

٤ ـ **الكشف عن الايونات** Na^+ : يمكن الكشف مباشرة عن الايونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_4 أو $UO_2(CH_3COO)_2$ (انظر ص ١٠١ وما يليها) .

ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المراد تحليله ، ثم عيّن طبيعة الوسط بواسطة الدليل . فإذا كان الوسط قلوياً وجب تعادله بحمض الخليك ، أما إذا كان حمضياً فتضاف إليه خلات البوتاسيوم . ويجرى التعادل فى وجود الفنولفثالين أو دليل عام . بعد ذلك تضاف إلى المحلول المدروس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول KH_2SbO_4 فيظهر فى حال وجود الايونات Na^+ راسب بلورى أبيض (انظر بند ٢٤ ، ص ١٠١) .

بند ٣٠ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات

المجموعة التحليلية الأولى (تجربة استطلاعية)

يختلف تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى عن عملية الكشف عن كل كاتيون على حدة . فهو أكثر تعقيداً ويمكن إجراؤه بطرق مختلفة . ونعرض أدناه احتمالين لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

يكشف مسبقا فى عينة خاصة عن ايونات الأمونيوم التى تعيق الكشف عن الايونات Na^+ و K^+ . فاذا كانت الايونات NH_4^+ غير موجودة ، يشرع بالكشف عن الايونات الأخرى . وإذا تأكد بتجربة تمهيدية وجود الايونات NH_4^+ فى المحلول وجب فصلها قبل إجراء التفاعلات على الايونات K^+ و Na^+ (انظر بند ٢٦ ، ص ١١٠) .

الاحتمال الأول

١ ـ **الكشف عن الايونات** NH_4^+ **وفصلها** : ضع فى أنبوبى اختبار ٥ نقاط (فى كل أنبوب) من المحلول المراد تحليله . ضع فى أحد الانبوبين (العينة ١) الذى يراد الكشف فيه عن الايونات K^+ خمس نقاط من محلول Na_2CO_3 أو NaOH ذى التركيز ٢ع . وأضف إلى الانبوب الثانى (العينة ٢) ، الذى سيكشف فيه عن الايونات Na^+ ، خمس نقاط من محلول K_2CO_3 أو KOH ذى التركيز ٢ع . ثم سخن محتويات الانبوبين على لهب ضعيف حتى الغليان . فى حال وجود أملاح الأمونيوم فى المحلول المراد تحليله ينطلق من الانبوبين NH_3 الذى يكشف عنه بالتفاعلات المذكورة أعلاه (انظر بند ٢٦ ، ص ١١٠) . هذا ولا تعرقل الكاتيونات الأخرى الكشف عن الايونات NH_4^+ .

وعندما توجد أملاح الأمونيوم فى المحلول يجب غلى هذا الأخير حتى زوال رائحة النشادر نهائيا .

٢ ـ **الكشف عن الايونات** Mg^{2+} : عند غلى المحلول المدروس مع Na_2CO_3 (NaOH) أو K_2CO_3 (KOH) تبقى الايونات K^+ و Na^+ فى المحلول فى حين

تترسب الايونات Mg^{2+} على هيئة كربونات قاعدية أو هيدروكسيدات (انظر بند ٢٧ ، ص ١١٤) .

افصل الرواسب $Mg_3(OH)_2CO_3$ أو $Mg(OH)_2$ المتكونة أثناء غلى المحلول المدروس مع Na_2CO_3 (K_2CO_3) أو NaOH (KOH) عن المحلول بالترشيح أو الطرد المركزى . أذب هذه الرواسب فى CH_3COOH أو HCl وتأكد بعدئذ من وجود أو غياب الايونات Mg^{2+} فى المحلول الجديد (بند ٢٧ ، ص ١١٤) .وبما أن الايونات NH_4^+ و K^+ و Na^+ لا تعيق الكشف عن الايونات Mg^{2+} لذا فإنه يمكن الكشف عن ايونات المغنسيوم بالطريقة الجزئية فى عينة مستقلة .

ولإجراء التفاعل على الايونات Mg^{2+} بالطريقة الجزئية توضع فى انبوب اختبار نقطتان من المحلول الأصلى المراد تحليله ويضاف اليهما نقطتان من كل محلول من المحاليل التالية : محلول NH_4Cl تركيزه ٢ع ومحلول NH_3 تركيزه ٦ع ومحلول Na_2HPO_4 تركيزه ٢ع . ويجب أن يكون تفاعل المحلول قلويا . تسخن محتويات الأنبوب ، فى حال وجود الايونات Mg^{2+} يتكون راسب بلورى أبيض من فوسفات المغنسيوم الأمونيومى $MgNH_4PO_4$ (انظر بند ٢٧ ص ١١٤) .

تجرى تفاعلات الكشف عن الايونات K^+ (انظر بند ٢٥ ، ص ١٠٥) فى الراشح الحاصل من الانبوب الأول الذى أضيف فيه Na_2CO_3 أو NaOH بينما تجرى تفاعلات الكشف عن الايونات Na^+ (انظر بند ٢٤ ، ص ١٠١) فى الراشح الناتج من الانبوب الثانى المضاف اليه K_2CO_3 أو KOH .

٣ ـ الكشف عن الايونات K^+ : إذا كانت ايونات الأمونيوم غير موجودة فى المحلول المراد تحليله ، أمكن الكشف عن الايونات K^+ من المحلول الرئيسى بواسطة $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٢٥ ، ص١٠٥) . فى حال وجود الايونات K^+ يتكون راسب بلورى أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

أما عندما توجد ايونات الأمونيوم فى المحلول فتعزل مسبقا من هذا الأخير وذلك بغليه مع Na_2CO_3 أو NaOH كما أشرنا أعلاه . وبعد ذلك يحمض الراشح قليلا بحمض الخليك وتجرى تفاعلات الكشف عن الايونات K^+ بواسطة $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٢٥) .

الجدول ٣

سير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NH_4^+

الاحتمال الأول

العمليات	الكواشف	الكاتيونات	
		NH_4^+	Mg^{2+} ، Na^+ و K^+
كشف وفصل NH_4^+ و Mg^{2+}	Na_2CO_3 أو NaOH (أثناء الغليان حتى زوال رائحة النشادر)	انطلاق غاز NH_3 رائحة مميزة	المحلول ١ Na^+ ، K^+
الكشف عن K^+ و Mg^{2+} و NH_4^+ (المحلول ١)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (غسيض قليل بعض الشئ)	-	بلورات صفراء من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$

تابع الجدول ٣

	العمليات	الكواشف	الكاتيونات		
			NH_4^+	Na^+ و K^+	Mg^{2+}
المجموعة ٢ الكشف عن Mg^{2+} و Na^+ و NH_4^+	كشف وفصل NH_4^+ و Mg^{2+}	K_2CO_3 أو KOH (غليان حتى زوال رائحة النشادر)	انطلاق غاز NH_3 رائحة مميزة	المحلول ٢ Na^+ ، K^+	راسب أبيض** من $Mg(OH)_2$ أو $Mg_4(OH)_2CO_3$ (تفاعلات اضافية : أنظر بند ٢٧ ، ص ١١٤)
	الكشف عن Na^+ (المحلول ٢)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (خميرة قليل بحمض الخليك)	-	بلورات صفراء** كبريتية من $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$	
		KH_2SbO_4 (تعادل بحمض الخليك)		بلورات بيضاء من NaH_2SbO_4	

* يمكن الكشف عن الأيونات Mg^{2+} أيضا بالطريقة الجزئية وذلك فى عينة مستقلة من المحلول المدروس وبواسطة الكاشف $NH_4Cl + NH_3 + Na_2HPO_4$.

** يمكن أيضا الكشف عن Na^+ عن طريق بلورات البورانيل الصوديوم بالطريقة الجزئية وذلك فى عينة مستقلة من المحلول الأصل . لا تعرقل الأيونات Mg^{2+} و NH_4^+ الكشف عن الأيونات Na^+

٤ ـ الكشف عن الايونات Na^+ : إذا كانت ايونات الأمونيوم والمغنسيوم غير موجودة فى المحلول المراد تحليله ، أمكن الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_4 (انظر بند ٢٤ ، ص ١٠١) وذلك فى عينة مستقلة من المحلول الأولى . وفى حال وجود أملاح الأمونيوم والمغنسيوم ، يتطلب الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_4 عزلها مسبقاً من المحلول وذلك بغلى هذا الأخير مع K_2CO_3 أو KOH كما أشرنا أعلاه . ثم يعادل الراشح بحمض الخليك ويكشف عن الايونات Na^+ بواسطة محلول KH_2SbO_4 .

ويمكن أيضا الكشف عن الايونات Na^+ فى وجود ايونات أخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بمجرد تشكل بلورات مميزة من خلات يورانيل الصوديوم $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$.

ويبين الجدول ٣ الاحتمال المقترح لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

٥ ـ تفاعلات اضافية : ينصح بإجراء التفاعلات الإضافية التالية وذلك للتحقق من صحة نتائج التحليل :

١) للكشف عن الايونات Na^+ : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع $UO_2(CH_3COO)_2$ وتفاعل تلون اللهب (انظر بند ٢٤ ، ص١٠١) .

٢) للكشف عن الايونات K^+ : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ وتفاعل تلون اللهب (انظر بند ٢٥ ، ص١٠٥) .

٣) للكشف عن الايونات Mg^{2+} : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع Na_2HPO_4 (انظر بند ٢٧ ، ص١١٤) .

الاحتمال الثانى

يبين الجدول ٤ مخطط هذا الاحتمال لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

١ ـ الكشف عن الايونات NH_4^+ : تضاف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول المراد

الجدول ٤

سير تحليل محلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى NH_4^+ ، Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+}

الإحتمال الثاني

العمليات	الكواشف	الكاتيونات		
		Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NH_4^+		
١	٢	٣	٤	٥
الكشف عن NH_4^+ (عينة مستقلة)	NaOH أو KOH (تسخين في أنبوب اختبار أو الغرفة الغازية)	انطلق غاز NH_3 رائحة مميزة	المحلول ١ Na^+ ، K^+	راسب أبيض $Mg(OH)_2$
الكشف عن Mg^{2+} (عينة مستقلة)	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ($NH_3 + NH_4Cl$) (تحت الميكروسكوب)	—	المحلول ٢ Na^+ ، K^+ ، NH_4^+	بلورات بيضاء $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
فصل أملاح الأمونيوم عن طريق تبخير قسم من المحلول الأصلي ثم تجميف المتبقي الجاف	HCl	—	متبقي جاف (أملاح البوتاسيوم والصوديوم والمغنسيوم)	—

١	٢	٣	٤	٥
إذابة المتبقي الجاف	الماء	—	المحلول ٣ Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+	—
الكشف عن K^+ (عينات مستقلة من المحلول ٣)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	—	بلورات صفراء من $K_2Na[Cu(NO_2)_6]$	—
	$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	—	بلورات سوداء من $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	—
الكشف عن Na^+ (عينة مستقلة من المحلول ٣)	$UO_2(CH_3COO)_2$	—	بلورات صفراء من $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$	—

كيفية تنظيم التقرير

تاريخ بدء العمل : .....

تاريخ انتهاء العمل : .....

تحليل محاليل من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

العملية	الكاشف	الظروف	معادلة التفاعل	الملاحظات	الاستنتاج
١	٢	٣	٤	٥	٦
تعيين تفاعل الوسط (عينة مستقلة)	دليل حمضي ـ قاعدي (مثل الميثيل البرتقالي)	عند درجة حرارة الغرفة	$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$ لون أصفر لون أحمر (وسط قاعدي) (وسط حمضي)	الدليل ملون باللون الأحمر	وسط حمضي
الكشف عن الأيونات NH_4^+ (عينة مستقلة)	NaOH حتى يصبح التفاعل قلوياً	تسخين	$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O$ $Mg^{2+} + 2OH \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2$	ينطلق NH_3 (الغرفة الغازية، يحمر المونوفثالين) يتكون راسب من $Mg(OH)_2$	وجود الأيونات NH_4^+ من المحلول ووجود الأيونات Mg^{2+}
الكشف عن الأيونات Mg^{2+} (عينة مستقلة)	$NH_4Cl + NH_3 + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	تسخين على صفيحة زجاجية	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 + 6H_2O \longrightarrow$ $\longrightarrow MgNH_4PO_4\ 6H_2O$	تتكون بلورات مميزة من $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	وجود الأيونات Mg^{2+}

١	٢	٣	٤	٥	٦
فصل الأيونات NH_4^+ (قسم من المحلول الأصل)	HCl	تبخير المحلول، تجفيف المتبقي (تحت نافذة سحب الغازات)	$NH_4Cl \longrightarrow NH_3\uparrow + HCl\uparrow$	انتشار دخان أبيض (NH_4Cl)	عزلت أملاح الأمونيوم، والمتبقي مؤلف من أملاح البوتاسيوم والصوديوم والمغنيزيوم
إذابة المتبقي الجاف	نقطة $+H_2O$ من HCl	تسخين	—	ذاب المتبقي	يفترض وجود الأيونات K^+ ، Mg^{2+} ، Na^+ في المحلول
الكشف عن الأيونات K^+ (عينة مستقلة من المحلول ٢)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ $Na_2PbCu(NO_2)_6$	في وسط من حمض الخليك	$2K^+ + Na^+[Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow$ $\longrightarrow K^2Na[Co(NO_2)_6]$ $2K^+ + PbCu(NO_2)_6^{2-} \longrightarrow$ $\longrightarrow \downarrow K_2PbCu(NO_2)_6$	يتكون راسب بلوري أصفر تتكون بلورات مميزة ذات لون أسود	وجود الأيونات K^+ وجود الأيونات K^+
الكشف عن الأيونات Na^+	$UO_2(CH_3COO)_2$		$Na^+ + UO_2(CH_3COO)_2 +$ $+ CH_3COO^- \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3COONa(CH_3COO)_2UO_2$	تتكون بلورات صفراء مميزة	وجود الأيونات Na^+

تحليله والموضوع على زجاجة ساعة ٢ ـ ٣ نقاط من محلول NaOH ذى التركيز ٢ع وذلك كى يصبح المحلول قلويا . تغطى الزجاجة بزجاجة ساعة أخرى تلصق على وجهها المقعر ورقة رطبة من عباد الشمس الأحمر أو ورقة الفنولفثالين العديمة اللون أو ورقة مبللة بكاشف نسلر . وبعد ذلك تتبع الخطوات المذكورة فى بند ٢٦ (ص ١١٠) .

يدل انطلاق النشادر على وجود NH_4^+ فى حين يدل تشكل راسب من $Mg(OH)_2$ على وجود الايونات Mg^{2+} . وإذا لم يظهر راسب من $Mg(OH)_2$ ، فإن ذلك لا يعنى بعد أن الايونات Mg^{2+} غير موجودة .

٢ ـ الكشف عن الايونات Mg^{2+}: ضع نقطة من المحلول المدروس على صفيحة زجاجية وأضف اليها نقطة من محلول NH_4Cl ونقطة أخرى من محلول NH_3 وبلورة صغيرة من $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$. ثم تابع العمل بعد ذلك كما هو مبين فى بند ٢٧ (انظر ص ١١٤) .

يدل ظهور بلورات مميزة من $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ على وجود الايونات Mg^{2+} .

٣ ـ فصل الايونات NH_4^+ : تعرقل ايونات الأمونيوم الكشف عن الايونات K^+ و Na^+ . لذا ينبغى فصلها مسبقا عن طريق التحميص . ولهذا الغرض تبخر ٥ ـ ١٠ نقاط من المحلول المدروس حتى الجفاف فى بوتقة صغيرة أو جفنة من البورسلين . يحمص الراسب الناتج حتى انتهاء انطلاق الدخان الأبيض . تضاف إلى المتبق بعد تبريده ٣ ـ ٤ نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٢ع ويبخر المحلول من جديد حتى الجفاف (تحت نافذة سحب الغازات) . تضاف إلى المتبق نقطة من حمض الهيدروكلوريك وبضع نقاط من الماء ثم يسخن بلطف . يفصل الراسب فى جهاز طرد مركزى ، وتجرى على المحلول تفاعلات الكشف عن K^+ و Na^+ . هذا ومن الممكن فصل وتفكيك أملاح الأمونيوم بطرق أخرى (أيضا بند٢٦ ، ص١١٠) .

٤ ـ الكشف عن الايونات K^+ : للكشف عن الايونات K^+ تضاف إلى نقطة من محلول خال من أملاح الأمونيوم وموجودة على صفيحة من البورسلين نقطة أو

نقطتان من محلول $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ، فيدل الراسب الأصفر المتكون عندئذ على وجود الايونات K^+ .

ويمكن الكشف عن الايونات K^+ أيضا باستخدام تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع $Na_2PbCu(NO_2)_6$ (انظر بند ٢٥ ، ص ١٠٥) . إذ أن تشكل بلورات سوداء مميزة من $K_2PbCu(NO_2)_6$ يدل على وجود الايونات K^+ .

٥ ـ الكشف عن الايونات Na^+ : تبخر حتى الجفاف تقريبا وعلى صفيحة زجاجية نقطة من المحلول الخالى من أملاح الأمونيوم والذى تم الحصول عليه كما ذكرنا أثناء الكشف عن ايونات البوتاسيوم . توضع إلى جانب المتبق الجاف نقطة من محلول خلات اليورانيل . ثم يتابع العمل بعد ذلك كما هو مبين فى بند ٢٤ (ص١٠١) . فإذا ظهرت بلورات صفراء مميزة دل ذلك على وجود الايونات Na^+ .

٦ ـ تفاعلات اضافية : للتأكد من صحة نتائج التحليل ينصح بإجراء تجارب تلون لهب المصباح العديم اللون .

تنظيم التقرير

يجب على الطالب أثناء قيامه بالعمل المخبرى أن ينظم تقريراً موجزاً عن العمل المنجز ويقدمه للاستاذ المشرف ويجب أن يعكس هذا التقرير ما قام به الطالب من أعمال وكذلك النتائج التى حصل عليها .

ويبين الجدول ٥ أحد الأشكال المقترحة لتنظيم التقرير عن تحليل مخلوط من ايونات المجموعة التحليلية الأولى . ويمكن استعمال هذا الشكل فى المستقبل لتنظيم تقارير عن مهمات أخرى فى التحليل الكيفى .

المجموعة التحليلية الثانية من الكاتيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ تطبيق قانون فعل الكتل على التفاعلات التحليلية

عند دراسة الحالات الدينامية للتوازن يفرّق بين الجمل المتجانسة واللامتجانسة .

فالجمل المتجانسة هى الجمل التى تتساوى فى جميع أرجائها الخواص الفيزيائية والكيميائية ، أى الجمل المؤلفة من طور واحد .

ولا يوجد فى الجمل المتجانسة سطوح فصل تفصل بين المواد الموجودة فى هذه الجمل والتى تختلف عن بعضها البعض سواء من حيث التركيب أو الخواص . وكمثال على الجمل المتجانسة نخص بالذكر المحاليل ومخاليط السوائل الذوابة فى بعضها البعض ، والبلورات المختلطة .

والجمل اللامتجانسة هى الجمل المؤلفة من أجزاء مستقلة تختلف بخواصها وتنفصل عن بعضها البعض بسطوح فصل ، أى هى الجمل المؤلفة من طورين أو أكثر .

وكمثال على الجمل اللامتجانسة نذكر الجملة (ماء + جليد) المؤلفة من طورين (طور سائل وهو الماء وطور صلب وهو الجليد) والجملة المؤلفة من محلول مائى مشبع لملح ما ($BaSO_4$ مثلاً) وبلورات الملح نفسه فى هذا المحلول ، وغيرها .

وينص قانون فعل الكتل عند تطبيقه على التفاعلات التحليلية التى تجرى بين المادة المعنية A والكاشف B والتى يرافقها تكوين منتجين للتفاعل هما D و E :

$$A + B \rightleftharpoons D + E \qquad (1)$$

على أنه عندما يتحقق التوازن الكيميائى الدينامى (الحركى) تتكون فى وحدة الزمن كمية من المادتين D . E وتتفكك فى الزمن نفسه كمية مماثلة منهما معطية المادتين الأصليتين A و B .

إذن ، فبالرغم من التوقف الظاهرى للتفاعل لحظة التوازن الحركى ، فإن التأثير المتبادل الكيميائى لا يتوقف بل يحدث فى الاتجاهين : من اليسار إلى اليمين ومن اليمين إلى اليسار .

وبمقتضى المعادلة (1) ، يعبر عن العلاقة بين التراكيز المتوازنة للمواد المتفاعلة بمعادلة قانون فعل الكتل :

$$\frac{[D]\,[E]}{[A]\,[B]} = K \qquad (2)$$

وهنا ترمز الأحرف الموضوعة ضمن الأقواس المربعة [A] و [B] و [D] و [E] إلى التراكيز المتوازنة ، أى تراكيز المواد الداخلة فى التفاعل فى لحظة حدوث التوازن الكيميائى . ويعبر عن هذه التراكيز بالجزيئات الجرامية (المولات) فى اللتر .

بند ٢ ـ ثابت التوازن

يتحقق التوازن الكيميائى الحركى عندما تصل النسبة بين حاصل ضرب التراكيز المتوازنة لنواتج التفاعل وحاصل ضرب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية إلى قيمة معينة خاصة بالتفاعل المعنى . وهذه القيمة تدعى ثابت التوازن K .

وتتغير قيمة ثابت التوازن بتغير درجة الحرارة والضغط .

يحدد ثابت التوازن K الكميات النسبية للمكونات ، التى تتألف منها الجملة المتوازنة . وهو يدل على أن كل مادة من المواد المشتركة فى التفاعل تؤثر على حالة التوازن . فإذا تغير تركيز إحدى هذه المواد ، اختل التوازن . ولكى تبقى قيمة K ثابتة يجب أن يتغير تركيز مادة أخرى فى هذه الجملة المتوازنة .

إن أى خلل يطرأ على التوازن من جراء ازدياد أو نقصان تركيز مادة أو أكثر من المواد المتفاعلة عند ثبات درجة الحرارة والضغط ، يؤدى حالا إلى الانتقال إلى حالة جديدة للتوازن .

ويمكننا ، بالاستعانة بثوابت التوازن ، أن نتنبأ نظريا ونعين رياضيا اتجاه مختلف التفاعلات الكيميائية التى تسعى إلى حالة توازن كيميائى معينة .

فمثلا ، نفرض أن ثابت توازن التفاعل المعبر عنه بالمعادلة

$$A + B \rightleftharpoons D + E$$

يساوى 10^{-6} ، أى أن

$$\frac{[D]\,[E]}{[A]\,[B]} = 10^{-6}$$

هذا يعنى أن حاصل ضرب التراكيز المتوازنة لنواتج التفاعل أقل بمليون مرة من حاصل ضرب تراكيز المواد الأصلية ، وبالتالى فإنه عندما $K = 10^{-6}$ يكون التوازن متزاحا نحو اليسار ، أى أن التفاعل المذكور أعلاه يسير عمليا من اليمين إلى اليسار .

وعندما تكون $K = 10^{6}$ يعنى ذلك أن حاصل ضرب تراكيز النواتج النهائية للتفاعل أكبر بمليون مرة من حاصل ضرب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية للتفاعل . وبالتالى فإن التوازن فى هذه الحالة سيتزاح نحو اليمين أى أن التفاعل المذكور يسير عمليا من اليسار إلى اليمين .

تكتب معادلة ثابت التوازن بالنسبة إلى التفاعل

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

على النحو التالى :

$$\frac{[D]^d\,[E]^e}{[A]^a\,[B]^b} = K \qquad (3)$$

وعلى هذا تصبح معاملات المعادلة أسسا لقيم التراكيز .

وبشكل عام يمكن صياغة النتيجة المستقاة من قانون فعل الكتل عند تطبيقه على التفاعلات العكوسة على النحو التالى :

عندما تتحقق حالة التوازن الكيميائى الديناميى فى تفاعل عكوس عند درجة حرارة وضغط معلومين فإن النسبة بين حاصل ضرب التراكيز المتوازنة للنواتج النهائية

وحاصل ضرب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية فى هذا التفاعل هى قيمة ثابتة . وعندما لا تساوى المعاملات a ، b ، d ، e الواحد الصحيح فإن القيم العددية للتراكيز [A] و [B] و [D] و [E] يجب أن ترفع الى الأسس الموافقة .

يطبق قانون فعل الكتل على نطاق واسع فى الكيمياء التحليلية . فعندما تكون ثوابت التوازن الكيميائى معلومة يمكن استخدام قانون فعل الكتل ونتائجه فى اجراء الحسابات التالية :

١) حساب التراكيز المتوازنة للأيونات التى تتكون عند تفكك الكتروليت ضعيف ؛

٢) حساب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية والنهائية فى عملية كيميائية تحليلية أو كيميائية تكنولوجية ؛

٣) حساب التراكيز المتوازنة لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيل وكذلك درجة التفكك الألكتروليتى للالكتروليتات فى المحاليل المائية للأحماض أو القواعد الضعيفة وفى المخاليط المنظمة buffer mixtures والأملاح المتحلمأة ؛

٤) حساب التراكيز المتوازنة للكاتيونات والأنيونات وكذلك ذوبانية الالكتروليتات الضعيفة الذوبان فى الماء .

وعندما لا تكون ثوابت التوازن الكيميائية معلومة ، بينما تكون التراكيز المتوازنة للألكتروليتات الضعيفة معلومة (أو قد عينت بطريقة تجريبية) فإن قانون فعل الكتل يمكن استخدامه لحساب ثوابت التوازن .

بند ٣ ـ التوازن فى جملة متجانسة . ثابت التفكك الألكتروليتى

لندرس ، كمثال ، تفكك حمض الخليك :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

فإذا طبقنا قانون فعل الكتل على هذا التوازن استطعنا أن نكتب ما يلى :

$$\frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_{CH_3COOH} \qquad (4)$$

يسمى ثابت التوازن K_{CH_3COOH} الذى يعبر فى هذا المثال عن حالة التفكك الألكتروليتى لحمض الخليك بثابت التفكك الألكتروليتى .

تعبر ثوابت التفكك عن قوة الأحماض والقواعد . فكلما ازدادت قيمة ثابت التفكك ازداد تفكك الألكتروليت المعنى . وهكذا نجد ، مثلا ، أن حمض النتروز ($K_{HNO_2} = 4.5 \times 10^{-4}$) أقوى من حمض الخليك ($K_{CH_3COOH} = 1.82 \times 10^{-5}$) ... الخ .

وبمعرفة ثوابت التفكك الألكتروليتى للأحماض والقواعد يسهل حساب تركيز كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ فى المحلول ودرجة التفكك الألكتروليتى للالكتروليت ودرجة حلمأة الأملاح وكذلك تغير تركيز كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ أثناء معادلة الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة وغير ذلك أيضا .

وتسمح الحسابات المبنية على استخدام ثوابت توازن التفاعلات الأيونية بتقدير حالة الجملة المتوازنة . كما يمكن ، بواسطة نظرية التوازنات الايونية ، حل العديد من المسائل المتعلقة بايضاح إمكانية سير التفاعل المعنى ، والاتجاه الغالب للعملية المدروسة .

بند ٤ ـ المقارنة بين ثوابت تفكك الأحماض والقواعد . مفهوم الـ pK_A والـ pK_B

تتصف القواعد والأحماض الأحادية القاعدية بثابت تفكك الكتروليتى واحد . وللقواعد والأحماض الثنائية والثلاثية القاعدية أكثر من ثابت تفكك واحد وذلك حسب عدد مراحل التفكك الألكتروليتى .

وهكذا ، فإن حمض الكربونيك الثنائى القاعدية يتفكك فى المرحلة الأولى حسب المعادلة :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.13 \times 10^{-7}$$

ويتفكك فى المرحلة الثانية حسب المعادلة :

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

وبصورة موافقة يتفكك هيدروكسيد الرصاص على مرحلتين :

$$Pb(OH)_2 = PbOH^+ + OH^-$$

$$K_1 = \frac{[PbOH^+]\,[OH^-]}{[Pb(OH)_2]} = 9.6 \times 10^{-4}$$

$$PbOH^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + OH^-$$

$$K_2 = \frac{[Pb^{2+}]\,[OH^-]}{[PbOH^+]} = 3.0 \times 10^{-8}$$

وكما نرى من مقارنة ثوابت تفكك كل من حمض الكربونيك وهيدروكسيد الرصاص ، فإن الثابت الأول عند كل منهما أكبر من الثابت الثانى . وهذا يدل على أن تفكك القواعد والأحماض الثنائية القاعدية فى المرحلة الأولى أقوى منه فى المرحلة الثانية . وبالتالى فإن حمض الكربونيك H_2CO_3 أقوى من HCO_3^- ، كما تعتبر $Pb(OH)_2$ قاعدة أقوى من القاعدة $PbOH^+$.

وغالبا ما يعبر عن ثوابت تفكك الأحماض والقواعد بقيم لوغاريتماتها العكسية (أى القيم السالبة) ويرمز لها بـ pK_A فى حالة الأحماض و pK_B فى حالة القواعد . فمثلا $K_{CH_3COOH} = 1.82 \times 10^{-5}$ و pK_A حمض الخليك يساوى :

$$pK_{CH_3COOH} = -\log K_{CH_3COOH} = 5 - \log 1.82 = 5 - 0.26 = 4.74$$

وبصورة مطابقة يرمز pK_A حمض النتروز إلى اللوغاريتم السالب لـ $K_{HNO_2} = 5.1 \times 10^{-4}$

$$pK_A = pK_{HNO_2} = -\log K_{HNO_2} = -\log 5.1 \times 10^{-4} = 4 - \log 5.1 = 4 - 0.71 = 3.29$$

يسمى المقداران pK_A و pK_B بدليلى ثابتى تفكك الأحماض والقواعد على الترتيب . ومن الملائم جدا استعمال دلائل ثوابت التفكك بدلا من ثوابت التفكك

نفسها المعبر عنها بأعداد مرفوعة إلى أس سالب . وبمقارنة قيم pK_A و pK_B للأحماض الأحادية القاعدية والعديدة القاعدية يمكن بسهولة الحكم على قوة الالكتروليتات . وهكذا يعتبر H_3PO_4 حمضاً أقوى من $H_2PO_4^-$ وهذا الأخير أقوى من HPO_4^{2-} . ومن هنا ينتج أن $pK_A^{III} > pK_A^{II} > pK_A^{I}$ ، حيث pK_A^{I} هى $pK_{H_3PO_4}$ وتساوى 1.96 و pK_A^{II} هى $pK_{H_2PO_4^-}$ وتساوى 6.7 و pK_A^{III} هى $pK_{HPO_4^{2-}}$ وتساوى 12.44 .

بند ٥ ـ قانون التخفيف

ان ثوابت التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات الضعيفة هى قيم ثابتة عند درجة حرارة وضغط معلومين . ولكن لا يجوز فهم هذا الكلام بمعنى أن درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات الضعيفة هى أيضا قيمة ثابتة . اذ تتغير درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليت بتغير تركيز المحلول .

ولأخذ فكرة عن كيفية تغير درجة التفكك الالكتروليتى تبعاً للتركيز سندرس توازن التفكك لالكتروليت ضعيف ما KtAn .

يتفكك الالكتروليت KtAn إلى الايونين Kt^+ و An^- :

$$Kt\,An \rightleftharpoons Kt^+ + An^-$$

وبناء على قانون فعل الكتل يمكن أن نكتب :

$$\frac{[Kt^+]\,[An^-]}{[KtAn]} = K_{KtAn} \qquad (5)$$

وبما أن قسما (α) من جزيئات الالكتروليت المأخوذ هو الذى يتفكك فقط ، لذا يساوى تركيز القسم المتفكك من الالكتروليت :

$$[Kt^+] = \alpha\, C_{tot} \qquad [An^-] = \alpha\, C_{tot}$$

حيث C_{tot} ـ التركيز الكلى للالكتروليت Kt An أى تركيز الجزيئات المتفككة وغير المتفككة ؛

α ـ كسر يدل على النسبة بين عدد الجزيئات المتفككة وعدد الجزيئات غير المتفككة .

ويساوى تركيز القسم غير المتفكك من الالكتروليت :

$$[KtAn] = C_{tot} - [Kt^-] = C_{tot} - [An^-] = C_{tot} - \alpha\, C_{tot}$$

وبوضع هذه القيم فى المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{\alpha\, C_{tot} \cdot \alpha\, C_{tot}}{C_{tot} - \alpha\, C_{tot}} = K_{KtAn} \qquad (6)$$

$$\frac{\alpha^2 C_{tot}}{1 - \alpha} = K_{KtAn} \qquad (7)$$

وتعبر المعادلة (7) عن قانون التخفيف لأوستفالد . ويظهر هذا القانون العلاقة بين درجة تفكك الكتروليت ضعيف وتركيز هذا الالكتروليت .

وتصبح المعادلة (7) أكثر بساطة عندما تكون درجة التفكك الالكتروليتى صغيرة جدا . فكلما ضعف الالكتروليت انخفض اختلاف قيمة $\alpha - 1$ عن الواحد الصحيح . وعندئذ يمكن ان نكتب استناداً إلى المعادلة (7) ما يلى :

$$\alpha^2\, C_{tot} \approx K_{KtAn} \qquad \alpha^2 \approx K_{KtAn}\, \frac{1}{C_{tot}}$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_{KtAn}\, \frac{1}{C_{tot}}} \qquad (8)$$

فمن أجل محلول من CH_3COOH تركيزه $0.1M$ نجد :

$$\alpha = \sqrt{K_{CH_3COOH} \times \frac{1}{0.1}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times 10} \approx 1.34 \times 10^{-2}$$

ومن الممكن كتابة المعادلة (8) على النحو التالى :

$$\alpha = \sqrt{K_{KtAn}\, D} \qquad (9)$$

حيث $D = \frac{1}{C_{tot}}$ أى هى مقدار تخفيف الالكتروليت (أى مقلوب التركيز) .

فإذا كان m مول (جزىء جرامى) من الالكتروليت المعنى مذاباً فى V لتر من المحلول ، أمكن كتابة ما يلى :

$$\alpha = \sqrt{K_{KtAn}\, \frac{V}{m}} \qquad (10)$$

ينتج من المعادلة (10) أنه :

١) كلما ازداد تخفيف المحلول ازدادت درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليت المذاب ؛

٢) لدى مقارنة درجة التفكك الالكتروليتى لالكتروليتين عند تركيز واحد للمحلول نرى أنها أكبر عند ذلك الالكتروليت الذى يتمتع بثابت تفكك الكتروليتى أكبر .

والمعادلات المستخرجة أعلاه تصلح فقط لمحاليل غير مخففة جدا لالكتروليتات ثنائية ضعيفة (مثل CH_3COOH و HCN وما شابهها) .

مثال : كيف تتغير درجة التفكك الالكتروليتى لمحلول من حمض الخليك تركيزه ٢ع اذا خفف هذا المحلول ١٠ مرات ؟

الحل . فى البداية نحسب ، بالاستعانة بالمعادلة (8) ، درجة التفكك الالكتروليتى لمحلول حمض الخليك ذى التركيز ٢ع :

$$\alpha_1 = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times \frac{1}{2}} \approx 3 \times 10^{-3}$$

أو بالنسب المئوية (٪) :

$$\alpha_1 \times 100 = 3 \times 10^{-3} \times 100 = 0.3\ \%$$

بعد ذلك نحسب α_2 لمحلول حمض الخليك المخفف عشر مرات :

$$\alpha_2 = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times \frac{1 \times 10}{2}} \approx 0.9 \times 10^{-2}$$

أو بالنسب المئوية (٪)

$$\alpha_2 \times 100 = 0.9 \times 10^{-2} \times 100 = 0.9\ \%$$

اذن ، فعند تخفيف محلول من حمض الخليك تركيزه ٢ع عشر مرات تزداد درجة تفككه الالكتروليتى ثلاث مرات تقريبا (0.3 : 0.9) .

وبطريقة مماثلة يمكن البرهان على أن درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليت تتناقص بازدياد تركيزه .

يزداد التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات القوية والضعيفة على حد سواء عند

تخفيفها . وهكذا يتفكك محلول من HCl تركيزه ٠,١ ع بنسبة ٩١٪ بينما يتفكك الحمض المركز (ذو التركيز ٣٥٪) بنسبة ١٣,٦٪ فقط . ويتفكك حمض النيتريك المركز (ذو التركيز ٦٢٪) بنسبة ٩,٦٪ بينما يتفكك محلوله ذو التركيز ٠,١ع بنسبة ٩٢٪ . ويتفكك حمض الكبريتيك المركز (ذو التركيز ٩٥٪) بنسبة ١٪ . أما محلول H_2SO_4 ذو التركيز ٠,١ ع ، فيتفكك بنسبة ٥٨٪ .

ولكن يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أن المعادلة (8) المعبرة عن قانون التخفيف لاوستفالد تنطبق على الالكتروليتات الضعيفة فقط .

بند ٦ ـ تأثير الالكتروليتات القوية على درجة تفكك الالكتروليتات الضعيفة التى تملك هى والأولى ايونات واحدة

تدل التجربة على أن التأثير الواضح على درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات لا يحدث من جراء التخفيف وحسب بل وبنتيجة اضافة الكتروليتات قوية إلى المحلول بشرط أن تملك هذه الالكتروليتات ايونات مشتركة مع الالكتروليت المذاب . لنفرض أنه لدينا محلولا لالكتروليت ضعيف HAn . فبناء على قانون فعل الكتل يساوى ثابت تفكك هذا الالكتروليت K_{HAn} ما يلى :

$$\frac{[H^+]\,[An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

نضيف إلى هذا المحلول الكتروليتا آخر يملك ايونا مشتركا مع HAn كأن نضيف مثلاً HCl . عندئذ سيزداد تركيز ايونات الهيدروجين فى المحلول ويصبح مساويا مجموع التركيزين $[H^+]_{HAn} + [H^+]_{HCl}$. ينتج من ذلك أن البسط فى المعادلة المدونة أعلاه سيزداد . ولكن بما أن المقدار K_{HAn} ثابت بالنسبة إلى الالكتروليت المعنى ، لذا يجب أن يزداد المقام [HAn]. وعلى هذا الأساس يدل الحساب على أنه يجب أن يحدث اتحاد الايونين H^+ و An^- (تجمع association) حسب المعادلة التالية :

$$H^+ + An^- \longrightarrow HAn$$

وبنتيجة هذا التفاعل ينخفض تركيز الايونات An^- انخفاضاً ملحوظاً .

ويستمر تفاعل التجمع إلى أن تصبح النسبة بين حاصل الضرب $[H^+][An^-]$ و $[HAn]$ موافقة لقيمة ثابت التفكك K_{HAn} .

إذن فإضافة الكتروليت يملك ايونات مشتركة مع HAn إلى محلول هذا الأخير تؤدى إلى خفض درجة التفكك الالكتروليتى للالكتروليت HAn .

بند ٧ ـ حدود تطبيق قانون فعل الكتل

عندما تزيد تراكيز المواد المتفاعلة قليلا عن جزىء جرامى واحد تكون نتائج الحسابات الحاصلة لدى تطبيق قانون فعل الكتل على الالكتروليتات الضعيفة منحرفة عن قيمتها الحقيقية بعدة نسب مئوية . وتلاحظ انحرافات كبيرة فى حالة الالكتروليتات القوية حتى ولو كانت تراكيزها أكثر انخفاضا من التراكيز السابقة . ويعود ذلك إلى أن الالكتروليتات القوية تتفكك بأكملها تقريبا ، كما أن حركية ايوناتها تنخفض من جراء التأثير المتبادل بين الايونات انخفاضا أكبر بكثير منه فى حالة الالكتروليتات الضعيفة .

هذا وتصلح المعادلة (٤) المعبرة عن ثابت توازن التفاعل ، للمحاليل المثالية فقط .

لا تنطبق قوانين المحاليل المثالية فى أغلب الحالات على المحاليل الحقيقية وذلك على غرار ما يلاحظ عند الغازات الحقيقية والمثالية . ولهذا نحصل عند استخدام قانون فعل الكتل على نتائج تقريبية إلا أن هذه الدقة تعتبر فى عدد من الحالات كافية للأغراض العملية .

لا ينطبق قانون فعل الكتل فى شكله الكلاسيكى الا على اللاالكتروليتات والالكتروليتات الضعيفة فى المحاليل المائية المخففة . فجميع الالكتروليتات القوية (القلويات والأحماض القوية والأملاح) وكذلك الالكتروليتات الضعيفة فى المحاليل المائية المركزة لا تخضع لقانون فعل الكتل .

القوى بين الأيونات : وجد تجريبياً أن الموصلية الكهربائية للمحاليل المائية للالكتروليتات القوية التى تتفكك بأكملها تقريبا لا تكافئ تلك الموصلية الكهربائية التى من الممكن توقعها فيما لو تفككت جزيئات الالكتروليتات المذابة الى ايوناتها

بنسبة ١٠٠٪ . وفى غضون ذلك تتميز محاليل الالكتروليتات القوية عن محاليل الالكتروليتات الضعيفة بالذات فى أنها لا تحتوى عملياً على جزيئات غير متفككة . وهذا ما تؤكده الدراسات الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية الحديثة . فمثلاً ، تؤيد دراسة بلورات الالكتروليتات القوية مثل KCl بواسطة أشعة رونتجن الحقيقة القائلة بأن الالكتروليتات القوية لا تحتوى حتى فى الحالة البلورية على جزيئات ، وبالأحرى لا تحتوى هذه الالكتروليتات على جزيئات فى المحاليل .

وفى الوقت الحاضر يمكن تفسير عدم انطباق الشكل الكلاسيكى لقانون فعل الكتل على الالكتروليتات القوية بالاعتماد على نظرية الالكتروليتات القوية التى وضعها ديباى وهيوكل . وتتلخص الفكرة الاساسية لهذه النظرية فى ظهور قوى تجاذب متبادل بين الايونات ، التى تتكون أثناء التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات القوية . وهذه القوى بين الايونات هى التى تسبب انحراف سلوك الالكتروليتات القوية عن قوانين المحاليل المثالية .

الجو الايونى : بناء على هذه النظرية ، فان الالكتروليتات القوية ، بغض النظر عن تراكيز محاليلها ، تكون متفككة بأكملها أى بنسبة ١٠٠٪ عمليا .

ويبدو وكأن هناك تناقضا بين هذه النظرية والموصلية الكهربائية المنخفضة نسبيا لمحاليل الالكتروليتات القوية حيث تظهر هذه الموصلية تجريبيا ، وكما أشرنا أعلاه ، أقل مما يتفق مع التفكك الالكتروليتى الكامل للالكتروليت المعنى . وفى غضون ذلك ، فانه من المعلوم أنه كلما ازدادت الايونات فى المحلول ازدادت الموصلية الكهربائية لهذا المحلول عند تساوى الظروف الأخرى . أما الحقيقة القائلة بأن الموصلية الكهربائية لمحاليل الالكتروليتات القوية يقابلها عدد من الايونات أقل مما هو موجود أثناء التفكك الكامل ، فلا يجوز أن تعزى الى اتحاد قسم من الايونات فى جزيئات غير متفككة بل تفسر بأنها ناجمة عن تغير سرعة حركة الايونات من جراء التأثير المتبادل فيما بينها (التجاذب الكهربائى الاستاتى أو التدافع بين الايونات أو ما شابه ذلك) .

وتتجمع حول كل ايون يتحرك بحرية ايونات أخرى مشحونة بشحنة معاكسة حيث تتوضع بصورة مماثلة مكونة ما يسمى بالجو الايونى أو السحابة الايونية (ionic cloud) التى تبطئ حركة الايون فى المحلول .

فمثلا ، تتجمع ايونات الكلور حول ايونات البوتاسيوم المتحركة فى محلول KCl بينما يظهر جو من ايونات البوتاسيوم بالقرب من ايونات الكلور المتحركة .

تأثير التخفيف على التجاذب بين الايونات : يسبب التجاذب بين الايونات انحرافات فى سلوك المحاليل الحقيقية وذلك على غرار ما يحدثه التجاذب بين

الجزيئات فى الغازات الحقيقية من انحرافات عن قوانين الغازات المثالية . فكلما ازداد تركيز المحلول ازدادت كثافة الجو الايونى وقلت حركية الايونات وبالتالى الموصلية الكهربائية للالكتروليتات .

وكما أن خواص الغاز الحقيقى تقترب تحت ضغوط منخفضة من خواص الغاز المثالى كذلك فإن خواص محاليل الالكتروليتات القوية تقترب أثناء التخفيف الشديد من خواص المحاليل المثالية .

وبتعبير آخر ، تكون المسافات بين الايونات فى المحاليل المخففة كبيرة جدا لدرجة أن التجاذب المتبادل بين الايونات أو تدافعها يكون ضعيفا جدا ويقترب من الصفر عمليا .

إذن فالازدياد الملاحظ فى الموصلية الكهربائية للالكتروليتات القوية أثناء تخفيف محاليلها يعود إلى تضاؤل قوى التجاذب والتدافع بين الايونات ، مما يتسبب فى ازدياد سرعة حركة الايونات .

وكلما قل تفكك الالكتروليت وازداد تخفيف المحلول ، انخفض التأثير الكهربائى بين الايونات وقلت الانحرافات عن قانون فعل الكتل ، وبالعكس فكلما ازداد تركيز المحلول ازداد التأثير الكهربائى بين الايونات وازدادت الانحرافات عن قانون فعل الكتل .

حركية الايونات : إن الانحرافات فى سلوك الالكتروليتات القوية عن الشكل الكلاسيكى لقانون فعل الكتل مرتبطة بتغير حركية الايونات ، وهذه الحركية تتعلق بدورها بالتركيز .

ولهذا ، فإن الايونات ، التى تضعف حركيتها من جراء قوى التجاذب بين الايونات تظهر فى المحاليل المركزة فاعلية كيميائية منخفضة . وتؤثر أيضا الايونات الغريبة المتواجدة فى محلول الالكتروليت المعنى تأثيرا قويا على حركية ايوناته . فكلما ازداد التركيز ارتفع التأثير المتبادل بين الايونات ، واشتد تأثير الايونات الغريبة على حركيتها .

ومن الممكن تطبيق العلاقة العادية لقانون فعل الكتل على المحاليل المائية المنخفضة للالكتروليتات الضعيفة بشرط أن تستخدم التراكيز المتوازنة للمواد المتفاعلة

أو حواصل ضرب التراكيز الجزيئية الجرامية فى درجة التفكك الالكتروليتى . ولا يجوز القيام بمثل ذلك عند التعامل بالالكتروليتات القوية وذلك لأن هذه الالكتروليتات تكون متفككة بأكملها كما يوجد بين الايونات تأثير متبادل كهربائى قوى يخضع لقانون كولون .

وفى المحاليل المخففة جدا تزداد المسافة بين الايونات ازديادا كبيرا لدرجة أن التجاذب بينها يقترب من الصفر وتزداد حركية الايونات وتتفكك المادة بأكملها تقريبا .

هذا ولا يجوز تطبيق قانون فعل الكتل بشكله الكلاسيكى على الالكتروليتات القوية والمحاليل المائية المركزة للالكتروليتات الضعيفة وذلك للأسباب المذكورة أعلاه .

الفاعلية : تستخدم الفاعليات بدلا من التراكيز المتوازنة فى قانون فعل الكتل وذلك من أجل الحصول على حسابات أكثر دقة . والفاعلية هى مقدار يسمح وضعه بدلا من التراكيز المتوازنة فى المعادلة (4) المعبرة عن ثابت التوازن بتطبيق هذه المعادلة على المحاليل الحقيقية بما فى ذلك محاليل الالكتروليتات القوية .

والفاعلية هى التركيز الفعال ، الذى يظهر فى العمليات الكيميائية ككتلة فعالة حقيقية خلافا للتركيز الكلى للمادة فى المحلول . وهى ذات قيمة مطلقة .

ولقد أدخل مفهوم الفاعلية (بدلا من التركيز العادى) بعد الأخذ بعين الاعتبار التجاذب المتبادل بين الايونات والتأثير المتبادل بين المادة المذابة والمذيب وغيرها من الظواهر التى تؤثر على حركية الايونات ولا تشملها فرضية التفكك الالكتروليتى .

معامل الفاعلية : تساوى الفاعلية عدديا التركيز مضروبا بالمعامل f الذى يدعى معامل الفاعلية .
ومعامل الفاعلية مقدار يعكس جميع الظواهر الموجودة فى الجملة المعنية والتى تسبب تغيرات فى حركية الايونات . وهو عبارة عن النسبة بين الفاعلية والتركيز . وعندما يكون التخفيف لانهائيا يتساوى كل من التركيز والفاعلية وتقترب قيمة معامل الفاعلية من الواحد الصحيح .

ويكون عادة معامل الفاعلية أقل من الواحد الصحيح فى الجمل الحقيقية . ويرمز الى الفاعلية ومعامل الفاعلية بـ a و f على الترتيب .

معادلة المحاليل الحقيقية : اذا وضعنا قيمة الفاعلية بدلا من قيمة تركيز المادة فى المعادلة الممثلة لتوازن التفاعل فان الفاعلية ستعبر عندئذ عن تأثير هذه المادة على حالة التوازن .

وهكذا نحصل للتفاعل $A+B \rightleftharpoons D+E$ على :

$$\frac{a_D \, a_E}{a_A \, a_B} = K$$

أو بوضع القيم $a = C \cdot f$:

$$\frac{C_D f_D \; C_E f_E}{C_A f_A \; C_B f_B} = K \qquad (11)$$

ينتج من ذلك أن الفاعليات (a) تمثل التراكيز الفعالة . ووضع قيم الفاعلية بدلا من التراكيز فى المعادلات الناتجة من قانون فعل الكتل يجعل هذه المعادلات صالحة للمحاليل الحقيقية .

ويقوم التركيز (C) بهذا الدور فى معادلات المحاليل المثالية أو الخلائط الغازية المثالية .

وهذا فانه عند تطبيق المعادلات الناتجة عن قانون فعل الكتل على الالكتروليتات القوية تستبدل التراكيز المتوازنة بالفاعليات أى بحواصل ضرب قيم التراكيز المتوازنة فى معاملات الفاعليات .

ان تابعية معامل الفاعلية لمختلف العوامل قضية معقدة ويصطدم تعيينها ببعض الصعوبات . وهذا يكمن فى الكيمياء التحليلية بتطبيق قانون فعل الكتل بشكله الكلاسيكى ، وذلك فى عدد من الحالات التى لا تتطلب دقة بالغة .

بند ٨ ـ اتجاه التفاعلات التحليلية . قوانين التحلل (decomposition) المتبادل

يخضع سير التفاعلات التحليلية فى المحاليل لقوانين برتوليه . وهذه القوانين التى اكتشفت منذ اكثر من ١٠٠ سنة تنص عادة على ما يلى :

عندما يخلط الملحان AB و DE يتوقف تفاعل التحلل المتبادل بعد قليل وتظهر فى المحلول الأملاح AB ، DE ، AE ، BD التى تؤلف جملة متوازنة :

$$AB + DE \rightleftharpoons AE + BD$$



يا . ى . ميخايلنكو (١٨٧٠ ـ ١٩٤٣) : كيميائى سوفيتى مشهور أعطى صيغة أكثر دقة لقانون التحلل المتبادل . وهو أحد مؤسسى النظرية الأيونية الألكترونية لتفاعلات الأكسدة والاختزال

وتلاحظ هذه الحالة عندما تكون الأملاح الأصلية والناتجة ذوابة فى الماء . أما عندما تكون مادة واحدة على الأقل من المواد غير ذوابة وتخرج من جو التفاعل (كما كان يظن خطأ برتوليه) اما على هيئة غاز أو راسب ، فان التفاعل يجرى حتى النهاية باتجاه تكوين هذه المادة أى أنه يستمر حتى تستهلك جميع المواد اللازمة لتكوينها .

وقد أعطى يا . ميخايلنكو صيغة أدق

ن التحلل المتبادل وذلك انطلاقا من وجهة نظر التفكك الالكتروليتى :

. إذا لم تستطع الأيونات المتصادمة تكوين اللاالكتروليتات فإن التفاعل لن يجرى اذ يحتوى المحلول عندئذ على الايونات فقط .

ـ إذا تكونت من الايونات المتصادمة لاالكتروليتات أو الكتروليتات ضعيفة فإن :

(أ) التفاعل يسير باتجاه تكوين الكتروليت ضعيف جدا ذواب فى الماء ويستمر هذا التفاعل حتى النهاية تقريبا . مثال ذلك :

$$HCl + KOH \longrightarrow K^+ + Cl^- + H_2O$$

أو بالشكل الايونى :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

ويوجه التفاعل هنا الالكتروليت الضعيف أى الماء .

(ب) التفاعل لا يستمر حتى النهاية فى اتجاه تكوين الكتروليت ضعيف ذواب فى الماء وذلك عندما تتواجد المواد «الموجهة» بين المركبات النهائية والأصلية على حد سواء :

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons H_2O + Na^+ + CH_3COO^-$$

أو بالشكل الايونى :

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$$

فالمواد الموجهة للتفاعل هنا هى الماء (نحو اليمين) وحمض الخليك (نحو اليسار) وكلاهما الكتروليت ضعيف .

٣ ـ إذا تكونت من الايونات المتصادمة مركبات ضعيفة الذوبان فإن التفاعل يجرى باتجاه تكوين هذه المركبات حتى النهاية تقريبا . مثال ذلك :

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \downarrow BaCrO_4 + 2KCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$$

٤ ـ إذا تكون من الأيونات المتصادمة غاز ضعيف الذوبان فى الماء فإن التفاعل يجرى باتجاه تكوين هذا الغاز حتى النهاية تقريبا . مثال ذلك :

$$Na_2S + 2HCl \longrightarrow 2Na^+ + 2Cl^- + H_2S \uparrow$$

أو بالشكل الايونى :

$$S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S \uparrow$$

٥ ـ إذا تكونت من الايونات المتصادمة ايونات معقدة ضعيفة التفكك فإن التفاعل يجرى باتجاه تكوين هذه الايونات (المعقدة) حتى النهاية تقريبا . مثال ذلك :

$$2KCN + Hg(CN)_2 \rightleftharpoons 2K^+ + [Hg(CN)_4]^{2-}$$

أو بالشكل الايونى :

$$2CN^- + Hg(CN)_2 \longrightarrow [Hg(CN)_4]^{2-}$$

ولقد مكّنت نظرية التفكك الالكتروليتى من فهم فحوى مبادئ برتوليه وعممتها وأضافت إليها فكرة جديدة أيضا وهى أن التفاعل يجرى عمليا حتى النهاية عندما يتكون من الايونات الكتروليت ضعيف جدا وذواب فى الماء (جزىء محايد أو أيون معقد) . وإن المبادئ التى طرحها برتوليه منذ أكثر من ١٠٠ عام قد تجددت وتطورت بفضل أبحاث يا . ميخايلنكو .

أمثلة على تفاعلات التبادل التحليلية . (أ) تفاعلات تعطى مواد ضعيفة الذوبان . مثال ذلك :

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + 2NaCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

(ب) تفاعلات تعطى غازات مثل H_2 و H_2S و NH_3 و PH_3 و AsH_3 و SiH_4 و SiF_4 و CH_4 و NO و O_2 و CO_2 و CO وغيرها .

عندما نحصل فى تفاعل تحليلى ما على غاز من الغازات المذكورة أعلاه فإن التفاعل يسير باتجاه تكوين هذه الغازات . مثال ذلك :

$$Al_4C_3 + 12HCl \longrightarrow 4AlCl_3 + 3CH_4 \uparrow$$

(جـ) تفاعلات تعطى الكتروليتات ضعيفة . ينتمى إلى فئة الالكتروليتات الضعيفة التى تتكون من التفاعلات التحليلية كل من الماء والأحماض والقواعد الضعيفة وبعض الأملاح مثل $HgCl_2$ و $Hg(CN)_2$ و $Fe(NCS)_3$ وغيرها .

عندما يتكون فى تفاعل تحليلى الكتروليت من الالكتروليتات الضعيفة فإن التفاعل يسير باتجاه تكوين هذا الالكتروليت . مثال ذلك :

$$H_2SO_4 + 2CH_3COONa \longrightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

أو بالشكل الايونى :

$$2H^+ + 2CH_3COO^- \longrightarrow 2CH_3COOH$$

(د) تفاعلات تعطى ايونات معقدة مثل $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ و $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ و $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ و $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ و $[AgS_2O_3]^-$ و $[Ag(CN)_2]^-$ و $[Cd(CN)_4]^{2-}$ و $[HgCl_4]^{2-}$ و $[HgBr_4]^{2-}$ و $[HgI_4]^{2-}$ و $[Fe(CN_6)]^{3-}$ و $[Fe(CN_6)]^{2-}$ و $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ وغيرها . ويمكن اعتبار الايونات المعقدة كأجزاء مكونة لمركبات معقدة مثل $[Ag(NH_3)_2]Cl$ و $K_4[Fe(CN)_6]$ وما شابه ذلك . وعند كتابة الصيغ توضع الايونات المعقدة ضمن أقواس مربعة :

$$Hg(NO_3)_2 + 2KI \longrightarrow \downarrow HgI_2 + 2KNO_3$$

$$2KI + HgI_2 \longrightarrow K_2[HgI_4]$$

أو بالشكل الايونى :

$$Hg^{2+} + 4I^- \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$$

(هـ) تفاعلات تسير فى اتجاه تكوين ايونات معقدة مثل CO_3^{2-} ، HCO_3^- ، SO_4^{2-} ، HSO_4^- ، CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، HPO_4^{2-} ، $H_2PO_4^-$ ، AsO_4^{3-} ، $HAsO_4^{2-}$ ، $H_2AsO_4^-$ ، AsO_3^{3-} ، $HAsO_3^{2-}$ ، $H_2AsO_3^-$ ، NO_3^- ، OH^- وغيرها . وبناء على جملة من الاعتبارات تصنف فى الوقت الحاضر الايونات NO_3^- و SO_4^{2-} و PO_4^{3-} وغيرها كأيونات معقدة مثال ذلك :

$$H_2O + SO_3 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

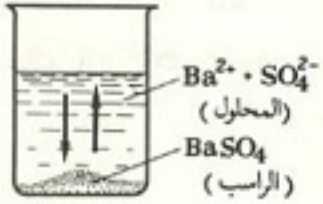
$$CaO + HOH \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

بند ٩ ـ التوازن فى جملة لا متجانسة

تحتل الجمل اللامتجانسة مكانة هامة فى الكيمياء التحليلية . ونصادف مثل هذه الجمل فى عمليات ترسيب وفصل وإذابة وغسل الرواسب .

يتم ذوبان الراسب أثناء تلامسه مع المحلول . وكلما ازداد تشبع المحلول انفصلت المادة المتجمعة فيه وتحولت إلى راسب من جديد . ويمكن تمثيل هذه العملية على النحو التالى :

راسب $\rightleftharpoons$ محلول



الشكل ٣٨ . التوازن فى وسط لا متجانس

وتظهر هذه العملية المتوازنة على الشكل ٣٨ .

وبنتيجة العمليتين المتعاكستين مع بعضهما البعض أى الترسيب والذوبان تنشأ بين الراسب والجزء المذاب من المادة حالة توازن دينامى تتساوى عندها سرعتا الذوبان والترسيب أى تحصل فى هذه الحالة عمليات تشبه التفاعلات الكيميائية العكوسة وهى فى حالة التوازن الكيميائى (فى جملة متجانسة) .

وفى حالة الالكتروليتات ، تحدث بالإضافة إلى عملية الذوبان والترسيب

المذكورة أعلاه عملية أخرى وهى التفكك الالكتروليتى للالكتروليت المنتقل إلى المحلول .

أنواع الرواسب : تختلف الرواسب من حيث الشكل الخارجى اختلافا كبيرا . فهى تكون اما قريشية ($AgCl$) أو بلورية ($BaSo_4$) أو حبيبية ($PbSO_4$) أو هلامية [$Al(OH)_3$] أو على شكل ندف (As_2S_3) أو جيلاتينية (H_2SiO_3) أو غير ذلك . إلا أن تصنيف الرواسب بناء على شكلها الخارجى تصنيف غير علمى وذو طابع عرضى ، ويعود ذلك إلى أن المادة الواحدة تستطيع تشكيل رواسب بأشكال مختلفة تبعا لظروف الترسيب .

يمكن تقسيم جميع الرواسب حسب بنيتها إلى نوعين : بلورية ولا بلورية .

تختلف الرواسب البلورية عن الرواسب اللابلورية من حيث الشكل الخارجى . ويتلخص هذا الاختلاف فى أن كل مركب بلورى يترسب فى شكل بلورى معين خاص به ويتميز جيدا تحت الميكروسكوب . ويظهر شكل البلورات الضخمة واضحا حتى بالعين المجردة . وعند تكسير البلورات تحافظ القطع المهشمة على البنية السابقة .

تتصف البنية الداخلية للبلورات بأن جزيئات أو ذرات المركب المعنى تتوضع فى نقاط معينة من الفراغ وتشكل ما يسمى بالشبكة البلورية . ويدرس بناء الشبكة البلورية بواسطة أشعة رونتجن .

وتترسب الرواسب البلورية عند تشكلها بسرعة نسبيا وتنفصل بسهولة أثناء الترشيح .

أما الرواسب ذات البنية اللابلورية ، فلا تعطى تحت الميكروسكوب جسيمات معينة الشكل وذلك لأن جزيئات المادة ذات البناء اللابلورى تتوضع فى الفراغ بلا نظام (عشوائيا) ولا تشكل شبكة بلورية .

والرواسب اللابلورية رخوة وهلامية وعلى شكل ندف وتترسب ببطء ومن الصعب جداً فصلها وغسلها .

ويتطلب الحصول على الرواسب البلورية ظروف ترسيب معينة تختلف عن تلك الظروف الضرورية للحصول على الرواسب اللابلورية .

ان الرواسب البلورية واللابلورية على حد سواء تحمل معها شوائب أثناء عملية الترسيب . وتتعلق نقاوة الرواسب الناتجة ببنيتها وبخواص المادة المترسبة وظروف الترسيب .

والسبب الرئيسى لتلوث الرواسب هو ما يسمى بالترسيب الترافق .

ويتلخص الترسيب الترافق فى ميل بعض المركبات الذوابة جيداً فى المذيب المعنى إلى الترسب مع مركبات ضعيفة الذوبان حيث تنفصل من المذيب على هيئة راسب . فمثلاً ، يترسب الملح MgC_2O_4 الجيد الذوبان نسبياً مع الملح CaC_2O_4 الضعيف الذوبان كما يترسب Na_2SO_4 مع $BaSO_4$ و ... الخ .

ويمكن تفسير الترسيب الترافق بأنه ناجم عن الظواهر المختلفة التالية :

١ ـ نشوء مركبات كيميائية من المادة المترسبة والشوائب المتواجدة فى المحلول ؛

٢ ـ نشوء بلورات مختلطة مؤلفة من الشوائب والمركب الأساسى حيث تتبلور مجتمعة فى شكل بلورى واحد ؛

٣ ـ الامتزاز (adsorption) أى حمل الشوائب والاحتفاظ بها أثناء نمو بلورات المادة المترسبة الأساسية ، وذلك على سطح الراسب أو داخل جسيماته (الارتاج occlusion) ... الخ .

يظهر الامتزاز عند جميع المواد الصلبة وخاصة المواد التى تتمتع بسطح نوعى كبير نسبياً . وتتلخص ظاهرة الامتزاز فى حرص المواد الصلبة على الاحتفاظ بمواد أخرى على السطح الفاصل بين طورين : الطور الصلب (الراسب) والطور السائل (المحلول) أو الطور الصلب والطور الغازى . ويرتبط الامتزاز من المحاليل المائية أثناء ترسب الرواسب بسحب الايونات الغريبة من المحلول . فالايونات المتكونة عندئذ والمشحونة سواء بشحنة موجبة أو سالبة تجذب من المحاليل الايونات المشحونة بشحنة معاكسة حيث تتكون الجزيئات بنتيجة ذلك . فمثلاً يمتز الراسب AgCl الايونات Cl^- من محلول يحوى الايونات Cl^- و K^+ و NO_3^- :

$$(AgCl)_n + Cl^- \rightleftharpoons [(AgCl)_n\, Cl]^-$$

وتجذب الايونات المتكونة $[(AgCl)_n\, Cl]^-$ الايونات K^+ . ويكون من نتيجة ذلك

أن يتلوث راسب المادة الاساسية بالالكتروليت KCl .

وكلما كبر سطح الامتزاز اشتد امتزاز الشوائب وازداد تلوث الراسب . ولهذا فإن الرواسب ذات السطح الكبير أى الرواسب اللابلورية هى الأكثر ميلاً إلى الامتزاز .

ان الوسيلة المضمونة للحصول على رواسب نقية هى الترسيب المكرر (إعادة الترسيب) الذى يتلخص فى إذابة الراسب الناتج ثم ترسيبه مرة أخرى ثانية .

وعند إذابة الراسب يصبح المحلول حاوياً فقط على تلك الشوائب التى علقت بالراسب أثناء الترسيب الأول أى كميات قليلة منها . وبعد الترسيب الثانى تتكون رواسب نقية نسبياً . وهكذا نرى أثناء ترسيب أكسالات الكالسيوم من محلول يحوى الايونات Ca^{2+} و Mg^{2+} أن الحصول على راسب نق من أكسالات الكالسيوم خال من شوائب أملاح المغنسيوم عملياً لا يتم إلا بعد اعادة الترسيب .

وبما أن دقة وصحة العمليات التحليلية تتعلقان إلى حد كبير بخواص الرواسب الناتجة لذا فإن الحصول على رواسب ذات خواص معينة يتطلب التقيد بظروف معينة للترسيب . هذا ويرتبط بناء وخواص الرواسب المتكونة بتركيز المادة المترسبة والمرسب (precipitant) ومدة الترسيب ودرجة الحرارة كما يرتبط أيضاً بعملية الخلط وذوبانية الرواسب المتكونة وما شابه ذلك (انظر الكتاب الثانى « التحليل الكمى ») .

ونذكر على سبيل المثال أن راسب كبريتات الباريوم المترسب من محاليل مخففة هو راسب على شكل بلورات صغيرة فى حين يكون الطابع البلورى لهذا الراسب أقل وضوحاً عند ترسيبه من محاليل أكثر تركيزاً من الأولى كما يظهر رأسا راسب لا بلورى أثناء الترسيب من محاليل مركزة إلى درجة كبيرة .

ولهذا لا يجوز الكلام عن المواد البلورية أو اللابلورية وانما عن الحالة البلورية أو اللابلورية ذلك لأن أغلب المواد قد توجد عند ظروف معينة فى حالة بلورية وتوجد فى حالة لا بلورية عند ظروف أخرى .

بند ١٠ ـ حاصل الإذابة أو الذوبان (solubility product)

من الممكن تمثيل جملة لامتجانسة مؤلفة من محلول مشبع من كلوريد الفضة

وراسب AgCl المتلامس مع المحلول على النحو التالى :

$$\underset{\text{راسب}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول}}{Ag^+ + Cl^-}$$

وفى حالة التوازن يكون عدد الايونات Ag^+ و Cl^- المحولة إلى راسب AgCl فى وحدة الزمن مساوياً عدد هذه الايونات المتحولة إلى محلول من على سطح الراسب AgCl . ويبقى تركيز الراسب AgCl فى المحلول المشبع ثابتاً بغض النظر عن كميته .

وبناء على قانون فعل الكتل نكتب فى حالة التوازن :

$$\frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]} = K_{AgCl}$$

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = K_{AgCl}\,[AgCl] = \text{const}$$

يسمى حاصل ضرب تركيز ايونات $[Cl^-]$ $[Ag^+]$ الكتروليت ضعيف الذوبان فى محلوله المائى المشبع بحاصل الإذابة أو الذوبان ، ويرمز له بالرمز SP مع الإشارة إلى الالكتروليت الذى يدور الحديث عنه . مثال ذلك :

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = SP_{AgCl}$$

أو بشكل عام :

$$[A]\,[B] = SP_{AB} = \text{const} \qquad (12)$$

ويمكن صياغة المعنى الفيزيائى للمعادلة (12) على النحو التالى :

تبقى قيمة SP_{AB} ثابتة أثناء التوازن القائم فى محلول مائى مشبع لالكتروليت ضعيف الذوبان عند درجة حرارة وضغط معلومين وبغض النظر عن تغير تراكيز الايونات المستقلة . فمثلاً إذا ازداد تركيز الايونات Ag^+ فى محلول AgCl انخفض بالمقابل تركيز الايونات Cl^- وبالعكس .

وبوجه عام يعبر عن حاصل إذابة الكتروليت ضعيف الذوبان ($A_a B_b$) بالمعادلة :

$$SP_{A_aB_b} = [A]^a\,[B]^b = \text{const} \qquad (13)$$

حيث [A] و [B] التراكيز المتوازنة للكاتيونات والأنيونات المتكونة أثناء التفكك الالكتروليتى للالكتروليت A_aB_b ،

a و b المعاملان فى الصيغة A_aB_b .

وعندما لا يساوى المعاملان a و b الواحد الصحيح يجب رفع القيمتين [A] و [B] إلى الأس الموافق . مثال ذلك :

$$SP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

يعتبر SP الحاصل الأيونى الموافق للمحلول المائى المشبع عند درجة حرارة معينة .

ويكون الحاصل الأيونى فى محلول غير مشبع أقل من حاصل الإذابة ، ولهذا يستمر الراسب (إذا كان موجوداً) فى الانتقال إلى المحلول حتى يبلغ الحاصل الايونى قيمة حاصل الإذابة .

ويفوق الحاصل الايونى حاصل الإذابة فى محلول مفرط التشبع ، ولهذا يستمر الراسب فى التشكيل إلى أن يصبح الحاصل الايونى مساوياً حاصل الإذابة .

ويسمح حاصل الإذابة بمعرفة تغير تركيز بعض ايونات الكتروليت ضعيف الذوبان تبعاً لتغير تركيز الايونات الأخرى .

وتحسب عادة قيمة $SP_{A_aB_b}$ من معطيات الذوبانية التى يتم الحصول عليها بطريقة تجريبية .

تحتل قاعدة حاصل الإذابة مكانة كبيرة فى الكيمياء التحليلية . فبواسطتها يمكن التنبؤ بتشكل وذوبان الرواسب .

بند ١١ ـ علاقة تشكل الرواسب وذوبانها بقيمة حاصل الإذابة

كقاعدة عامة ، يبدأ الالكتروليت بالانفصال من المحلول والتحول إلى راسب عندما يصبح محلوله مفرط التشبع . ويحل فرط التشبع منذ أن يتفوق حاصل ضرب تراكيز ايونات الالكتروليت الضعيف الذوبان على حاصل إذابته . وكلما ازداد تركيز

ايونات المرسب ازدادت سرعة وغزارة ترسيب الالكتروليت . وتذوب المادة كلما تضاءل تركيز ايوناتها ، كأن يحدث ذلك مثلا أثناء التخفيف الشديد بالماء .

إذن ، فتشكل الرواسب وذوبانها مرتبطان ارتباطاً معيناً بحاصل الإذابة . أضف إلى ذلك أن ذوبانية رواسب الالكتروليتات المدروسة فى الماء والمحاليل المائية لالكتروليتات أخرى متباينة . وتذوب المادة فى الماء النقى ، كقاعدة عامة ، بصورة أفضل منها مثلاً فى محلول يحوى ايونات مشتركة مع الراسب ولا تكون معه مركبات معقدة .

وإذا علمنا حاصل إذابة كل مادة من المواد ، التى تجرى مقارنتها ، والتى تعتبر ضعيفة الذوبان ، أمكن الحكم على إمكانية تشكل الرواسب وكذلك الترتيب الذى يتم بموجبه ترسب هذه المواد من المحلول عند التأثير عليه بكواشف موافقة . فللحكم ، مثلاً ، على إمكانية الترسيب ، وكذلك الترتيب الذى تترسب بموجبه كبريتات كل من Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} و Mg^{2+} ، من الضرورى أن نستعين بالجداول التى تعطى حاصل الإذابة ، حيث نجد المعطيات التالية :

$$SP_{BaSO_4} = 9.9 \times 10^{-11}$$

$$SP_{SrSO_4} = 3.6 \times 10^{-7}$$

$$SP_{CaSO_4} = 6.62 \times 10^{-5}$$

يعتبر $MgSO_4$ مركباً جيد الذوبان ، وحاصل اذابته SP_{MgSO_4} أكبر بكثير من حاصل إذابة كبريتات جميع الفلزات الأرضية القلوية الأخرى ولهذا لا يدرج فى الجداول .

وبمقارنة حواصل الإذابة عند كبريتات العناصر الأرضية القلوية نلاحظ بسهولة أن $BaSO_4$ تتمتع بأصغر حاصل إذابة SP ، بالتالى فهى أول ما يترسب وتليها $SrSO_4$ ثم $CaSO_4$. أما $MgSO_4$ فتبقى فى المحلول .

ولكن تجدر الإشارة إلى أن مقارنة حواصل الإذابة عند مركبات غير متشابهة قد تعطى نتائج خاطئة . فنرى مثلاً أن $SP_{Ag_2CrO_4} = 10^{-12}$ أقل من $SP_{BaSO_4} = 9.9 \times 10^{-11}$. غير أن $BaSO_4$ أقل قدرة على الذوبان من Ag_2CrO_4 . والواقع أنه لا يجوز الحكم على ذوبانية المركبات المذكورة من خلال SP فقط ، وذلك لعدم قابليتها للمقارنة مع بعضها ، فهى تنتمى إلى فئات مختلفة .

إذن فمن الأفضل الحكم على احتمال تشكل الراسب انطلاقاً من قيمة ذوبانية الراسب وليس من قيمة حاصل الإذابة .

تحسب ذوبانية المواد الضعيفة الذوبان فى الماء مثل AgCl و $BaSO_4$ و Ag_2CrO_4 و $Ca_3(PO_4)_2$ انطلاقاً من قيم حاصل إذابتها . فلنحسب مثلاً ذوبانية AgCl علماً بأن حاصل إذابته يساوى ($\approx 10^{-10}$) 1.7×10^{-10} .

نكتب بناء على المعادلة (12) :

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = SP_{AgCl} \approx 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S_{AgCl}$$

حيث S_{AgCl} ــ ذوبانية AgCl فى الماء وهى تساوى التركيز المتوازن لايونات الفضة $[Ag^+]$ أو التركيز المتوازن للايونات $[Cl^-]$.

ويعبر عادة عن ذوبانية المواد الضعيفة الذوبان بالمول/لتر (انظر الباب الثانى ، بند ١٣ ، ص ٨٥) .

وبما أن $[Cl^-] = [Ag^+]$ لذا يمكن ان نكتب :

$$[Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = S^2_{AgCl} = SP_{AgCl} \approx 10^{-10}$$

ومنه

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{SP_{AgCl}} \approx \sqrt{10^{-10}} \approx 10^{-5}\ \text{mole/l}$$

ينتج من ذلك أن ذوبانية الكتروليت ثنائى مثل AgCl تساوى الجذر التربيعى لحاصل إذابة هذا الالكتروليت .

وبمحاكمة مماثلة يمكن أن نستنتج أن ذوبانية الكتروليت ثلاثي مثل Ag_2CrO_4 (يتفكك إلى $2Ag^+ + CrO_4^{2-}$) او $PbCl_2$ (يتفكك إلى $Pb^{2+} + 2Cl^-$) تساوى :

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{4}}$$

أو

$$S_{PbCl_2} = \sqrt[3]{\frac{SP_{PbCl_2}}{4}}$$

هذا وتحسب ذوبانية الكتروليت ضعيف الذوبان من النوع A_aB_b من العلاقة التالية :

$$S_{A_aB_b} = \sqrt[a+b]{\frac{SP_{A_aB_b}}{a^a \cdot b^b}} \qquad (14)$$

مثال : احسب ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ عند الدرجة ٢٠ ـ ٢٥ م اذا علمت أن

$$SP_{Ca_3(PO_4)_2} = 1.2 \times 10^{-14}$$

تتفكك $Ca_3(PO_4)_2$ فى محلول مائى حسب المعادلة :

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$SP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 1.2 \times 10^{-14}$$

واذا رمزنا بـ $S_{Ca_3(PO_4)_2}$ الى ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ أمكن أن نكتب استنادا الى المعادلة (14) :

$$S_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[3+2]{\frac{SP_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1.2 \times 10^{-14}}{108}} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

هذا وتوجد معلومات تفصيلية حول طرق الحساب وسبل حل المسائل الكيميائية التحليلية وقواعد التطبيق المنطق للحسابات فى كتاب أ. ياروسلافتسيف « مجموعة تمارين ومسائل فى الكيمياء التحليلية » .

بند ١٢ ـ ذوبانية الرواسب فى محاليل تحوى ايونات مشتركة لا تشكل مع الرواسب مركبات معقدة

لا توجد مواد عديمة الذوبان بصورة مطلقة. فجميع المركبات تذوب بنسبة أو بأخرى. ومن بين الوسائل المتبعة لخفض ذوبانية الرواسب هناك طريقة إضافة فائض من الكاشف المرسب.

وعندما يراد ، مثلاً ، ترسيب الايونات Cl^- على هيئة AgCl يضاف إلى محلول الالكتروليت محلول $AgNO_3$.

ولدى إضافة $AgNO_3$ بكمية مكافئة لكمية ايونات الكلور

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S_{AgCl} = \sqrt{SP_{AgCl}}$$

أو (وهى نفس الشيء)

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]} \qquad (15)$$

تصبح ذوبانية AgCl مساوية لذوبانية هذا الالكتروليت فى الماء النقى.

وعند إضافة فائض من $AgNO_3$ يصبح تركيز ايونات الفضة فى المحلول الكائن فوق الراسب أكبر من تركيز ايونات الكلور. عندئذ يمكن اعتبار أن الكمية الزائدة من الايونات Ag^+ والمضافة من أجل ترسيب الكمية المعنية من الايونات Cl^- ستوافق كمية الايونات Ag^+ المضافة إلى محلول مائى مشبع من AgCl يبلغ فيه تركيز الايونات Ag^+ قيمة تعادل $[Ag^+]$. ومن هنا يصبح التركيز الكلى لايونات الفضة فى المحلول مساوياً $[Ag^+] + [Ag^+]_{add}$.

ينتج من ذلك أن

$$\left\{[Ag^+] + [Ag^+]_{add}\right\}[Cl^-] = SP_{AgCl}$$

و

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+] + [Ag^+]_{add}} \qquad (16)$$

حيث $[Ag^+]_{add}$ ـ تركيز ايونات الفضة المضافة بكمية زائدة إلى المحلول المائى المشبع للالكتروليت النقى AgCl .

ومن مقارنة المعادلتين (15) و (16) نرى بسهولة أن ذوبانية الالكتروليت الضعيف الذوبان تأخذ قيمة عظمى فقط عند محلول مائى مشبع لهذا الالكتروليت وهى تنخفض من جراء إضافة فائض من أحد الايونات المكونة للالكتروليت .

يمكن إهمال المقدار $[Ag^+]$ فى المعادلة (16) نظراً لأن تركيز ايونات الفضة فى محلول AgCl المشبع أقل بكثير من $[Ag^+]_{add}$.

ومن هنا نكتب :

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]_{add}}$$

أو بشكل عام :

$$S_{KtAn} = [An^-] = \frac{SP_{KtAn}}{[Kt^+]_{add}} \qquad (17)$$

وفى حالة إضافة كمية فائضة من An تأخذ المعادلة الشكل التالى :

$$S_{KtAn} = [Kt^+] = \frac{SP_{KtAn}}{[An^-]_{add}} \qquad (18)$$

ينتج من ذلك أن ذوبانية مركب ضعيف الذوبان فى وجود الكتروليتات أخرى تملك ايونات مشتركة مع هذا المركب ، أقل من ذوبانيته فى الماء النقى .

مثال ١ : احسب ذوبانية AgCl الذى يضاف الى محلوله المشبع $AgNO_3$ أو NaCl بكمية تعادل ٠,٠٠١ مكافئ جرامى .

تساوى ذوبانية AgCl فى الماء النقى :

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{SP_{AgCl}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{mole/l}$$

(أ) عند اضافة فائض من الايونات Ag^+ :

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]_{add}}$$

اذن فذوبانية AgCl عند اضافة ٠,٠٠١ مكافئ جرامى من $AgNO_3$ تساوى :

$$S_{AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

(ب) عند اضافة فائض من الايونات Cl^- :

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = \frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]_{add}}$$

ومن هنا تساوى ذوبانية AgCl عند اضافة ٠,٠٠١ مكافئ جرامى من NaCl :

$$S_{AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

اذن ، فذوبانية AgCl تنخفض من جراء اضافة فائض موافق من ايونات الفضة أو الكلور على حد سواء .

مثال ٢ : احسب ذوبانية Ag_2CrO_4 : (أ) فى الماء ، (ب) فى محلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى ، (جـ) فى محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى .

$$SP_{Ag_2CrO_4} = 2 \times 10^{-12}$$

يمكن حساب ذوبانية Ag_2CrO_4 فى الماء آخذين بعين الاعتبار حالة التوازن الديناميى فى محلول مائى مشبع لهذا الملح :

$$\underset{\text{راسب}}{Ag_2CrO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول}}{2Ag^+ + CrO_4^{2-}}$$

(أ) تساوى ذوبانية Ag_2CrO_4 فى الماء بناء على المعادلة (14) :

$$S_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{4}}$$

وبالتعويض فى المعادلة عن قيمة $SP_{Ag_2CrO_4}$ نحصل على :

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{2 \times 10^{-12}}{4}} = 0.79 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

(ب) تساوى ذوبانية Ag_2CrO_4 فى محلول من $AgNO_3$ تركيزة ٠,١ جزيئى جرامى :

$$S_{Ag_2CrO_4} = [CrO_4^{2-}]$$

ومن المعادلة $SP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$ نجد قيمة $[CrO_4^{2-}]$:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2}$$

ومنه

$$S_{Ag_2CrO_4} = [CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{0.1^2} = 2 \times 10^{-10} \text{ mole/l}$$

ويتبع مما سبق أن ذوبانية Ag_2CrO_4 فى محلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,١ جزيئ جرامى (أى عند وجود فائض من الايونات Ag^+) قد انخفضت بالمقارنة مع قيمة الذوبانية فى الماء من 0.79×10^{-4} الى 2×10^{-10} mole/l .

(جـ) ذوبانية Ag_2CrO_4 فى محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئ جرامى .

من المعادلة

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = SP_{Ag_2CrO_4}$$

يمكن أن نكتب

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

اذن تساوى ذوبانية Ag_2CrO_4

$$S_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2 \times 10^{-12}}{0.1}} = 2.25 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$$

ينتج من هذا أيضا أن ذوبانية Ag_2CrO_4 فى محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئ جرامى فى حال وجود فائض من الايونات CrO_4^{2-} قد انخفضت الى 2.25×10^{-6} mole/l .

واستنادا الى المعطيات الناتجة يمكن القول بأن فائضا من Ag^+ أو فائضا مماثلا من CrO_4^{2-} يؤثران تأثيرا مختلفا على ذوبانية الراسب Ag_2CrO_4 .

ينتج من الأمثلة المذكورة أعلاه أن ذوبانية راسب ضعيف الذوبان هى أكبر فى الماء منها فى محلول لالكتروليت يملك ايوناً مشتركاً مع الراسب ، أضف إلى ذلك أن وجود فائض من مرسبات مختلفة يؤثر تأثيراً مختلفاً على ذوبانية الالكتروليتات مثل Ag_2CrO_4 .

بند ١٣ ـ حدود تطبيق قاعدة حاصل الاذابة

ثبت فى الوقت الحاضر أنه لا يجوز فى عدد من الحالات استخدام قاعدة حاصل الاذابة بصيغتها البدائية .

وكما تدل التجربة ، فان تطبيق قاعدة حاصل الإذابة بشكلها البدائى أمر مسموح به فقط عندما تتساوى فعاليات (a) ، التى تظهر فى العمليات الكيميائية ككتلة فعالة ، مع تركيز (C) المادة الموجودة فى

المحلول . وفى محاليل الالكتروليتات الخفيفة جدا تقترب قيم الفاعلية (التراكيز الفعالة) من القيم العددية للتراكيز التوازنة . ولهذا تلاحظ فى عدد من الحالات فروق بسيطة بين قيم الفاعلية النظرية والتجريبية . ومع ذلك ، فان قاعدة حاصل الإذابة ليست عامة بل تصلح فى حالات خاصة فقط .

وتعود الانحرافات المشاهدة الى عدم ثبات حاصل التراكيز التوازنة : فالانحرافات تزداد كلما ازدادت شحنة الايونات . ويتلخص المعنى الفيزيائى لهذه الظاهرة فى أن الجسيمات التى تتنقل إلى المحلول من سطح المادة الصلبة لا تستطيع فقط الترسب مرة أخرى على سطح الطور الصلب (يتحقق توازن ديناميى بين الراسب والطور السائل) بل وبامكانها التجمع ضمن تشكيلات معقدة والتفاعل مع المذيب ، أى تستطيع تشكيل متذاوبات (solvates) (أو هيدراتات فى المحاليل المائية) . ولهذا لا تسلك جميع الجزيئات والايونات الموجودة فى الطور السائل سلوكا واحدا . وهذا يسبب الانحراف عن ثبات حاصل التراكيز كما يدعو الى ضرورة ادخال مفهوم حاصل ضرب الفاعليات (AP) عند درجة الحرارة المعطاة .

يمكن أن نكتب بالنسبة للألكتروليت KtAn أن :

$$a_{Kt^+} \, a_{An^-} = AP_{KtAn}$$

حيث AP_{KtAn} — حاصل الفاعليات

أما حاصل الإذابة لهذا الألكتروليت KtAn

$$SP_{KtAn} = [Kt^+] [An^-]$$

فيمكن وضعه بالشكل التالى :

$$SP = [Kt^+][An^-] = \frac{a_{Kt^+} \, a_{An^-}}{f_{Kt^+} \, f_{An^-}} = \frac{AP_{KtAn}}{f_{Kt^+} \, f_{An^-}} = \frac{AP_{KtAn}}{f_1^2}$$

حيث نرمز f_1 الى f_{Kt^+} و f_{An^-} أى معامل فاعلية الايونات الأحادية الشحنة Kt^+ و An^-.

وعندما تساوى معاملات الفاعلية الواحد الصحيح نحصل على :

$$SP_{KtAn} = AP_{KtAn}$$

وفى محاليل الالكتروليتات الخفيفة جدا تساوى التراكيز فاعليات الايونات . هذا وتبقى قاعدة حاصل الإذابة صحيحة فى الحالات التى يتسنى فيها الراسب إلى فئة الرواسب الضعيفة الذوبان جدا ويعتبر محلوله مخففا جدا .

ب ـ القسم العملى

بند ١٤ ـ حسابات ثوابت التفكك الالكتروليتى بالاعتماد على درجة التفكك وتركيز الالكتروليت

يستخدم قانون فعل الكتل من أجل حساب ثوابت التفكك الالكتروليتى للالكتروليتات الضعيفة . فبالنسبة إلى الالكتروليت HAn مثلا نكتب استناداً إلى قانون فعل الكتل :

$$HAn \rightleftharpoons H^+ + An^-$$

$$\frac{[H^+]\,[An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

ولحساب K_{HAn} توضع فى المعادلة المذكورة قيم التراكيز المتوازنة للايونات والجزيئات غير المتفككة من هذا الالكتروليت .

مثال ١ : تبين تجريبيا أن درجة التفكك الالكتروليتى لمحلول حمض الخليك ذى التركيز ٠,١ ع تساوى $١,٣٤ \times ١٠^{-٢}$. احسب K_{CH_3COOH} .

الحل . لما كانت درجة التفكك الالكتروليتى لمحلول حمض الخليك ذى التركيز ٠,١ ع مساوية $١,٣٤ \times ١٠^{-٢}$ فهذا يعنى أن ٠,٠١٣٤ جزءا من حمض الخليك توجد فى حالة متفككة فى محلوله ذى التركيز ٠,١ ع . ويتكون أثناء التفكك الألكتروليتى لجزئ واحد من CH_3COOH ايون واحد من الهيدروجين وايون واحد من الخلات . ويتكون من ٠,٠١٣٤ جزء من حمض الخليك ٠,٠١٣٤ (أو $١,٣٤ \times ١٠^{-٢}$) جزء من H^+ و ٠,٠١٣٤ جزء من CH_3COO^- أى تتكون تراكيز متوازنة متساوية من $[H^+]$ و $[CH_3COO^-]$. ويساوى تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ فى محلول من CH_3COOH تركيزه ٠,١ ع تركيز ايونات الخلات (CH_3COO^-) وهو يعادل :

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = 1.34 \times 10^{-2} \times 0.1 = 1.34 \times 10^{-3}\ \text{mole/l}$$

إذن يساوى تركيز الجزئيات غير المتفككة من حمض الخليك :

$$[CH_3COOH] = 0.1 - 1.34 \times 10^{-3} = 9.866 \times 10^{-2}\ \text{mole/l}$$

وبوضع القيم السابقة للتراكيز المتوازنة $[H^+]$ و$[CH_3COO^-]$و $[CH_3COOH]$ فى معادلة ثابت التفكك الالكتروليتى لحمض الخليك نحصل على :

$$K_{CH_3COOH} = \frac{(1.34 \times 10^{-3})\,(1.34 \times 10^{-3})}{9.866 \times 10^{-2}} = 1.82 \times 10^{-5}$$

بند ١٥ ـ حساب التراكيز المتوازنة للأيونات ودرجة التفكك الألكتروليتى لألكتروليت ضعيف بالاعتماد على قيمة ثابت التفكك الألكتروليتى

لحساب التراكيز المتوازنة للأيونات تكتب معادلة تفكك الأكتروليت المعنى ويطبق عليها قانون فعل الكتل وتوضع قيمة كل من ثابت التفكك الألكتروليتى وتركيز المادة المذابة فى المعادلة بالشكل الموافق ثم تحسب تراكيز الأيونات .

فمثلا ، يتفكك حمض الخليك فى محلول مائى حسب المعادلة التالية :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

وبناء على قانون فعل الكتل

$$\frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_{CH_3COOH}$$

وبما أن $[H^+] = [CH_3COO^-]$ فإن

$$\frac{[H^+]^2}{[CH_3COOH]} = K_{CH_3COOH}$$

أو بشكل عام

$$\frac{[H^+]^2}{[HAn]} = K_{HAn}$$

ومنه

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn}\,[HAn]}$$

وبوضع القيمة $[HAn] = C_{HAn} - [H^+]$ فى هذه المعادلة نحصل على :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn}\,(C_{HAn} - [H^+])} \qquad (19)$$

وفى حالة حمض ضعيف التفكك يكون تركيز أيونات الهيدروجين عبارة عن

قيمة صغيرة بالنسبة إلى C_{HAn} بحيث يمكن اهماله . وعندئذ تأخذ المعادلة الشكل التالى :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HAn}\ C_{HAn}} \qquad (20)$$

وبطريقة مماثلة يمكن استخراج معادلة لحساب $[OH^-]$ عند القواعد الضعيفة :

$$[OH^-] = \sqrt{K_{KtOH}\ C_{KtOH}} \qquad (21)$$

مثال ١ : إحسب تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ فى محلول من حمض الخليك تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى .

الحل . باستخدام المعادلة (20) يمكن أن نكتب :

$$[H^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1.35 \times 10^{-3}\ \text{molc/l}$$

لا تجوز مساواة $[HAn]$ بـ C_{HAn} عندما تزيد قيمة $[H^+]$ عن قيمة C_{HAn} بـ ٥٪ . فى مثل هذه الحالات يستعان بمعادلة أدق تستخرج من المعادلة (19) بعد إجراء تحويلات موافقة عليها :

$$[H^+]^2 = -\frac{K_{HAn}}{2} \pm \sqrt{\frac{K^2_{HAn}}{4} + K_{HAn}\ C_{HAn}} \qquad (22)$$

وبطريقة مماثلة ، نحصل من أجل الحسابات الدقيقة لـ $[OH^-]$ فى القواعد الضعيفة [من المعادلة (22)] على ما يلى :

$$[OH^-] = -\frac{K_{KtOH}}{2} \pm \sqrt{\frac{K^2_{KtOH}}{4} + K_{KtOH}\ C_{KtOH}} \qquad (23)$$

مثال ٢ : إحسب درجة التفكك الألكتروليتى لمحلول حمض الخليك ذى التركيز ٠,١ جزيئى جرامى .

الحل . يمكن حساب درجة التفكك الالكتروليتى (α) إذا علمنا قيم التراكيز المتوازنة للأيونات :

$$\alpha = \frac{C_{diss}}{C_{tot}} = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.34 \times 10^{-2}$$

أو (بالنسب المئوية) :

$$\alpha = 1.34 \times 10^{-2} \times 100 = 1.34\ \%$$

وعندما تكون قيمة ثابت التفكك الألكتروليتى معلومة يمكن حساب درجة التفكك الألكتروليتى تبعا للتخفيف (انظر بند ٥ ، ص ١٤٢) ، وكذلك تركيز أيونات الألكتروليت فى حال وجود الكتروليتات أخرى تملك أيونات مشتركة معه (انظر بند ١٢ ، ص ١٦٣)

بند ١٦ ـ كتابة معادلات تفاعلات التحلل المتبادل

غالبا ما تتكون نفس النواتج الكيميائية فى تفاعلات تبدو وكأنها مختلفة جدا عن بعضها البعض . مثال ذلك :

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3\uparrow + H_2O + NaCl \qquad (24)$$

$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O + Ca(NO_3)_2 \qquad (25)$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2Na_2CO_3 + 2HOH \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O + Na_2SO_4 + 2NaHCO_3 \qquad (26)$$

فى جميع هذه الحالات توجه التفاعل عملية تكوين NH_3 .

ويفسر ذلك بأن التفاعلات لا تجرى بين الكتروليتات مستقلة وانما تجرى بين الأيونات المتكونة أثناء تفكك هذه الألكتروليتات . فى الحالات المذكورة أعلاه تجرى التفاعلات بين الأيونات NH_4^+ و OH^- :

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3\uparrow + H_2O$$

وبتعبير آخر ، فإن كل نوع من الأيونات الموجودة فى المحلول يظهر خواصه المميزة بغض النظر عن أنواع الأيونات الموافقة له فى المحلول .

فى التفاعل الممثل بالمعادلة (24) ترافق الأيونات NH_4^+ و OH^- الأيونات Cl^- و Na^+ وترافقها فى التفاعل الثانى [المعادلة (25)] الأيونات Ca^{2+} و NO_3^- وفى التفاعل الثالث [المعادلة (26)] الأيونات Na^+ و SO_4^{2-} و HCO_3^- . إلا أن هذا لا يغير أبدا من الطابع الأساسى للتفاعل بين الأيونات NH_4^+ و OH^- والذى يصحبه تكوين NH_3 .

إن الإلمام الجيد فى كتابة مثل هذه المعادلات للتفاعلات هو عنصر هام فى العمل اليومى للمحلل الكيميائى . ولهذا ينبغى على التلاميذ أن يتمرنوا بصورة منتظمة على كتابة معادلات التفاعلات الكيميائية . ويعتبر تطبيق قاعدة برتوليه ـ ميخايلنكو (انظر ص ١٥٠) أفضل وسيلة تستخدم لكتابة معادلات التفاعلات بصورة ناجحة ، إذ تسمح هذه القاعدة بتعيين المادة الموجهة لتفاعل التبادل المعنى بسرعة ودقة .

وفى المعادلات المذكورة أعلاه والتى تمثل عمليات التأثير المتبادل بين مختلف أملاح الأمونيوم وبين NaOH و $Ca(OH)_2$ و $Na_2CO_3 + 2HOH$ يعتبر تكوين NH_3 هو العنصر الموجه للتفاعل .

ما هو العنصر الموجه فى التفاعلات التالية ؟

١) $CaCO_3 + HCl \longrightarrow$

٢) $BaCO_3 + CH_3COOH \longrightarrow$

٣) $CH_3COONa + HCl \longrightarrow$

٤) $CH_3COONa + H_3PO_4 \longrightarrow$

٥) $BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \longrightarrow$

٦) $BaCrO_4 + HCl \longrightarrow$

٧) $Ca(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 \longrightarrow$

٨) $CaSO_4 + SrCl_2 \longrightarrow$

٩) $CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow$

١٠) $CaC_2O_4 + HCl \longrightarrow$

١١) $CaO + H_2O \longrightarrow$

١٢) $Ba_3(PO_4)_2 + HCl \longrightarrow$

١٣) $Sr_3(PO_4)_2 + CH_3COOH \longrightarrow$

١٤) $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2] + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow$

١٥) $CaSiO_3 + HCl \longrightarrow$

١٦) $SrCl_2 + NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow$

١٧) $Ba_2Si + HNO_3 \longrightarrow$

١٨) $SrCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow$

١٩) $Ca(HCO_3)_2 + NH_3 \longrightarrow$

٢٠) $BaCrO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

أجب على هذا السؤال مستعينا بقاعدة برتوليه ـ ميخايلنكو . اكتب معادلات التفاعلات وبيّن العناصر الموجهة وذلك بربط المكونات المتفاعلة بأقواس . مثال ذلك :

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow \downarrow BaSO_4 + 2NaNO_3$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaSO_4$$

بند ١٧ ـ حساب كل من ذوبانية وحاصل الإذابة للألكتروليتات الضعيفة الذوبان فى الماء والمحاليل المائية الحاوية على أيونات مشتركة مع الراسب

يتم حساب الذوبانية ، وكذلك التراكيز المتوازنة للأيونات فى المحاليل المشبعة للألكتروليتات الضعيفة الذوبان بالاعتماد على معطيات حاصل الإذابة وذلك كما هو مذكور فى البندين ١١ و ١٢ .

فإذا علمنا قيم التراكيز المتوازنة فى محلول مشبع وذوبانية الألكتروليت الضعيف الذوبان ، أمكن بسهولة حساب حاصل الإذابة SP_{KtAn} وذلك بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة (أنظر بند ١٠ ، ص ١٥٨) .

مثال ١ : إحسب حاصل إذابة $BaSO_4$ إذا علمت أن ذوبانيته تساوى $S_{BaSO_4} = 10^{-5}$ mole/l .

الحل . بناء على المعادلة (14) (انظر بند ١١ ، ص ١٦٢) نكتب :

$$S_{BaSO_4} = \sqrt{SP_{BaSO_4}} = 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$SP_{BaSO_4} = S^2_{BaSO_4} = (10^{-5})^2 = 10^{-10}$$

هذا وينصح بحل التمارين والمسائل المشابهة لتلك المعروضة فى البنود ١٤ ـ ١٧ ، بالإعتماد على كتاب المسائل * .

* باروسلافتسيف «مجموعة تمارين ومسائل فى الكيمياء التحليلية» .

جـ ـ الأعمال المخبرية

بند ١٨ ـ الصفة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تنتمى إلى المجموعة التحليلية الثانية ايونات الفلزات الأرضية القلوية Ca^{2+} و Sr^{2+} و Ba^{2+} . وتترسب كاتيونات هذه المجموعة على هيئة كربونات بواسطة الكاشف العام لهذه المجموعة $(NH_4)_2CO_3$ وبحضور NH_4Cl+NH_3 . وهذا ما يميز المجموعة التحليلية الثانية عن المجموعة الأولى التى ليس لها كاشف عام . وخلافا لكاتيونات المجموعات الأخرى (الثالثة والرابعة والخامسة) ، فإن كاتيونات المجموعة الثانية لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم .

إن غالبية مركبات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية عديمة اللون وضعيفة الذوبان فى الماء .

والمركبات الذوابة فى الماء هى : جميع الهيدروكسيدات ، التى تعتبر قواعد قوية (أقلها ذوبانا $Ca(OH)_2$ وأكثرها ذوبانا $Ba(OH)_2$ بينما تحتل $Sr(OH)_2$ مكانا وسطا) ، والكلوريدات والبروميدات واليوديدات وحديد وسيانيدات (باستثناء $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ و $BaK_2[Fe(CN)_6]$ والثيوسيانات والهيبوكلوريتات والنيترات والنيتريتات والأسيتات والكبريتيدات (ماعدا Ca S الضعيف الذوبان نسبيا) والثيوكبريتات والكرومات (باستثناء $BaCrO_4$ و $SrCrO_4$) .

أما المركبات غير الذوابة فى الماء فهى : الفلوريدات والكبريتات والكبريتيتات والكربونات والأكسالات والفوسفات والزرنيخات والسيليكات وكذلك ثيوكبريتات الباريوم وحديدوسيانيد البوتاسيوم والباريوم والاسترنشيوم .

والمركبات الملونة هى جميع أملاح الأحماض ذات الانيونات الملونة كالكرومات والبيكرومات والمنجنات والبرمنجنات وكوبلتى نتريت الصوديوم .

هذا ولا تتأثر جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية بالمؤكسدات والمختزلات .

بند ١٩ ـ تأثير كاشف المجموعة العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تعتبر كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ كاشفا عاما لكاتيونات المجموعة التحليلية

الثانية ، وهى تستخدم فى التحليل الكيفى لفصل هذه الكاتيونات عن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى . فعند تفاعل $(NH_4)_2CO_3$ مع محاليل أملاح الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم تترسب الكربونات الموافقة :

$$SrCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow \downarrow SrCO_3 + 2NH_4Cl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow SrCO_3$$

وكربونات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم بيضاء اللون ولا تذوب عمليا فى الماء ولكنها تذوب جميعا فى حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك وغيرها من الأحماض الأخرى حيث ينطلق عندئذ ثانى أكسيد الكربون :

$$SrCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Sr^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$$

وتذوب كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية فى الماء أيضا وذلك عند اشباعه بثانى اكسيد الكربون . وتتكون عندئذ البيكربونات :

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

إن تلوث $(NH_4)_2CO_3$ بكمية كبيرة من بيكربونات الأمونيوم NH_4HCO_3 قد يؤدى إلى ضياع الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} جزئيا أو كليا وذلك لأن بيكربونات هذه العناصر ذوابة فى الماء .

هذا ويساعد التسخين على تفكك البيكربونات المتكونة :

$$Sr(HCO_3)_2 \xrightarrow{\text{تسخين}} \downarrow SrCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

وتوجد أيضا فى محلول كربونات الأمونيوم شوائب من كربامات الأمونيوم ، التى تتكون حسب المعادلة :

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons NH_4OCONH_2 + H_2O$$

ويتزاح هذا التفاعل نحو اليمين عند درجة حرارة الغرفة ، بينما يتزاح نحو اليسار أثناء التسخين .

وعلاوة على ذلك ، فإن راسب الكربونات يتحول أثناء التسخين من حالة لابلورية إلى بلورية .

بيد أن التسخين الشديد يزيد من ذوبانية كربونات المجموعة التحليلية الثانية فى محاليل أملاح الأمونيوم مما ينجم عنه أخطاء فى العمل . ولهذا لا يجوز عند ترسيب الكربونات رفع درجة حرارة المخلوط المترسب حتى الغليان .

ومن الممكن تفادى تأثير NH_4HCO_3 بإضافة NH_3 إلى المحلول وذلك لأن البيكربونات تتحول عندئذ إلى كربونات . ولمنع ظهور البيكربونات يضاف إلى محلول الكاشف $(NH_4)_2CO_3$ محلول من NH_3 تركيزه ٦ ع .

وللاحتفاظ فى المحلول بأيونات المغنسيوم ، التى يمكن أن تترسب فى ظروف معينة على هيئة $Mg_2(OH)_2CO_3$ ، يجب إضافة NH_4Cl إلى المحلول . إلا أنه من الضرورى الأخذ بعين الاعتبار أن كربونات الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم تذوب بشكل واضح فى محاليل الأملاح الأمونيومية للأحماض القوية . ولهذا فإنه عند ترسيب الكربونات يضاف إلى المحلول مخلوط مؤلف من NH_4Cl ومحلول مائى من NH_3 .

يجب أن يتم ترسيب كربونات الفلزات القلوية الأرضية فى ظروف معينة وذلك للحصول على رواسب بلورية سهلة الفصل والتأكد من إتمام ترسيبها ومن نقاوة الراسب الحاصل .

١ ـ ينصح بإجراء الترسيب من محاليل ساخنة (٦٠ ـ ٧٠° م) على ألا تزيد درجة حرارتها عن ٨٠° م .

٢ ـ يجب أن يكون وسط المحلول قلويا وذلك لأن ارتفاع تركيز إيونات الهيدروجين يساعد على زيادة ذوبانية الكربونات .

٣ ـ ينبغى ترسيب الكربونات فى وجود المخلوط $NH_4Cl + NH_3$.

٤ ـ ينبغى من أجل ترسيب الكربونات استعمال محلول $(NH_4)_2CO_3$ حديث التحضير . ولكى يتم الترسيب كاملا فإن من الضرورى إضافة كمية زائدة من الكاشف وترك الراسب مدة معينة كى يستقر (حوالى ١٥ دقيقة) .

بند ٢٠ ـ تفاعلات الايونات Ca^{2+}

التفاعل مع أكسالات الأمونيوم : ضع فى انبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للكالسيوم مثل $CaCl_2$. أضف إليها نقطة أو نقطتين من حمض الخليك كى يصبح التفاعل حمضيا . تحقق من وسط التفاعل بواسطة الدليل ـ الميثيل البرتقالى أو الميثيل الأحمر (فى حال استخدام الدليل الأخير يجب أن يصبح اللون برتقاليا) . أضف بضع قطرات من محلول أكسالات الأمونيوم . عندئذ يظهر رأسا فى المحلول المركز راسب ابيض بلورى من CaC_2O_4 بينما يظهر هذا الراسب تدريجيا فى محلول مخفف . هذا وتترسب كميا أكسالات الكالسيوم فى وجود NH_3 :

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \longrightarrow \downarrow CaC_2O_4$$

بعد الحصول على الراسب CaC_2O_4 ، ادرس تأثير حمض الخليك والأحماض المعدنية عليه .

ظروف إجراء التفاعل . ١ ـ يفضل أن يبدأ الترسيب فى محلول محمض قليلا بحمض الخليك وأن ينتهى فى وسط أمونيومى ضعيف .

٢ ـ يسهل التسخين عملية الترسيب ولهذا يسخن المحلول حتى الغليان .

٣ ـ للحصول على راسب مؤلف من بلورات كبيرة يضاف الكاشف نقطة فنقطة . وبعد ظهور الراسب وتقلية (alkalization) المحلول قليلا بالنشادر يضاف فائض من المرسب .

٤ ـ يجب عزل ايونات الباريوم والاسترنشيوم مسبقا ، وذلك لأنها تكون مع $(NH_4)_2C_2O_4$ رواسب ضعيفة الذوبان أيضا .

٥ ـ لا تعرقل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى الكشف عن الايونات Ca^{2+} وهى على هيئة CaC_2O_4 .

٦ ـ يجب ألا تتواجد فى المحلول المؤكسدات القوية ، التى تؤكسد ايونات الأكسالات .

٧ ـ اذا لم يتكون الراسب رأسا ، فانه يجب ، قبل الحكم على عدم وجود الايونات Ca^{2+} ، ترك مخلوط المحلول مع الكاشف ليستقر بضع ساعات .

التفاعل مع حديدوسيانيد البوتاسيوم : ضع فى انبوب اختبار نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول ملح ما للكالسيوم وأضف إليها خمس نقاط من مخلوط محلول NH_3 و NH_4Cl ونقطتين أو ثلاث نقاط من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$. ولدى غلى المخلوط الحاصل يظهر راسب بلورى أبيض :

$$CaCl_2 + K_4[Fe(CN)_6] + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow CaKNH_4[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ca^{2+} + K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} + NH_4^+ \longrightarrow \downarrow CaKNH_4[Fe(CN)_6]$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن إجراء التفاعل فى محلول محمض قليلا بحمض الخليك أو فى محلول أمونيومى ضعيف . وتزداد حساسية هذا التفاعل بشكل واضح لدى إجرائه فى وسط أمونيومى . ويتكون راسب ذو تركيب متغير تبعا لوسط المحلول ونسبة الكواشف .

٢ ـ يتم الترسيب أثناء الغليان .

٣ ـ يجب أن يكون محلول الكاشف مركزا .

٤ ـ يجرى الترسيب فى وسط قلوى فى وجود المخلوط NH_4Cl و NH_3 .

٥ ـ من الممكن إجراء التفاعل فى وجود ايونات الاسترنشيوم التى لا تعطى راسبا مع $K_4[Fe(CN)_6]$.

٦ ـ من الضرورى تفادى وجود المركبات التى تؤكسد وتفكك $K_4[Fe(CH)_6]$.

التفاعل مع حمض الكبريتيك وتكوين بلورات ميكروسكوبية : ضع نقطة من محلول كلوريد الكالسيوم على صفيحة زجاجية ثم أضف اليها نقطة من H_2SO_4 المخفف . بخر المخلوط بلطف على حمام مائى فتتكون عندئذ حزم جميلة مميزة من الا

هى بلورات الجص $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ التى تظهر بوضوح تحت الميكروسكوب (الشكل ٣٩) . ويفرق بسهولة بين شكل كل من البلورات $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ وبلورات كبريتات الباريوم والاسترنشيوم التى تترسب أيضا تحت تأثير حمض الكبريتيك .



الشكل ٣٩ . بلورات الجص $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

وفى حال وجود كمية قليلة من الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} يلجأ ، للتأكد من وجود الايونات Ca^{2+} ، إلى تفاعل يعتمد على ذوبان $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ فى محاليل ملح روشيل (Rochelle salt) $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ أو طرطرات الصوديوم ثم تبلور طرطرات الكالسيوم $CaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ على هيئة مواشير مميزة (تفاعل استطلاعى) .

أما كبريتات الاسترنشيوم والباريوم ، فلا تعطى فى هذه الظروف طرطرات بلورية موافقة .

تعزل ايونات الكالسيوم مسبقا فى حال وجود كمية كبيرة من الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} ولهذا الغرض تضاف نقطة من H_2SO_4 المخفف ويبخر المخلوط الناتج المؤلف من كبريتات الفلزات القلوية الأرضية حتى الجفاف ثم يسخن المتبقى الجاف مع نقطة من الماء . عندئذ تذوب $CaSO_4$ فى المحلول باعتبارها أكثر هذه الكبريتات وأسهلها ذوبانا . ولدى تبخير الراشح الناتج على صفيحة زجاجية تتكون بلورات من $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

اختبار تلون اللهب (أنظر ص ١٠٤): تلون أملاح الكالسيوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون أحمر طوبى .

تفاعلات أخرى للايونات Ca^{2+} : هناك العديد من التفاعلات الأخرى للايونات Ca^{2+} ونذكر فيما يلى أهم هذه التفاعلات :

١ ـ تفاعل فوسفات الصوديوم ثنائية القاعدية Na_2HPO_4 مع الايونات Ca^{2+} حيث يتكون من جراء ذلك راسب من $CaHPO_4$ أو $Ca_3(PO_4)_2$ وذلك تبعا لوسط التفاعل . وتعطى الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} فى هذه الحالة رواسب مماثلة . لذا فإنه لا يجوز استخدام هذا التفاعل للكشف عن الايونات فى وجود الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Mg^{2+}. وعلى نفس المنوال لا يجوز الكشف عن الايونات الأخيرة فى وجود ايونات الكالسيوم .

٢ ـ تفاعل فلوريدات الصوديوم أو الأمونيوم مع الايونات Ca^{2+} حيث يتكون عندئذ راسب من فلوريد الكالسيوم CaF_2 . وتعرقل الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Mg^{2+} هذا التفاعل .

بند ٢١ ـ تفاعلات الأيونات Sr^{2+}

التفاعل مع حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم أو ماء الجص : ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ٣ نقاط من محلول ملح للأسترنشيوم مثل $SrCl_2$ وأضف اليها بضع نقاط من محلول مائى من $(NH_4)_2SO_4$ أو H_2SO_4 . عندئذ يظهر راسب أبيض :

$$SrCl_2 + (NH_4)_2SO_4 \longrightarrow \downarrow SrSO_4 + 2NH_4Cl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow SrSO_4$$

وتترسب أيضا كبريتات الأسترنشيوم أثناء تأثير ماء الجص (محلول مشبع من $CaSO_4$) على المحاليل الحاوية على Sr^{2+} .

ويدل الحساب البسيط على أن $[SO_4^{2-}]$ فى محلول $CaSO_4$ يكفى لترسيب الأيونات Sr^{2+} حتى من المحاليل المخففة جدا :

$$SP_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6.26 \times 10^{-5}$$

$$S_{CaSO_4} = [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$$

ومنه ينتج أن

$$[SO_4^{2-}]^2 = SP_{CaSO_4}$$

وتساوى ذوبانية $CaSO_4$:

$$S_{CaSO_4} = [SO_4^{2-}] = \sqrt{6.26 \times 10^{-5}} = 7.9 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

إذن يساوى التركيز المتوازن لـ $[SO_4^{2-}]$ فى محلول مشبع من كبريتات الكالسيوم ٧,٩ × ٣١٠ مول/لتر . ولكى يتكون راسب من كبريتات الأسترنشيوم ، يكفى أن يبلغ التركيز المتوازن لأيونات الأسترنشيوم القيمة التالية :

$$[Sr^{2+}] = \frac{SP_{SrSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{3.6 \times 10^{-7}}{7.9 \times 10^{-3}} = 4.6 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

وهذا يعنى أنه حتى فى المحاليل المخففة جدا من أملاح الأسترنشيوم ، والتى تحوى حوالى ١٠ ٥ مول/ لتر من Sr^{2+} ، ستكون الأيونات SO_4^{2-} فى محلول مشبع من $CaSO_4$ كافية ليظهر الراسب $SrSO_4$.

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن تغيير تركيز أيونات الهيدروجين فى المحلول ضمن مجال واسع . ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه يحدث ذوبان واضح للراسب فى المحاليل الحمضية القوية .

٢ ـ يجرى الترسيب بواسطة محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم أو محلول مشبع من ماء الجص . ويتحقق الترسيب بصورة أكمل بواسطة كبريتات الأمونيوم .

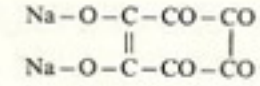
٣ ـ يجب تفادى وجود الكاتيونات التى تعطى مع الأيونات SO_4^{2-} رواسب من الكبريتات الضعيفة الذوبان . ولهذا لا يستعمل التفاعل المذكور للكشف عن الأيونات Sr^{2+} إلا بعد كشف وفصل الأيونات Ba^{2+} .

٤ ـ إن تواجد الأيونات Ca^{2+} فى المحلول لا يعيق الكشف عن Sr^{2+} بواسطة محلول مركز من $(NH_4)_2SO_4$ أو ماء الجص .

٥ ـ الراسب $SrSO_4$ ، بوجه عام ، لا يظهر رأسا . فى حال عدم ظهور الراسب $SrSO_4$ مباشرة بعد إجراء التفاعل ، يترك المخلوط المتفاعل ليستقر فترة لا تقل عن ٥ ـ ٦ ساعات وبعد ذلك تصاغ النتيجة النهائية .

التفاعل النقطى مع رودیزونات الصوديوم : ضع على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المحايد المراد تحليله ثم نقطة من محلول مائى لرودیزونات الصوديوم . فى حال وجود الأيونات Sr^{2+} تتكون بقعة بنية محمرة . ويؤكد عدم ظهور البقعة (بشرط غياب كاتيونات الفلزات الثقيلة) على أن الأيونات Sr^{2+} غير موجودة فى المحلول .

يتفاعل محلول مائى للملح الصوديومى لحمض الرودیزونيك



مع الأيونات Ba^{2+} فى المحاليل المحايدة حيث يعطى أيضا راسبا بنيا محمرا ، إلا أن رودیزونات الأسترنشيوم تذوب بالبرودة فى حمض الهيدروكلوريك ويزول لونها فى حين تتحول رودیزونات الباريوم إلى مركب أحمر ساطع هو رودیزونات الباريوم الحمضية .

وعلى هذا الأساس يمكن استخدام هذا التفاعل للكشف عن الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} وكذلك للكشف عن كل منها بوجود الآخر .

ولهذا الغرض تبلل البقعة البنية المحمرة الناتجة حسبما ذكرنا سابقا بـ HCl . فإذا زال اللون دل ذلك على وجود الأيونات Sr^{2+} فقط . وإذا تغير لون البقعة أثناء التحميض من البنى المحمر إلى الأحمر الساطع دل ذلك على وجود الأيونات Ba^{2+} ولكنه لا يسمح بالحكم على وجود الأيونات Sr^{2+} .

وللكشف عن الأيونات Sr^{2+} فى وجود الأيونات Ba^{2+} تحول هذه الأخيرة إلى كرومات الباريوم التى لا تتفاعل مع رودیزونات الصوديوم . ولهذا الغرض تبلل قطعة من ورق ترشيح بمحلول K_2CrO_4 وتنقط عليها نقطة من المحلول المدورس (لا يجوز

أن يحتوى المحلول على أيونات أخرى باستثناء كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية) . عندئذ تتكون كرومات الباريوم فى وجود الأيونات Ba^{2+} . وتضاف بعد ذلك نقطة من محلول رودیزونات الصوديوم . فى حال وجود الأيونات Sr^{2+} تظهر إما بقعة بنية محمرة أو حلقة تحيط ببقعة كرومات الباريوم . وينصح باستخدام هذا التفاعل عندما يكون هناك شك فى وجود الأيونات Sr^{2+} التى لا تكتشف دائما بواسطة $(NH_4)_2SO_4$ فى وجود الأيونات Ca^{2+} .

اختبار تلون اللهب : يجرى الاختبار كما هو مذكور سابقا (أنظر ص ١٠٤). وتلون أملاح الأسترنشيوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون قرمزى .

تفاعلات أخرى للأيونات Sr^{2+} : يعرف العديد من التفاعلات الأخرى للأيونات Sr^{2+} ، وأهمها :

١ ـ التفاعل مع أكسالات الأمونيوم التى تعطى مع الأيونات Sr^{2+} راسبا أبيض من أكسالات الأسترنشيوم SrC_2O_4 . ولهذا تعرقل الأيونات Sr^{2+} الكشف عن الأيونات Ca^{2+} على هيئة CaC_2O_4 ، ويجب أن تعزل مسبقا عندما يراد اجراء كشف لاحق عن الأيونات Ca^{2+} .

٢ ـ التفاعل مع فوسفات الصوديوم ثنائية القاعدية Na_2HPO_4 التى تعطى مع الأيونات Sr^{2+} تبعا لوسط التفاعل رواسب تشبه تلك التى تعطيها الأيونات Ca^{2+} (أنظر بند ٢٠ ، ص ١٨٠) .

٣ ـ التفاعل مع فلوريدات الصوديوم أو الأمونيوم التى تعطى مع الأيونات Sr^{2+} راسبا هو SrF_2 . وتعرقل هذا التفاعل الأيونات Ba^{2+} و Ca^{2+} و Mg^{2+} .

بند ٢٢ ـ تفاعلات الأيونات Ba^{2+}

التفاعل مع كرومات (أو بيكرومات) البوتاسيوم : ضع فى أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للباريوم ، مثل $BaCl_2$ ، وأضف إليها بضع نقاط من محلول K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$. سخن الأنبوب مباشرة على لهب المصباح . عندئذ يتكون راسب بلورى أصفر :

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow \downarrow BaCrO_4 + 2KCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow BaCrO_4$$

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow 2BaCrO_4 + 2KCl + 2HCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons \downarrow 2BaCrO_4 + 2H^+$$

ادرس مدى تأثر الراسب الناتج بحمض الخليك والأحماض المعدنية .

ولفهم التباين فى تأثير الكرومات والبيكرومات الذوابة على أملاح الباريوم يجب دراسة التوازنات التالية التى تنشأ فى محاليل هذه الكواشف :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad (a)$$

$$CrO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \quad (b)$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7^{2-}$$

يظهر من المعادلات المدرجة أعلاه أن تركيز الأيونات CrO_4^{2-} فى محلول مائى من الكرومات أو البيكرومات يكفى لكى تترسب فى الظروف الملائمة كرومات الباريوم وحتى كرومات الأسترنشيوم . ويتزاح توازن هذه التفاعلات باتجاه تكوين الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ $HCrO_4^-$ كلما ازداد تركيز أيونات الهيدروجين . بيد أن كرومات الباريوم ضعيفة الذوبان لدرجة أن تركيز هذه الأيونات فى محلول حمضى يكون كافيا لترسيبها ولكنه غير كاف لترسيب كرومات الأسترنشيوم .

ويعود تشكل $BaCrO_4$ عند إضافة سواء الكرومات الذوابة أو البيكرومات إلى أن تركيز الأيونات CrO_4^{2-} فى محلول $K_2Cr_2O_7$ عال بما فيه الكفاية لتشكل $BaCrO_4$ [أنظر المعادلة (a)] غير أن التركيز لا يكون على هذه الدرجة من الكبر بحيث تترسب كليا الأيونات Ba^{2+} على هيئة كرومات . وهذا لا يسمح به التركيز الكبير نسبيا لأيونات الهيدروجين والذى يزداد كلما ارتبطت الأيونات CrO_4^{2-} فى $BaCrO_4$

ومن الضرورى خفض تركيز أيونات الهيدروجين كى تترسب جميع الأيونات

Ba^{2+} . ويتم ذلك بإضافة محلول أسيتات (خلات) الصوديوم التى تتفاعل مع أيونات الهيدروجين وتعطى جزيئات من حمض الخليك الضعيف التفكك :

$$H^+ + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOH + Na^+$$

وإذا جرى التفاعل فى وجود مخلوط من الأيونات Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} فلن تترسب كرومات الفلزات القلوية الأرضية فى محلول شديد الحمضية (فى محلول من حمض الهيدروكلوريك مثلا) غير أن إضافة خلات الصوديوم تؤدى إلى ترسيب $BaCrO_4$ بصورة كمية نظرا للانخفاض الشديد الذى يطرأ على تركيز أيونات الهيدروجين .

الترسيب الجزئى : عندما تتواجد أيونات الباريوم والأسترنشيوم والكالسيوم فى آن واحد فى المحلول المراد تحليله ، فإن المركب ذا الذوبانية الأقل هو الذى يترسب فى أول الأمر (بشرط أن تكون تراكيز هذه الأيونات متساوية) . وبما أن كرومات الباريوم هى الأقل ذوبانية بين الكرومات الثلاثة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ، لذا فإنه عندما يضاف محلول $K_2Cr_2O_7$ تدريجيا نقطة فنقطة تترسب أولا $BaCrO_4$. ولكى تترسب هذه الأخيرة ينبغى أن تتفق قيمة $[CrO_4^{2-}]$ مع المعادلة التالية :

$$[Ba^{2+}]\,[CrO_4^{2-}] = SP_{BaCrO_4}$$

ومنه :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]} = \frac{2.3 \times 10^{-10}}{[Ba^{2+}]}$$

ولترسيب $SrCrO_4$ يجب أن يساوى تركيز CrO_4^{2-}

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{SrCrO_4}}{[Sr^{2+}]} = \frac{3.6 \times 10^{-5}}{[Sr^{2+}]}$$

إذن فعندما يكون تركيز الأيونات Ba^{2+} وSr^{2+} واحدا فإن التركيز $[CrO_4^{2-}]$ اللازم لترسيب الأيونات Sr^{2+} يجب أن يكون أكبر من التركيز اللازم لترسيب الأيونات Ba^{2+} وذلك بمقدار ما أن SP_{SrCrO_4} أكبر من SP_{BaCrO_4} أى

ب $\frac{3{,}6 \times 10^{-5}}{2{,}3 \times 10^{-10}} \simeq 1{,}5 \times 10^{5} = 150000$ مرة .

يتضاءل تركيز أيونات الباريوم كلما ترسبت $BaCrO_4$ ، ولدى بلوغ لحظة معينة يمكن أن يبدأ ظهور الراسب $SrCrO_4$. وتحل هذه اللحظة عندما يصبح حاصل ضرب $[Sr^{2+}]\,[CrO_4^{2-}]$ مساويا SP_{SrCrO_4} أى :

$$\frac{SP_{SrCrO_4}}{[Sr^{2+}]} = \frac{SP_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]}$$

أو

$$\frac{[Sr^{2+}]}{[Ba^{2+}]} = \frac{SP_{SrCrO_4}}{SP_{BaCrO_4}} = \frac{3.6 \times 10^{-5}}{2.3 \times 10^{-10}} = 1.5 \times 10^{5}$$

وبتعبير آخر ، فإن ترسيب $SrCrO_4$ يبدأ عندما تترسب الأيونات Ba^{2+} بأكملها تقريبا على هيئة $BaCrO_4$.

ويسمى فصل الأيونات Ba^{2+} عن الأيونات Sr^{2+} و Ca^{2+} بالتتابع بطريقة الترسيب الجزئية .

وعلى هذا الأساس ، فإنه بالرغم من أن $[CrO_4^{2-}]$ ليس كبيراً فى محلول مخفف من $K_2Cr_2O_7$ إلا أنه يكفى لترسيب $BaCrO_4$. هذا وإن إضافة حمض الخليك تؤدى إلى خفض $[CrO_4^{2-}]$ بحيث أنه يحول دون ظهور الراسب $SrCrO_4$.

شروط إجراء التفاعل. ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل فى وسط معتدل أو ضعيف الحمضية .

٢ ـ من الضرورى اضافة خلات الصوديوم عند ترسيب الايونات Ba^{2+} فى وسط حمضى بواسطة محلول بيكرومات البوتاسيوم .

٣ ـ عند ترسيب الايونات Ba^{2+} فى وسط محايد وبواسطة محلول كرومات البوتاسيوم يضاف حمض الخليك الذى لا يؤثر على الراسب $BaCrO_4$ ولكنه يحول دون ترسيب $SrCrO_4$. والأفضل من ذلك كله هو إجراء الترسيب بمحلول كرومات البوتاسيوم فى مخلوط حمضى مؤلف من CH_3COOH و CH_3COONa .

٤ ـ يتم الترسيب أثناء التسخين الذى يساعد على تشكل الراسب $BaCrO_4$.

٥ ـ يراعى عدم وجود كاتيونات الفضة والرصاص والزئبق والبزموت والكادميوم والقصدير والكوبلت والنيكل وغيرها من الكاتيونات التى تعطى رواسب مع ايونات الكرومات .

٦ ـ من الضرورى أن تعزل مسبقاً المواد التى تختزل الايونات CrO_4^{2-} إلى كروم ثلاثى التكافؤ .

التفاعل النقطى مع روديزونات الصوديوم : ان ظروف إجراء هذا التفاعل مذكورة فى بند ٢١ (أنظر ص ١٨٢) .

اختبار تلون اللهب : يجرى التفاعل كما هو مذكور سابقاً (انظر ص١٠٤) وتعطى أملاح الباريوم المتطايرة فى لهب عديم اللون لوناً أخضر مصفراً .

التفاعل مع حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم : ضع فى أنبوب اختبار نقطة من ملح للباريوم ذواب فى الماء وأضف إليها نقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف أو محلول كبريتات الأمونيوم . عندئذ يظهر راسب بلورى أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$.

ان H_2SO_4 و $(NH_4)_2SO_4$ وغيرها من الكبريتات الذوابة فى الماء تعطى أيضاً لدى تفاعلها مع محاليل أملاح الكالسيوم والاسترنشيوم رواسب بلورية بيضاء من الكبريتات

$$\left(S_{BaSO_4} = 1.0 \times 10^{-5}\ \text{mole/l},\ S_{SrSO_4} = 6 \times 10^{-4}\ \text{mole/l},\ S_{CaSO_4} = 7.9 \times 10^{-3}\ \text{mole/l}\right)$$

وأقل هذه الكبريتات ذوبانا هى كبريتات الباريوم وأكثرها ذوبانا كبريتات الكالسيوم فى حين تحتل كبريتات الاسترنشيوم مكاناً وسطاً فى هذا المجال . ونتيجة لذلك ، فإنه عند إضافة حمض الكبريتيك إلى مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية يظهر الراسب $BaSO_4$ حالاً حتى ولو كان المحلول مخففاً ، بينما تظهر $SrSO_4$ بعد مرور بعض الوقت . أما $CaSO_4$ فلا تترسب إلا من المحاليل المركزة نسبياً لأملاح الكالسيوم .

ويستخدم التفاعل مع SO_4^{2-} فى التحليل من أجل الكشف عن الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} فى المحلول المدروس .

إذا عولج المخلوط الخاضع للتحليل ، والذى يفترض فيه وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ، بمحلول مخفف جداً من H_2SO_4 وظهر رأساً من جراء ذلك راسب أبيض ذو بلورات صغيرة ، قد يكون ذلك دليلاً على وتجود الايونات Ba^{2+} ، وإذا ظهر تدريجياً (بعد مرور فترة من الزمن) راسب أبيض ، يدل ذلك على وجود الايونات Sr^{2+} . أما ظهور الراسب فى محاليل مركزة فقط ، فدليل على وجود الايونات Ca^{2+} . ومن الطبيعى أنه لا يجوز اعطاء حكم قاطع على وجود الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} انطلاقاً من سرعة تشكل الراسب عند التأثير بـ H_2SO_4 . ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن تركيز الايونات يلعب دوراً هاماً فى هذه الحالة أيضاً .

يكون دائماً ترسيب $CaSO_4$ غير كامل . ويمكن التأكد من ذلك إذا أضفنا إلى الراشح الحاصل بعد ترسيب $CaSO_4$ كاشفاً أكثر حساسية مثل أكسالات الأمونيوم . ففى حال وجود الايونات Ca^{2+} يتكون عندئذ راسب من CaC_2O_4.

يرسب ماء الجص أثناء التسخين $BaSO_4$ و $SrSO_4$ وذلك من محاليل أملاح الباريوم والاسترنشيوم . ويعطى المحلول المشبع من كبريتات الاسترنشيوم لدى تفاعله مع أملاح الباريوم راسباً من $BaSO_4$ فقط ، فى حين أنه لا يتفاعل مع أملاح الكالسيوم نظراً لأن تركيز الايونات SO_4^{2-} قليل فى هذا المحلول .

ويدل الحساب البسيط على أن $[SO_4^{2-}]$ فى محلول $CaSO_4$ (أنظر بند ٢١ ، ص ١٨١) ويكفى لترسيب الأيونات Ba^{2+} حتى من المحاليل المخففة جداً .

ومن الضرورى لتكوين راسب من كبريتات الباريوم أن تتحقق العلاقة التالية :

$$[Ba^{2+}] = \frac{SP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{9.9 \times 10^{-11}}{7.9 \times 10^{-3}} = 1.25 \times 10^{-8} \text{ mole / l}$$

وهذا يعنى أنه حتى فى محاليل أملاح الباريوم المخففة جداً (١٠-٨ مول/لتر من Ba^{2+}) تكون كمية الايونات Ba^{2+} كافية لترسيب $BaSO_4$.

ولترسيب $BaSO_4$ فى وجود الايونات التى تساوى ذوبانية كبريتاتها :

$$S_{SrSO_4} = [SO_4^{2-}] = \sqrt{3.6 \times 10^{-7}} = 6 \times 10^{-4} \text{ mole / l}$$

يكفى أن يساوى تركيز ايونات الباريوم :

$$[Ba^{2+}] = \frac{9.9 \times 10^{-11}}{6 \times 10^{-4}} = 1.65 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وعلى هذا الأساس يمكن أن يقوم محلول مائى مشبع من كبريتات الكالسيوم بدور الكاشف للايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} بينما يلعب محلول مشبع من كبريتات الاسترنشيوم دور الكاشف بالنسبة إلى الايونات Ba^{2+} .

هذا وتضاف كمية زائدة من الكاشف المرسب بغية خفض ذوبانية كبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن $CaSO_4$ تذوب فى محلول مركز من $(NH_4)_2SO_4$ حيث يتكون من جراء ذلك الانيون المعقد $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$. وفى بعض الحالات تستخدم هذه الخاصة التى تتمتع بها الايونات Ca^{2+} من أجل الفصل والكشف عن الايونات Sr^{2+} على هيئة $SrSO_4$ وفى وجود الايونات Ca^{2+} .

ان الرواسب البلورية الدقيقة من كبريتات الفلزات القلوية الأرضية تمر أحياناً من خلال ورق الترشيح وتسد مسامها كما يصعب فصلها بالترشيح ولا تغسل جيداً . ولهذا يستعمل فى التحليل الكمى من أجل ترشيح الكبريتات ما يسمى بأوراق الترشيح الباريتية (baryta papers)*.

تفاعلات أخرى للايونات Ba^{2+} : يعرف الكثير من التفاعلات الأخرى للايونات Ba^{2+} . فالأيونات Ba^{2+} ، على غرار الايونات Ca^{2+} و Sr^{2+} ، تعطى رواسب بيضاء من الأكسالات والفيدروفوسفات والفوسفات والفلوريدات . وبالإضافة لذلك ، فإن ايونات الباريوم تعطى أيضا رواسب بلورية بيضاء مع حديدو سيانيد $Ba(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ والعديد من الأيونات الأخرى $[SO_4^{2-}]$ ، $S_2O_3^{2-}$ ، MoO_4^{2-} ، VO_3^- ، SiF_6^{2-} ، SiO_3^{2-} ، BO_2^- ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، SeO_4^{2-} ، SeO_3^{2-} ، WO_4^{2-} ، GeO_3^{2-} ، IO_3^- ، IO_4^- ، $C_4H_4O_6^{2-}$ ، TeO_3^{2-} ، TeO_4^{2-}].

---

* تصنع أوراق الترشيح بكثافات مختلفة . وأكثرها كثافة الأوراق المستعملة لفصل الرواسب البلورية الدقيقة (مثل $BaSO_4$) . وتسمى هذه الأوراق بأوراق الترشيح الباريتية .

بند ٢٣ ـ عرض لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تعرض فى الجدول ٦ نتائج تأثير مختلف الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية .

النتائج

يمكن أثناء مقارنة تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية التوصل إلى الاستنتاجات التالية :

١ ـ تعرقل الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} الكشف عن الايونات Ca^{2+} بواسطة $(NH_4)_2C_2O_4$. إذن ، فعند استخدام هذا الكاشف للكشف عن الايونات Ca^{2+} من الضرورى عزل الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} مسبقاً .

وفى حال تحليل مخلوط من الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} يمكن أولاً ترسيب كرومات الباريوم بواسطة K_2CrO_4 و $K_2Cr_2O_7$ ثم ترسيب كبريتات الاسترنشيوم باضافة $(NH_4)_2SO_4$. ومن الممكن أن تضاف رأساً كمية زائدة من $(NH_4)_2SO_4$ فتترسب عندئذ كبريتات الاسترنشيوم والباريوم ، أما ايونات الكالسيوم ، فتبقى فى المحلول على هيئة الايونات $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$.

٢ ـ يمكن استخدام خاصة اكسالات الكالسيوم المنحصرة فى كونها لا تذوب فى حمض الخليك من أجل الكشف عن الايونات Ca^{2+} .

٣ ـ لا تعرقل الكشف عن الايونات Ca^{2+} بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$ سوى الايونات Ba^{2+} .

٤ ـ لا تعرقل الكشف عن الايونات Sr^{2+} بواسطة $(NH_4)_2SO_4$ سوى الايونات Ba^{2+}

٥ ـ فى حال غياب الايونات Ba^{2+} يمكن الكشف عن الايونات Sr^{2+} بواسطة ماء الجص أو محلول مشبع من $(NH_4)_2SO_4$.

٦ ـ لفصل الايونات Ba^{2+} عن غيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية يمكن الاعتماد على تأثير كل من $CH_3COOH + K_2CrO_4$ أو $CH_3COONa + K_2Cr_2O_7$

الجدول ٦ تأثير بعض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

الكواشف	١	٢	٣	٤
	الكاتيونات			
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	
KOH أو NaOH	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	
		تذوب بشكل واضح فى الماء*	رواسب بيضاء من الطلائل المركزة	
NH_3 (عقول ملل)	لا تتكون الرواسب**			
$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	رواسب بيضاء
K_2CO_3 أو Na_2CO_3	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$	تذوب فى حمض الخليك والأحماض المعدنية

* عندما تكون المادة القلوية مملوة بالأيونات CO_3^{2-} فإنه تتكون رواسب بيضاء من الكربونات تذوب فى الأحماض فقط .

** تتكون الطلائل عند بقائها فى الهواء وذلك من جراء امتصاصها لـ CO_2 وتشكل الكربونات .

تابع الجدول ٦

١	٢	٣	٤
K_2CrO_4	—	رواسب صفراء $SrCrO_4$ (من المحاليل المركزة) . يذوب فى حمض الخليك والأحماض المعدنية	$BaCrO_4$ يذوب فى الأحماض المعدنية
$K_2Cr_2O_7$ (فى وجود CH_3COONa)	—	—	$BaCrO_4$
Na_2HPO_4 (أ) فى وسط ضعيف من حمض الخليك (ب) فى وسط محايد أو قلوى	رواسب بيضاء $CaHPO_4$ $Ca_3(PO_4)_2$ تذوب فى حمض الخليك والأحماض المعدنية حيث يتكون ثانى هيدروفوسفات ($H_2PO_4^-$)	$SrHPO_4$ $Sr_3(PO_4)_2$	$BaHPO_4$ $Ba_3(PO_4)_2$
$(NH_4)_2C_2O_4$	رواسب بيضاء CaC_2O_4	SrC_2O_4 لا تذوب فى حمض الخليك وتذوب فى الأحماض المعدنية	BaC_2O_4
$K_4[Fe(CN)_6]$ (فى وجود NH_3+NH_4Cl)	راسب أبيض من $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ يذوب فى الأحماض المعدنية	—	راسب أبيض (من المحاليل المركزة) $BaKNH_4[Fe(CN)_6]$ يذوب فى الأحماض المعدنية

١	٢	٣	٤
H_2SO_4 أو $(NH_4)_2SO_4$	$CaSO_4$ يذوب بوضوح فى الماء وفى محلول $(NH_4)_2SO_4$ حيث يعطى $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$	$SrSO_4$	رواسب بيضاء $BaSO_4$ لا تذوب فى الأحماض
$CaSO_4$	—	$SrSO_4$	$BaSO_4$
$SrSO_4$	—	—	$BaSO_4$
NH_4F أو NaF	CaF_2 تتحلل أثناء التسخين مع H_2SO_4 المركز أو $HClO_4$ حيث يتكون عندئذ HF	رواسب بيضاء SrF_2	BaF_2
رودیزونات الصوديوم $Na_2C_6O_6$	راسب بنفسجى من $CaC_6O_6 \cdot Ca(OH)_2$ فى وسط قلوى	SrC_6O_6 يذوب فى HCl	رواسب بنية محمرة BaC_6O_6 عند معالجته بـ HCl تتكون رودیزونات الباريوم الحمضية ذات اللون الأحمر الناصع

فهذان فهذان المخلوطان يرسّبان $BaCrO_4$ ولا يرسبان كرومات الاسترنشيوم والكالسيوم .

٧ ـ يمكن استخدام التفاعل النقطى مع رودیزونات الصوديوم وذلك من أجل الكشف عن الايونات Sr^{2+} فى وجود الايونات Ba^{2+} .

٨ ـ للكشف عن الايونات Ca^{2+} يمكن أيضاً استخدام تفاعل تشكل بلورات مميزة تحت الميكروسكوب $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ وذلك عند إضافة H_2SO_4 .

٩ ـ يمكن الحكم على وجود أملاح الكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم من تلوّن لهب المصباح .

١٠ ـ إن الايونات Ba^{2+} أكثر تشابها من حيث الخواص مع ايونات الاسترنشيوم منها مع ايونات الكالسيوم وان كانت جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية متشابهة إلى حد كبير وتترسب جميعها بالكاشف العام على هيئة كربونات .

توجيهات عامة حول طريقة الكشف

التفاعلات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تفاعلات الايونات Ca^{2+} :

١ ـ مع اكسالات الأمونيوم حيث يتكون راسب أبيض مؤلف من بلورات صغيرة ولا يذوب فى حمض الخليك ؛

٢ ـ تلون اللهب (لون بنى محمر) .

تفاعلات الايونات Sr^{2+} :

١ ـ مع محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم حيث يتكون راسب أبيض ؛

٢ ـ التفاعل مع رودیزونات الصوديوم حيث تتكون بقعة بلون بنى محمر ؛

٣ ـ تلون اللهب (لون قرمزى) .

تفاعلات الايونات Ba^{2+} :

١ ـ مع كرومات (أو بيكرومات) البوتاسيوم حيث يتكون راسب أصفر ؛

٢ ـ مع حمض الكبريتيك حيث يتكون راسب أبيض بلورى ؛

٣ ـ التفاعل النقطى مع رودیزونات الصوديوم حيث يتكون راسب بنى محمر ؛

٤ ـ تلون اللهب (لون أخضر مصفر) .

التفاعلات المقترحة لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تفصل الايونات Ba^{2+} عن الايونات Sr^{2+} و Ca^{2+} بواسطة البيكرومات وفى وجود خلات الصوديوم .

تفصل الايونات Sr^{2+} عن الايونات Ca^{2+} من جراء التأثير بمحلول مركز من كبريتات الأمونيوم عندئذ تبقى ايونات الكالسيوم فى المحلول على هيئة ايونات معقدة $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$.

ينصح :

١ ـ بإجراء التفاعلات مسبقاً بناء على توجيهات الاستاذ ؛

٢ ـ كتابة معادلة التفاعل بشكليها الجزيئى والايونى ؛

٣ ـ إجراء الحسابات الموافقة المتعلقة باستخدام حاصل الإذابة ؛

٤ ـ الانتباه إلى أن جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية تعطى بتفاعلها مع الايونات SO_4^{2-} كبريتات ضعيفة الذوبان .

ان وجود ايونات الكبريتات فى المخلوط المراد تحليله يعقد سير عملية التحليل . ولهذا فإن تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية فى وجود الايونات SO_4^{2-} يتم بطرق أخرى (انظر بند ٢٧) .

بند ٢٤ ـ الكشف عن كل كاتيون على حدة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

للكشف عن كل كاتيون على حدة يعطى الطالب ثلاثة أنابيب اختبار يوجد فى كل منها محلول ملح خاص به يحوى إما كاتيون الباريوم أو الأسترنشيوم أو الكالسيوم .

إن أبسط الحالات هنا هى عندما تكون المحاليل المراد تحليلها معتدلة . إذن فالتجربة التمهيدية هى تعيين تفاعل الوسط . فإذا كان المحلول معتدلا (محايدا) شرع بالكشف عن الكاتيونات على أن يتبع فى ذلك ترتيب معين . أما إذا كانت المحاليل حمضية أو قلوية ، فتعدل مسبقا بالنشادر أو حمض الخليك .

الكشف عن الأيونات Ba^{2+} : ضع فى أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول الملح المدروس وحاول فى البداية الكشف عن الأيونات Ba^{2+} بواسطة الكرومات (أو البيكرومات) كما هو مبين فى بند ٢٢ (أنظر ص ١٨٣) . إن ظهور راسب بلورى أصفر يدل على وجود أيونات الباريوم .

وإذا لم يتكون الراسب ، أمكن ، للتأكد من ذلك ، سحب عينة جديدة من أنبوب الاختبار بواسطة الماصة ، ومعالجتها بنقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف كما هو مبين فى بند ٢٢ (أنظر ص ١٨٧) . فإذا ظهر رأسا راسب بلورى أبيض دل ذلك على وجود الأيونات Ba^{2+} . وإذا حدث ذلك وجب التأكد من صحة إجراء التجربة الأولى مع الكرومات (أو البيكرومات) . والواقع أن الراسب قد يتكون أيضا من جراء تفاعل H_2SO_4 مع الأيونات Sr^{2+} . فعند وجود شك فى ذلك ينبغى الاستعانة بالتفاعلات الأخرى للأيونات Ba^{2+} والموضحة فى بند ٢٢ .

وإذا لم تكتشف الأيونات Ba^{2+} يشرع فى الكشف عن الأيونات Sr^{2+} .

الكشف عن الأيونات Sr^{2+} : ضع فى أنبوب الاختبار نفسه ٢ ـ ٣ نقاط من محلول الملح المدروس واكشف عن الأيونات Sr^{2+} بواسطة حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم أو ماء الجص كما هو مبين فى بند ٢١ (أنظر ص١٨٠) . إن ظهور راسب أبيض يدل على وجود أيونات الأسترنشيوم .

وإذا اكتشفت أيونات الأسترنشيوم يؤخذ أنبوب آخر وتعاد جميع التفاعلات المذكورة أعلاه مرة أخرى .

وإذا لم تكتشف الأيونات Sr^{2+} يشرع فى الكشف عن الأيونات Ca^{2+} .

الكشف عن الأيونات Ca^{2+} : ضع فى أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول الملح المدروس واكشف عن الأيونات Ca^{2+} بواسطة أكسالات الأمونيوم كما هو مبين

فى بند ٢٠ (أنظر ص ١٧٧) . ان ظهور راسب بلورى أبيض يدل على وجود أيونات الكالسيوم .

وبعد الانتهاء من تحليل المحلول فى الأنبوب الأول تدرس المحاليل الموجودة فى الأنابيب الأخرى بطريقة مماثلة . ولدى انجاز الدراسة على الأنابيب الثلاثة تدون نتائج التحليل فى دفتر المخبر حسب الشكل الموافق وتعرض على الأستاذ المشرف .

بند ٢٥ ـ تحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

التجارب التمهيدية : تجرى هذه التجارب على عينات صغيرة (نقطة أو نقطتين) مستقلة من المحلول المدروس ، ويجب أن تسبق عملية التحليل المنتظم . وهذه التجارب تختصر الوقت اللازم لإنجاز التحليل المنتظم وتسمح باختيار أكثر الطرق ملاءمة للبحث وتقتصد من استهلاك الكواشف كما تمكّن أحيانا من الاستغناء عن العديد من العمليات التحليلية .

يتلخص دور التجارب التمهيدية فيما يلى :

١ ـ تعيين تفاعل الوسط بواسطة الدليل . فعندما يكون التفاعل حمضيا أو قلويا يعدل قسم من المحلول .

٢ ـ التأكد من وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية بواسطة الكاشف العام $(NH_4)_2CO_3$ (انظر بند ١٩ ، ص ١٧٥) .

السير المنتظم لعملية التحليل : للكشف عن الأيونات Ba^{2+} أضف إلى عينة خاصة (نقطة أو نقطتين) من المحلول المدروس المحايد أو المحمض بحمض الخليك محلولا من $CH_3COOH+K_2CrO_4$ أو $K_2Cr_2O_7$ فى وجود خلات الصوديوم (أنظر بند ٢٢ ، ص١٨٤) .

إن تشكل راسب بلورى أصفر من $BaCrO_4$ دليل على وجود الأيونات Ba^{2+} .

أغسل الراسب $BaCrO_4$ وأذبه فى حمض الهيدروكلوريك ثم أجر التفاعلات التالية على عينات مستقلة من المحلول الناتج وذلك للتأكد من وجود الأيونات Ba^{2+} :

١ ـ التفاعل مع محلول مشبع من كبريتات الأسترنشيوم . عندئذ يتكون فى حال وجود الأيونات Ba^{2+} راسب أبيض من $BaSO_4$.

٢ ـ التفاعل مع محلول كبريتات الأمونيوم حيث يتكون عندئذ فى حال وجود الأيونات Ba^{2+} راسب أبيض من $BaSO_4$.

٣ ـ التفاعل مع محاليل القلويات أو خلات الصوديوم (تضاف هذه الأخيرة إلى أن يصبح التفاعل محايدا أو ضعيف القلوية) حيث يدل ظهور راسب أصفر من $BaCrO_4$ على وجود الأيونات Ba^{2+} .

ولفصل أيونات الباريوم فى حال وجودها فى المحلول المراد تحليله تضاف إلى ٥ ـ ١٠ نقاط من هذا المحلول $K_2Cr_2O_7$ و CH_3COONa أو K_2CrO_4 و CH_3COOH . يفصل الراسب المتكون $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزى بعد التأكد من تمام ترسيب $BaCrO_4$ .. أما فى حال عدم وجود الأيونات Ba^{2+} ، فليس من الضرورى القيام بعملية الترسيب بواسطة $K_2Cr_2O_7$ أو K_2CrO_4 .

وللكشف عن الأيونات Sr^{2+} يضاف إلى عينات مستقلة من المحلول المدروس (فى حال غياب الباريوم) أو إلى نقطة من الراشح الناتج بعد فصل $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزى ماء الجص أو محلول مشبع من $(NH_4)_2SO_4$ (انظر بند ٢١ ، ص١٨٠) . ان ظهور راسب أبيض من $SrSO_4$ يدل على وجود الأيونات Sr^{2+} .

وفى حال وجود الأيونات Sr^{2+} أضف محلولا مشبعا من $(NH_4)_2SO_4$ إلى ٥ ـ ١٠ نقاط من المحلول المدروس (عند غياب الباريوم) أو إلى الراشح بأكمله والناتج بعد فصل $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزى . يفصل الراسب الناتج $SrSO_4$ فى آلة الطرد المركزى بعد التأكد من تمام الترسيب . وعندما لا توجد الأيونات Sr^{2+} يستغنى عن عملية الترسيب المذكورة بواسطة $(NH_4)_2SO_4$.

وللكشف عن الأيونات Ca^{2+} يضاف إلى عينات مستقلة من المحلول المدروس (فى حال غياب Ba^{2+} و Sr^{2+}) أو إلى الراشح بعد فصل $BaCrO_4$ و $SrSO_4$ و محلول أكسالات الأمونيوم أو $K_4[Fe(CN)_6]$ (انظر بند ٢٠ ، ص ١٧٧) .

ان ظهور رواسب بيضاء من CaC_2O_4 أو $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ يدل على وجود الأيونات Ca^{2+} .

وأحياناً وقبل الكشف عن الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} ترسّب من الراشح الناتج بعد فصل $BaCrO_4$ الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} على هيئة كربونات وبتأثير $(NH_4)_2CO_3$ أو Na_2CO_3 والهدف من ذلك هو عزل الفائض من أيونات البيكرومات . يفصل الراسب المتكون $SrCO_3$ و $CaCO_3$ ويغسل بالماء الساخن ثم يذاب فى عدة نقاط من حمض الخليك . وبعد ذلك يكشف عن أيونات الأسترنشيوم والكالسيوم بواسطة أحد التفاعلات المميزة المعروفة . إلا أن هذا الترسيب لكربونات الأسترنشيوم والكالسيوم ليس ضروريا فى جميع الحالات . فمثلا ، إذا ترسب CaC_2O_4 لدى التأثير بـ $(NH_4)_2C_2O_4$ على المحلول المدروس بالبرودة وفى وجود CH_3COOH فإنه ليس من الضرورى عزل أيونات الكرومات مسبقا .

تفاعلات إضافية : من الممكن أيضا الاستعانة بالتفاعلات التالية وذلك من أجل الكشف عن الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} :

١ ـ التفاعل النقطى للأسترنشيوم والباريوم بواسطة رودیزونات الصوديوم ؛

٢ ـ تفاعل تشكل البلورات تحت الميكروسكوب حيث تظهر بلورات مميزة من $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ؛

٣ ـ اختبار تلون اللهب .

هذا وتذكر ظروف إجراء هذه التفاعلات عند وصف التفاعلات المميزة لكاتيونات هذه المجموعة .

بند ٢٦ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية

تجارب تمهيدية : (تجرى هذه التجارب على عينات مستقلة من المحلول المراد تحليله) .

قبل الشروع بعملية التحليل المنتظمة تعين أولا طبيعة الوسط وذلك بواسطة دليل ما ، ثم تجرى حتما التجارب التمهيدية التالية :

١ ـ **الكشف عن الأيونات NH_4^+** : سخّن عينة مستقلة (نقطة أو نقطتين) من المحلول المدروس مع عدة نقاط من محلول NaOH . فى حال وجود الأيونات NH_4^+ ينطلق غاز النشادر. ويتم التأكد من ذلك بتعريض ورقة عباد الشمس الحمراء والمبللة بالماء لأبخرة المحلول أثناء غليانه حيث يتحول لونها عندئذ إلى اللون الأزرق (انظر الباب الثانى ، بند ٢٦ ، ص ١١٠) .

٢ ـ **ترسيب الكربونات (العينة الأولى)** : سخن عينة مستقلة من المحلول المدروس (٢ ـ ٣ نقاط) مع عدة نقاط من محلول نقى من Na_2CO_3 حتى تزول رائحة النشادر . فإذا ظهر راسب عندئذ دل ذلك على وجود كاتيونات المجموعة الثانية أو المغنسيوم . يفصل الراسب المتكون بواسطة آلة الطرد المركزى ، حيث تنتقل عندئذ أيونات البوتاسيوم إلى المحلول (أ) .

٣ ـ **الكشف عن الأيونات K^+** : أضف إلى المحلول (أ) بضع نقاط من حمض الخليك حتى يصبح التفاعل حمضيا و ٥ نقاط من الكاشف $Na_3[Co(NO_2)_6]$. فإذا كانت الأيونات K^+ موجودة فى المحلول المدروس ظهر عندئذ راسب بلورى أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (انظر الباب الثانى ، بند ٢٥ ، ص ١٠٥) .

٤ ـ **الترسيب المكرر للكربونات (العينة الثانية)** : خذ من جديد ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المدروس وسخنها الآن مع محلول نقى من K_2CO_3 (بدلا من Na_2CO_3 المستعمل فى التجربة الثانية) حتى زوال رائحة النشادر . يفصل الراسب المتكون بواسطة آلة الطرد المركزى . وتنتقل عندئذ أيونات الصوديوم إلى الراشح (المحلول ب) .

٥ ـ **الكشف عن الأيونات Na^+** : عادل المحلول (ب) بعدة نقاط من حمض الخليك وتأكد من وجود الأيونات Na^+ بواسطة محلول KH_2SbO_4 أو خلات اليورانيل (انظر الباب الثانى ، بند ٢٤ ، ص ١٠١) .

السير المنتظم للتحليل

١ ـ **فصل كاتيونات المجموعة الثانية عن كاتيونات المجموعة الأولى** : أضف إلى ١٠ ـ ٢٠ نقطة من المحلول المدروس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول NH_4Cl و ٥

نقاط من محلول NH_3 المائى حتى يصبح التفاعل قلويا . سخن المخلوط الناتج حتى الدرجة ٦٠ ـ ٧٠°م على حمام مائى وأضف ١٠ ـ ٢٠ نقطة من محلول $(NH_4)_2CO_3$ حتى الترسيب الكامل (تؤخذ عينة للتأكد من تمام الترسيب) . سخن من جديد وافصل الراسب بآلة الطرد المركزى فنحصل عندئذ على الراسب ١ : $BaCO_3$ و $SrCO_3$ و $CaCO_3$ والمحلول ١ : Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ .

٢ ـ **إذابة كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية** : أغسل الراسب ١ بالماء وأذبه أثناء التسخين فى عدة نقاط من حمض الهيدروكلوريك أو حمض الخليك .

٣ ـ **الكشف عن الأيونات Ba^{2+} وفصلها** : يكشف عن الأيونات Ba^{2+} فى عينة مستقلة من المحلول ٢ ويستدل على وجودها بمجرد ظهور راسب بلورى أصفر من $BaCrO_4$ على صفيحة من البورسلين ، إذ يتكون هذا الراسب لدى معالجة المحلول المدروس بالمخلوط $CH_3COONa + K_2Cr_2O_7$ (انظر بند ٢٢ ، ص١٨٣). ولفصل أيونات الباريوم ، فى حال وجودها ، عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثانية يستعان بالقسم المتبقى من المحلول ٢ .

ولهذا الغرض يضاف إلى القسم المتبقى من المحلول ٢ نقطة أو نقطتان من محلول خلات الصوديوم ، ويسخن المخلوط على حمام مائى حتى الغليان تقريبا وتضاف إليه ثلاث نقاط من محلول $K_2Cr_2O_7$ (يجب التحقق من تمام الترسيب) . يفصل الراسب الأصفر $BaCrO_4$ بآلة الطرد المركزى ويسحب المحلول ٣ بالاباتة (أو الترويق) .

٤ ـ **ترسيب $CaCO_3$ و $SrCO_3$** : أضف إلى المحلول ٣ الحاصل بعد العملية السابقة محلولا من Na_2CO_3 أو K_2CO_3 ثم سخن هذا المخلوط . عندئذ يتكون راسب ٣أ مؤلف من $SrCO_3$ و $CaCO_3$. هذا ويعاد ترسيب كربونات الأسترنشيوم والكالسيوم مرة أخرى بغية فصل الكمية الزائدة من K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$.

٥ ـ **إذابة $SrCO_3$ و $CaCO_3$** : اغسل الراسب ٣أ بالماء ثم أذبه أثناء التسخين فى ٥ نقاط من حمض الخليك .

٦ ـ **الكشف عن الأيونات Sr^{2+} وفصلها** : تحقق من وجود الأيونات Sr^{2+} فى

المحلول ٣أ . ويدل على ذلك ظهور راسب بلورى أبيض من $SrSO_4$ عند معالجة ١ ـ ٢ نقاط من المحلول الناتج (٣أ) بـ ٢ ـ٣ نقاط من محلول مشبع لكبريتات الكالسيوم . ولفصل أيونات الأسترنشيوم ، فى حال وجودها ، يضاف إلى المحلول (٣أ) المتبقى بأكمله ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $(NH_4)_2SO_4$ المشبع ويسخن المخلوط الناتج بعد ذلك .

يظهر راسب أبيض من $SrSO_4$ (تؤخذ عينة للتأكد من تمام الترسيب ، انظر بند ٢١ ، ص١٨٠) إما رأساً ، أو بعد فترة قصيرة من الزمن . وذلك تبعاً لتركيز الأيونات Sr^{2+} . يفصل الراسب بآلة الطرد المركزى ويستعمل الراشح (المحلول ٤) للكشف عن الأيونات Ca^{2+} .

٧ ـ **الكشف عن الأيونات Ca^{2+}** : أضف إلى قسم من المحلول ٤ الناتج بعد فصل الأسترنشيوم ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $(NH_4)_2C_2O_4$. فى حال وجود الأيونات Ca^{2+} يظهر راسب أبيض من CaC_2O_4 لا يذوب فى الأحماض العضوية . ومن الممكن استخدام القسم المتبقى من المحلول للتأكد الإضافى من وجود أيونات الكالسيوم وذلك بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$.

ولهذا الغرض ، أضف إلى ٥ نقاط من المحلول المدروس ٥ نقاط من مخلوط المحلولين NH_4Cl و NH_3 حتى يصبح التفاعل قلويا . ثم أضف ٥ نقاط من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ وسخن المخلوط . فى حال وجود الأيونات Ca^{2+} يظهر راسب أبيض مؤلف من بلورات صغيرة من $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ (انظر بند ٢٠ ، ص ١٧٧) .

٨ ـ **تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى** : حلل الراشح (المحلول ١) الحاصل بعد فصل كربونات كاتيونات المجموعة الثانية كما هو مبين عند تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى (انظر الباب الثانى ، بند ٣٠ ، ص ١٢٥) .

هذا ويمثل الجدول ٧ مخططا تحليليا مخلوطا من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية .

الجدول ٧ مخطط تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية ،

العمليات	الكواشف	الكاتيونات	
١	٢	٣	
تجارب تمهيدية للكشف عن الأيونات NH_4^+ (عينة مستقلة)	NaOH أو KOH (أثناء التسخين)	راسب من $Mg(OH)_2$ وترسب جزئياً $Ca(OH)_2$ و $Sr(OH)_2$ و $Ba(OH)_2$	NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+}
ترسيب الكربونات (العينة الأولى)	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	رواسب من $Mg(OH)_2CO_3$ ، $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$	انطلاق غاز NH_3 رائحة مميزة
الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)	$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (فى وسط من حمض الخليك)	—	راسب بلورى أصفر $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ دليل وجود الأيونات K^+
ترسيب الكربونات (العينة الثانية)	K_2CO_3 (أثناء التسخين)	رواسب من $Mg_4(OH)_2CO_3$ ، $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$	المحلول (ب) (K^+) Na^+

تابع الجدول ٧

١	٢	٣			
الكشف عن الأيونات Na^+ (المحلول ب)	$UO_2(CH_3COO)_2$ (فى وسط من حمض الخليك)	—		بلورات صفراء من $UO_2Na(CH_3COO)_3$ دليل وجود الأيونات Na^+	—
السير المنتظم لعملية التحليل . فصل كاتيونات المجموعة الثانية عن كاتيونات المجموعة الأولى	$NH_4Cl + NH_3 + (NH_4)_2CO_3$ (أثناء التسخين)	الراسب ١ $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$		المحلول ١ * NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ + ، Mg^{2+}	—
إذابة الكربونات (الراسب ١)	CH_3COOH (أثناء التسخين)	المحلول ٢ Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+}		—	—
الكشف عن الأيونات Ba^{2+} وفصلها (المحلول ٢)	$K_2Cr_2O_7 + CH_3COONa$ (أثناء التسخين)	بلورات صفراء من $BaCrO_4$ دليل وجود الأيونات Ba^{2+}	المحلول ٣ Ca^{2+} ، Sr^{2+} + + فائض من $K_2Cr_2O_7$	—	—

* يحلل المحلول ١ كما هو مبين فى الباب الثانى ، بند ٣٠ ، ص ١٢٧. ومن الطبيعى أنه ليس من الضرورى عندئذ الكشف عن NH_4^+ مرة ثانية . فالتحليل يجب أن يبدأ إعتباراً من عملية فصل الأيونات NH_4^+ و Mg^{2+} فى المحلول .

١	٢	٣			
ترسيب $CaCO_3$ و $SrCO_3$ (المحلول ٣)	Na_2CO_3 أو K_2CO_3	—	الراسب ٣ أ $CaCO_3$ ، $SrCO_3$	—	—
إذابة $CaCO_3$ و $SrCO_3$ (المحلول ٣ أ)	CH_3COOH (أثناء التسخين)	—	المحلول ٣ أ Ca^{2+} ، Sr^{2+}	—	—
الكشف عن الأيونات Sr^{2+} وفصلها (المحلول ٣ أ)	$(NH_4)_2SO_4$ (محلول مركز أثناء التسخين)	—	بلورات بيضاء من $SrSO_4$ دليل وجود الأيونات Sr^{2+}	المحلول ٤ $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$	—
الكشف عن الأيونات Ca^{2+}	$(NH_4)_2C_2O_4$	—	—	بلورات بيضاء من CaC_2O_4 دليل وجود الأيونات Ca^{2+}	—

بند ٢٧ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية فى وجود أيونات الكبريتات

يحتوى أحيانا المخلوط المراد تحليله ، بالإضافة إلى المحلول ، على راسب أيضا . ويعود وجود الراسب إلى التأثير المتبادل بين الكاتيونات والأنيونات CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} وغيرها حيث ينجم عن ذلك تشكل مركبات غير ذوابة . وجميع هذه المركبات ، باستثناء كبريتات وفلوريدات الباريوم والأسترنشيوم والكالسيوم ، تذوب فى حمض الهيدروكلوريك (تذوب $CaSO_4$ جزئيا فى H_2O و HCl) .

وعندما يحتوى المخلوط المراد تحليله على الأيونات SO_4^{2-} فإن الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} قد تتواجد على هيئة راسب من الكبريتات .

ان وجود راسب من كبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية يعقد كثيرا المخطط المنتظم لعملية التحليل ، ولهذا يطرأ تغير على سير عملية التحليل العادية ففى هذه الحالة تحوّل مسبقا كبريتات كاتيونات المجموعة الثانية إلى كربونات حيث يتم ذلك بطريقتين :

١ ـ يصهر الراسب مع مخلوط من Na_2CO_3 و K_2CO_3 الصلبة ؛

٢ ـ بمعالجة راسب الكبريتات ثلاث أو أربع مرات بمحلول مركز من Na_2CO_3.

تحويل الكبريتات إلى كربونات : الطريقة الأولى . عند وجود كمية قليلة من الكبريتات اخلط الراسب مع كمية من المخلوط Na_2CO_3 و K_2CO_3 أكبر من كمية الراسب بثلاث أو أربع مرات وأصهره فى جفنة من البلاتين أو على سلك من النيكروم (nichrome) . ضع المصهور الناتج فى انبوب اختبار يحوى الماء ثم سخنه حتى يتهشم المصهور . يفصل المتبقى الذى لا يذوب فى الماء بواسطة آلة الطرد المركزى ويغسل فى أول الأمر بمحلول مخفف من Na_2CO_3 إلى أن تزول ايونات الكبريتات من سائل الغسل ثم يغسل بعد ذلك بالماء . يذاب راسب الكربونات الناتج فى حمض الخليك ويكشف بالطريقة العادية عن وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية (أنظر بند ٢٥ ، ص ١٩٧) .

الطريقة الثانية . إذا كان هناك شك فى تمام ترسيب كبريتات كاتيونات المجموعة الثانية فإن تحويل الكبريتات الى كربونات يتم عندئذ على النحو التالى : ضع المخلوط دون فصل راسب الكبريتات فى بوتقة من البورسلين وأضف إليها حجما من محلول Na_2CO_3 المركز يعادل مرتين أو ثلاث مرات حجم المخلوط ثم سخن حتى الغليان . عندئذ يحدث التفاعل التالى :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$

راسب محلول راسب محلول

تابع الغليان ٢٠ ـ ٣٠ دقيقة ثم افصل السائل عن الراسب فتكون بذلك قد فصلت Na_2SO_4 الناتج عن تفاعل التبادل والذى يعرقل وجوده فى المحلول سير التفاعل من اليسار إلى اليمين . عالج الراسب ٣ ـ ٤ مرات بمحلول مركز من Na_2CO_3 . افصل السائل عن الراسب بعد كل معالجة . وتتحول الكبريتات بأكملها بعد انتهاء المعالجة الى كربونات . رشح الراسب الحاصل والمؤلف من كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ، ثم اغسله جيدا بالماء ، الذى يضاف اليه مسبقا قليل من Na_2CO_3 . اغسل الراسب وهو على ورقة الترشيح وتابع الغسل إلى أن يتوقف ماء الغسل من إعطاء راسب مع $BaCl_2$ فى محلول من حمض الهيدروكلوريك (أى حتى يتوقف تشكل $BaSO_4$) ، مما يدل على اختفاء الايونات SO_4^{2-} كليا من المحلول . أذب الراسب بعد ذلك فى حمض الخليك ثم اكشف فى المحلول الحاصل عن كاتيونات المجموعة الثانية وذلك بالطريقة العادية (بند ٢٥ ، ص ١٩٧) .

الأسس النظرية لتحويل كبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية إلى كربونات : إن ذوبانية كبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم فى الماء غير عالية . وأكثر الكبريتات ذوبانا هى كبريتات الكالسيوم . أما ذوبانية كبريتات الباريوم فى الماء عند الدرجة ٢٥ م ، فتعادل حوالى ٢,٥ مليجرام/لتر أى جزء وزنى واحد فى ٤٠٠٠٠٠ جزء من الماء . ومع ذلك ، فإن هذه الكمية من كبريتات الباريوم تكفى لكى تترسب $BaCO_3$ من محلول مشبع من كبريتات الباريوم وذلك عند اضافة محلول مركز من Na_2CO_3 . وعندئذ ينخفض تركيز ايونات الباريوم الموجودة فى المحلول .

وبنتيجة الخلل الذى يطرأ على التوازن الديناميى القائم فى المحلول المشبع بين الراسب ومحلول الملح ، يذوب جزء جديد من الراسب $BaSO_4$ حيث يتحول هذا الجزء تحت تأثير Na_2CO_3 إلى $BaCO_3$.

وعند غلى الكبريتات غير الذوابة فى الماء مع محلول مركز من Na_2CO_3 يحدث من جراء العمليات المذكورة تفكك متبادل بين الجزء المذاب من الكبريتات و Na_2CO_3 حسب المخطط التالى :

$$\underset{\text{راسب}}{BaSO_4} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول}}{Ba^{2+} + SO_4^{2-}} \overset{Na_2CO_3}{\underset{Na_2SO_4}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{راسب}}{BaCO_3} + \underset{\text{محلول}}{2Na^+ + SO_4^{2-}}$$

ويعتمد عمليا التوازن الحركى المعبر عنه بالمعادلة المذكورة على النسب بين تراكيز الايونات CO_3^{2-} و SO_4^{2-} فى المحلول حيث تتعلق بهذه النسب عكوسية العملية المدروسة . فكلما ازداد تركيز الايونات CO_3^{2-} وقل تركيز الايونات SO_4^{2-} ازداد (حسب قانون فعل الكتل) انزياح التوازن نحو اليمين أى باتجاه تحول الكبريتات الى كربونات .

يحدث تحول كبريتات الاسترنشيوم والكالسيوم إلى كربونات الاسترنشيوم والكالسيوم بسرعة أكبر منها عند تحول كبريتات الباريوم إلى كربونات الباريوم . ولا يتم تحول $BaSO_4$ كليا إلى $BaCO_3$ الا بتكرار العملية المذكورة أعلاه عدة مرات . ويعود ذلك إلى أن كبريتات الكالسيوم أسهل ذوبانا من جميع الكبريتات الأخرى للفلزات القلوية الأرضية وذلك لأن التركيز التوازنى لأيونات الكالسيوم فى محلول مشبع من $CaSO_4$ يساوى $[Ca^{2+}] = \sqrt{SP_{CaSO_4}} = ٧,٩ \times ١٠^{-٣}$ مول/لتر (انظر بند ١١ ، ص١٦٠) أى أنه أكبر من التراكيز الموافقة لكاتيونات الاسترنشيوم والباريوم . ويكون ذوبان كبريتات الاسترنشيوم أسهل من ذوبان $BaSO_4$. وغلاوة على ذلك ، فإنه لو قارنا ذوبانية كربونات وكبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم للاحظنا أن $CaSO_4$ و $SrSO_4$ يجب أن تتحولا إلى كربونات بسهولة أكبر من غيرهما ، لأن ذوبانيتهما أكبر من ذوبانية الكربونات .

وفيما يلى قيم حاصل الاذابة لكل من كربونات وكبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية :

$SP_{CaCO_3} = 1.7 \times 10^{-8}$ $\qquad$ $SP_{CaSO_4} = 6.26 \times 10^{-5}$

$SP_{SrCO_3} = 9.42 \times 10^{-10}$ $\qquad$ $SP_{SrSO_4} = 3.6 \times 10^{-7}$

$SP_{BaCO_3} = 4.93 \times 10^{-9}$ $\qquad$ $SP_{BaSO_4} = 9.9 \times 10^{-11}$

نرى من مقارنة قيم حاصل الاذابة لكبريتات وكربونات الباريوم أن $BaSO_4$ أقل المركبات ذوبانا . ولهذا ، فإن تحويل $BaSO_4$ إلى $BaCO_3$ يحتاج الى معالجة الراسب $BaSO_4$ عدة مرات بمحلول مركز من Na_2CO_3 .

ان التركيز التوازنى لايونات الباريوم فى محلول مشبع من كبريتات الباريوم ضئيل ويساوى :

$$[Ba^{2+}] = S_{BaSO_4} = \sqrt{SP_{BaSO_4}} = \sqrt{9.9 \times 10^{-11}} \approx 10^{-5} \text{ mole/l}$$

اذن ، فلكى تترسب ايونات الباريوم كليا على هيئة $BaCO_3$ من محلول مخفف ينبغى استعمال محلول مركز من Na_2CO_3 .

وهنا لا يجوز أن نغفل وجود الايونات SO_4^{2-} التى تزيح التوازن باتجاه تكوين كبريتات الباريوم باعتبارها أقل المركبات ذوبانا :

$$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3 + SO_4^{2-}$$

ولهذا يتم تحول $BaSO_4$ الى $BaCO_3$ عندما تتحقق المساواة التالية :

$$[Ba^{2+}] = \frac{SP_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{SP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]}$$

أو

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{SP_{BaCO_3}}{SP_{BaSO_4}}$$

وبابدال قيمة كل من SP_{BaCO_3} و SP_{BaSO_4} فى المعادلة المذكورة نحصل على :

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{4.93 \times 10^{-9}}{9.9 \times 10^{-11}} = 50$$

وهذا يعنى أن تحول $BaSO_4$ الى $BaCO_3$ لن يحدث الا عندما يزيد التركيز التوازنى للايونات CO_3^{--} عن التركيز التوازنى للايونات SO_4^{--} بأكثر من خمسين مرة . ولهذا الغرض يستخدم محلول مركز من Na_2CO_3 .

ان التفاعل عكوس وبالتالى فانه لن يتوقف لدى معالجة راسب كبريتات الباريوم مرة واحدة . وينخفض تركيز الايونات CO_3^{--} أثناء سير التفاعل بينما يزداد تركيز الايونات SO_4^{--} بحيث تنخفض النسبة بين هذين التركيزين فى نهاية الأمر الى ٥٠ وعندئذ يتحقق التوازن . ويتوقف تحول $BaSO_4$ الى $BaCO_3$ عند هذه النسبة .

اذا فصلنا المحلول الحاوى على Na_2SO_4 عن الراسب وأضفنا الى هذا الأخير محلولا مركزا حديث التحضير من Na_2CO_3 ، فان تفاعل التبادل سيجرى مرة ثانية من اليسار الى اليمين . وعلى هذا الأساس ، فان المعالجة المتكررة للراسب $BaSO_4$ الضعيف الذوبان فى الأحماض بمحلول مركز من Na_2CO_3 ومن ثم فصل الايونات SO_4^{--} المتجمعة فى المحلول تجعل من الممكن تحويل $BaSO_4$ كلها الى $BaCO_3$ التى تذوب فى حمض الخليك أو حمض الهيدروكلوريك المخفف .

الباب الرابع

المجموعة التحليلية الثالثة من الكاتيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ التفكك الالكتروليتى للماء

يعبر عن حالة التوازن الدينامى للتفكك الالكتروليتى للماء بالمعادلة :

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

وتكون أيونات الهيدروجين مع جزيئات الماء ايونات معقدة $H^+ \cdot H_2O$ أو H_3O^+ تسمى بأيونات الهيدروكسونيوم :

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

وايونات الهيدروكسونيوم شبيهة بايونات الأمونيوم التى هى عبارة عن مركبات من ايونات الهيدروجين وجزيئات النشادر :

$$H^+ + NH_3 \longrightarrow H^+ \cdot NH_3$$

(أو NH_4^+)

وفى محاليل الأحماض المائية (HCl ، CH_3COOH ، H_2SO_4 وغيرها) توجد ايونات حرة من الهيدروجين حيث تمثل هذه الايونات بناء على معادلة التفكك الالكتروليتى على النحو التالى :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

بل توجد ايونات الهيدروكسونيوم أى :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

ويمكن النظر إلى هذه الايونات باعتبارها ايونات مميهة للهيدروجين : $H^+(H_2O)$ أو $H^+(H_2O)_n$.

إلا أنه لتبسيط الأمور يجرى عادة اعتبار ايونات الهيدروجين بدلا من ايونات الهيدروكسونيوم ويكتب لها H^+ .

بند ٢ ـ مفهوم تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل فى محلول مائى

استنادا إلى معادلة التفكك الالكتروليتى للماء ، فإن هذا الأخير يعتبر مركبا حمضيا قلويا أو أمفوتيريا (amphoteric) نموذجيا وذلك لأنه عند تفككه تتكون ايونات الهيدروجين ـ حوامل الخواص الحمضية وايونات الهيدروكسيل ـ حوامل الخواص القلوية .

وكما نرى من معادلة التفكك الالكتروليتى للماء ، فإن تركيز ايونات الهيدروجين $[H^+]$ فى الماء السائل يساوى تقريبا تركيز ايونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ ، ولهذا يمكن أن نكتب أنه فى الماء يكون $[H^+] = [OH^-]$.

وتوجد دائما ايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل فى المحاليل المائية للأحماض والأملاح والقواعد الا أن تراكيزها مختلفة فى هذه المحاليل :

(أ) فى المحاليل المحايدة $[H^+] = [OH^-]$ ؛

(ب) فى المحاليل الحمضية $[H^+] > [OH^-]$ ،

(جـ) فى المحاليل القلوية $[H^+] < [OH^-]$.

بند ٣ ـ الحاصل الايونى للماء

نحصل بتطبيق قانون فعل الكتل على الجملة المتوازنة للتفكك الالكتروليتى للماء على ما يلى :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \qquad (1)$$

حيث K ـ ثابت التفكك الالكتروليتى للماء .

ويساوى التركيز المتوازن لجزيئات الماء غير المتفككة

$$[H_2O] = C_{H_2O} - [H^+] = C_{H_2O} - [OH^-]$$

حيث C_{H_2O} ـ التركيز الجزيئى الجرامى الكلى لجزيئات الماء المتفككة وغير المتفككة .

ولما كانت درجة التفكك الالكتروليتى للماء صغيرة جدا ، لذا يمكن أن نكتب :

$$[H_2O] \approx C_{H_2O} = \frac{1000}{18.015} \approx 55.5 \text{ mole/l}$$

حيث يرمز الرقم 18.015 إلى كتلة جزىء جرامى واحد من الماء .

وبوضع هذه القيمة فى معادلة قانون فعل الكتل نحصل على :

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K \times 55.5$$

ويسمى حاصل الضرب $[H^+][OH^-]$ بالحاصل الايونى للماء ويرمز له بـ K_{H_2O} أو K_w .

ولقد ثبت تجريبيا أنه عند الدرجة ٢٠ ـ ٢٥° م يكون

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \approx 10^{-14} \qquad (2)$$

يبقى الحاصل الايونى للماء ثابتا فى مختلف المحاليل المائية كمحاليل الأحماض والقلويات والأملاح والمركبات الأخرى . وتزداد قيمته كثيرا بارتفاع درجة الحرارة (الجدول ٨) .

ونرى من الجدول ٨ أن الحاصل الأيونى عند درجة غليان الماء (١٠٠° م) يزداد بالمقارنة مع قيمته عند الدرجة ١٨° م بحوالى ١٠٠ مرة .

ان تغير الحاصل الايونى للماء تبعا لدرجة الحرارة يحتل مكانة هامة فى الكيمياء التحليلية سواء من الناحية النظرية أو العملية .

الجدول ٨ :

قيم كل من الحاصل الايونى والرقم الهيدروجينى للماء عند درجات حرارة مختلفة

درجة الحرارة م°	الحاصل الايونى K_{H_2O}	الرقم الهيدروجينى pH
صفر	١.١٣٩×١٠^{-١٥}	٧.٩٧٢
١٨	٥.٧٠٢×١٠^{-١٥}	٧.١١٤
٢٥	١.٠٠٨×١٠^{-١٤}	٦.٩٩٩
٥٠	٥.٧٤×١٠^{-١٤}	٦.٦٣١
١٠٠	٥٩.٢٩×١٠^{-١٤}	٦.١٢

بند ٤ ـ الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلى

تتميز الخواص الحمضية والقلوية للمحاليل المائية للالكتروليتات من الناحية الكمية بتركيز ايونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل . ولما كان الحاصل الايونى للماء $K_{H_2O} = [H^+][OH^-]$ عند درجة الحرارة المعطاة لا يتغير بينما تعتبر $[H^+]$ و $[OH^-]$ قيمتين متغيرتين ، لذا فإنه يمكن الحكم من خلال $[H^+]$ أو $[OH^-]$ على حمضية أو قلوية المحلول المائى للألكتروليت .

يساوى الحاصل الايونى للماء K_{H_2O} عند درجة حرارة الغرفة ١×١٠^{-١٤} تقريبا ، ويكون $[OH^-] = [H^+]$ فى محلول مائى محايد . إذن نكتب أن

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mole/l} \qquad (3)$$

وعلى هذا الأساس ، فإن تركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل المساوى $١٠^{-٧}$مول/لتر يوافق الوسط المحايد ، حيث إن انخفاض أو ازدياد $[H^+]$ أو $[OH^-]$ يؤثر على طبيعة الوسط . فمثلا ، يكون تفاعل الوسط حمضيا عندما ينخفض $[OH^-]$ (بالمقارنة مع القيمة $١٠^{-٧}$مول/ لتر) ويكون قلويا عندما يزداد $[OH^-]$ بصورة موافقة .

اذن فأى محلول يكون محايدا عندما يتحقق فيه عند درجة حرارة الغرفة مايلى :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

ويكون فى المحاليل الحمضية :

$$[H^+] > [OH^-]; \ [H^+] > 10^{-7} \text{ mole/l}; \ [OH^-] < 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وفى المحاليل القلوية يتحقق الشرط التالى :

$$[H^+] < [OH^-]; \ [H^+] < 10^{-7} \text{ mole/l}; \ [OH^-] > 10^{-7} \text{ mole/l}$$

فمثلا ، اذا كان تركيز أيونات الهيدروجين فى محلول ما مساويا $١٠^{-٣}$ مول/لتر ، كان تفاعل وسط هذا المحلول حمضيا . وتكون قيمة $[OH^-]$ فى هذا المحلول أقل من قيمة $[H^+]$ ، وهذا ما يمكن حسابه من الحاصل الايونى للماء :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

ومنه

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mole/l}$$

اذن $[OH^-] < [H^+]$ لأن $10^{-3} > 10^{-11}$.

ان طريقة التعبير عن الحمضية والقلوية كما هو مذكور أعلاه واضحة جدا ولكنها تصطدم ببعض العقبات لدى التعبير عن القيم الصغيرة لـ $[H^+]$.

ويستخدم عادة بدلا من قيمة $[H^+]$ اللوغاريتم السالب لهذه القيمة ، والذى يسمى برقم الايونات الهيدروجينية (pH) أو الرقم الهيدروجينى :

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \qquad (4)$$

فبالنسبة للماء النقى

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

ونجد بصورة مماثلة أن

$$pOH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log 10^{-7} = 7 \qquad (5)$$

وعندما تنخفض قيمة $[H^+]$ تزداد قيمة pH ، فى حين تنخفض قيمة pOH عند ازدياد $[OH^-]$ ، فيكون :

فى المحلول المحايد $pH = pOH = 7$ ؛

فى المحلول الحمضى $pH < pOH$ و $pH < 7$ ؛

فى المحلول القلوى $pOH < pH$ و $pH > 7$.

هذا وكان الكيميائى الفيزيائى الدانماركي س . زيورينسن أول من أدخل مفهوم الرقم الهيدروجينى فى عام ١٩٠٩ .

بند ٥ ـ سلّم الـ pH

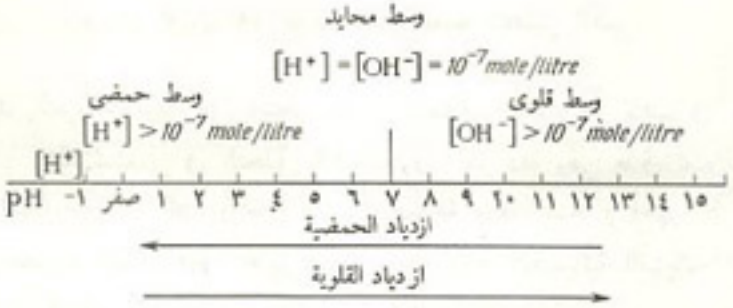
ان الطريقة المذكورة أعلاه فى التعبير عن حمضية أو قلوية المحلول لا تسمح بتعيين حالة الوسط فى المحلول المعنى فحسب بل ويمكن استخدامها كمقياس كمى للتعبير عن حمضيته أو قلويته أيضا . فمثلا ، اذا كان $pH = 5$ فى المحلول المدروس كان هذا المحلول حمضيا لأن $5 < 7$. وكلما انخفضت قيمة pH ازدادت حمضية المحلول ، وكلما انخفضت قيمة pOH ازدادت قلوية المحلول . فعندما تكون $pH = 3$ يكون التفاعل اكثر حمضية منه عندما $pH = 5$. $pH = 3$ توافق التركيز $[H^+] = 10^{-3}$ و $pH = 5$ توافق التركيز $[H^+] = 10^{-5}$ ، أى أن $[H^+]$ فى الحالة الأولى أكبر منه فى الحالة الثانية بمقدار ما أن 10^{-3} أكبر من 10^{-5} :

$$\frac{10^{-3}}{10^{-5}} = 10^2$$

أى بمئة مرة .

وهذا يمكننا من رسم سلم للـ pH (الشكل ٤٠) يوضح حالة الوسط تبعا لقيمة pH .

فاذا كانت pH المحلول المدروس تساوى 4 كانت $pOH = 10$ وذلك لأن $pH + pOH = 14$. ويتضمن بند ١٨ (انظر ص ٢٦٧) أمثلة على حساب pH انطلاقا من $[H^+]$.



الشكل ٤٠ علاقة قيم $[H^+]$ و pH بوسط المحلول المائى

بند ٦ ـ الـ pH كأهم العوامل التى يتوقف عليها سير التفاعلات التحليلية فى الاتجاه المطلوب

إن أى تفاعل كيفى يجب أن يجرى فى ظروف محددة جدا (كدرجة الحرارة والتركيز و pH وغيرها) . فعدم التقيد بالظروف المطلوبة يجعل نتائج التحليل غير دقيقة .

وتعتبر المحافظة على قيمة معينة لـ pH المحلول المدروس أهم العوامل الضرورية لسير التفاعلات الكيفية فى الاتجاه المطلوب .

فاذا لم يحافظ على قيمة الـ pH المطلوبة ، فان التفاعلات ، بشكل عام ، لن تجرى فى الاتجاه المرغوب ، الأمر الذى يتطلب عندئذ اعادة العمل من جديد .

فمثلا ، يمكن ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم من المحاليل الحاوية على الايونات Mg^{2+} وذلك استنادا على المعادلة التالية :

$$Mg^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2$$

بيد أن هذا التفاعل لا يتم الا عند قيمة معينة لـ $[OH^-]$ ($pOH < 4$ أى أن $pH > 10$). فعندما يضاف محلول النشادر حتى يصبح الوسط قلويا ($pH \approx 9$) فان الراسب $Mg(OH)_2$ لن يظهر أبدا أو لن يكون الترسيب كاملا .

ولهذا ، فان التعليمات العادية حول كون الوسط «حمضيا» أو «قلويا» يجب اعتبارها غير كافية ، ومن الضرورى هنا الاستعانة بالأرقام الدقيقة لقيم الـ pH .

بند ٧ ـ تعيين pH الوسط أثناء عملية التحليل الكيمى

يكون التعرف مسبقاً على وسط المحلول بواسطة الدليل غير كاف فى بعض الحالات . ولهذا تستعمل فى التحليل الكيمى طرق أكثر دقة وهى طرق تعيين تركيز ايونات الهيدروجين أو pH .ولتعيين الـ pH بسرعة ودقة تستخدم أجهزة الـ pH المخبرية المخصصة لقياس pH المحاليل المائية . أما الطرق الكيميائية الفيزيائية الأكثر دقة والمخصصة لتعيين الـ pH ، فقلما تصلح للأعمال اليومية فى مخبر التحليل الكيمى نظراً لكونها معقدة .وتعتبر الطريقة اللونية (colorimetric method) من أبسط الطرق المستخدمة فى تعيين الـ pH ، وهى تستند على استعمال كواشف يتغير لونها تبعاً لتركيز ايونات الهيدروجين . ولقد سميت مثل هذه الكواشف بالدلائل .

ومن الممكن تعيين الـ pH بأن تستخدم بالتتابع عدة دلائل يتغير لونها عند قيم مختلفة للـ pH .

وفى مخابر التحليل الكيمى التعليمية تستخدم لتعيين pH المحلول خمسة أدلة بالتتابع :

الميثيل البرتقالى (methyl orange) : (pH = ٣ ـ ٤,٤ ؛ أحمر ـ أصفر) ؛

الميثيل الأحمر (methyl red) : (pH = ٤,٤ ـ ٦,٢ ؛ أحمر ـ أصفر) ؛

عباد الشمس (litmus) : (pH = ٥ ـ ٨ ؛ أحمر ـ أزرق) ؛

الفينول الأحمر (phenol red) : (pH = ٦,٨ ـ ٨ ؛ أصفر ـ أحمر) ؛

الفينولفثالين (phenolphthalein) : (pH = ٨,٢ ـ ١٠ ؛ عديم اللون ـ أحمر) .

كما تستخدم أيضاً الدلائل التالية :

الميثيل البنفسجى (methyl violet) : (التحول الأول pH = ٠,١٣ ـ ٠,٥ أصفر ـ اخضر ، التحول الثانى pH = ١ ـ ١,٥ أخضر ـ أزرق ، التحول الثالث pH = ٢ ـ ٣ أزرق ـ بنفسجى) ؛

التيمول الأزرق (thymol blue) : (التحول الأول pH = ١,٢ ـ ٢,٨ أحمر ـ أصفر ، التحول الثانى pH = ٨ ـ ٩,٦ أصفر ـ أزرق) .

وفى أغلب الأحيان تستخدم ثلاثة دلائل فقط هى الميثيل البرتقالى وعباد الشمس والفينولفثالين .

ولتعيين pH الوسط تضاف بالتتابع إلى عدة عينات من المحلول المدروس نقطة أو نقطتان من كل دليل من الدلائل المذكورة ، وتعين القيمة التقريبية لـ pH بناء على تغير لون الدليل .

لنفرض أنه عند إضافة الدلائل إلى المحلول المدروس ظهرت الألوان التالية : الميثيل البرتقالى يتلون باللون الأصفر والميثيل الأحمر يتلون باللون الأحمر ويتلون عباد الشمس باللون الأحمر ويتلون الفينول الأحمر باللون الأصفر ويبقى الفينولفثالين عديم اللون . فاستناداً إلى هذه المشاهدات يمكن استنتاج أن تفاعل المحلول حمضى (يتلون عباد الشمس باللون الأحمر) . وبما أن الميثيل البرتقالى يتلون باللون الأصفر عند إضافته إلى المحلول لذا فإن pH ≧ 4.4 (عند pH < 4.4 يكون لون الميثيل البرتقالى برتقالياً أو أحمر) . وعندما يتلون الميثيل الأحمر باللون الأحمر عند إضافته إلى المحلول ، يعنى ذلك أن pH الوسط المدروس تقع ضمن مجال يتراوح بين القيمتين ٤,٤ ـ ٦,٢ .

ومن الممكن فى هذه الحالة استنتاج قيمة الـ pH بدون إضافة الدلائل الخمسة جميعها . اذ يكفى أن يضاف دليلان فقط هما الميثيل البرتقالى والميثيل الأحمر .

وغالبا ما يستخدم فى الوقت الحاضر دليل عام (universal indicator) أو ورقة من دليل عام حيث يمكن تعيين الـ pH حالا بمجرد تغير لونها . والدلائل العامة هى مخاليط من الدلائل العادية .

ولتعيين الـ pH تؤخذ نقطة من الدليل العام لكل ١ ـ ٣ ملل من المحلول المدروس . ويتلون المحلول باللون المناسب تبعاً لقيمة الـ pH :

pH لون المحلول	pH لون المحلول	pH لون المحلول
٢ أحمر وردى	٥ أصفر برتقالى	٨ أخضر
٣ أحمر برتقالى	٦ أصفر ليمونى	٩ أزرق مخضر
٤ برتقالى	٧ أصفر مخضر	١٠ بنفسجى

هذا وتوجد فى المراجع الكيميائية طرق تحضير محاليل الدلائل العامة .

بند ٨ ـ المخاليط المنظمة واستعمالها فى الكيمياء التحليلية

إذا أضيف الماء إلى محلول حمض ما أو قلوى ، فإنه من الطبيعى أن ينخفض تركيز ايونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل بالترتيب . ولكن إذا أضيفت كمية ما من الماء إلى مخلوط من حمض الخليك وخلات الصوديوم أو مخلوط من النشادر وكلوريد الأمونيوم ، فإن تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل فى هذين المخلولين لن يتغير .

ان الخاصة التى تتمتع بها بعض المحاليل ، ألا وهى المحافظة على تركيز ثابت لايونات الهيدروجين سواء أثناء التخفيف أو عند إضافة كميات صغيرة من أحماض أو قلويات قوية (وهذا ما سنبينه فيما بعد) ، تعرف بالفعل المنظم . وتسمى المحاليل التى تقوم بفعل منظم بالمحاليل المنظمة أو المخاليط المنظمة . ويمكن النظر إلى مثل هذه المخاليط كمخاليط لالكتروليتات تتمتع بايونات مشتركة . وغالباً ما تستعمل كمخاليط منظمة الأحماض الضعيفة أو القواعد الضعيفة فى مخلوط مع أملاحها .

وكمثال على المحاليل المنظمة نذكر المخلوطين $CH_3COOH + CH_3COONa$ و $NH_3 + NH_4Cl$.

يعتمد الفعل المنظم لهذه المخاليط على مايلى : إذا أضيفت إلى محلول منظم مؤلف من حمض ضعيف HAn وملح لهذا الحمض KtAn كمية قليلة من مادة قلوية ، حدثت العملية التالية :

$$HAn + NaOH \longrightarrow NaAn + H_2O$$

أو بالشكل الايونى :

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

وإذا أضيفت كمية قليلة من الحمض حصل مايلى :

$$HCl + KtAn \longrightarrow HAn + KtCl$$

أو بالشكل الايونى :

$$H^+ + An^- \longrightarrow HAn$$

يتبع من ذلك أنه عندما تضاف إلى محلول حمض الخليك مادة قلوية قوية فإن ايونات الهيدروجين تتحد مع ايونات الهيدروكسيل مكونة الماء . وعوضاً عن ايونات الهيدروجين المستهلكة تظهر ايونات جديدة منه وذلك من جراء تفكك حمض الخليك ، ويتكون عندئذ المخلوط المنظم .

وعندما يضاف إلى محلول منظم مؤلف من حمض الخليك وخلات الصوديوم حمض قوى فإن الايونات CH_3COO^- تعطى باتحادها مع ايونات الهيدروجين جزيئات من حمض الخليك . والمعلوم أن التفكك الالكتروليتى لحمض الخليك ضعيف ، ويزداد ضعفه من جراء إضافة الايونات H^+ . ولهذا فإن تركيز ايونات الهيدروجين لن يتغير عملياً من جراء إضافة حمض قوى إلى المخلوط المنظم . وبطريقة مماثلة يمكن تفسير فعل المخاليط المنظمة الأخرى .

بيد أنه عند إضافة كمية معينة من حمض أو قلوى إلى المحاليل المنظمة يتغير $[H^+]$ تغيراً قليلاً ، علماً بأن الفعل المنظم ليس واحداً عند مختلف المخاليط المنظمة . وبالتالى فإنه يمكن التفريق بين المخاليط المنظمة من خلال قدرتها على مقاومة تأثير الأحماض المضافة إلى المحلول بكميات متساوية وتركيز معين . وتسمى هذه المقاومة عند المخاليط المنظمة بالسعة المنظمة (buffer capacity) .

وإذا كان تغير pH محلول منظم أقل من تغير pH محلول منظم آخر وذلك عند إضافة كمية متساوية من حمض قوى إليهما فإنه يقال عندئذ بأن المحلول الأول يتمتع بسعة منظمة أكبر .

حساب تركيز ايونات الهيدروجين فى محلوط منظم مؤلف من حمض ضعيف وملح لهذا الحمض : نكتب للحمض الضعيف أن :

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \qquad (6)$$

$$[H^+] = [An^-]$$

فإذا أضيف إلى هذا الحمض الكتروليت قوى KtAn ازداد تركيز الايون An^- على حساب الأنيونات المتكونة أثناء تفكك KtAn . وبما أن الالكتروليت القوى يتفكك بأكمله تقريباً لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز أنيونه مساوياً تركيز الملح ، أى أن :

$$[An^-_{salt}] = C_{KtAn}$$

إذن يساوى التركيز الكلى للأنيون :

$$[An^-] = C_{KtAn} + [H^+]$$

ويساوى التركيز المتوازى لجزيئات الحمض الضعيف غير المتفككة :

$$[HAn] = C_{HAn} - [H^+]$$

وبحل المعادلة (6) بالنسبة إلى $[H^+]$ بعد ابدال $[An^-]$ و $[HAn]$ بقيمتيهما نحصل على :

$$[H^+] = K_{HAn} \frac{C_{HAn} - [H^+]}{C_{KtAn} + [H^+]}$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن قيمة $[H^+]$ صغيرة بالمقارنة مع قيمتى C_{HAn} و C_{KtAn} ، أمكن كتابة مايلى :

$$[H^+] = K_{acid} \frac{C_{acid}}{C_{salt}} \quad \text{أو} \quad [H]^+ = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{C_{KtAn}} \qquad (7)$$

حساب تركيز ايونات الهيدروكسيل وايونات الهيدروجين فى محلول منظم مؤلف من قاعدة ضعيفة وملحها : تستخرج معادلة شبيهة بالمعادلة (7) وذلك من أجل حساب تركيز ايونات الهيدروكسيل فى محلول من قاعدة ضعيفة KtOH وملحها KtAn :

$$[OH^-] = K_{base} \frac{C_{base}}{C_{salt}} \quad \text{أو} \quad [OH^-] = K_{KtOH} \frac{C_{KtOH}}{C_{KtAn}} \qquad (8)$$

وباستخدام المعادلة $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ حيث

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$$

ثم إبدال $[OH^-]$ فيها بقيمتها من المعادلة(8) ، يمكن الحصول على معادلة لحساب تركيز ايونات الهيدروجين فى محلول منظم من قاعدة ضعيفة KtOH وملحها :

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{base}} \frac{C_{salt}}{C_{base}} \quad \text{أو} \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O}\, C_{KtAn}}{K_{KtOH}\, C_{KtOH}} \qquad (9)$$

قيمة كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ فى محاليل منظمة نحوى تراكيز متساوية من الحمض والملح أو القاعدة والملح : لما كان التركيز $[H^+]$ فى محلول منظم يتعلق بتركيز الملح فإن إضافة كميات مختلفة من هذا الملح قد تؤدى إلى الحصول على محاليل منظمة تختلف عن بعضها البعض بقيمة تركيز ايونات الهيدروجين .

ينتج من المعادلة (7) أنه إذا خفف المحلول المنظم تغيرت قيمة C_{HAn} وتغيرت بنفس الدرجة أيضاً قيمة C_{KtAn} وبالتالى تبق قيمة $[H^+]$ ثابتة عملياً . وعلى هذا الأساس ، فإن قيمة $[H^+]$ فى المحاليل المنظمة لا تتغير أثناء تخفيف هذه الأخيرة باعتدال بالماء .

وعندما يكون تركيزا الحمض والملح فى محلول منظم متقاربين (تساوى النسبة بينهما الواحد تقريباً) فإن قيمة $[H^+]$ تقترب عددياً من قيمة K_{HAn} :

$$[H^+] = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{C_{KtAn}} \approx K_{HAn} \qquad (10)$$

وهذا يسرى أيضاً على تراكيز الايونات OH^- فى محلول منظم من القاعدة والملح [أنظر المعادلة (8)] :

$$[OH^-] = K_{KtOH} \frac{C_{KtOH}}{C_{KtAn}} \approx K_{KtOH}$$

وندرج فى الجدول ٩ تركيب بعض المحاليل المنظمة .

الجدول ٩

تركيب بعض المخاليل المنظمة (المخاليط المنظمة)

المخلوط المنظم	التركيب	pH
حمض الفورميك + فورمات الصوديوم	1*M* HCOOH + 1*M* HCOONa	3.7
حمض الخليك + أسيتات الصوديوم	1*M* CH_3COOH + 1*M* CH_3COONa	4.7
النشادر + كلوريد الأمونيوم	1*M* NH_3 + 1*M* NH_4Cl	9.2

استخدام المخاليل المنظمة فى التحليل الكيفى : تستخدم المخاليط المنظمة على نطاق واسع فى الكيمياء التحليلية ، فهى تستخدم مثلاً عند إجراء تفاعلات الأكسدة والاختزال ولدى ترسيب الأملاح غير الذوابة لكثير من الكاتيونات والأنيونات ، التى يتطلب ترسيبها التقيد بقيم pH معينة ، كما هو الحال مثلاً عند ترسيب الكبريتيدات والهيدروكسيدات والكربونات والكرومات والفوسفات وفى حالات كثيرة أخرى .

هذا وان التفاعلات التى درسناها سابقاً والخاصة بترسيب ايونات الباريوم بواسطة بيكرومات البوتاسيوم (انظر الباب الثالث ، بند ٢٢ ، ص ١٨٣) وفى وجود مخلوط من حمض الخليك وخلات (أسيتات) الصوديوم وكذلك تفاعل فصل كربونات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم عن الايونات Mg^{2+} فى وجود مخلوط من كلوريد الأمونيوم والنشادر (انظر الباب الثالث ، البندان ١٩ و٢٦ ، ص ١٧٤ و ١٩٩) هى جميعها بمثابة أمثلة على استخدام المخاليل المنظمة .

بند ٩ ـ تنظيم الـ pH بواسطة المخاليط المنظمة

يستعان بالمخاليط المنظمة فى أكثر الأحيان من أجل تنظيم pH المخاليل المدروسة وذلك أثناء عملية التحليل .

فإذا كان وسط المحلول المدروس حمضياً ويراد تحويله إلى وسط محايد أو قلوى ، فإنه يضاف إليه ، نقطة فنقطة ، محلول مادة ما من المواد التالية : هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو النشادر أو كربونات الصوديوم أو كربونات

البوتاسيوم أو أسيتات الصوديوم أو غيرها من الأملاح المتكونة من أحماض ضعيفة وقواعد قوية . وبالإضافة لذلك ، فإنه من الممكن أيضاً إضافة مخاليط منظمة توافق قيماً معينة للـ pH .

وتجرى العمليات المذكورة فى وجود دلائل موافقة يتغير لونها ضمن مجال لقيم الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١٤ .

ان اختيار القاعدة المضافة أو المخلوط المنظم يجب أن يتوافق مع العمليات التحليلية اللاحقة . فمثلاً لا يجوز فى عملية الكشف اللاحق عن الايونات Na^+ أن يجرى التعديل بإضافة المخاليل NaOH أو Na_2CO_3 أو CH_3COONA أو المخاليط المنظمة الحاوية على الايونات Na^+ أو ما شابهها .

وتستخدم عادة القواعد أو المخاليط المنظمة التى لا تعيق عملية التحليل اللاحقة ولا تعقد العمليات الأخرى التى تتبعها .

وإذا كان وسط المحلول المدروس قلوياً ويراد تحويله إلى وسط محايد أو حمضى ، فإنه يضاف إلى هذا المحلول ، نقطة فنقطة ، حمض الهيدروكلوريك أو حمض النيتريك أو حمض الخليك أو كلوريد الأمونيوم أو نترات الأمونيوم أو أملاح أخرى ناشئة عن قواعد ضعيفة وأحماض قوية كما تضاف مخاليط منظمة ذات pH موافق .

وتجرى العمليات المذكورة بحضور دلائل موافقة يتغير لونها ضمن مجال لقيم الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١ .

وإذا كان المحلول المدروس محايداً ويراد الحصول على وسط ذى قيمة pH معينة ، فإنه يضاف إلى هذا المحلول ، نقطة فنقطة ، محلول قاعدى أو حمضى أو مخلوط منظم وذلك حسب الحاجة .

ويجب الانتباه إلى أنه قبل تحويل الـ pH إلى قيمتها المطلوبة ينبغى أن تدرس جيداً جميع مراحل التحليل وأن تعزل مسبقاً ، عند الضرورة ، جميع الايونات والأكاسيد وأملاح الأمونيوم والمؤكسدات وعوامل الاختزال وغيرها من المواد التى تعرقل سير التفاعل ، ومن ثم الشروع بتحويل الـ pH إلى قيمتها المطلوبة .

بند ١٠ ـ الهيدروكسيدات الحمضية القلوية
ومكانتها وأهميتها فى تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

تتفكك الهيدروكسيدات وأنهيدريداتها غير الكاملة (أى الهيدروكسيدات التى فقدت الماء جزئياً) على الأغلب إما على شكل قلويات : NaOH ، KOH ، $Ba(OH)_2$ ، $Ca(OH)_2$ أو على شكل احماض : $SO_2(OH)_2$ أو H_2SO_4 و $PO(OH)_3$ أو H_3PO_4 وغيرها أو على شكل الاثنين معا (امفوتيريا) : $Zn(OH)_2$ و H_2ZnO_2 ، $Al(OH)_3$ و H_3AlO_3 ، $Sn(OH)_4$ و H_4SnO_4 .

يتعلق نوع التفكك بوضع العنصر المعنى فى جدول مندلييف الدورى وبشحنة الايونات الموجبة وأنصاف أقطارها .

لنراقب تأثير العوامل المذكورة على خواص الهيدروكسيدات وذلك فى مثال كاتيونات ايونات الفلزات الترابية القلوية .

ان شحنات الايونات المذكورة متساوية ، وبالتالى ، فإن خواص الهيدروكسيدات تتغير تبعاً لأنصاف أقطار الايونات والتى تتغير بدورها حسب الترتيب التالى (ترمز الأرقام الموجودة ضمن الأقواس إلى الأعداد الذرية) :

$$Be^{2+}(4) - 0.34 \times 10^{-8}\ cm < Mg^{2+}(12) - 0.78 \times 10^{-8}\ cm < Ca^{2+}(20) - 1.06 \times 10^{-8}cm < Sr^{2+}(38) \times 1.27 \times 10^{-8}cm < Ba^{2+}(56) - 1.43 \times 10^{-8}cm$$

وكلما ازداد نصف قطر الايون ، ضعف ارتباطه بالايونات الهيدروكسيلية . وبنتيجة ذلك يكون تفكك $Ba(OH)_2$ إلى الايون Ba^{2+} والايونات OH^- أقوى منه عند $Sr(OH)_2$ الذى يتفكك بدوره بشكل أقوى من تفكك $Ca(OH)_2$. ويعتبر $Mg(OH)_2$ و $Be(OH)_2$ أضعف القواعد بين جميع الهيدروكسيدات المذكورة .

وفى الجزىء $Zn(OH)_2$ يكون التجاذب بين ايونات الخارصين والايونات الهيدروكسيلية أكبر منه فى الجزيئات $Ca(OH)_2$ و $Sr(OH)_2$ و $Ba(OH)_2$ وذلك لأن نصف قطر الايون Zn^{2+} (العدد الذرى ٣٠) صغير نسبياً ويساوى ٠,٨٣ × ١٠$^{-8}$سم . ولهذا يعتبر $Zn(OH)_2$ قاعدة أضعف من الهيدروكسيدات المذكورة .

ومن ناحية أخرى . فبما أن شحنة نواة الخارصين (+ ٣٠) أكبر بكثير من

شحنة نواة المغنسيوم (+ ١٢) ، لذا فإن ايونات الخارصين تتنافر أكثر مع ايونات الهيدروجين ، التى تتنافر بدورها مع بعضها البعض . ولهذا ، فإن جزيئات هيدروكسيد الخارصين تميل إلى التفكك على شكل أحماض بالإضافة إلى تفككها على شكل قواعد ، أى أن هيدروكسيد الخارصين يتفكك على شكل حمض قلوى (أمفوتيريا) .

وبصورة مماثلة يمكن البرهان على أن $Al(OH)_3$ أمفوتيرى فى حين يتفكك $B(OH)_3$ أو H_3BO_3 فى الغالب على شكل حمض نظراً لأن نصف قطر الايون B^{3+} (٠,٢ × ١٠$^{-8}$سم) صغير جداً بحيث لا تستطيع الايونات OH^- الانفصال عن الايون B^{3+} .

وكمثال على الهيدروكسيدات الأمفوتيرية لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة نذكر : $Zn(OH)_2$ و $Al(OH)_3$ و $Cr(OH)_3$. وتتلخص الخواص الامفوتيرية للهيدروكسيدات المذكورة فى أن هذه الأخيرة تعطى لدى تفككها الايونات H^+ والايونات OH^- على حد سواء . فمثلاً ، يتفكك قسم من $Zn(OH)_2$ على شكل قاعدة :

$$Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$

والقسم الآخر يتفكك على شكل حمض :

$$H_2ZnO_2 \rightleftharpoons 2H^+ + ZnO_2^{2-}$$

أو بشكل إجمالى :

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2OH^-$$

وعند التأثير بالأحماض تتفاعل الهيدروكسيدات المذكورة كقواعد :

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2H_2O$$

بينما تتفاعل كأحماض لدى التأثير عليها بالقلويات :

$$H_2ZnO_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + ZnO_2^{2-}$$

ينتج من ذلك أن أيونات العناصر المذكورة توجد فى المحاليل الحمضية على هيئة كاتيونات : Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Cr^{3+} بينما توجد فى المحاليل القلوية على هيئة أنيونات : الخارصينات ZnO_2^{-} والألومينات AlO_2^{-} والكروميت CrO_2^{-} .

تلعب ظاهرة الأمفوتيرية دورا كبيرا فى التحليل الكيميائى . فلفصل الايونات Zn^{2+} و Al^{3+} و Cr^{3+} مثلا عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة الأخرى يمكن استخدام تأثير فائض من قلوى يرسب جميع الكاتيونات الأخرى على هيئة هيدروكسيدات ؛ عندئذ تبقى فى المحلول الخارصينات والالومينات والكروميت . هذا وسنتعرف على حالات محددة أخرى لهذه الظاهرة واستخدامها لأغراض التحليل عندما سندرس بالتفصيل خواص كاتيونات المجموعات التحليلية الثالثة والرابعة والخامسة .

بند ١١ ـ حلمأة الأملاح وأنواعها

يمكن أن يكون تفاعل المحاليل المائية للأملاح إما محايدا أو حمضيا أو قلويا . فالتفاعل الحمضى يحصل فى محاليل الأملاح المتكونة من كاتيونات قواعد ضعيفة وأنيونات أحماض قوية . أما التفاعل القلوى فيظهر فى المحاليل المائية للمركبات المتكونة من أنيونات الأحماض الضعيفة وكاتيونات القواعد القوية .

وتعود هذه الظاهرة إلى التأثير المتبادل بين أيونات الأملاح المذكورة من جهة وأيونات الماء من جهة أخرى ، وتسمى بالحلمأة (hydrolysis) والحلمأة هى العملية العكوسة التالية :

$$KCN + HOH \rightleftharpoons KOH + HCN$$

أو بالشكل الأيونى :

$$CN^- + HOH \rightleftharpoons HCN + OH^-$$.

ويتكون عند سير التفاعل من اليسار إلى اليمين الكتروليت ضعيف ، يكون عبارة عن حمض أو قاعدة (الحمض HCN فى المثال المذكور أعلاه) وهو الموجه لهذا التفاعل .

وهناك ثلاثة أنواع لحلمأة الأملاح .

حلمأة الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض القوية : تتحلمأ أملاح هذا النوع . NH_4Cl مثلا . حسب المعادلة التالية :

$$NH_4Cl + HOH \rightleftharpoons NH_4OH(NH_3 + H_2O) + HCl$$

أو بالشكل الأيونى :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

أما العناصر الموجهة فى تفاعلات الحلمأة هذه ، فهى القواعد الضعيفة NH_3 المتكونة والأيونات H_3O^+ .

ويطلق على هذه الحالة من الحلمأة اسم الحلمأة بالكاتيون . وتتميز المحاليل المائية لهذه الأملاح بتفاعل حمضى .

أما الأملاح المتكونة من كاتيونات متعددة الشحنة لقواعد ضعيفة وأنيونات الأحماض القوية مثل $FeCl_3$ و $BiCl_3$ و $Ti(SO_4)_2$ وغيرها ، فتتحلمأ تدريجيا حيث تعطى أملاحا قاعدية كنواتج وسطية :

المرحلة الأولى

$$FeCl_3 + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)Cl_2 + HCl$$
ملح قاعدى

المرحلة الثانية

$$Fe(OH)Cl_2 + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2Cl + HCl$$
ملح قاعدى

المرحلة الثالثة

$$Fe(OH)_2Cl + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + HCl$$
هيدروكسيد

حلمأة الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد القوية وأنيونات الأحماض الضعيفة : تتحلمأ أملاح هذا النوع مثل CH_3COONa حسب المعادلة :

$$CH_3COONa + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NaOH$$

أو بالشكل الأيونى :

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

والمواد الموجهة فى تفاعلات الحلمأة هذه هى الأحماض الضعيفة المتكونة (حمض الخليك) .

يطلق على حالة الحلمأة هذه اسم الحلمأة بالأنيون . وتتميز المحاليل المائية لهذه الأملاح بتفاعل قلوى . ولهذا ، فإن المحاليل المائية للأملاح المتكونة من أحماض متعددة القاعدية مثل Na_3CrO_3 ، Na_3AlO_3 ، Na_2CO_3 وغيرها ذات تفاعل قلوى قوى ، وهى تتحلمأ تدريجيا حيث تعطى أملاحا حمضية كنواتج وسطية :

المرحلة الأولى

$$Na_3CrO_3 + HOH \rightleftharpoons Na_2HCrO_3 + NaOH$$
ملح حمضى

المرحلة الثانية

$$Na_2HCrO_3 + HOH \rightleftharpoons NaH_2CrO_3 + NaOH$$
ملح حمضى

المرحلة الثالثة

$$NaH_2CrO_3 + HOH \rightleftharpoons H_3CrO_3[Cr(OH)_3 \text{ أو }] + NaOH$$
حمض

حلمأة الأملاح الناشئة عن كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض الضعيفة : تتحلمأ أملاح هذا النوع مثل CH_3COONH_4 حسب المعادلة :

$$CH_3COONH_4 + HOH \rightleftharpoons NH_4OH(NH_3 + H_2O) + CH_3COOH$$

أو بالشكل الأيونى :

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

أما المواد الموجهة فى هذه التفاعلات ، فهى الأحماض والقواعد الضعيفة المتكونة أثناء الحلمأة .

ويطلق على هذا النوع من الحلمأة اسم الحلمأة بالكاتيون والأنيون . وتتمتع المحاليل المائية لهذه الأملاح بتفاعل محايد أو حمضى أو قلوى وذلك تبعا لقيمة ثابتى التفكك الألكتروليتى K_{KtOH} و K_{HAn} .

تتحلمأ الأملاح $Fe(CH_3COO)_3$ و $Fe_2(CO_3)_3$ و $(NH_4)_2CO_3$ وما شابهها على مراحل ، حيث تتكون عندئذ أملاح قاعدية (أ) أو أملاح حمضية (ب) كنواتج وسطية :

المرحلة الأولى

$$Fe(CH_3COO)_3 + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)(CH_3COO)_2 + CH_3COOH \quad (\text{أ})$$
ملح قاعدى

المرحلة الثانية

$$Fe(OH)(CH_3COO)_2 + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_2CH_3COO + CH_3COOH$$
ملح قاعدى

المرحلة الثالثة

$$Fe(OH)_2CH_3COO + HOH \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + CH_3COOH$$

$$(NH_4)_2CO_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4HCO_3 + NH_4OH(NH_3 + H_2O) \quad (\text{ب})$$

$$NH_4HCO_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4OH(NH_3 + H_2O) + H_2CO_3$$

هذا وتسمى النسبة بين الجزء المتحلمأ من الملح والتركيز الكلى لهذا الأخير بدرجة حلمأة الأملاح (α_{hyd}) .

$$\alpha_{hyd} = \frac{C_{hyd}}{C_{tot}} \qquad (11)$$

حيث C_{hyd} ـ تركيز الجزء المتحلمأ ؛

C_{tot} ـ التركيز الكلى للملح ، أى تركيز الجزء المتحلمأ + تركيز الملح غير المتحلمأ .

تعادل درجة حلمأة بعض الأملاح ما يلى : 0.01% NH_4Cl و CH_3COONH_4 0.54% و $NaAlO_2$ 70% و $(NH_4)_2CO_3$ 77% و $(NH_4)_2S$ 99% .

تتعلق درجة الحلمأة بعوامل عديدة ، فهى تتغير كثيرا بتغير درجة حرارة محلول الملح ، إذ تزداد درجة الحلمأة كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويعود ذلك إلى أن الحاصل الأيونى للماء يزداد كثيرا بارتفاع درجة الحرارة ، وهذا يعنى ازدياد قيمة كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$.

تصادفنا ظاهرة حلمأة الأملاح كثيرا فى أعمال الكيمياء التحليلية ، ومن الممكن استخدامها بنجاح فى التحليل الكيفى . وفى بعض الحالات تعرقل هذه الظاهرة عملية التحليل .

أمثلة على استخدام تفاعلات الحلمأة فى التحليل الكيفى : نذكر كمثال على استخدام تفاعلات الحلمأة فى التحليل طريقة فصل الأيونات Fe^{3+} عن الكاتيونات الثنائية التكافؤ للمجموعتين التحليليتين الثانية والثالثة .

يعالج المحلول المدروس بمحلول أسيتات الصوديوم ، فيتكون عندئذ مركب معقد من الحديد $[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]Cl$ ذو لون أحمر غامق يشبه لون الشاى .

وعند غليان محلول مخفف من هذا المركب المعقد تحدث الحلمأة وينفصل الحديد على هيئة ندف بنية محمرة من ثنائى أكسى الأسيتات $Fe(OH)_2CH_3COO$.

وبصورة مماثلة يجرى تفاعل الأيونات Al^{3+} مع أسيتات الصوديوم . ولهذا يمكن فصل الأيونات Fe^{3+} و Al^{3+} عن الكاتيونات الثنائية التكافؤ للمجموعتين التحليليتين الثانية والثالثة وذلك بغلى المحلول المدروس مع أسيتات الصوديوم .

ويستعان بتفاعل الحلمأة أيضا من أجل فصل الألومنيوم عن الخارصين وفصل الكروم (III) عن الألومنيوم والأنتيمون (III) عن الكاتيونات الأخرى وغير ذلك .

هذا وان التفاعل المعروف للكشف عن الأيونات NH_4^+ والذى يتم بغلى محاليل أملاح الأمونيوم مع القلويات يستند من حيث المبدأ على حلمأة هذه الأملاح أيضا .

بند ١٢ ـ تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

تميل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة إلى الدخول فى مختلف تفاعلات الأكسدة والاختزال . ويستند العديد من التفاعلات التحليلية إلى استخدام هذه التفاعلات .

والمؤكسدات القوية تؤكسد Cr^{3+} إلى CrO_4^{2-} أو $Cr_2O_7^{2-}$ وتؤكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ، وMn^{2+} إلى Mn^{4+} أو MnO_4^- ، و Ni^{2+} إلى Ni^{3+} و CO^{2+} إلى Co^{3+} و Ti^{3+} إلى Ti^{4+} .

وتتم أكسدة مركبات الكروم الثلاثى التكافؤ إلى بيكرومات فى وسط من حمض النيتريك وتحت تأثير فوق الكبريتات والبرمنجنات والبزموتات . وتجرى أكسدة مركبات المنجنيز ذات درجات الأكسدة الدنيا إلى البرمنجنات فى وسط من حمض النيتريك وبواسطة ثانى أكسيد الرصاص .

تختزل الأيونات Fe^{3+} إلى الأيونات Fe^{2+} بواسطة كبريتيد الهيدروجين أما فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) ، فيختزل فى وسط حمضى Cr^{6+} إلى Cr^{3+} و Mn^{7+} و Mn^{6+} و Mn^{4+} إلى Mn^{2+} و Co^{3+} إلى Co^{2+} و Ni^{3+} إلى Ni^{2+} .

وهذا ، فإن تفاعلات الأكسدة والاختزال تستخدم على نطاق واسع ليس فقط من أجل الكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة وغيرها ، بل ومن أجل ترسيب هذه الكاتيونات وفصلها عن الكاتيونات الأخرى وإذابة المركبات الضعيفة الذوبان وحجب الأيونات التى تعرقل الكشف عن أنيونات وكاتيونات أخرى .



ل . ف . يسارجيفسكى (١٨٧٤ ـ ١٩٣٨) كيميائى سوفيتى مشهور ، أحد مؤسسى النظرية الأيونية الألكترونية لتفاعلات الأكسدة والاختزال

عوامل الأكسدة والاختزال : غالبا ما تستعمل المواد التالية كعوامل أكسدة

(مؤكسدات) فى المخابر التحليلية : ماء الكلور (chlorine water) وماء البروم (bromine watér) ، H_2O_2 ، Na_2O_2 ، $KClO_3$ ، $Na_2S_2O_8$ ، $(NH_4)_2S_2O_8$ ، HNO_3 ، $NaNO_3$ ، KNO_3 ، $NaBiO_3$ ، Pb_3O_4 ، PbO_2 ، Na_2CrO_4 ، $K_2Cr_2O_7$ ، CrO_3 ، MnO_2 ، $KMnO_4$ ، KIO_3 ، والماء الملكى وغيرها .

وتستعمل المواد التالية كعوامل إختزال : فلزات الخارصين والحديد والألومنيوم (على هيئة أسلاك أو غبار) ، H_2O_2 ، $SnCl_2$ ، H_2S ، H_2SO_3 ، $Na_2S_2O_3$ ، HI ، والفورمالدهيد وحمض الفروميك والأسكوربيك والأكساليك والجليكوز والميتول وغيرها . كما تقوم الايونات Fe^{2+} و Ti^{3+} و Cr^{2+} وغيرها بدور عوامل الاختزال أيضا . وجميع عوامل الاختزال المذكورة تفقد الالكترونات* بسهولة . ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن المادة الواحدة قد تظهر خواص مؤكسدة أو تلعب دور عامل اختزال وذلك تبعا للظروف التى تجرى فيها عملية الأكسدة والاختزال (طبيعة الوسط ، التركيز ، درجة الحرارة ، تركيب المواد المتفاعلة وغيرها) . فمثلا ، يلعب I_2 دور عامل اختزال بالنسبة إلى Cl_2 :

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \longrightarrow 2HIO_3 + 10HCl$$

فى حين أنه يعتبر مؤكسدا بالنسبة إلى H_2S :

$$H_2S + I_2 \longrightarrow S^0 + 2HI$$

بند ١٣ ـ أمثلة على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

تتلخص كتابة معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال فى تسجيل صيغ المواد الأولية والنهائية للتفاعل وتعيين معاملات المواد المشتركة فى التفاعل . وتستخدم طرق مختلفة لكتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال ، وأكثر هذه الطرق انتشارا الطريقتان المدرجتان أدناه :

* لقد وضع يا . ميخايلنكو ول . يسارجيفسكى مبادئ النظرية الالكترونية الحديثة لعمليات الأكسدة والاختزال .

مثال : اكتب معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال :

$$ZnS + KMnO_4 + H_2SO_4$$

لكتابة الجزء الأيسر من المعادلة تجرى العمليات التالية :

(أ) تكتب صيغ المواد الأصلية : .

$$ZnS + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$$

(ب) تعين المادة المؤكسدة والمادة المختزلة . فالكبريت فى الكبريتات يفقد الألكترونات اذن فهو مختزل ، بينما يكون المنجنيز (VII) مؤكسدا نظرا لأنه يأخذ الالكترونات التى فقدها الكبريت فى مجموعة الكبريتات . أما حمض الكبريتيك ، فيلعب هنا دور الوسط .

(جـ) يحسب عدد الالكترونات التى فقدها المختزل والالكترونات التى اكتسبها المؤكسد ، وذلك بالاستعانة بجدول جهود الأكسدة والاختزال (انظر الجدول ١٠ ، ص ٢٤٦) :

$$ZnS - 2e^- \; ; \; KMnO_4 + 5e^-$$

(د) يبين عدد الالكترونات التى فقدها المختزل والتى اكتسبها المؤكسد ، ثم تحسب معاملات التفاعل عن طريق كتابة معادلة مساعدة ومع الأخذ بعين الاعتبار أن العدد الكلى للالكترونات التى خسرها المختزل يساوى عدد الالكترونات التى اكتسبها المؤكسد .

المعادلة المساعدة :

$$ZnS - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+} + S^0 \quad | \times 5$$

خسارة — ربح

$$KMnO_4 + 5e^- + 4H_2SO_4 \longrightarrow K^+ + Mn^{2+} + 4H_2O + 4SO_4^{2-} \quad | \times 2$$

خسارة — ربح

وإلى جانب $5e^-$+ فى المعادلة الأخيرة يضاف $4H_2SO_4$ + وذلك لأن ايونات الأكسيجين الأربعة المتحررة من $KMnO_4$ تكون مع ثمانية ايونات من الهيدروجين أربعة جزيئات من الماء .

(هـ) تسجل المعاملات المحسوبة فى القسم الأيسر من معادلة التفاعل ويشار بسهم إلى اتجاه انتقال الالكترونات :

$$5ZnS + 2KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 \xrightarrow{10e^-}$$

اذن فى المثال المذكور تحتاج كل ٥ جزيئات من ZnS إلى $2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ ، ويساوى العدد الكلى للالكترونات الممنوحة والمأخوذة ١٠ الكترونات .

(و) تكتب الصيغ وتحسب معاملات النواتج النهائية للتفاعل انطلاقا من القاعدة التى تنص على أن معاملات المواد (الذرات والايونات المستقلة) المأخوذة قبل التفاعل (القسم الأيسر من المعادلة) يجب أن تساوى معاملات المواد المتكونة بنتيجة التفاعل (القسم الأيمن من المعادلة) .

ومن الممكن كتابة القسم الأيمن من المعادلة بالشكل الايونى :

$$\longrightarrow 5Zn^{2+} + 5S^0 + 2K^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O + 8SO_4^{2-}$$

أو بالشكل الجزيئى :

$$5ZnSO_4 + 5S^0 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

والآن نستطيع كتابة معادلة التفاعل بأكملها :

$$5ZnS + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \xrightarrow{10e^-} 5ZnSO_4 + 5S^0 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$$

وهذه هى المعادلة النهائية لتفاعل الأكسدة والاختزال المطلوب .

ويجب الانتباه إلى أن $ZnSO_4$ و K_2SO_4 و $MnSO_4$ (كالكتروليتات جيدة الذوبان

فى الماء) توجد فى المحاليل فى حالة متفككة . ولهذا يمكن كتابة معادلة التفاعل المذكور أعلاه بالشكل الايونى :

$$5ZnS + 2K^+ + 2MnO_4^- + 16H^+ + 8SO_4^{2-} \longrightarrow 5Zn^{2+} + 5S^0 + 2K^+ + 2Mn^{2+} + 8SO_4^{2-} + 8H^2O$$

وإذا استثنينا من المعادلة الايونات التى لا تشترك مباشرة فى تفاعل الأكسدة والاختزال ، أمكن فى النهاية كتابة المعادلة على النحو التالى :

$$5ZnS + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 5Zn^{2+} + 5S^0 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

هذا وعندما تستخدم طريقة كتابة معادلة تفاعلات الأكسدة والاختزال بالشكل الالكترونى الايونى فإنه يمكن الحصول مباشرة على هذا النوع من المعادلات (بالشكل الايونى) بعد اجراء الموازنة الالكترونية الايونية (انظر أدناه) .

كتابة معادلات التفاعلات بالشكل الالكترونى الايونى

يؤخذ فى الاعتبار عند كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال بالشكل الالكترونى الايونى أن التفاعلات تجرى غالبا فى محاليل مائية . ولهذا تشترك فى التفاعلات ايونات المواد المتفاعلة وايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل وجزيئات الماء المحايدة .

مثال : اكتب معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال التالى :

$$Na_2SO_3 + KMnO_4 + HNO_3$$

بما أن ايونات المواد الأصلية تشترك فى التفاعل ، لذا يمكن كتابة القسم الأيسر من المعادلة بالشكل الايونى :

$$SO_3^{2-} + MnO_4^- + H^+ \longrightarrow$$

المعادلة المساعدة :

$$SO_3^{2-} - 2e^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \quad | \quad 5$$

خسارة — ربح

$$2 \quad MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
خسارة ربح

تتأكسد الايونات SO_3^{2-} إلى الايونات SO_4^{2-} ، وتختزل الايونات MnO_4^- إلى الايونات Mn^{2+} . فاذا تصورنا جميع المواد المدونة فى القسم الايسر من المعادلة المساعدة المذكورة أعلاه كمواد مستهلكة فى التفاعل («خسارة») والمواد المسجلة فى القسم الأيمن كمواد ناتجة من التفاعل («ربح») فان كتابة معادلة التفاعل بالشكل النهائى لن تشكل أية صعوبة . ولهذا الغرض ينبغى أن توضع النتيجة فقط (أى تجرى الموازنة) ، فالخسارة فى الايونات H^+ تفوق الربح بمقدار $16H^+ - 10H^+ = 6H^+$ والربح فى جزيئات H_2O يفوق الخسارة بمقدار $8H_2O - 5H_2O = 3H_2O$.

اذن يمكن أن تكتب المعادلة النهائية للتفاعل بالشكل الالكترونى الايونى على النحو التالى :

$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

ومن الممكن كتابة هذه المعادلة بالشكل الجزيئى كما يلى :

$$5Na_2SO_3 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow 5Na_2SO_4 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$$

هذا ويهتدى بالقواعد التالية لدى كتابة القسم الأيمن من المعادلة :

(أ) تتفاعل ايونات الهيدروجين مع ايونات الأكسيجين فى وسط حمضى مكونة جزيئات محايدة من الماء ؛

(ب) ان الايونات الوحيدة أو الثنائية أو الثلاثية الشحنة للفلزات ، التى تميل إلى اعطاء مركبات غير ذوابة تكوّن مع الأيونات الموافقة فى وسط محايد أو حمضى أملاحا غير ذوابة ، مثال ذلك

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbSO_4$$

(جـ) أن جميع ايونات الفلزات التى تكوّن هيدروكسيدات غير ذوابة فى الماء تعطى هيدروكسيدات ايضا فى وسط قلوى ، مثال ذلك $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ وغيرها ؛

(د) ان الايونات الثنائية والثلاثية والرباعية الشحنة للفلزات التى تميل إلى اعطاء هيدروكسيدات أمفوتيرية ، تكون فى وسط شديد القلوية ايونات معقدة أكسيدية مثل ZnO_2^{2-} و AlO_2^- و AlO_3^{3-} و SnO_3^{2-} وغيرها .

(هـ) تعطى ايونات اللافلزات والفلزات العالية التكافؤ بتفاعلها مع ايونات الأكسيجين جزيئات محايدة من الأكاسيد : NO و CO و CO_2 و SO_2 و SiO_2 و SnO_2 و TiO_2 و MnO_2 وغيرها ، كما تعطى ايونات معقدة تحوى الاكسيجين مثل OH^- و NO_2^- و SO_3^{2-} و PO_3^{3-} و CrO_4^{2-} و MnO_4^- و HPO_3^{2-} و $H_2PO_4^-$ وأحماضا ضعيفة مثل H_2SiO_3 و H_2SnO_3 و H_3BO_3 و $HSbO_3$ وغيرها .

بند ١٤ ـ جهود الأكسدة والاختزال

تؤثر المؤكسدات والمختزلات على بعضها البعض تأثيرا متباينا . فهناك بعض المؤكسدات مثلا (I_2 و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وغيرهما) تؤكسد عند ظروف معينة الكبريت الموجود فى مجموعة الكبريتيدات إلى كبريت حر S^0 بينما يؤكسده البعض الآخر (Cl_2 ، H_2O_2 وغيرهما) إلى كبريت فى المجموعة SO_4^{2-} . وهناك بعض المختزلات (H_2 و Sn^{2+} وغيرهما) تستطيع اختزال الايونات Ag^+ و Hg^{2+} و Au^{3+} وكذلك Cl_2 و Br_2 و I_2 الى Ag^0 ، Hg_2^{2+} ، Hg^0 و Au^0 و Cl^- و Br^- و I^- على الترتيب ولكنها لا تستطيع اختزال K^+ إلى K^0 و Mg^{2+} الى Mg^0 و SiO_2 الى Si^0 . أما البعض الآخر كبوديد الهيدروجين مثلا فيختزل الايونات AsO_4^{3-} و MnO_4^- و Fe^{3+} و Cu^{2+} الى الايونات و AsO_2^- و Mn^{2+} و Fe^{2+} و Cu^+ على الترتيب ولكنه لا يختزل الايونات Cu^{2+} الى Cu^0 والايونات Fe^{3+} الى Fe^0 والايونات Sn^{2+} الى Sn^0 وغيرها .

واذا فصلنا فراغيا المادة المؤكسدة (المؤكسد) عن المادة المختزلة (المختزل) ثم أغلقنا دائرة كهربائية مكونة من الكترودين مغموسين فى هذين المحلولين وموصلين بسلك فلزى ، جرى تيار كهربائى (تيار من الالكترونات) فى هذا السلك . وعندئذ تتجه الالكترونات فى الدائرة الخارجية من المادة المختزلة الى المادة المؤكسدة . ويتم الاختزال فى منطقة المادة المؤكسدة وفى نفس الوقت تجرى الأكسدة فى منطقة المادة

المختزلة . ووفقا لهذا المبدأ تم صنع الخلية الجلفانية (galvanic cell) ، وهى عبارة عن منبع كيميائى أولى للتيار الكهربائى تنشأ فيه الطاقة الكيميائية أثناء سير التفاعل الحادث بين المادتين المؤكسدة والمختزلة ، ثم تتحول هذه الطاقة مباشرة إلى طاقة كهربائية .

ولفصل المادتين المؤكسدة والمختزلة عن بعضهما البعض توضعان فى وعاءين مختلفين ومتصلين مع بعضهما البعض بواسطة جسر ملحى أو توضعان فى حجرتين لوعاء واحد يفصل بينهما حاجز مسامى يسمح بمرور التيار الكهربائى ويمنع اختلاط هذين المحلولين .

وتتألف أبسط خلية جلفانية من الكترودين من فلزين مختلفين مغمورين فى محلول الالكتروليت الموافق .

معادلات ومخططات تفاعلات الأكسدة والاختزال تعبر عن نتيجة التجربة المباشرة : لنجمع خلية جلفانية يكون فيها احد الالكترودين عبارة عن صفيحة من فلز الخارصين مغموسة فى محلول $ZnSO_4$ ويكون الالكترود الآخر صفيحة من فلز النحاس مغموسة فى محلول $CuSO_4$. ولدى غمس صفيحة فلز الخارصين فى محلول $ZnSO_4$ تبدأ هذه الصفيحة بالذوبان . ويعبّر عن عملية ذوبان الخارصين بالمخطط التالى :

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

تشحن صفيحة الخارصين بشحنة سلبية بالنسبة إلى المحلول وذلك لأن ايونات الخارصين المشحونة بشحنة موجبة تنتقل إلى المحلول فى حين تبقى الالكترونات الحرة على سطح الفلز .

ويتحقق توازن حركى فى الجملة من جراء التجاذب الاستاتى الكهربائى الناشىء بين ايونات الخارصين المنتقلة إلى المحلول وصفيحة الخارصين المشحونة بشحنة سلبية :

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

وينشأ فرق فى الجهود بين الصفيحة الفلزية والمحلول . ويزداد سعى الفلزات الى الانتقال الى المحلول الحاوى على أيونات مماثلة كلما ضعفت متانة (طاقة) الارتباط

بين جسيمات الفلز واشتد تمسك الماء بالكاتيونات (تميه الكاتيونات) فى المحلول .

تختلف قدرة الفلزات على الانتقال الى المحلول على هيئة ايونات ، وتتصف الايونات المتكونة بميل متباين نحو الاماهة . ولهذا السبب فان التوازنات من النوع المذكور أعلاه والخاصة بفلزات مختلفة تتميز بفرق جهود غير متساو .

فمثلا ، تشحن صفيحة النحاس بشحنة موجبة لدى غمسها فى محلول $CuSO_4$. ويعود ذلك الى أن ايونات النحاس المشحونة بشحنة موجبة والموجودة فى المحلول تظهر على سطح الفلز بسرعة أكبر من سرعة انتقال ايونات الفلز الى المحلول .

ولدى اغلاق الدائرة الخارجية فى الخلية الجلفانية ينشأ تيار كهربائى من جراء فرق الجهود بين الكترود الخارصين والكترود النحاس . اذ تتوجه الالكترونات عبر السلك من صفيحة الخارصين (المشحونة بشحنة سالبة) الى صفيحة النحاس (ذات الشحنة الموجبة) . ويذوب الخارصين عندئذ فى حين تترسب على صفيحة النحاس كمية مكافئة من النحاس . ويمكن تمثيل العملية الحادثة عندئذ بالمخطط التالى :

$\xrightarrow{2e^-}$
اتجاه الالكترونات

$(-)\ Zn$	$Zn^{2+} + SO_4^{2-}$	$Cu^{2+} + SO_4^{2-}$	$Cu(+)$
صفيحة الخارصين ذات الشحنة السالبة	محلول $ZnSO_4$	محلول $CuSO_4$	صفيحة النحاس ذات الشحنة الموجبة

حاجز مسامى

وبما أن الايونات SO_4^{2-} لا تشترك فى التفاعل ولا تؤثر طبيعتها عمليا على القوة المحركة الكهربائية وعلى سير العملية ، لذا يمكن وضع المخطط السابق على النحو التالى :

$$Zn \mid Zn^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu \quad (\xrightarrow{2e^-})$$

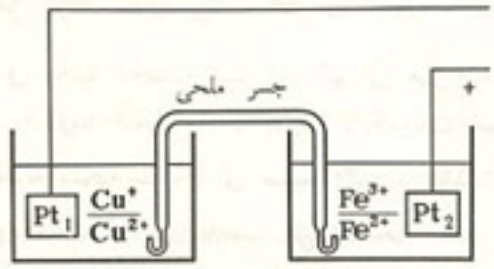
أو

$$Zn + Cu^{2+} \xrightarrow{2e^-} Zn^{2+} + Cu$$

وتعبر المعادلة الأخيرة عن تفاعل الأكسدة والاختزال .

هذا ويمكن بناء دوائر جلفانية من مواد بسيطة أو معقدة على حد سواء .

يمثل الشكل ٤١ دائرة أكسدة واختزال (دائرة جلفانية) عادية ، وهى عبارة عن محلولين لملحى النحاس (I) والحديد (III) متصلين بجسر ملحى . وترتبط حلقتا هذه الدائرة بالكترودين من البلاتين Pt_1 و Pt_2 وبسلك فلزى . وعندئذ يحصل كل ايون من الايونات Fe^{3+} على الكترون واحد عند الالكترود المغمور فى محلول ملح الحديد الثلاثى التكافؤ ويتحول الى ايون Fe^{2+} ، بينما يعطى كل ايون من الايونات Cu^{+} الكترونا واحدا عند الالكترود المغمور فى محلول ملح النحاس الأحادى التكافؤ ويتحول إلى ايون Cu^{2+} .



الشكل ٤١ . دائرة أكسدة واختزال (دائرة جلفانية)

ويكون الالكترود البلاتينى Pt_I ذا شحنة سالبة والالكترود البلاتينى Pt_{II} ذا شحنة موجبة . وتتحرك الايونات المشحونة بشحنة سالبة فى المحلول عبر الجسر الملحى باتجاه معاكس لحركة الالكترونات أى من الالكترود Pt_{II} إلى الالكترود Pt_I . ويدل فرق الجهد بين قطبى الدائرة على فرق جهد الأكسدة والاختزال للعناصر المكونة لهذه الجملة ، أى يدل على القوة الدافعة الكهربائية للدائرة الجلفانية .

وعلى هذا الأساس ، فإن حركة الالكترونات فى السلك الرابط بين حلقتى الدائرة ما هى إلا نتيجة لتفاعل كيميائى ناجم عن انتقال الالكترونات من ايونات أو ذرات إلى ايونات أو ذرات أخرى . هذا وتعبر معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال تخطيطيا عن دينامية هذه العمليات .

الالكترود الهيدروجينى العادى (القياسى) : لمقارنة قدرة مختلف الذرات والايونات على الأكسدة والاختزال تشكل دائرة جلفانية من المزدوجة المدروسة (Zn^{2+}/Zn مثلاً) والالكترود الهيدروجينى العادى ($2H^{+}/H_2$) .

ويتألف الالكترود الهيدروجينى العادى من صفيحة بلاتينية يغطى سطحها عن طريق التفكك الالكتروليتى بطبقة من أسود البلاتين (platinum black) . وهذا الأخير عبارة عن بلاتين فى حالة تشتت دقيق ويتمتع بقدرة على امتزاز الهيدروجين

الغازى . وتغمس الصفيحة فى محلول لحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك يبلغ تركيز ايونات الهيدروجين فيه ١ مول/لتر (يستعمل لهذا الغرض محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١,٢٥ عيارى) .

يمرّر من خلال حمض الهيدروكلوريك أثناء العمل تيار مستمر من غاز الهيدروجين النقى . ويحدث عندئذ التفاعل العكوس التالى : $H_2 \rightleftharpoons 2H^{+} + 2e^{-}$.

وقد اتفق على اعتبار قيمة جهد الالكترود الهيدروجينى العادى مساوية للصفر .

جهود الأكسدة والاختزال العادية (القياسية) : يمكن تمثيل مخطط الدائرة الجلفانية لكلوريد الحديد مع الالكترود الهيدروجينى القياسى على النحو التالى :

$$\xrightarrow{2e^{-}}$$

$$-\ (Pt_I)\ H_2 \mid 2H^{+} \parallel Fe^{2+} \mid Fe^{3+}\ (Pt_{II})\ +$$

وتعبر المعادلة التالية عن التفاعل الكيميائى الذى يجرى فى هذه الدائرة :

$$H_2 + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2H^{+} + 2Fe^{2+}$$

ويساوى فرق الجهد فى نهايتى الدائرة (القطبان البلاتينيان) 0.771 V + عندما يساوى تركيز الايونات ١ مول/لتر وضغط الهيدروجين ٧٦٠ ملم زئبق ودرجة الحرارة ١٨ ـ ٢٥ م . وتسمى مثل هذه الفروق المقاسة تحت الظروف المذكورة وفى مزدوجة مع الالكترود الهيدروجينى العادى بفروق جهد الأكسدة والاختزال العادية E_0 (انظر ص ٢٤٦) .

تدل الاشارة الموجبة عند الالكترود على أن الالكترونات تنتقل من جزيئات الهيدروجين المحايدة الى الايونات Fe^{3+} وهذا يعنى أن الهيدروجين يتأكسد والايون Fe^{3+} يختزل . وتقوم المزدوجة $Fe^{3+} \mid Fe^{2+}$ بدور القطب الموجب . فاذا قمنا بمثل هذا التحديد بالنسبة لمزدوجات مختلفة ، حصلنا على معطيات يمكن استخدامها لمقارنة قدرة مختلف المركبات على الأكسدة والاختزال .

فى الدائرة الجلفانية

$$\xrightarrow{2e^{-}}$$

$$-\ (Pt_I)\ H_2 \mid 2H^{+} \parallel Sn^{2+} \mid Sn^{4+}\ (Pt_{II})\ +$$

يبلغ فرق الجهد $+0.15$ V ويعتبر $FeCl_3$ مادة مؤكسدة أقوى من $SnCl_4$ ولهذا تؤكسد الأيونات Fe^{3+} الأيونات Sn^{2+} إلى Sn^{4+} .

وفى الدائرة الجلفانية

$$\xrightarrow{2e^-}$$

$$(-Pt_I)\ Sn^{2+} \mid Sn^{4+} \parallel Fe^{2+} \mid Fe^{3+}\ (Pt_{II}) +$$

يساوى فرق الجهد $0.771-(+0.15)=0.621$ V الأمر الذى يؤكد إمكانية أكسدة Sn^{2+} بواسطة الايونات Fe^{3+} . واذا شكلنا دائرة من فلز المغنسيوم وملحه والالكترود الهيدروجينى فان تيار الالكترونات سينتقل من المغنسيوم الى ايونات الهيدروجين :

$$\xrightarrow{2e^-}$$

$$-\ (Pt_I)\ Mg \mid Mg^{2+} \parallel H_2 \mid 2H^+\ (Pt_{II}) +$$

وهذا يعنى أن أيونات الهيدروجين تقوم فى هذه الحالة بدور المادة المؤكسدة . ويساوى فرق الجهد المقاس 2.34 V− . اذن يعتبر فلز المغنسيوم بالنسبة الى المزدوجة $2H^+ \mid H_2$ مادة مختزلة . كما يرمز الرقم 2.34 V− الى القدرة الاختزالية لفلز المغنسيوم .

جدول جهود الألكترودات القياسية وجهود الأكسدة والاختزال العادية : تدرج فى الجدول ١٠ القيم العددية لبعض جهود الأكسدة والاختزال العادية وجهود الألكترودات القياسية .

إذا تفاعلت الذرات أو الجزيئات أو الأيونات المدرجة فى العمود الأيسر مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات المدونة فى العمود الأيمن والتى تحتل مكانا أخفض من الأولى فى هذا الجدول فإن الأولى تفقد الألكترونات (تتأكسد) ، أى تعتبر مختزلات ، وتأخذ الثانية الألكترونات (تختزل) ، أى تعتبر مؤكسدات .

ولإيجاد القوة الدافعة الكهربائية لعنصر ما والخاصة بتفاعل معين ، يجب طرح قيمة جهد المختزل من قيمة جهد المؤكسد أى طرح القيمة الصغيرة من الكبيرة . مثال ذلك :

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$1)\ Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

بالنسبة إلى $Zn-2e^-=Zn^{2+}$ يكون $E_o=-0.7620$ V

بالنسبة إلى $Cu^{2+}+2e^-=Cu$ يكون $E_o=+0.3448$ V

$$e.m.f=0.3448-(-0.7620)=+1.1068\ V$$

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$2)\ Fe+2H^+ \longrightarrow Fe^{2+}+H_2$$

بالنسبة إلى $Fe-2e^-=Fe^{2+}$ يكون $E_o=-0.440$ V

بالنسبة إلى $2H^++2e^-=H_2$ يكون $E_o=0.000$

$$e.m.f.=0.000-(-0.440)=+0.440\ V$$

$$\overset{2e^-}{\overbrace{\quad\quad}}$$

$$3)\ Sn^{2+} + Hg^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + Hg$$

بالنسبة إلى $Sn^{2+}-2e^-=Sn^{4+}$ يكون $E_o=+0.15$ V

بالنسبة إلى $Hg^{2+}+2e^-=Hg$ يكون $E_o=+0.854$ V

$$e.m.f.=0.854-0.15=+0.704\ V$$

وانطلاقا من معطيات الجدول ١٠ يمكن استنتاج ما يلى :

١ ـ عندما تتفاعل الفلزات التى تتميز بجهود الكترودية قياسية أقل من جهد الهيدروجين ($E_{2H^+/H_2}=0.000$) مع الأحماض فانها تزيح الهيدروجين من هذه الأخيرة ، وبالعكس ، فإن الفلزات التى تملك جهودا قياسية أكبر من E_{2H^+/H_2} ، لا تزيح الهيدروجين من الحمض .

٢ ـ يزيح فلز ما فلزا آخر من أملاحه أو يختزل أيوناته حتى درجة الأكسدة الدنيا عندما يكون الجهد الألكترودى القياسى للفلز الأول أقل منه عند الثانى .

٣ ـ ان أقوى المختزلات هى الفلزات القلوية والأرضية القلوية وأضعفها الفلزات الكريمة والهالوجينات .

الجهود الألكتروردية القياسية وجهود الأكسدة والاختزال العادية (E_0)

بالنسبة إلى جهد الهيدروجين العادى ($E_{2H^+/H_2} = 0.000$)

E_0, V	المختزل	$+ne^-$	المؤكسد
−2.922	K	$+e^-$	K^+
−2.34	Mg	$+2e^-$	Mg^{2+}
−2.33	$2H^-$	$+2e^-$	H_2
−1.67	Al	$+3e^-$	Al^{3+}
−0.86	Cr	$+2e^-$	Cr^{2+}
−0.762	Zn	$+2e^-$	Zn^{2+}
−0.71	$AsO_2^- + 4OH^-$	$+2e^-$	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$
−0.71	Cr	$+3e^-$	Cr^{3+}
−0.6	$Si + 2H_2O$	$+4e^-$	$SiO_2 + 4H^+$
−0.508	S^{2-}	$+2e^-$	S
−0.440	Fe	$+2e^-$	Fe^{2+}
−0.41	Cr^{2+}	$+e^-$	Cr^{3+}
−0.136	Sn	$+2e^-$	Sn^{2+}
−0.036	Fe	$+3e^-$	Fe^{3+}
0.000	H_2	$+2e^-$	$2H^+$
+0.01	Sn	$+4e^-$	Sn^{4+}
+0.1	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$+e^-$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
+0.141	H_2S	$+2e^-$	$S + 2H^+$
+0.15	Sn^{2+}	$+2e^-$	Sn^{4+}
+0.15	$2S_2O_3^{2-}$	$+2e^-$	$S_4O_6^{2-}$
+0.167	Cu^+	$+e^-$	Cu^{2+}
+0.20	$H_2SO_3 + H_2O$	$+2e^-$	$SO_4^{2-} + 4H^+$
+0.21	$I_2 + 12OH^-$	$+10e^-$	$2IO_3^- + 6H_2O$
+0.26	$I^- + 6OH^-$	$+6e^-$	$IO_3^- + 3H_2O$
+0.2675	$2Hg + 2Cl^-$	$+2e^-$	Hg_2Cl_2
+0.3448	Cu	$+2e^-$	Cu^{2+}
+0.36	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$+e^-$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$

E_0, V	المختزل	$+ne^-$	المؤكسد
+0.37	$Ag + 2NH_3$	$+e^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$
+0.5345	$2I^-$	$+2e^-$	I_2
+0.559	$HAsO_2 + 2H_2O$	$+2e^-$	$H_3ASO_4 + 2H^+$
+0.58	$MnO_2 + 4OH^-$	$+3e^-$	$MnO_4^- + 2H_2O$
+0.60	$Br^- + 6OH^-$	$+6e^-$	$BrO_3^- + 3H_2O$
+0.62	$Hg_2Cl_2 + 2Cl^-$	$+2e^-$	$2HgCl_2$
+0.62	$Cl^- + 6OH^-$	$+6e^-$	$ClO_3^- + 3H_2O$
+0.682	H_2O_2	$+2e^-$	$O_2 + 2H^+$
+0.771	Fe^{2+}	$+e^-$	Fe^{3+}
+0.7986	2Hg	$+2e^-$	Hg_2^{2+}
+0.7995	Ag	$+e^-$	Ag^+
+0.81	$NO_2 + H_2O$	$+e^-$	$NO_3^- + 2H^+$
+0.854	Hg	$+2e^-$	Hg^{2+}
+0.87	$NH_4^+ + 3H_2O$	$+8e^-$	$NO_3^- + 10H^+$
+0.94	$Cl^- + 2OH^-$	$+2e^-$	$ClO^- + H_2O$
+0.96	$NO + 2H_2O$	$+3e^-$	$NO_3^- + 4H^+$
+0.99	$NO + H_2O$	$+e^-$	$HNO_2 + H^+$
+1.0652	$2Br^-$	$+2e^-$	Br_2
+1.085	$I^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$IO_3^- + 6H^+$
+1.3583	$2Cl^-$	$+2e^-$	Cl_2
+1.36	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	$+6e^-$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$
+1.42	Au	$+3e^-$	Au^{3+}
+1.44	$Br^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$BrO_3^- + 6H^+$
+1.45	$Cl^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$ClO_3^- + 6H^+$
+1.456	$Pb^{2+} + 2H_2O$	$+2e^-$	$PbO_2 + 4H^+$
+1.52	$Mn^{2+} + 4H_2O$	$+5e^-$	$MnO_4^- + 8H^+$
+1.63	$Cl_2 + 2H_2O$	$+2e^-$	$2HClO + 2H^+$
+1.67	$MnO_2 + 2H_2O$	$+3e^-$	$MnO_4^- + 4H^+$
+1.77	$2H_2O$	$+2e^-$	$H_2O_2 + 2H^+$
+1.842	Co^{2+}	$+e^-$	Co^{3+}
+2.85	$2F^-$	$+2e^-$	F_2

٤ ـ ان أقوى المؤكسدات هى الهالوجينات وأيونات الفلزات واللافلزات ذات التكافؤ الأعلى وأيونات الفلزات الكريمة .

٥ ـ يتعلق جهد الأكسدة والاختزال للفلزات والأيونات القادرة على التأكسد والاختزال بعدد الألكترونات التى تفقدها الذرة أو الأيون المتأكسد . فمثلا ، بامكان Sn^0 أن يفقد ٢ أو ٤ الكترونات ، وبالتالى فهو يتحول إلى Sn^{2+} أو Sn^{4+} . ولا يتأكسد فلز القصدير إلى Sn^{4+} بواسطة أيونات الهيدروجين وذلك خلافا للحالة التى تفقد فيها ذرات القصدير ٤ الكترونات تحت تأثير مؤكسدات أقوى (Cl_2 مثلا) .

وباستخدام الجدول ١٠ يمكن :

١ ـ تعيين أى من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات تعتبر مؤكسدا أو مختزلا أقوى من غيرها ؛

٢ ـ تعيين عدد الألكترونات التى تفقدها المختزلات أو التى تكتسبها المؤكسدات وذلك عند تفاعلها مع مؤكسدات أو مختزلات أخرى ؛

٣ ـ التنبؤ باحتمال حدوث التفاعل المعنى وباتجاه سيره ، وما هى المواد التى ستتفاعل فى أول الأمر وما هى نواتج التفاعل المتكونة بنتيجة التأثير المتبادل المحتمل ؛

٤ ـ حساب معاملات المواد المشتركة فى التفاعل انطلاقا من القاعدة التى تنص على أن العدد الكلى للألكترونات التى يفقدها المختزل يساوى العدد الكلى للالكترونات التى يكسبها المؤكسد ؛

٥ ـ كتابة معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال بسرعة ودقة كافية ؛

٦ ـ حساب القوة الدافعة الكهربائية للتفاعل ... الخ .

هذا ويجب أن يتقن الطالب استخدام جدول جهود الأكسدة والاختزال القياسية عند كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال .

علاقة جهود الأكسدة والاختزال بتركيز المحلول : تتعلق قيم جهود الأكسدة والاختزال بدرجة الحرارة وتركيز المحلول وطبيعة الوسط وتشكل المعقدات وغيرها من

العوامل الأخرى . ويعبر عن العلاقة الكمية لجهد الأكسدة والاختزال بالتركيز بالمعادلة التالية :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[oxid]}{[red]} \qquad (12)$$

حيث E ـ جهد الأكسدة والاختزال مقدرا بالفولط ؛

E_0 ـ جهد الأكسدة والاختزال القياسى مقدرا بالفولط ؛

R ـ ثابت الغازات العام ، ويساوى ٨,٣١٤ جول ؛

T ـ درجة حرارة المحلول المطلقة ، °K ؛

n ـ عدد الألكترونات الممنوحة أو المكتسبة ؛

F ـ عدد فارادى ويساوى ٩٦٥٠٠ كولون ؛

[oxid] ـ تركيز المؤكسد ؛

[red] ـ تركيز المختزل .

وبإبدال الثوابت بقيمها العددية وتحويل اللوغاريتم الطبيعى إلى عشرى (يساوى معامل التحويل ٢,٣٠٣) تأخذ المعادلة عند الدرجة $T = 298$ °K ($t = 25$ °C) الشكل التالى :

$$E = E_0 + \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log \frac{[oxid]}{[red]}$$

أو

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[oxid]}{[red]} \qquad (13)$$

وبوجه عام تكتب المعادلة (13) على النحو التالى :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[oxid]^a}{[red]^b} \qquad (13a)$$

ينتج من ذلك أنه كلما ازدادت النسبة [oxid] / [red] ازدادت تدريجيا جهود الأكسدة والاختزال للجملة .

وفى حالة درجة الحرارة 30°C توضع القيمة $\frac{0.06}{n}$ بدلا من $\frac{0.059}{n}$ ، كما

تستبدل القيمة الأخيرة أيضا بـ $\frac{0.058}{n}$ عندما تكون درجة الحرارة مساوية 18 °C وهكذا .

وعندما تكون فى الحالة العامة (المعادلة 13a) [oxid]=[red] فإن $\log \frac{[oxid]^a}{[red]^b} = \log 1 = 0$ وبالتالى فإن $E = E_0$ أى ما يسمى بالجهد العادى (القياسى) للجملة .

إذن ، فجهد الأكسدة والاختزال العادى ما هو إلا جهد الجملة التى يكون فيها تركيز المؤكسد مساويا تركيز المختزل وكلاهما يساوى الواحد الصحيح .

يتضمن الجدول ١٠ (انظر ص ٢٤٦) القيم العددية لجهود الأكسدة والاختزال ، التى تم الحصول عليها عند الدرجة ٢٥ م . وهذه القيم تتغير تغيرا طفيفا تبعا لدرجة الحرارة ، ويمكن استخدامها من أجل تعيين اتجاه التفاعلات فى الظروف العادية . وتصلح المعطيات المدرجة فى هذا الجدول للحالات التى تساوى فيها تراكيز المحاليل (وبكلمة أدق ، الفاعليات) فى الدائرة الجلفانية ١ مول/لتر .

علاقة جهود الأكسدة والاختزال بـ $[H^+]$: عندما تدخل فى تفاعل الأكسدة والاختزال كذلك m أيونا من الهيدروجين ، فإن قيمة جهد الأكسدة والاختزال لا تتعلق عندئذ بتركيز المؤكسد ـ المختزل فحسب بل وبتركيز أيونات الهيدروجين أيضا .

فى هذه الحالة تأخذ المعادلة (13) الشكل التالى :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[oxid]^a\,[H^+]^m}{[red]} \qquad (14)$$

وعندما $[H^+]=1$ mole/l و $[oxid]=[red]$ يكون $\log \frac{[oxid]}{[red]} = \log 1 = 0$ و $E = E_0$.

وبشكل عام تكتب المعادلة (14) كما يلى :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[oxid]^a\,[H^+]^m}{[red]^b} \qquad (15)$$

حيث ترمز a و b و m إلى القيم العددية لمعاملات المؤكسد والمختزل وأيونات الهيدروجين على الترتيب .

ويؤثر تغير تركيز أيونات الهيدروجين تأثيرا قويا على قيمة جهد الأكسدة والاختزال . وهذا يمكن مشاهدته فى الأمثلة التالية :

$$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \text{(وسط حمضى)} \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

$$E_0 = +1.67V$$

$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \text{ (وسط قلوى)} \longrightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

$$E_0 = +0.58V$$

$$ClO_3^- + 6e^- + 6H^+ \text{(وسط حمضى)} \longrightarrow Cl^- + 3H_2O$$

$$E_0 = +1.45V$$

$$ClO_3^- + 6e^- + 3H_2O \text{ (وسط قلوى)} \longrightarrow Cl^- + 6OH^-$$

$$E_0 = +0.62V$$

وبتغيير $[H^+]$ يمكن خفض أو رفع قيمة جهد الأكسدة والاختزال ، الأمر الذى يسمح بإجراء تفاعلات الأكسدة والاختزال للأيونات المطلوبة فى وجود أيونات لمؤكسدات ومختزلات أخرى . كما يمكن أن يتغير اتجاه التفاعل الكيميائى بتغير $[H^+]$. فالتفاعل التالى مثلا :

$$AsO_4^{3-} + 4H^+ + 2I^- \rightleftharpoons AsO_3^- + I_2 + 2H_2O$$

يجرى فى وسط حمضى من اليسار إلى اليمين بينما يجرى من اليمين إلى اليسار فى وسط قلوى أو محايد ، ويعود ذلك إلى أنه يكون فى وسط حمضى :

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^-} = +0.559V > E_{I_2/2I^-} = +0.5345V$$

وفى وسط قلوى :

$$E_{AsO_4^{3-}/AsO_3^-} = -0.71V < E_{I_2/2I^-} = +0.5345V$$

يتضح من المثالين المذكورين أن جهود الأكسدة والاختزال فى وسط حمضى أكبر ، كقاعدة عامة ، منها فى وسط قلوى ، وبالتالى ، فإن الوسط الحمضى يسهّل التأثير التأكسدى للمؤكسد بينما يسهّل الوسط القلوى التأثير الاختزالى للمختزل فى الجملة المعينة .

وهذا هو السبب فى أن الأحماض المركزة مثل HNO_3 و H_2SO_4 وغيرهما هى مؤكسدات أقوى من أملاحها (KNO_3 و Na_2SO_4 وغيرهما) . فهذه الأحماض تتفكك بشدة فى المحاليل المائية حيث تعطى أيونات من النترات أو الكبريتات ذات شحنة سالبة تتدافع مع الألكترونات .

علاقة جهود الأكسدة والاختزال للجمل بتشكيل المعقدات : تتعلق قيم جهود الأكسدة والاختزال للجمل بقدرة الأيونات ذات الشكل المؤكسد (Fe^{3+} مثلاً) و (أو) المختزل (Fe^{2+} مثلاً) على تشكيل معقدات عندما تضاف إليها مواد معقّدة (انظر البندين ١٦ و ١٧) .

تتصف الأيونات المعقدة بجهود أكسدة واختزال مختلفة تماما عن مثيلاتها الخاصة بالأيونات الأصلية . ولهذا السبب تتغير قيمة جهد الجملة عند تشكل المعقد . وعندما تتعقد الأيونات ذات الشكل المؤكسد أو المختزل لدى إضافة مادة معقّدة ما إليها بنسب مختلفة ، فإن النسبة [red] / [oxid] إما أن تزداد أو تتناقص .

فمثلا ، عندما يضاف الفلوريد إلى الجملة $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$. التى تتصف بجهد $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ قدره ٠,٧٧١ فولط ، فإن الايونات Fe^{3+} تشكل عندئذ أيونات معقدة $[FeF_6^{3-}]$ ولهذا فإن النسبة $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ (أى النسبة [oxid]/[red] تنخفض ويصبح جهد الجملة مساويا $E^0 = 0.40$ V .

اتجاه تفاعلات الأكسدة والاختزال : عند التأمل مليا فى مخططات ومعادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال المذكورة أعلاه نلاحظ أن أى مؤكسد (oxid 1) بعد أكسدته للمختزل يتحول هو نفسه إلى مختزل (red 1) .وعندئذ يعطى أى مختزل (red 2) بعد تأكسده (oxid 1) مؤكسدا جديدا (oxid 2) .ويمكن تمثيل ذلك بالمخطط التالى :

$$\underset{\text{(oxid 1)}}{MnO_4^-} + 5\underset{\text{(red 2)}}{Fe^{2+}} + 8H^+ \longrightarrow \underset{\text{(red 1)}}{Mn^{2+}} + 5\underset{\text{(oxid 2)}}{Fe^{3+}} + 4H_2O$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1.52V$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.771V$$

(أنظر الجدول ١٠)

$$E_{oxid\ 1} > E_{oxid\ 2}$$

وبمعرفة جهدى الأكسدة والاختزال $E_{oxid\ 1}$ و $E_{oxid\ 2}$ يمكن حل أهم قضية تتعلق بتعيين اتجاه تفاعلات الأكسدة والاختزال .

وكما هو واضح من المعادلة المذكورة أعلاه ، فإن تفاعلات الأكسدة والاختزال تسير باتجاه تكوين مؤكسدات ومختزلات أضعف .

ونذكر على سبيل المثال أنه بالرغم من أن أيونات البرمنجنات مؤكسد قوى إلا أن $KMnO_4$ لا تستطيع أكسدة الأيونات Co^{2+} إلى الأيونات Co^{3+} فى وسط حمضى مثلما تؤكسد الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} .

لنكتب معادلة التفاعل المحتملة :

$$\underset{\text{(oxid 1)}}{MnO_4^-} + 5\underset{\text{(red 2)}}{Co^{2+}} + 8H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{(red 1)}}{Mn^{2+}} + 5\underset{\text{(oxid 2)}}{Co^{3+}} + 4H_2O$$

وحيث إنه فى هذه الحالة $E_{oxid\ 1} = +1.52V < E_{oxid\ 2} = +1.842V$ لذا فإن التفاعل لن يجرى من اليسار إلى اليمين .

مثال : أى التفاعلات من بين تفاعلات الأكسدة والاختزال المذكورة أعلاه سيجرى فى الغالب من اليسار إلى اليمين وأى منها سيجرى من اليمين إلى اليسار ؟

1) $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$

2) $Cu + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Fe$

3) $6MnO_4^- + 10Cr^{3+} + 11H_2O \rightleftharpoons 6Mn^{2+} + 5Cr_2O_7^{2-} + 22H^+$

الحل : التفاعلان 1 و 3 يسيران عمليا من اليسار إلى اليمين :

$$E_{Sn^{4+}\,Sn^{2+}} = +0.15\ V < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.771\ V$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1.52\ V > E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = +1.36\ V$$

أما التفاعل 2 فيجرى من اليمين الى اليسار

$$E_{Fe^{2+}/Fe} = -0.44\ V < E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.3448\ V$$

بند ١٥ ـ مفهوم المحاليل الغروية (الغروانية)

غالباً ما تتكون جمل غروية (محاليل غروية وصولات sols) عند ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة الكبريتيدات والهيدروكسيدات وكذلك أثناء العمليات التحليلية المتعددة الأخرى.

فمثلاً، يظهر فى كثير من الأحيان تعكر (turbidity) عند اضافة نترات الفضة إلى محلول يحوى ايونات الكلوريد، وبالرغم من اجتياز قيمة حاصل الذوبان SP_{AgCl} إلا أن الراسب AgCl لن يتشكل، ويعود ذلك إلى نشوء محلول غروى. والمحاليل الغروية ليست جملاً متجانسة وانما هى عبارة عن جمل لامتجانسة دقيقة وعالية التشتت.

تفوق أبعاد الجسيمات الغروية أبعاد ايونات وجزيئات المذيب بمئات المرات، ومع ذلك فإن هذه الجسيمات صغيرة جداً لدرجة أنها لا ترى حتى فى المجهر (الميكروسكوب). ويتراوح قطر الجسيمات الغروية من ١ إلى ١٠٠ ميلى ميكرون، فى حين أن قطر الجسيمات (الجزيئات والايونات) فى المحاليل الحقيقية أقل من ١ ميلى ميكرون.

تبقى المحاليل الحقيقية تحت الميكروسكوب المكبر ultra microscope شفافة تمامًا. أما الجسيمات الموجودة فى حالة غروية، فتبدد (تشتت) الضوء وتظهر واضحة تحت الميكروسكوب المكبر (ظاهرة تندال Tyndall effect).

وغالباً ما تظهر الجمل الغروية عكرة من حيث شكلها الخارجى فى الضوء المتشتت. وتحمل عادة الجسيمات المعلقة من الغرويات شحنات كهربائية.

وتمر الجسيمات الغروية من خلال أوراق الترشيح العادية والدقيقة المسامات جداً. ولكنها لا تستطيع المرور من خلال حاجز من البارشمان (parchment) أو غشاء من الكولوديون (collodion).

تتخثر الجمل الغروية أثناء التسخين أو التحميض الضعيف أو عند إضافة الكتروليت ما إليها.

وتعتبر الهيدروصولات، أى الجمل الغروية التى يكون الوسط فيها عبارة عن

الماء، من أهم الجمل الغروية بالنسبة إلى المحلل الكيميائى.

وتحمل الجسيمات المعلقة فى أغلب المواد الغروية شحنات موجبة (كالمحاليل الغروية لهيدروكسيدات الألومنيوم والحديد والكروم وغيرها) أو سالبة (كالمحاليل الغروية لحمضى السيليسيك والقصديريك ومركبات الزرنيخ والكادميوم الكبريتية وهالوجينيدات الفضة وغيرها). ويعود السبب فى حمل الجسيمات الغروية للشحنات إلى أن هذه الجسيمات تمتز على سطحها الأنيونات (شحنة سالبة) أو الكاتيونات (شحنة موجبة). وهكذا تمتز الكبريتيدات الايونات S^{2-} و SH وتمتز هالوجينيدات الفضة الايونات Cl^- أو Ag^+ وتمتز الهيدروكسيدات الايونات OH^-.

ان ظواهر امتزاز ايونات ما يرافقها فى الوقت نفسه جذب ايونات أخرى تعاكس الأولى بالإشارة. وهكذا نرى عند ترسيب As_2S_3 و As_2S_3 بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى أن الجسيم الغروى لكبريتيد الزرنيخ يحمل شحنة سالبة وذلك من جراء امتزاز ايونات الكبريتيد والهيدروكبريتيد، أما السائل المحيط بهذا الجسيم فيكون مشحوناً بشحنة موجبة نظراً لجذبه ايونات الهيدروجين. ويحمل الجسيم الغروى لهيدروكسيد الألومنيوم فى وسط حمضى شحنة موجبة وذلك من جراء امتزاز الايونات Al^{3+} من المحلول الذى تم فيه ترسيب الهيدروكسيد. وتوجد ايونات سالبة فى المحلول المحيط بهذه الجسيمات الغروية الموجبة لهيدروكسيد الألومنيوم.

وعلى هذا الأساس، فإن شحنة الجسيم الغروى تتعلق بظروف الحصول على الصولات وتتعين بشحنة الايونات الممتزة على سطحها.

وتكوّن الجسيمات الغروية مع الجزيئات والايونات المرتبطة بها مباشرة والموجودة فى المحلول، ايونات غروية (micelles).

تتألف الايونات الغروية من نواة لا تذوب فى الوسط المعنى ومحاطة بطبقة كهربائية ثنائية من الايونات. وتوجد إحدى الطبقتين المسماة بالطبقة المازة على سطح النواة التى تكتسب من هذه الطبقة شحنتها الكهربائية. ويدخل فى تركيب الطبقة المازة أيضاً قسم من الايونات المعاكسة بالإشارة، والتى تكون كتلتها الأساسية الطبقة الثانية من الايونات. ويحيط بالايونات الغروية غلاف من الجزيئات

المتذاوبة . ويساوى المجموع الجبرى لشحنات الايون الغروى الصفر ، أى أن الايون الغروى محايد كهربائياً .

وعند كتابة صيغ الايونات الغروية يوضع تركيب النواة ضمن قوسين مربعين ، ويوضع تركيب النواة والطبقة المازة ضمن قوسين مزدوجين . فمثلاً يمكن بصورة مبسطة تمثيل بناء الايون الغروى المكوّن من يوديد الفضة على النحو التالى :

$$\left\{[AgI]_m \cdot n\ Ag^+\right\}^{++} \cdot n\ NO_3^-$$

ان احتواء الجسيمات الغروية على شحنات موجبة أو سالبة تسبب تدافع الجسيمات بعضها عن بعض ، هو الذى يعرقل تكوين جسيمات أكثر ضخامة وقادرة على التحول إلى راسب .

التخثر (coagulation) : يمكن بوسائل خاصة جمع الجسيمات الغروية المشحونة فى مجموعات أضخم . وتسمى عملية جمع الجسيمات الغروية ، والتى هى عملية تكبير لجسيمات الصول ، بالتخثر .

والتخثر فى حد ذاته يجرى ببطء شديد . ويعود ذلك إلى أن التخثر يلقى مقاومة من الشحنات الكهربائية للجسيمات الغروية حيث تسبب هذه الشحنات تدافع الجسيمات بعضها عن بعض وتعرقل اقترابها من بعضها كى يحدث التجاذب المتبادل . ولهذا السبب لا تتخثر بعض الصولات حتى ولو جرى حفظها لفترة طويلة . وينخفض ثبات الصولات من جراء تعادل الشحنة الكهربائية ، وهذا ما يحدث عند إضافة الالكتروليتات (المخثرات) إلى المحلول . فعندئذ تمتز الجسيمات الغروية المشحونة ايونات الالكتروليت المشحونة بشحنة معاكسة . ولهذا الغرض تستخدم فى التحليل الكيفى الأحماض أو الأملاح الأمونيومية . ويؤثر تكافؤ كاتيون أو أنيون الالكتروليت المضاف تأثيراً قوياً على التخثر . فكلما ازداد تكافؤ الايونات اشتد تأثير الالكتروليت . وهكذا نرى عند تخثير مادة غروية مشحونة بشحنة سالبة ـ كبريتيد الزرنيخ مثلاً ـ أن NH_4Cl يؤثر تأثيراً ضعيفاً و $BaCl_2$ يؤثر تأثيراً أقوى ، أما تأثير $AlCl_3$ فأقوى من تأثير السابقين . وعند تخثير مادة غروية مشحونة بشحنة موجبة (هيدروكسيد الألومنيوم مثلاً) يؤثر NH_4Cl تأثيراً أضعف من تأثير $(NH_4)_2SO_4$.

إذن ، تؤثر الأنيونات على جسيمات الغرويات المشحونة بشحنة موجبة ، بينما تؤثر الكاتيونات على الجسيمات ذات الشحنة السالبة ، أضف إلى ذلك أنه كلما ارتفعت شحنة الانيونات والكاتيونات اشتد تأثيرها المخثر .

تتخثر بعض الغرويات عندما تضاف إليها محاليل مركزة من الأملاح أو عند إضافة مذيب آخر ، ويساعد ارتفاع درجة حرارة المحلول على التخثر أيضاً .

يلعب تخثر الغرويات دوراً كبيراً فى تحليل مخاليط من كاتيونات المجموعات الثالثة والرابعة والخامسة . فلتفادى تشكل غرويات من كبريتيدات النيكل والكوبلت وهيدروكسيد الألومنيوم وغيرها أثناء فصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية ، يضاف إلى كبريتيد الأمونيوم NH_4Cl الذى يساعد على تخثر الغرويات .

وفى عدد من الحالات يتعلق تخثر الغرويات بـ pH المحلول . وهذا ينطبق بشكل خاص على الغرويات من النوع $[As_2S_3]_l \cdot m\ SH^- + m\ H^+$ ، أى الغرويات التى تمتز على سطحها أنيونات الأحماض الضعيفة . فعندما تزداد الحمضية (أى تنخفض pH المحلول) تكون أنيونات الأحماض الضعيفة مع ايونات الهيدروجين أحماضاً محايدة ضعيفة التفكك مما يؤدى إلى انخفاض شحنة الجسيمات الغروية حتى تهبط إلى الصفر . ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالى :

$$[As_2S_3]_l \cdot m\ SH^- + mH^+ \longrightarrow lAs_2S_3 + mH_2S$$

وبنتيجة ذلك يجرى فى وسط حمضى قوى تخثر سريع لـ As_2S_3 و H_2SiO_3 و H_2WO_4 وغيرها .

ولتخثير المواد الغروية تستخدم عادة فى التحليل الكيميائى مواد لا تعقد عملية التحليل اللاحقة . وغالباً ما تستعمل لهذا الغرض الأحماض المتطايرة وأملاح الأمونيوم التى تتطاير أثناء التحميص .

البيترة (peptization) : تلاحظ عند غسل الرواسب وحفظها ، أو أثناء التأثير عليها ببعض الكواشف ظاهرة معاكسة للتخثر . وتتلخص هذه الظاهرة المسماة بالبيترة فى أن الراسب يتحول إلى حالة غروية .

ويعود السبب فى حدوث ظاهرة البيترة ، التى تنشأ غالباً أثناء غسل الرواسب بالماء ، إلى انخفاض تركيز الايونات المختزة التى تحيط بحبيبات الراسب . فمثلاً تظهر البيترة عند غسل رواسب هالوجينيدات الفضة وكبريتيدات النيكل والكادميوم وغيرها . ولتجنب البيترة لا تغسل الرواسب بالماء ، وإنما تغسل بمحاليل الالكتروليتات الموافقة . فمثلاً يغسل الراسب AgCl بحمض النيتريك المخفف ويغسل الراسب NiS بمحلول كلوريد الأمونيوم ... الخ .

بند ١٦ ـ الأملاح الثنائية والمركبات المعقدة

لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

توجد ضمن المركبات الكيميائية التى يحتاج إليها المحلل الكيميائى أثناء العمل بالإضافة إلى المركبات العادية (NaCl ، HCl ، $CuSO_4$ وغيرها) ما يسمى بالأملاح الثنائية : ملح مور $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ والشب (alum) الحديدى البوتاسيومى $K_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ والشب البوتاسيومى الألومينومى $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ والشب الحديدى الأمونيومى $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ والأملاح المعقدة : $K_3[Fe(CN)_6]$ ، $K_4[Fe(CN)_6]$ ، $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ، $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ وغيرها .

تعرف بالأملاح الثنائية تلك الأملاح التى تتكون جزيئاتها من جراء تجمع (اتحاد) جزيئين محايدين مختلفين من الأملاح علماً بأن مثل هذا النوع من المركبات يتفكك فى محلول مائى معطياً جميع الايونات التى يتألف منها جزىء الملح الثنائى .

فمثلاً ، يتفكك ملح مور حسب المعادلة التالية :

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons 2NH_4^+ + Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 6H_2O$$

ويكشف بسهولة عن الايونات NH_4^+ و Fe^{2+} و SO_4^{2-} المتكونة عندئذ وذلك عن طريق التفاعلات الكيفية العادية : فيكشف عن NH_4^+ من انطلاق NH_3 أثناء الغليان مع NaOH ، ويستدل على وجود Fe^{2+} من تشكل أزرق تيرنبل أثناء التأثير بـ $K_3[Fe(CN)_6]$ ، ويستدل على وجود SO_4^{2-} بمجرد تشكل راسب ضعيف

الذوبان من $BaSO_4$ وذلك أثناء التأثير بـ $BaCl_2$.

ان العالم السوفيتى الكبير أ. جرينبرج ، الذى كان يشتغل فى مجال المركبات المعقدة ، عرّف هذه المركبات بأنها مركبات جزيئية معينة تتكون أثناء اقتران مكوناتها ايونات مشحونة بشحنات موجبة أو سالبة وقادرة على التواجد سواء فى البلورة أو المحلول .

فى المركب المعقد $K_3[Fe(CN)_6]$ ، مثلاً ، والذى هو عبارة عن اتحاد جزيئى من ثلاثة جزيئات من KCN وجزىء واحد من $Fe(CN)_3$

$$3KCN + Fe(CN)_3 \longrightarrow K_3[Fe(CN)_6]$$

يشكّل الايون $[Fe(CN)_6]^{3-}$ المشحون بشحنة سالبة فى بناء البلورات $K_3[Fe(CN)_6]$ كما يوجد فى محلول هذه المادة .

يكون تفكك الايونات المعقدة $[Fe(CN)_6]^{3-}$ فى المحاليل المائية ضعيفاً ، وبشكل عام ، فإنه لا يمكن الكشف بواسطة التفاعلات الكيفية العادية عن الايونات البسيطة التى يتكون منها الايون المعقد . فالايونات المعقدة تعطى فى العديد من الحالات تفاعلات مميزة جديدة تختلف كل الاختلاف عن تفاعلات الايونات البسيطة والمركبة العادية .

وكمثال على ذلك نذكر ظهور أزرق تيرنبل أثناء تفاعل الايونات $[Fe(CN)_6]^{3-}$ مع الأيونات Fe^{2+} :

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN_6]^{3-} \longrightarrow \underset{\text{راسب أزرق}}{\downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2}$$

كما نذكر مثالاً آخر ، ففى المركب المعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ الناشئ عن اتحاد جزىء واحد من $CoCl_3$ مع ستة جزيئات من NH_3 :

$$CoCl_3 + 6NH_3 \longrightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_3$$

تشترك الايونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ المشحونة بشحنة موجبة فى بناء البلورات $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ، كما توجد فى محلول هذه المادة . وفى المحاليل المائية لا تتفكك

الايونات المعقدة $[Co(NH_3)_6]^{3-}$ عملياً ولا تتكون عندئذ الايونات Co^{3+} والجزيئات NH_3 .

يظهر محلول أمونيات الكوبلت تفاعلاً محايداً مع عباد الشمس . وهذا يعنى أنه لا يوجد فى محلول الملح المذكور نشادر حر . ولا يلاحظ انطلاق النشادر حتى أثناء معالجة هذا الملح بمادة قلوية فى جو بارد . ويتعذر الكشف عن الايونات Co^{3+} بواسطة القلويات والكربونات والفوسفات التى تعطى مع ايونات الكوبلت مركبات ضعيفة الذوبان . وينتج من ذلك أن الايونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ المعقدة تتميز بمتانة كبيرة نسبياً .

ولدى إضافة نيترات الفضة إلى محلول الملح $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ يظهر حالاً راسب من كلوريد الفضة :

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow 3AgCl\downarrow + [Co(NH_3)_6](NO_3)_3$$

إذن ، فالكلور يوجد فى هذا الملح فى حالة ايون ، وذلك على غرار البوتاسيوم الموجود فى حالة ايونية فى الملح المعقد $K_3[Fe(CN)_6]$.

وفى تفاعلات التبادل الثنائى تتحول الأيونات المعقدة من مركب إلى آخر بدون أن يطرأ أى تغير عليها . وبالرغم من ذلك ، فإنه يمكن أحياناً الكشف عن الأجزاء المركبة للأيونات المعقدة بواسطة بعض الكواشف . فمثلاً يتفاعل الأيون $[Ag(CN)_2]^-$ ، الذى لا يتفكك أثناء التأثير عليه بـ NaCl و NaBr و NaI ، مع كبريتيد الهيدروجين ، حيث يتكون عندئذ راسب من كبريتيد الفضة :

$$2[Ag(CN)_2]^- + H_2S \longrightarrow Ag_2S\downarrow + 2CN^- + 2HCN$$

ولا تتفكك الايونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ أثناء تأثير العديد من الكواشف عليها (NaOH و Na_2CO_3 و Na_3PO_4 وغيرها) ، إلا أنها تتفكك تحت تأثير كواشف أخرى تعطى بتفاعلها مع ايونات الكوبلت رواسب ضعيفة الذوبان . فمثلاً يتكون راسب من CoS لدى التأثير على الأيونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ بكبريتيد الأمونيوم .

وهذا يعنى أنه إلى جانب التفكك الأولى للمركبات المعقدة ، الذى تظهر فيه هذه الأخيرة كالكتروليتات ، والذى يجرى حسب المعادلة :

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightleftharpoons 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

تتعرض المعقدات أثناء التخفيف الشديد إلى تفكك آخر :

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$$

ولقد ثبت فى الوقت الحاضر أنه من المتعذر وضع حد فاصل بين الأملاح الثنائية والمركبات المعقدة . ويعرف العديد من الأملاح ، التى تحتل مكاناً وسطاً بين المركبات المعقدة مثل $K_4[Fe(CN)_6]$ والأملاح الثنائية مثل ملح مور وذلك لأن ثبات المركبات المعقدة يتراوح ضمن مجال واسع .

تقسم المركبات المعقدة إلى مجموعتين رئيسيتين :

١ ـ المركبات المتكونة حسب تفاعل الضم ، مثال ذلك :

$$HCl + FeCl_3 \rightleftharpoons H[FeCl_4]$$

٢ ـ المركبات المتكونة حسب تفاعل الإضافة ، مثال ذلك :

$$ZnCl_2 + 6NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_6]Cl_2$$

وتنتمى إلى المجموعة الأولى من هذه المركبات :

١ ـ المعقدات السيانية مثل $K_3[Fe(CN)_6]$ و $K_2[Ni(CN)_4]$ ؛

٢ ـ معقدات الثيوسيانات مثل $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$ ؛

٣ ـ معقدات الهالوجينات مثل Na_3AlCl_6 و $H[FeCl_4]$ ؛

٤ ـ معقدات النيترو مثل $K_3[Co(NO_2)_6]$ وغيرها .

وفى جميع هذه الحالات يتكون أنيون معقد .

ويمكن اعتبار هذه المركبات بمثابة نواتج اقتران أملاح مستقلة $3KCN \cdot Fe(CN)_3$ و $4KCN \cdot Fe(CN)_2$ و $2KCN \cdot Hg(CN)_2$ و $2NH_4NCS \cdot Co(NCS)_2$ و $2KI \cdot HgI_2$.

وتنتمى إلى المجموعة الثانية من المركبات المعقدة :

١ ـ نواتج اقتران جزيئات الأملاح مع جزيئات النشادر مثل $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

و $[Co(NH_3)_4]SO_4$ ، وتسمى هذه النواتج بالأمونيات : $CoSO_4 \cdot 4NH_3$ ، $NiCl_2 \cdot 6NH_3$ ، $ZnSO_4 \cdot 4NH_3$ ، $ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ ، $CoSO_4 \cdot 6NH_3$.

٢ ـ نواتج اقتران الأملاح مع جزيئات الماء ، حيث تدعى هذه النواتج بالمعقدات المائية (aqua - complexes) : $[Mg(H_2O)_6]SO_4$ أو $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ و $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ أو $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ و $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ أو $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ وغيرها .

وفى جميع الحالات التى تتكون فيها معقدات مماثلة لهذه يكون الايون المعقد هو الكاتيون .

بند ١٧ ـ بنية الايونات المعقدة وطرق تشكلها وتفككها

تتضمن نظرية التنسيق (النظرية التساندية co - ordination theory) لـ ا.فرنر ، والتى تدرّس فى مادة الكيمياء العامة شرحاً وافياً لبنية المركبات المعقدة . وبناء على هذه النظرية ، فإن المركبات المعقدة تتألف من :

١ ـ الايون المركزى (مكوّن المعقد) الذى تتجمع حوله الايونات الأخرى أو الذرات أو الجزيئات ، التى ترتبط معه بتكافؤات رئيسية أو ثانوية (المحيط المركزى أو الداخلى) ؛

٢ ـ الايونات الواقعة على مسافة بعيدة نسبياً عن الايون المركزى . وبإمكان هذه الايونات أن تنفصل فى عملية التفكك الالكتروليتى للمركب المعقد (المحيط الخارجى) .

هذا وتحمل ايونات المحيط الداخلى شحنة تختلف بالإشارة عن شحنة ايونات المحيط الخارجى .

ويتألف المحيط الداخلى فى الجزىء $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ من الايون المركزى Cu^{2+} وجزيئات النشادر المتجمعة حوله ، أما الايونات SO_4^{2-} فتؤلف المحيط الخارجى .

ولدى تشكل المعقد يستطيع الايون المركزى ضم عدد مختلف من الذرات أو الايونات أو الجزيئات . ويسمى العدد الأعظمى من الذرات أو الايونات أو الجزيئات ، الذى يستطيع مكوّن المعقد ربطه فى المعقد بعدد التنسيق الأعظمى لمكوّن المعقد هذا . وقد تتباين

أعداد التنسيق للايون الواحد فى مركبات مختلفة .

ويعبر عن شحنة الايون المعقد بالمجموع الجبرى للشحنات الموجبة والسالبة عند الايون المركزى والايونات الأخرى المتناسقة حوله .

هذا ويعتبر ل . تشوجايف مؤسس المدرسة الكيميائية الروسية التى تدرس المركبات المعقدة .

ثوابت عدم استقرار المعقدات : تتصف محاليل المركبات المعقدة التى تنتمى إلى الالكتروليتات بتوازنات ايونية دينامية كتلك التى نشاهدها عند الالكتروليتات . وبتعبير آخر ، فإن المركبات المعقدة تتعرض فى المحاليل لتفكك الكتروليتى . فالأملاح المعقدة ، التى لا تتغير فى محلول مركز ، تسلك أثناء التخفيف سلوكاً مشابهاً لسلوك الأملاح البسيطة ، أى أنها تتفكك إلى ايونات .

فمثلاً ، يحدث فى محلول $H_2[PtCl_6]$ المائى التوازن الايونى التالى :

$$H_2[PtCl_6] \rightleftharpoons 2H^+ + [PtCl_6]^{2-}$$

وإلى جانب التوازن الايونى هناك توازنات معقدة أخرى تتحقق فى محاليل المعقدات .

وللتبسيط ، ينظر عادة إلى التفكك الالكتروليتى الثانوى للمعقدات بمعزل عن العمليات التذاوبية ويعبر عنه بالمعادلات البسيطة المتعارف عليها فى التفكك الالكتروليتى :

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

وبمعرفة تركيز الايون المعقد $[Ag(CN)_2]^-$ مثلاً وتعيين تركيز ايونات الفلز $[Ag^+]$ الحرة والمجموعات الحرة $[CN^-]$ يمكن إيجاد القيمة العددية لثابت التوازن الدينامى ، الذى يوافق التفكك الالكتروليتى الثانوى للمعقد إلى اجزائه المركبة . وبتطبيق قانون فعل الكتل على الجملة المتوازنة المذكورة ، نكتب :

$$\frac{[Ag][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = K_{[Ag(CN)_2]^-}$$

ويطلق على مثل هذه الثوابت اسم ثوابت عدم الاستمرار .

يجرى التفكك الالكتروليتى لكل من $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Ag(CN)_2]^-$ حسب

المعادلتين التاليتين :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتل على هاتين الجملتين المتوازنتين ، نحصل على :

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 7.2 \times 10^{-8}$$

$$K_{[Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag^+]\,[CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \times 10^{-21}$$

وهذا يدل على أن المعقد الأكثر ثباتاً أو استقراراً هو $[Ag(CN)_2]^-$ وذلك لأن ثابت تفككه أقل بعدة مرات من ثابت تفكك $[Ag(NH_3)_2]^+$.

ويؤدى اختلاف ثبات المركبات المعقدة الى اختلافات كثيرة فى سلوك هذه المركبات أثناء التحليل الكيفى . فلو عالجنا مثلا $[Ag(NH_3)_2]^+$ و $[Ag(CN)_2]^-$ بكلوريد البوتاسيوم لما استطعنا فصل ايون الفضة على هيئة AgCl فى حين أن المعالجة بيوديد البوتاسيوم تؤدى الى فصل AgI من $[Ag(NH_3)_2]^+$ وليس من $[Ag(CN)_2]^-$. أما المعالجة بكبريتيد الهيدروجين ، فتؤدى الى فصل الراسب Ag_2S من المحلولين الحاويين على هذين المعقدين .

ان مثل هذا التأثير من قبل الكواشف المذكورة (KCl ، KI ، H_2S) مرتبط ارتباطا مباشرا بحاصل الاذابة للرواسب المتكونة :

$$SP_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10} \; ; \quad SP_{AgI} = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$SP_{Ag_2S} = 5.9 \times 10^{-52}$$

وبناء على المثال المعروض أعلاه يمكن التأكيد بأن $[Ag(CN)_2]^-$ مركب معقد أكثر ثباتا من $[Ag(NH_3)_2]^+$.

هذا ويمكن التوصل من معادلات ثوابت عدم استقرار المعقدات الى النتائج العملية التالية :

١ ـ من الممكن وقف التفكك الالكتروليتى للايون المعقد عن طريق اضافة كمية زائدة

(فائض) من كاشف يربط الايون المعنى فى المركب المعقد .

وهكذا يتعذر التفكك الالكتروليتى لـ $[Ag(NH_3)_2]^+$ عند ازدياد تركيز النشادر فى المحلول .

٢ ـ من الممكن تقوية التفكك الالكتروليتى للمعقد ، وذلك بخفض تركيز الكاشف الذى يربط الايون فى المركب المعقد الموافق .

وفى الحالة المدروسة يسهل التفكك الالكتروليتى للمعقد الأمونيومى عند انخفاض تركيز النشادر فى المحلول .

ويمكن الحصول على المعقد الأمونيومى $[Ag(NH_3)_2]^+$ عن طريق اضافة كمية زائدة من النشادر الى محلول ملح ما للفضة يذوب فى الماء أو الى محاليل بعض أملاح الفضة الضعيفة الذوبان (غير دوابة عمليا) فى الماء مثل AgCl و AgBr و Ag_2CO_3 و Ag_3PO_4 .

وهنا يمكن تمثيل عملية تشكل المعقد بالمعادلة التالية :

$$\underset{\text{راسب}}{AgCl} \longrightarrow \underset{\text{محلول}}{AgCl} \xrightarrow{2NH_3} \underset{\text{محلول}}{[Ag(NH_3)_2]\,Cl}$$

وعلى ما يبدو ، فانه كلما ازدادت ذوبانية ملح الفضة الذى يتحول الى معقد جرى تشكل المعقد بصورة أسهل . ولا يتكون المعقد الأمونيومى فى حالة الأملاح الضعيفة الذوبان كـ AgI مثلا . وعلى العكس ، فانه كما أشير أعلاه يتفكك المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ من جراء تأثير KI عليه . ويعود ذلك الى أن ذوبانية AgI أقل من ذوبانية AgCl . الا أنه فى نفس الوقت يكون AgI بتفاعله مع KCN مركبا معقدا ذوابا هو $K[Ag(CN)_2]$. وهذا يحدث نظرا لأن ثابت عدم استقرار المعقد $[Ag(CN)_2]^-$ ، والذى يساوى 10^{-21} ، أقل بكثير من ثابت عدم استقرار المعقد $[Ag(NH_3)_2]^+$ والذى يساوى حوالى 10^{-8} .

اذن فاذابة الرواسب عند اضافة كواشف تكوّن مركبات معقدة ، مرتبطة ارتباطا وثيقا بالقيم العددية لثوابت عدم استقرار المركبات المعقدة وبذوبانية الرواسب .

طرق تفكيك المعقدات وتكوينها : تصادفنا الى جانب المركبات المعقدة غير الثابتة مثل

$H[PbCl_3]$ ، والتى تتفكك أثناء التخفيف البسيط لمحاليلها بالماء ، ايونات معقدة ثابتة جدا مثل $[Fe(CN)_6]^{4-}$ حيث يتطلب تفكيكها تطبيق طرق خاصة .

ان ثبات المعقدات المعبر عنه بالقيم العددية لثوابت عدم استقرار المركبات المعقدة مرتبط بعوامل كثيرة . فالمحلل الكيميائى يهمه جدا أن يعرف الأسس المبدئية لطرق تكوين وتفكيك الايونات المعقدة . وهذا ضرورى للتحكم بعملية تشكيل المعقدات سواء من حيث تنشيطها أو عرقلتها . فى الحالات التى تكون فيها المعقدات قد تشكلت ينبغى معرفة كيفية تفكيكها لو تطلب ذلك تنفيذ العمل التحليلى .

ولما كان ثبات المعقدات مرتبطا ارتباطا مباشرا بتفككها ، لذا فان طرق تفكيك وتكوين المركبات المعقدة تستند على النتائج المستقاة من دراسة توازن دينامى عام واحد .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار أن تشكل المعقدات يعتمد على التأثير الذى يحدثه فائض من الكاشف (علما بأن هذه الطريقة ليست الطريقة الوحيدة) . ولهذا فانه لتفادى تشكل المعقد ينبغى عدم اضافة كمية كبيرة جدا من الكاشف المرسّب .

وكأمثلة على تفكك المعقدات نخص بالذكر تفاعلات أمونيات الفضة والنحاس (II) والكادميوم مع الأحماض :

$$[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + 4[NH_4]^+ + 3SO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$[Ag(NH_3)_2]OH + 3HCl \longrightarrow \downarrow AgCl + 2[NH_4]^+ + 2Cl^- + H_2O$$

فى التفاعل الأول يتفكك المعقد من جراء تشكل معقد آخر أكثر ثباتا هو $[NH_4]^+$. ويكون التفكك فى التفاعل الثانى ناجما عن ظهور المعقد $[NH_4]^+$ والراسب $AgCl$.

ولعملية تشكل المعقدات أهمية ليس فقط من أجل فصل الايونات عن بعضها البعض ، بل وهى مهمة أيضا فى الكشف عن الايونات (Ni^{2+} ـ انظر ص ٢٩٧ . وCu^{2+} ـ انظر ص ٣٥٢ وغيرها) وحصر (اخفاء) (انظر ص ٧٥) وإذابة المركبات الضعيفة الذوبان ($AgCl$ ، $AgBr$ ، AgI ، HgI_2 وغيرها) .

يلعب تشكل المعقدات دورا واضحا فى تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث يؤثر على قيمة جهد الأكسدة والاختزال للجملة ، أى أنه يؤثر فى نهاية الأمر على اتجاه تفاعل الأكسدة والاختزال (انظر بند ١٤ ، ص ٢٥٢) .

ونلاحظ مثلاً أن جهد الأكسدة والاختزال العادى للجملة Fe^{3+}/Fe^{2+} والذى يساوى $0.771\ V$ + يتغير تغيرًا قويًا أثناء تشكل معقد مع أيونات الحديد تحت تأثير سيانيد البوتاسيوم .

عندما يؤثر KCN على الايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} تتكون على التوالى الايونات المعقدة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$. ويساوى جهد الجملة $E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}$ الجديدة $0.36\ V$ + . ولهذا السبب يلاحظ انخفاض شديد (أكثر من مرتين) فى جهد الأكسدة والاختزال لجملة الايونات المعقدة بالمقارنة مع جهد الجملة الأصلية المؤلفة من ايونات بسيطة Fe^{3+}/Fe^{2+} .

ان خفض الكمية الزائدة من الكاشف ، كشرط لتفكك المعقد ، ليس هو العنصر الأساسى . اذ يستعان بالكمية الزائدة من الكاشف من أجل فصل الايونات Ag^+ عن الايونات Hg^{2+} وفصل الايونات Bi^{3+} عن الايونات Cu^{2+} و Cd^{2+} .

وفى عملية التحليل يلجأ من أجل تفكيك المعقدات الى ربط ايونات المعقد فى مركب ضعيف الذوبان مثل $AgCl$ و $AgBr$ و AgI وغيرها أو ربطها فى معقدات أكثر ثباتا مثل $[NH_4]^+$ و $[Ag(CN)_2]^-$ وغيرها .

وأخيرا ، فان لعملية تشكل المعقدات أهمية كبيرة فى التحليل الكمى .

ب ـ القسم العملى

بند ١٨ ـ حساب الدليل الهيدروجينى (pH) انطلاقا من قيمة تركيز ايونات الهيدروجين

مثال ١ : إحسب pH المحلول إذا كان $[H^+] = 5{,}2 \times 10^{-6}$ مول/لتر .

الحل . لحساب pH المحلول بدلالة $[H^+]$ ينبغى كتابة هذا التركيز على شكل لوغاريتم سالب .

فإذا عبرنا عن اللوغاريتم السالب لـ $[H^+]$ بالشكل التالى :

$$pH = -\log [H] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

(انظر بند ٤ ، ص ٢١٥) ، أمكن كتابة ما يلى :

$$pH = -\log 5.2 \times 10^{-5} = -\log 5.2 - (-5)\log 10 =$$

$$= -\log 5.2 + 5 = -0.72 + 5 = 4.28$$

وبطريقة مماثلة يمكن حساب اللوغاريتم السالب للأعداد التى تعبر عن تركيز أيون ما $[Kt^+]$ أو $[An^-]$ وعن ثابت التوازن (K) وحاصل الإذابة (SP) وغيرها .

مثال ٢ : إحسب pBa^{2+} فى محلول مشبع من $BaSO_4$.

الحل .

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_{BaSO_4} = \sqrt{SP} \approx \sqrt{9.9 \times 10^{-11}} \approx \sqrt{10^{-10}} \approx 1 \times 10^{-5}$$

(انظر الباب الثالث ، بند ١١ ، ص ١٥٩) .

$$pBa^{2+} = -\log 10^{-5} = 5$$

بند ١٩ ـ حساب تركيز ايونات الهيدروجين

مثال ١ : إحسب $[H^+]$ إذا كان pH المحلول مساوياً 2.3.

الحل $pH = -\log[H^+]$ وبالتالى $2.3 = -\log[H^+]$ ومنه $[H^+] = 10^{-2.3}$ ولتسهيل حساب القيمة $10^{-2.3}$ نكتبها على النحو التالى :

$$[H^+] = 10^{-2.3} = 10^{-3} \times 10^{+0.7} = 10^{-3} \times x$$

$$\log x = 0.7 \; ; \; x = 5$$

ومنه يتبع أن :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

مثال ٢ : إحسب $[H^+]$ فى محلول منظم يكون عبارة عن مخلوط من ٢٠ مللى من محلول CH_3COONa ذى التركيز ٠,٢ جزيئى و ٨٠ مللى من محلول CH_3COOH ذى التركيز ٠,١ جزيئى .

الحل . من الضرورى الاستعانة بالعلاقة (7) :

$$[H^+] = K_{HAn} \frac{C_{HAn}}{C_{KtAn}}$$

(انظر بند ٨ ، ص ٢٢٢) ، حيث يرمز فيها كل من C_{HAn} و C_{KtAn} إلى التراكيز الجزيئية الجرامية لكل من الحمض والملح على التوالى ، وترمز K_{HAn} إلى ثابت تفكك الحمض الضعيف ($K_{CH_3COOH} = 1.85 \times 10^{-5}$) .

ينبغى فى أول الأمر حساب كل من C_{CH_3COOH} و C_{CH_3COONa} . فالتركيز الجزيئى الجرامى لكل من حمض الخليك وخلات الصوديوم فى المحلول المنظم أقل من التركيز الأصلى لكل منهما بمقدار ما يكون الحجمان الأصليان للمحلولين (٢٠ و ٨٠ مللى) أقل من الحجم الكلى للمخلوط المنظم (٢٠ + ٨٠ = ١٠٠) . ويتبع من ذلك أن :

$$C_{CH_3COOH} = \frac{0.1 \times 80}{20+80} \quad ; \quad C_{CH_3COONa} = \frac{0.2 \times 20}{20+80}$$

وبوضع هاتين القيمتين فى العلاقة (7) نحصل على ما يلى :

$$[H^+] = 1.82 \times 10^{-5} \frac{0.1 \times 80 \times 100}{0.2 \times 20 \times 100} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$pH = -\log 3.6 \times 10^{-5} = -\log 3.6 - (-5)\log 10 =$$

$$= -\log 3.6 + 5 = -0.23 + 5 = 4.77$$

بنـد ٢٠ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

تمرن على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية مستعيناً بالتعليمات الواردة فى بند ١٣ (أنظر ص ٢٣٤)* :

1) $FeCl_3 + KI \longrightarrow$

2) $Zn + Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow$

3) $KMnO_4 + Na_2C_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

4) $Co(NO_3)_2 + Cl_2 + NaOH \longrightarrow$

5) $CoSO_4 + H_2O_2 + KOH \longrightarrow$

6) $FeSO_4 + HNO_3 \longrightarrow$

7) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow$

8) $Cr_2(SO_4)_3 + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow$

9) $K_2Cr_2O_7 + KI + H_2SO_4 \longrightarrow$

10) $KMnO_4 + HCl \longrightarrow$

11) $MnCl_2 + H_2O_2 + NaOH \longrightarrow$

* استعن أيضا بكتاب أ. باروسلافتسيف «مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية» .

12) $NiCl_2 + Cl_2 + NaOH \longrightarrow$

13) $MnO_2 + HCl \longrightarrow$

14) $MnO_2 + H_2O_2 + CH_3COOH \longrightarrow$

15) $Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \longrightarrow$

16) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \longrightarrow$

17) $Co(OH)_3 + HCl \longrightarrow$

18) $NiS + H_2O_2 + CH_3COOH \longrightarrow$

19) $FeCl_3 + (NH_4)_2S \longrightarrow$

20) $MnSO_4 + NaBiO_3 + HNO_3 \longrightarrow$

جـ ـ الأعمـال المخـبرية

بند ٢١ ـ الخواص العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

تنتمى إلى المجموعة التحليلية الثالثة الأيونات Ti^{4+} والكاتيونات الثلاثية الشحنة Al^{3+} و Cr^{3+} و Fe^{3+} والكاتيونات الثنائية الشحنة Fe^{2+} و Zn^{2+} و Mn^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+}. وتترسب كاتيونات هذه المجموعة فى وسط ضعيف القلوية بالكاشف العام $(NH_4)_2S$ وذلك على هيئة كبريتيدات : Fe_2S_3 و FeS و ZnS و MnS و NiS و CoS وهيدروكسيدات : $Al(OH)_3$ و $Cr(OH)_3$ و $TiO(OH)_2$.

وهذا ما يميز المجموعة التحليلية الثالثة عن المجموعتين الأولى والثانية اللتين لا تتفاعل كاتيوناتهما مع كبريتيد الأمونيوم . وتذوب كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة فى الأحماض المخففة ولا تترسب من محاليل حمض الهيدروكلوريك بفعل كبريتيد الهيدروجين . أما كبريتيدات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة ، فلا تذوب فى الأحماض المخففة وتترسب فى محاليل حمض الهيدروكلوريك بفعل كبريتيد الهيدروجين .

إن غالبية مركبات كاتيونات المجموعة الثالثة ضعيفة الذوبان فى الماء والكثير منها عبارة عن مركبات ملوّنة .

فالمركبات الذوّابة فى الماء هى : جميع الكلوريدات والبروميدات واليوديدات

والنيتريتات والنيترات والأسيتات والكبريتات والثيوسيانات وكرومات الخارصين والألومنيوم والمنجنيز والحديد .

والمركبات غير الذوّابة فى الماء هى : جميع الهيدروكسيدات والسيانيدات وحديدوسيانيدات وحديدى سيانيدات والكبريتيدات والكبريتيتات والكربونات والأكسالات والفوسفات والزرنيخات والزرنيخيت والسيليكات والكرومات (ما عدا كرومات الخارصين والألومنيوم والمنجنيز والحديد) .

أما المركبات الملونة فهى : جميع أملاح كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة التى تتكون من جراء تفاعل الأحماض مع الأنيونات الملونة ، وجميع أملاح الكروم الثلاثى التكافؤ (خضراء أو بنفسجية) ، ومركبات الكروم السداسى التكافؤ أى الكرومات (صفراء) ، والبيكرومات (برتقالية) ، وأملاح النيكل (خضراء) والكوبلت (حمراء) ، ومركبات المنجنيز الثنائى التكافؤ (وردية) والرباعى التكافؤ (بنية داكنة) والسداسى التكافؤ (المنجنات ـ خضراء) والسباعية التكافؤ (البرمنجنات ـ حمراء بنفسجية) ، وأسيتات الحديد (III) (بنية بلون الشاى) وزرنيخات الحديد (III) (خضراء) وبروميد الحديد (II) (أحمر) وكلوريد الحديد (III) (أصفر بنى) وحديدوسيانيد الحديديك (زرقة برلين) وحديدى سيانيد الحديدوز (أزرق تيرنبل) وثيوسيانات الكوبلت (زرقاء) وثيوسيانات الحديدوز (حمراء) .

وبعض الهيدروكسيدات ملونة أيضاً . وكذلك جميع الكبريتيدات باستثناء ZnS . وتكون مركبات الكروم الثلاثى والسداسى التكافؤ والحديد الثنائى والثلاثى التكافؤ والمنجنيز الثنائى والرباعى والسباعى التكافؤ والنيكل الثنائى والثلاثى التكافؤ والكوبلت غير ثابتة فى وجود المؤكسدات والمختزلات .

تقسم كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة حسب خواصها الكيميائية إلى فئتين .

وتنتمى إلى الفئة الأولى الأيونات Fe^{3+} و Al^{3+} و Cr^{3+} و Ti^{4+} حيث تتشابه فى قدرتها على الترسّب على هيئة فوسفات (تحت تأثير Na_2HPO_4) وهيدروكسى أسيتات (تحت تأثير CH_3COONa) وهيدروكسيدات (تحت تأثير محلول من NH_3 ومحلول مشبع من $BaCO_3$) ضعيفة الذوبان فى الماء وحتى فى حمض الخليك . وتلحق بهذه الفئة أيضاً الأيونات Fe^{2+} التى تتأكسد بسهولة إلى الأيونات Fe^{3+} .

تنتمى إلى الفئة الثانية الأيونات Zn^{2+} و Mn^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} التى تترسب على هيئة كبريتيدات تحت تأثير $(NH_4)_2S$ وتعطى بتفاعلها مع Na_2HPO_4 رواسب تذوب فى حمض الخليك . وتمتاز كاتيونات الفئة الثانية عن كاتيونات الفئة الأولى أيضاً فى أن المركبات الأكثر ثباتاً هى مركبات الأيونات الثنائية التكافؤ ، فهذه الأيونات لا تترسب على هيئة هيدروكسى أسيتات (بفعل CH_3COONa) وهيدروكسيدات (تحت تأثير محلول مشبع من $BaCO_3$) . هذا وتذوب هيدروكسيدات الخارصين والنيكل والكوبلت فى فائض (كمية زائدة) من NH_3 .

بند ٢٢ ـ تأثير الكاشف العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

يستخدم $(NH_4)_2S$ فى التحليل الكيفى لفصل كاتيونات المجموعة الثالثة عن كاتيونات المجموعات الأخرى . وتتكون الكبريتيدات من جراء تفاعل $(NH_4)_2S$ مع كاتيونات الحديد والنيكل والكوبلت والخارصين والمنجنيز :

$$Zn^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow \downarrow ZnS + 2NH_4^+$$

إن Fe_2S_3 و FeS و NiS و CoS مواد سوداء اللون بينما يكون ZnS أبيض اللون و MnS ذا لون شبيه بلون الجسم . ويعطى $(NH_4)_2S$ بتفاعله مع كاتيونات التيتانيوم (IV) والكروم والألومنيوم الهيدروكسيدات التالية : $Cr(OH)_3$ و $Al(OH)_3$ و $TiO(OH)_2$.

ان تشكل هيدروكسيدات التيتانيوم والكروم والالومنيوم من جراء تأثير كبريتيد الأمونيوم على أملاح الكاتيونات المذكورة يكون ، مثل تشكلها فى الحالات الأخرى (بفعل الكربونات والبيكربونات وغيرها) ، ناجما عن وجود الايونات OH^- فى محلول الكاشف المذكور .

وهكذا تتكون فى محلول كبريتيد الأمونيوم الأيونات التالية القادرة على الاتحاد مع الكاتيونات :

$$(NH_4)_2S \rightleftharpoons 2NH_4^+ + S^{2-}$$

$$S^{2-} + HOH \rightleftharpoons SH^- + OH^-$$

وهذا يعنى أنه من الممكن تواجد الايونات OH^- و SH^- و S^{2-} فى محلول كبريتيد الأمونيوم .

وفى محلول $(NH_4)_2S$ ذى التركيز ٠,١ جزيئى جرامى يساوى تركيز الايونات مايلى : $[S^{2-}] = ١٠^{-٧}$ مول/لتر و $[SH^-] = ١٠^{-١}$ مول/لتر و $[OH^-] = ١,٨١ \times ١٠^{-٥}$ مول/لتر . كما يساوى pH المحلول ٩,٢٦ .

وفى تفاعلات التبادل تتكون على الأغلب المواد الأقل ذوبانا . ففى الحالة المذكورة أعلاه تكون الهيدروكسيدات هى المركبات الأقل ذوبانا للكروم والألومنيوم و Ti^{4+} . ولهذا فهى تنفصل من المحلول . وتتمتع الكبريتيدات بأقل ذوبانية بين المركبات المتكونة من تفاعل الكاتيونات الأخرى فى المجموعة التحليلية الثالثة مع الايونات S^{2-} و SH^- و OH^- . وهذا ما يفسر تشكلها .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار أنه أثناء ترسيب الكبريتيدات يؤثر pH المحلول تأثيرا قويا على تمام ترسيب الكبريتيد وعلى نوعية الراسب المتكون . وهكذا يترسب كبريتيد المنجنيز عند pH = 9 وكبريتيد الحديد (FeS) عند pH < 7 وكبريتيد النيكل عند pH = 4.8 وكبريتيد الكوبلت عند pH > 3.6 وكبريتيد الخارصين عند pH = 2–3 ... الخ .

وندرج أدناه قيم الـ pH لمحاليل بعض الكبريتيدات الذوابة ذات التركيز ١ جزيئى جرامى :

كبريتيد الصوديوم Na_2S	13.9
كبريتيد الأمونيوم $(NH_4)_2S$	9.3
خلوط $NH_4Cl + NH_3 + (NH_4)_2S$	9.0
هيدروكبريتيد الأمونيوم NH_4HS	8.1
محلول مشبع من H_2S	4.5
محلول (٣×١٠^{-١} ع) $H_2S + HCl$	0.5

وتدل هذه المعطيات على أن كبريتيد الأمونيوم الذى يتمتع محلوله بـ pH = 9.3 يرسّب كليا جميع كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة وذلك فى وسط قلوى أمونيومى ذى pH = 9 . ومن الممكن أيضا ترسيب كبريتيد الكوبلت والنيكل والخارصين والحديد (مع بقاء قيمة الـ pH ثابتة) بمحلول مشبع من كبريتيد

الهيدروجين . أما ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة فى محلول من حمض الهيدروكلوريك ، فأمر غير ممكن .

إن جميع الهيدروكسيدات والكبريتيدات (باستثناء كبريتيدات النيكل والكوبلت*) سهلة الذوبان فى حمض الهيدروكلوريك . ولا تذوب فى حمض الخليك كبريتيدات الخارصين والنيكل والكوبلت .

ويتطلق كبريتيد الهيدروجين أثناء ذوبان كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة فى الأحماض .

وتتأكسد الكبريتيدات فى وجود المؤكسدات وأحيانا تحت تأثير اكسيجين الهواء حيث يتكون من جراء ذلك الكبريت الحر أو ايونات الكبريتات :

$$CoS + H_2O_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow Co(CH_3COO)_2 + S\downarrow + 2H_2O$$

$$MnS + 10HNO_3 \longrightarrow Mn(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$$

ويرافق ذوبان Fe_2S_3 اختزال الايونات Fe^{3+} الى ايونات Fe^{2+} ، ويتكون عندئذ الكبريت الحر :

$$Fe_2S_3 + 4HCl \longrightarrow 2FeCl_2 + 2H_2S + \downarrow S$$

يستعمل من أجل اذابة كبريتيدات النيكل والكوبلت حمض الهيدروكلوريك المركز أو حمض النيتريك المركز أو الماء الملكى ، والأفضل من كل هذا هو استعمال كاشف كوماروفسكى (مخلوط من بيروكسيد الهيدروجين وحمض الخليك) لهذا الغرض . كما تجرى الاذابة أثناء التسخين .

ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة كبريتيدات وهيدروكسيدات :

عند ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة بمحلول $(NH_4)_2S$ (مثلما هو الأمر فى حالات الترسيب الكثيرة الأخرى فى التحليل

* يوجد كل من NiS و CoS فى شكلين تآصليين (allotropic) يتمتعان بذوبانية مختلفة . إذ يذوب كل منهما عندما يكون حديث الترسيب فى حمض الهيدروكلوريك فى حين يتحولان إلى شكل أقل ذوبانًا لدى الاحتفاظ بهما فترة من الزمن .

الكيميائى) تمر الرواسب المتكونة عبر أوراق الترشيح السميكة وذلك أثناء فصلها وغسلها . ولتفادى نشوء محاليل غروية أثناء فصل كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ينصح باتباع قواعد معينة . فمن الأفضل اجراء ترسيب الكبريتيدات فى أول الأمر بواسطة محلول حديث التحضير من $(NH_4)_2S$ ومن محاليل ضعيفة الحمضية ومشبعة مسبقا بكبريتيد الهيدروجين ، ثم يعادل المحلول قبل انتهاء الترسيب بمحلول حديث التحضير من NH_3 حتى $pH=9$. ويعرقل تواجد الايونات HS^- عملية الترسيب الكامل لكاتيونات المجموعة الثالثة . ولهذا بالذات يضاف NH_3 الى المحلول :

$$HS^- + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + S^{2-}$$

ان ضرورة استعمال محاليل حديثة التحضير من $(NH_4)_2S$ و NH_3 يحتمها كون هذه المحاليل قادرة على امتصاص ثانى اكسيد الكربون من الهواء أثناء حفظها مكونة كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ التى يعتبر وجودها أمرا غير مسموح به على الإطلاق نظرا لأنه تترسب عندئذ كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية فى آن واحد مع كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة . ولتفادى ذلك ينصح بأن يضاف إلى المخلوط المدروس محلول NH_4Cl الذى يمنع تشكل كربونات الفلزات القلوية الأرضية .

وعلاوة على ذلك ، فان ايونات الكبريتيدات تتأكسد أثناء الاحتفاظ بها فترة معينة الى ايونات الكبريتات ، الأمر الذى يؤدى الى ترسيب كبريتات الـ Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} الضعيفة الذوبان (مع الكبريتيدات) فى حال وجود هذه الايونات فى المحلول المدروس .

بعد اضافة $(NH_4)_2S$ يسخن المخلوط حتى الدرجة ٦٠ ـ ٧٠ م ، ويترك ليستقر حوالى ٣٠ دقيقة دون أن يسمح للراسب بالتماس فترة طويلة مع الهواء سواء أثناء الاستقرار أو أثناء عمليتى الترشيح والغسل اللاحقتين .

تتأكسد كبريتيدات النيكل والكوبلت والحديد لدى تماسها الطويل مع الهواء وتتكون عندئذ كبريتات ذوابة فى الماء :

$$NiS + 2O_2 \longrightarrow NiSO_4$$

ويعطى كبريتيد المنجنيز بتأكسده بأكسيجين الهواء أكاسيد ضعيفة الذوبان :

$$3MnS + 2O_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + 3S$$

بند ٢٣ ـ تفاعلات الايونات Al^{3+}

التفاعل مع محلول النشادر : ضع فى انبوب اختبار نقطتين من محلول ملح ما للألومنيوم وأضف اليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول NH_3 ثم سخن المخلوط ، فيتكون عندئذ راسب أبيض جيلاتينى من هيدروكسيد الألومنيوم :

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

أو بالشكل الايونى :

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3$$

تجرى التفاعلات التالية للتأكد من الراسب الناتج وهو هيدروكسيد الألومنيوم :

١ ـ أضف إلى قسم من الراسب بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ثم حرك المحلول فيذوب الراسب . ويسلك $Al(OH)_3$ فى هذه الحالة سلوك الحمض حيث يعطى ألومينات :

$$3OH^- + H_3AlO_3 \rightleftharpoons AlO_3^{3-} + 3H_2O$$

أورتو ـ

أيون الألومينات

$$OH^- + H_3AlO_3 \rightleftharpoons AlO_2^- + 2H_2O$$

ميتا ـ

أيون الألومينات

٢ ـ أضف إلى محلول الألومينات ٥ ـ ١٠ نقاط من محلول مشبع من NH_4Cl وسخن المخلوط حتى الغليان ، عندئذ تتفكك الألومينات معطية $Al(OH)_3$:

$$AlO_3^{3-} + 3HOH + 3NH_4^+ \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3 + 3NH_4OH$$

٣ ـ أضف إلى القسم الآخر من الراسب $Al(OH)_3$ بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك ، فيذوب الراسب . ويسلك $Al(OH)_3$ فى هذه الحالة سلوك القاعدة :

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3H_2O$$

اذن فـ $Al(OH)_3$ مركب أمفوتيرى نموذجى .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند $pH \geqslant 4.1$* . وإن وجود فائض من القلوى الكاوى الحر والأحماض الحرة التى تذيب هيدروكسيد الألومنيوم يعرقل ظهور الراسب .

٢ ـ يجرى الترسيب أثناء التسخين حتى الغليان .

٣ ـ يتم الترسيب الكامل للراسب فى وجود كمية فائضة كبيرة من NH_4Cl .

٤ ـ يجب أن تفكّك مسبقاً المركبات الأكسيدية العضوية وذلك بغلى المحلول مع HNO_3 المركز ثم تحميص المتبقى .

٥ ـ ينبغى عدم تواجد كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة والكاتيونات الأخرى التى تعطى رواسب بتفاعلها مع NH_3 .

٦ ـ عندما يفترض وجود كاتيونات أخرى من المجموعة التحليلية الثالثة ، إلى جانب Al^{3+} ، فى المحلول المدروس فإن هذا الأخير يعالج بكمية زائدة من $NaOH$. وعندئذ تترسب هيدروكسيدات الكوبلت والنيكل والمنجنيز والحديد فى حين تبقى فى المحلول الألومينات والخارصينات والكروميت التى تتكون من جراء ذوبان الهيدروكسيدات الموافقة فى كمية زائدة من $NaOH$. وعند غلى هذا المحلول تتفكك الكروميت مكونة هيدروكسيد الكروم . يرشح الراسب ويضاف إلى الراشح محلول مشبع من NH_4Cl ثم يغلى المخلوط ، فيظهر عندئذ راسب من $Al(OH)_3$.

٧ ـ يكون الراسب الذى يحصل عليه فى وجود كميات قليلة من ايونات الألومنيوم قليل

---

* لتعيين الـ pH وطرق التحكم بها ، هنا وفيما بعد ، انظر البندين ٧ و ٩ فى الباب الرابع (ص ٢١٨ و ٢٢٤) .

الوضوح ، ويصبح أكثر وضوحاً عندما يرسّب هيدروكسيد الألومنيوم من المحاليل الحاوية على كمية قليلة من ملون عضوى مثل أحمر كونغو الذى يمتز من قبل $Al(OH)_3$.

التفاعل مع الأليزارين (١ ، ٢ ، ثنائى أكسى أنتراكينون) $C_{14}H_6O_2(OH)_2$:

التفاعل فى انبوب اختبار . ضع فى انبوب اختبار نقطتين من محلول ملح ما من الألومنيوم وأضف إليها ٥ نقاط من NH_3 . عندئذ يتكون راسب من $Al(OH)_3$. أضف إلى الراسب الناتج بضع قطرات من محلول حديث التحضير من الأليزارين ، ثم اغل المخلوط . فالأليزارين هنا يكوّن مع هيدروكسيد الألومنيوم مركباً ذا لون أحمر فاقع يسمى باللك الألومنيومى . وهذا الأخير لا يذوب فى حمض الخليك المخفف . ولهذا يضاف بعد تبريد محتويات انبوب الاختبار قليل من حمض الخليك حتى يصبح التفاعل ضعيف الحمضية ($pH \approx 4-5$) . فى حال وجود ايونات الألومنيوم لا يختفى الراسب الأحمر .

التفاعل النقطى . يحصل على نتيجة أفضل عند إجراء التفاعل بالطريقة النقطية . ضع نقطة من المحلول المدروس على ورقة ترشيح وعالج الورقة بأبخرة النشادر المتصاعدة من جفنة من البورسلين تحوى النشادر . عندئذ يتكون هيدروكسيد الألومنيوم . بلل البقعة المائية المتكونة بمحلول كحولى من الاليزارين وعالجها من جديد بأبخرة النشادر . فى حالة وجود الأيونات Al^{3+} تظهر بقعة حمراء من اللك الألومنيومى . ويظهر اللون الأحمر بشكل أوضح عند تجفيف ورقة الترشيح الرطبة . ويعود السبب فى ذلك إلى تطايرية النشادر الذى يكوّن مع الأليزارين لونا بنفسجيا .

ويراعى عند تنفيذ التفاعل النقطى المدروس أن تكون المعالجة بأبخرة النشادر كافية لتعديل الحمض والحصول على هيدروكسيد الألومنيوم .

يجب أن نتذكر أن التفاعل ليس خاصاً بالألومنيوم فقط ، فبعض الايونات تعطى أيضاً لكا ملونا يحجب لون اللك الألومنيومى . ولهذا فإن الكشف عن الايونات Al^{3+} فى وجود ايونات أخرى ممكن فقط بشرط استخدام اساليب تحليل خاصة .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ عند إجراء التفاعل فى أنبوب اختبار ينبغى أن تكون قيمة الـ pH فى بداية الترسيب أكبر من 7 . وهذا يوافق محلول النشادر الضعيف ،

أما بعد الترسيب . فيمكن أن تكون الـ pH أقل من 7 . حيث يوافق ذلك محلول حمض الخليك المخفف ($pH = 4-5$) .

٢ ـ يجرى التفاعل أثناء الغليان .

٣ ـ إن وجود رواسب من هيدروكسيدات أخرى ولو بكميات قليلة أمر غير مرغوب فيه ، وبالتالى فلا يسمح اطلاقاً بوجود كميات كبيرة منها .

التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم : يتكون عند تفاعل KOH أو NaOH مع الايونات Al^{3+} راسب أبيض من $Al(OH)_3$:

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Al(OH)_3$$

تأثير القلويات الكاوية على الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثالثة : عندما توجد ايونات أخرى من المجموعة التحليلية الثالثة فإنه تترسب تحت تأثير القلويات الكاوية إلى جانب $Al(OH)_3$ هيدروكسيدات أخرى ملونة بألوان مختلفة . وهكذا تكون $Mn(OH)_2$ و $TiO(OH)_2$ و $Zn(OH)_2$ ذات لون أبيض و $Cr(OH)_3$ و $Fe(OH)_2$ و $Ni(OH)_2$ خضراء اللون و $Fe(OH)_3$ بلون أحمر غامق و $Co(OH)Cl$ بلون أزرق يتحول إلى وردى أثناء التسخين و $Mn(OH)_4$ و $MnO(OH)_2$ و $Ni(OH)_3$ و $Co(OH)_3$ بلون بنى غامق .

ويجب الانتباه إلى أن بداية تكوّن العديد من هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة تلاحظ حتى فى وسط حمضى ضعيف . وهكذا تترسب $Fe(OH)_3$ و $TiO(OH)_2$ عند $pH = 3$ وتترسب $Al(OH)_3$ عند $pH = 4-5$ و $Cr(OH)_3$ عند $pH = 6$ و $Zn(OH)_2$ و $Fe(OH)_2$ عند $pH = 6-7$ وتترسب $Ni(OH)_2$ و $Co(OH)_2$ عند $pH = 8$ و $Mn(OH)_2$ عند $pH = 9$.

تقسم كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة حسب تأثير NaOH أو KOH عليها إلى فئتين : ١ ـ Al^{3+} و Cr^{3+} و Zn^{2+} ، ٢ ـ Mn^{2+} و Fe^{2+} و Fe^{3+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Ti^{4+} .

وتعطى كاتيونات الفئة الأولى هيدروكسيدات ذات خواص أمفوتيرية واضحة ، أما كاتيونات الفئة الثانية فتعطى هيدروكسيدات تتميز بخواص أكثر قاعدية .

تذوب الهيدروكسيدات الأمفوتيرية $Al(OH)_3$ و $Cr(OH)_3$ و $Zn(OH)_2$ فى كمية زائدة من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم حيث تتكون عندئذ الألومينات والكرومينات والخارصينات .

تتحلمأ الخارصينات والألومينات بصورة أضعف من الكروميت ، ولهذا فإنه عند غلى المحاليل المائية لمخلوط من الكروميت والخارصينات والألومينات تترسب $Cr(OH)_3$ (أو حمض الكروميك H_3CrO_3) .

تذوب هيدروكسيدات الخارصين والكوبلت والنيكل فى محلول النشادر مكونة ايونات معقدة (نشادرات) :

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$$

تذوب هيدروكسيدات الحديد والمنجنيز والنيكل والكوبلت الثنائية التكافؤ وكذلك هيدروكسيد الخارصين فى محاليل أملاح الأمونيوم . وهى تتحول أثناء أكسدتها فى الهواء أو فى وجود المؤكسدات القوية إلى هيدروكسيدات الحديد والنيكل والكوبلت الثلاثية التكافؤ ، أما هيدروكسيد المنجنوز فيتحول إلى $MnO(OH)_2$.

ولا تذوب هيدروكسيدات التيتانيوم والمنجنيز الرباعية التكافؤ [اورتو حمض المنجنيك $Mn(OH)_4$ أو H_4MnO_4 وميتا حمض المنجنيك $MnO(OH)_2$ أو H_2MnO_3] وهيدروكسيدات النيكل والكوبلت الثلاثية التكافؤ فى حمض الخليك والأحماض المعدنية المخففة . وهى تختزل بفعل حمض الهيدروكلوريك المركز حيث ينطلق عندئذ غاز الكلور .

$$2Co(OH)_3 + 6HCl \longrightarrow 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$$

هذا وتستخدم تفاعلات الحصول على هيدروكسيدات ضعيفة الذوبان على نطاق واسع فى تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم : يتكون الهيدروكسيد عند تفاعل كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم مع أملاح الألومنيوم أثناء التسخين :

$$2Al^{3+} + 6CO_3^{2-} + 6HOH \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 6HCO_3^-$$

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الاحادية الحمضية : تعطى كاتيونات الألومنيوم بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسباً أبيض من فوسفات الألومنيوم :

$$Al^{3+} + PO_4^{3-} \longrightarrow \downarrow AlPO_4$$

ويذوب $AlPO_4$ فى الأحماض المعدنية ومحاليل $NaOH$ ولكنه لا يذوب فى محاليل CH_3COOH و NH_3 (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦) .

التفاعل مع أسيتات الصوديوم : تعطى الأيونات Al^{3+} تحت تأثير أسيتات الصوديوم وأثناء الغليان راسباً أبيض من الملح القاعدى ـ هيدروكسى اسيتات الألومنيوم :

$$Al^{3+} + 3CH_3COONa + 2HOH \longrightarrow \downarrow Al(OH)_2(CH_3COO) + 2CH_3COOH + 3Na^+$$

(انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦) .

التفاعل مع الأوكسين (٨ـ أوكسى كينولين) $C_9H_6N(OH)$: خلافا لايونات المغنسيوم ، فإن الايونات Al^{3+} تكون مع $C_9H_6N(OH)$ عند $pH = 5$ راسباً بلورياً أصفر مخضراً من أوكسى كينولات الألومنيوم :

$$Al^{3+} + 3C_9H_6N(OH) \longrightarrow \downarrow (C_9H_6NO)_3Al + 3H^+$$

يجرى التفاعل فى مخلوط منظم من حمض الخليك والاسيتات .

بند ٢٤ ـ تفاعلات الايونات Cr^{3+}

أكسدة الكروم الثلاثى التكافؤ إلى السداسى التكافؤ : ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للكروميك . أضف إليها ٥ نقاط من H_2O_2 و ٣ ـ ٥ نقاط من KOH. سخن المخلوط حتى الغليان ، فتحدث عندئذ أكسدة الايونات Cr^{3+} إلى الايونات CrO_4^{2-} ويتحول اللون من أخضر مائل للزرقة إلى أصفر .

يجرى التفاعل حسب المعادلة :

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

ولتعيين معاملات التفاعل يستعان بالمعادلتين المساعدتين التاليتين :

$$Cr^{3+} - 3e^- + 8OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O \quad | \quad 2$$
$$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O \quad | \quad 3$$

ومنه

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 16OH^- + 6H^+ \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 14H_2O$$

غير أن $6H^+$ تعادل $6OH^-$ وبالتالى تأخذ المعادلة الشكل الايونى النهائى التالى :

$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$$

وبصورة مماثلة تحدث أكسدة ايونات الكروم (III) إلى ايونات البيكرومات فى وسط من حمض الكبريتيك أو حمض النيتريك وبفعل تأثير $KMnO_4$ أو غيرها من المؤكسدات القوية .

أجر التفاعلات التالية على المحلول الناتج وذلك للتأكد من تكوّن الايونات CrO_4^{2-} :

١ ـ أضف إلى محلول الكرومات أو البيكرومات المتعادل أو المحمض قليلاً بحمض الخليك محلول $AgNO_3$ فيتكون راسب بنى محمر من كرومات وبيكرومات الفضة :

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$$
$$2Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2Cr_2O_7$$

٢ ـ أضف إلى محلولى الكرومات والبيكرومات المتعادلين أو ضعيفى الحمضية (محمضين قليلاً بحمض الخليك) محلول $BaCl_2$ ، فيتكون راسب أصفر من كرومات الباريوم $BaCrO_4$.

٣ ـ أضف إلى محلول متعادل أو قلوى من الكرومات فوق أكسيد الهيدروجين و ٠,٥ ملل من الكحول الأميلى ، وبعد خض محتوى الانبوب أضف كمية كافية (إلى أن يصبح التفاعل حمضياً) من H_2SO_4 ثم خض المحلول من جديد ، فتتلون الطبقة الكحولية التى تطفو على السطح بلون أزرق وذلك من جراء تكون المركب CrO_5 غير الثابت الذى يذوب بسهولة فى الكحول .

٤ ـ أضف إلى المحلول المدروس محتزلاً ما : H_2S أو HI أو كحولاً أو غيرها . فبنتيجة اختزال الايونات CrO_4^{2-} إلى الايونات Cr^{3+} يتحول اللون من أصفر إلى أخضر مائل للزرقة أو بنفسجى .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن أن تستخدم كمؤكسدات ، بالإضافة إلى فوق أكسيد الهيدروجين ، مؤكسدات أخرى أيضًا . ففى وسط قلوى تستخدم : ثانى أكسيد الرصاص وماء الكلور أو ماء البروم والهيبوكلوريت وفوق أكسيد الصوديوم (بدون تقلية) وغيرها . وتستخدم فى وسط حمضى : ملح برتوليه والبرمنجنات وفوق الكبريتات والبزمونات وغيرها .

٢ ـ ينبغى إجراء التفاعل إما فى وسط حمضى أو قلوى .

٣ ـ يجرى تفاعل الأكسدة ، كقاعدة عامة ، أثناء التسخين .

٤ ـ عند إجراء التفاعل فى محلول قلوى يضاف المؤكسد فى أول الأمر ثم يضاف تدريجياً محلول القلوى .

٥ ـ يجب عزل المختزلات مسبقاً لأنها تتأكسد قبل غيرها .

٦ ـ يجب ألا تتواجد المركبات الملونة ، التى تحجب لون الكروم الأصفر .

التفاعل مع NH_3 و KOH و Na_2CO_3 و $(NH_4)_2CO_3$ و Na_2HPO_4 و CH_3COONa : إن سلوك الأيونات Cr^{3+} مع القلويات والكربونات والفوسفات وأسيتات الصوديوم مماثل لسلوك الأيونات Al^{3+} (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦ وما يليها) .

بند ٢٥ ـ تفاعلات الايونات Fe^{3+}

التفاعل مع $K_4[Fe(CN)_6]$: ضع فى أنبوب اختبار أو على صفيحة من البورسلين نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما من الحديديك ، حمّض المحلول بنقطة أو نقطتين من حمض الهيدروكلوريك وأضف ٢ ـ ٣ نقاط من محلول حديدوسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$ ، فيظهر عندئذ راسب أزرق غامق هو زرقة بروسيا :

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل عند $pH < 7$. ويؤدى وجود قلوى حر إلى تفكك زرقة بروسيا وتشكل هيدروكسيد الحديد .

٢ ـ لا تعيق الكاتيونات الغريبة ، بما فيها الايونات Fe^{2+} ، الكشف عن الايونات Fe^{3+} .

٣ ـ لا يتكون الراسب فى وجود الأكسالات ، وإنما يظهر لون أزرق فقط .

٤ ـ يتعرقل الترسيب من جراء وجود فائض من $K_4[Fe(CN)_6]$ يؤدى إلى نشوء شكل ذواب لزرقة بروسيا يتحول إلى محلول غروى :

$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \longrightarrow 4KFe[Fe(CN)_6]$$

٥ ـ تعيق التفاعل المؤكسدات التى تؤكسد $K_4[Fe(CN)_6]$ إلى $K_3[Fe(CN)_6]$ وكذلك المختزلات التى تختزل الايونات Fe^{3+} إلى ايونات Fe^{2+}

التفاعل مع ثيوسيانات الأمونيوم : ضع فى أنبوب اختبار نقطة من محلول ملح ما للحديديك وخففها بخمس نقاط من الماء المقطر ثم أضف ٣ ـ ٥ نقاط من محلول NH_4NCS . فيظهر عندئذ لون أحمر دموى ناشئ عن تكوّن جزيئات $Fe(NCS)_3$ ضعيفة التفكك .

تتفاعل ايونات الحديديك مع ايونات الثيوسيانات حيث تعطى تبعاً لتركيز هذه الأخيرة ايونات معقدة وفقاً للمخطط التالى :

عندما $[NCS^-] = 5 \times 10^{-3}$ mole/l

$$Fe^{3+} + NCS^- \rightleftharpoons [Fe\,NCS]^{2+}$$

وعندما $[NCS^-] = 1.2 \times 10^{-2}$ mole/l

$$[Fe\,NCS]^{2+} + NCS^- \rightleftharpoons [Fe(NCS)_2]^+$$

وعندما $[NCS^-] = 4 \times 10^{-2}$ mole/l

$$[Fe(NCS)_2]^+ + NCS^- \rightleftharpoons Fe(NCS)_3$$

وفى حالة وجود فائض أكبر من الايونات NCS^- تتكون رباعى الثيوسيانات وخماسى الثيوسيانات وأخيراً سداسى الثيوسيانات $[Fe(NCS)_6]^{3-}$.

وعلى هذا الأساس ، فإن المحلول يحتوى عملياً إلى جانب $Fe(NCS)_3$ على معقدات أخرى من الحديد والثيوسيانات .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند $pH < 7$.

٢ ـ ان وجود فائض (زيادة) من محلول NH_4NCS يجعل اللون أكثر وضوحاً .

٣ ـ من الضرورى عزل المركبات الهيدروكسيلية مسبقا .

٤ ـ تعرقل إجراء التفاعل أنيونات حمض الفوسفوريك والزرنيخيك والهيدروفلوريك وغيرها من الأحماض التى تكوّن مع الايونات Fe^{3+} مركبات معقدة ثابتة .

٥ ـ تعرقل إجراء التفاعل ايونات النيتريت التى تكون مع الايونات NCS^- انهيدريدا مختلطاً من حمضى النيتروزيك والهيدروثيوسيانيك NONCS ملوناً باللون الأحمر .

٦ ـ لا تعرقل الايونات Fe^{3+} التفاعل .

٧ ـ إن وجود $HgCl_2$ يعرقل التفاعل حيث يسبب ظهور جزيئات ضعيفة التفكك من $Hg(NCS)_2 \cdot HgCl_2$.

التفاعل مع هيدروكسيدى الصوديوم والبوتاسيوم والنشادر : يتكون بفعل NaOH و KOH و NH_3 على الايونات Fe^{3+} راسب بنى محمر من $Fe(OH)_3$ (انظر بند ٢٣ . ص ٢٧٩) يذوب فى الأحماض :

$$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow \downarrow Fe(OH)_3$$

التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم : يتكون بتفاعل كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم مع الايونات Fe^{3+} راسب بنى محمر من الملح القاعدى ـ هيدروكسى كربونات الحديديك الذى يتفكك كلياً أثناء الغليان مع الماء معطياً هيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$ (انظر بند ٢٨ . ص ٢٩٦) .

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : تعطى الايونات Fe^{3+} بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسباً أبيض مصفراً من فوسفات الحديديك :

$$Fe^{3+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow FePO_4 + H^+$$

وبصورة مماثلة تتفاعل الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة مع Na_2HPO_4 حيث تعطى عندئذ رواسب من الفوسفات : فـ $AlPO_4$ و $Zn_3(PO_4)_2$ و $Mn_3(PO_4)_2$ و $Ti(HPO_4)_2$ رواسب ذات لون أبيض ، و $Fe_3(PO_4)_2$ راسب أبيض اللون يخضرّ فى الهواء ، $CrPO_4$ و $Ni_3(PO_4)$ خضراء اللون ، و $Co_3(PO_4)$ بنفسجية . وتتكون رواسب الفوسفات فى المحاليل التى يكون فيها تركيز ايونات الهيدروجين أكبر من التركيز اللازم لترسيب الهيدروكسيدات الموافقة .

تذوب جميع الفوسفات فى حمض الهيدروكلوريك . ولا تذوب فوسفات الكاتيونات Al^{3+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} فى حمض الخليك ، أما الفوسفات الأخرى ، فتذوب فى حمض الخليك مكونة فوسفات ثنائية الهيدروجين (dihydrogen phosphate) . ويستعان بهذه الخاصة من أجل فصل الكاتيونات الثلاثية التكافؤ عن الكاتيونات الثنائية التكافؤ فى المجموعة التحليلية الثالثة .

ان فوسفات الألومنيوم والخارصين والكروم ، التى تذوب هيدروكسيداتها فى القلويات الكاوية ، تذوب هى الأخرى فى القلويات حيث تتكون من جراء ذلك الألومينات والخارصينات والكروميتات . أما فوسفات الخارصين والنيكل والكوبلت التى تعطى مركبات معقدة مع النشادر ، فتذوب فى هيدروكسيد الأمونيوم .

ان تواجد الفوسفات فى المحلول يعقد كثيراً سير التحليل الكيفى ، ولهذا فمن المهم أن تعرف جيداً تفاعلات تشكل الفوسفات وخواصها .

التفاعل مع أسيتات الصوديوم : لا تتكون الرواسب أثناء تفاعل أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة على البارد . فى حال وجود الايونات Fe^{3+} يظهر لون أحمر غامق ناجم عن تشكل الايونات المعقدة : سداسى أسيتات الحديديك $[Fe_3(CH_3COO)_6(OH)_2]^+$. ولكن عند تسخين أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة تترسب من المحلول المتعادل أملاح حمض الخليك القاعدية : ثنائى هيدروكسى أسيتات الالومنيوم والحديد والكروم : $Al(OH)_2(CH_3COO)$ و $Fe(OH)_2(CH_3COO)$ و $Cr(OH)_2(CH_3COO)$.

تذوب هيدروكسي الاسيتات فى حمض الخليك والأحماض المعدنية . وهى لا تترسب عندما تكون pH المحلول أقل من ٥,٥ حتى ولو استمر الغليان فترة طويلة .

وهذا فإنه عندما يكون من الضرورى فصل هيدروكسى الأسيتات يجب دائماً تعديل المحلول جيداً . ويجدر الإشارة إلى أن الايونات Cr^{3+} لا تعطى تحت تأثير أسيتات الصوديوم وفى غياب الايونات Al^{3+} أو Fe^{3+} أى راسب حتى ولو تم ذلك أثناء الغليان . ولهذا يجب الامتناع عن استخدام هذا التفاعل من أجل ترسيب هيدروكسى أسيتات الكروم . وإذا كان لا بد من ذلك فإنه تضاف مسبقاً أملاح الحديديك إلى محلول ملح الكروم . ومن جهة أخرى ، فإن ترسيب هيدروكسى أسيتات الـ Al^{3+} و Fe^{3+} فى وجود الايونات Cr^{3+} يجرى بصورة غير كاملة .

ان وجود المركبات الهيدروكسيلية مثل حمض الطرطريك أو الستريك يعرقل ترسيب هيدروكسى الأسيتات . ولهذا ينبغى أن تفكك مسبقاً المركبات الهيدروكسيلية قبل عملية ترسيب الهيدروكسى أسيتات بوجه خاص ولدى القيام بالعديد من التفاعلات التحليلية على كاتيونات المجموعة الثالثة بوجه عام .

يعتبر تأثير أسيتات الصوديوم من التفاعلات الهامة جداً فى التحليل الكيفى ، ويستعان به من أجل فصل كاتيونات الحديد والكروم والألومنيوم عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة .

ولدى معالجة مخلوط من هيدروكسى أسيتات الـ Fe^{3+} و Cr^{3+} و Al^{3+} بهيدروكسيد الصوديوم تنتقل الألومينات والكروميت إلى المحلول . ويحصل أثناء غليان محلول الكروميت على راسب من هيدروكسيد الكروم .

بند ٢٦ ـ تفاعلات الايونات Fe^{2+}

التفاعل مع $K_3[Fe(CN)_6]$: ضع فى أنبوب اختبار أو على صفيحة من البورسلين نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للحديدوز وأضف إليها نقطة أو نقطتين من حديدى سيانيد البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$. فيتكون حالاً راسب يدعى أزرق تيرنبل :

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند $pH < 7$. ويؤدى وجود مادة قلوية حرة إلى تحلل أزرق تيرنبل .

٢ ـ لا تعطى الايونات Fe^{3+} راسباً بتفاعلها مع $K_3[Fe(CN)_6]$ وهذا فهى لا تعيق الكشف عن الايونات Fe^{2+} . كما أن الكاتيونات الغريبة الأخرى لا تعرقل هذا التفاعل أيضاً .

٣ ـ ان وجود المؤكسدات التى تؤكسد الايونات Fe^{2+} الى الايونات Fe^{3+} وكذلك المختزلات التى تختزل $K_3[Fe(CN)_6]$ إلى $K_4[Fe(CN)_6]$. يعرقل التفاعل وذلك لأن الايونات Fe^{2+} تعطى بتفاعلها مع $K_4[Fe(CN)_6]$ راسباً أبيض من $Fe_2[Fe(CN)_6]$ يتأكسد بفعل أكسيجين الهواء متحولاً إلى زرقة بروسيا و $Fe(OH)_3$.

التفاعل مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم : ضع فى أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للحديدوز ثم أضف إليها ٢ ـ ٣ نقاط من محلول NH_3 و ٢ ـ ٣ نقاط من محلول كحولى لثنائى ميثيل الجليوكسيم . فيتكون عندئذ معقد ذواب هو ثنائى ميثيل جليوكسيمات الحيديدوز ذو لون أحمر وردى .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند pH ≥ 7 الموافقة لمحلول نشادرى ضعيف .

٢ ـ تكون الكاتيونات Ni^{2+} مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم راسباً ذا لون مماثل . لذا فهى تعرقل الكشف عن الايونات Fe^{2+} . ففى هذه الحالة يضاف KCN بهدف ربط الايونات Ni^{2+} فى ايونات معقدة $[Ni(CN)_4]^{2-}$ لا تتفاعل مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم .

٣ ـ فى حال تواجد الايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} معاً يجرى التفاعل فى حضور حمض الطرطريك وذلك لتفادى تشكل هيدروكسيد الحديديك فى المحلول النشادرى .

أكسدة الايونات Fe^{2+} إلى الايونات Fe^{3+} : غالباً ما تتطلب عملية التحليل تحويل الايونات Fe^{2+} الموجودة فى المحلول المدروس إلى الايونات Fe^{3+} . وتتم أكسدة الايونات Fe^{2+} إلى الايونات Fe^{3+} بسهولة أثناء تسخين المحلول مع ١ ـ ٣ نقاط من H_2O_2 أو HNO_3 :

$$3Fe^{2+} + HNO_3 + 3H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO\uparrow + 2H_2O$$

تفاعلات أخرى للأيونات Fe^{2+} : تتفاعل الايونات Fe^{2+} مع NaOH و NH_3 معطية راسباً من $Fe(OH)_2$ (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٩) . كما تتفاعل مع Na_2CO_3 مكونة $FeCO_3$ (انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٥) . ويحصل من جراء تفاعل الايونات Fe^{2+} مع Na_2HPO_4 على $Fe_3(PO_4)_2$ (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٥) .

بند ٢٧ ـ تفاعلات الايونات Zn^{2+}

التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين : ضع فى انبوب اختبار ٣ ـ ٥ نقاط من محلول ملح للخارصين وأضف إليها بضع نقاط من مخلوط منظم مؤلف من حمض الخليك والأسيتات أو حمض الفورميك والفورمات ثم مرر خلال المحلول غاز كبريتيد الهيدروجين أو أضف إليه محلولاً مائياً حديث التحضير من كبريتيد الهيدروجين . فيتكون عندئذ راسب أبيض من كبريتيد الخارصين :

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons \downarrow ZnS + 2H^+$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن تحقيق الترسيب فى مجال واسع من الـ pH : من ٢ إلى ٩ .

٢ ـ يفضل إجراء الترسيب فى محلول من حمض الخليك أو حمض الفورميك مع تسخين المحلول . فبهذه الطريقة يتكون الراسب من حبيبات كبيرة يسهل غسلها وفصلها بالترشيح .

٣ ـ **لا ينصح بترسيب ZnS من المحاليل النشادرية الحاوية على الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ وذلك لأن الكبريتيد المتكون عندئذ يظهر فى حالة غروانية .**

٤ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات الغريبة التى تعطى رواسب بتفاعلها مع ايونات الكبريتيد فى الظروف نفسها . أما الكاتيونات التى لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى ، فلا تعيق التفاعل ، غير أنه لا يجوز فى هذه الحالة إجراء الترسيب عند pH ≥ 7 .

٥ ـ يتكون فى وجود المؤكسدات التى تؤكسد الايونات S^{2-} راسب من الكبريت يمكن أن يؤخذ خطأ على أنه راسب من ZnS . وهذا ، فإن الترسيب بكبريتيد

الهيدروجين يجب أن يتم فى غياب المؤكسدات .

٦ ـ يمكن أن يستخدم لترسيب ZnS ، عوضاً عن كبريتيد الهيدروجين ، $(NH_4)_2S$ فى وسط من حمض الخليك .

التفاعل مع $K_4[Fe(CN)_6]$: ضع فى انبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للخارصين ، وأضف إليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ ، ثم سخّن المخلوط حتى الغليان . فيتكون عندئذ راسب أبيض :

$$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن أن تكون قيمة الـ pH مساوية أو أقل من 7 . ولكن لا يجوز فى أى حال من الأحوال أن تزيد عن 7 . وذلك لأن الراسب يذوب فى وسط قلوى .

٢ ـ قد يتكون أحياناً عند التأثير بكمية زائدة من الكاشف راسب أكثر ذوبانا هو $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

٣ ـ لا تعرقل ايونات الألومنيوم والكروم هذا التفاعل . أما الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة ، فيجب أن تعزل مسبقًا .

٤ ـ ينبغى عدم وجود المؤكسدات التى تؤكسد $K_4[Fe(CN)_6]$ إلى $K_3[Fe(CN)_6]$.

التفاعل البلورى تحت الميكروسكوب مع كلوريد الزئبقوز وثيوسيانات الأمونيوم : ضع على صفيحة زجاجية نقطة من المحلول المدروس المحمض بحمض الخليك ثم أضف نقطة من كل من محلولى كلوريد الزئبقوز وثيوسيانات الأمونيوم ، فى حال وجود الخارصين يتكون عندئذ راسب أبيض من $Zn[Hg(NCS)_4]$ ويكون هذا الراسب عبارة عن بلورات شجرية الشكل وعلى هيئة صلبان مميزة (الشكل ٤٢) وللمقارنة يجرى تفاعل مواز آخر مع محلول ملح الخارصين :

$$HgCl_2 + 2NCS^- \longrightarrow Hg(NCS)_2 + 2Cl^-$$

$$2NCS^- + Hg(NCS)_2 \longrightarrow [Hg(NCS)_4]^{2-}$$

$$[Hg(NCS)_4]^{2-} + Zn^{2+} \longrightarrow \downarrow Zn[Hg(NCS)_4]$$

يعطى التفاعل المذكور أعلاه نتائج جيدة فى وجود أيونات الألومنيوم أيضًا . أما وجود كاتيونات النحاس والحديد والنيكل والكادميوم وغيرها ، فيعرقل الكشف عن Zn^{2+} ، لذا فن الأفضل عزلها مسبقًا .

ويتلون الراسب $Zn[Hg(NCS)_4]$ فى وجود الايونات Co^{2+} بلون أزرق وذلك من جراء ترسب $Co[Hg(NCS)]_4$ معه .



الشكل ٤٢ . بلورات $Zn[Hg(NCS)_4]$

التفاعل مع هيدروكسيدى الصوديوم والبوتاسيوم والنشادر : تعطى الايونات Zn^{2+} تحت تأثير القلويات راسباً أبيض من (a) $Zn(OH)_2$ يذوب فى فائض (كمية زائدة) من (b) NaOH و (c) NH_3 (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٩) :

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Zn(OH)_2 \qquad (a)$$

$$H_2ZnO_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + ZnO_2^{2-} \qquad (b)$$

$$Zn(OH)_2 + 6NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- \qquad (c)$$

التفاعل مع كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم : تعطى الأيونات Zn^{2+} بتفاعلها مع كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم راسبًا أبيض من كربونات الخارصين الهيدروكسيلية $Zn_2(OH)_2CO_3$.

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : يتكون من تفاعل الايونات Zn^{2+} مع Na_2HPO_4 راسب أبيض من فوسفات الخارصين (a) $Zn_3(PO_4)_2$ التى

تذوب ، بخلاف $AlPO_4$ و$CrPO_4$ و$FePO_4$ ، فى محاليل هيدروكسيد الصوديوم (b) وفى محلول مائى من النشادر (c) وحمض الخليك (d) (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦):

$$3Zn^{2+} + 4HPO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Zn_3(PO_4)_2 + 2H_2PO_4^- \quad (a)$$

$$Zn_3(PO_4)_2 + 12OH^- \longrightarrow 3ZnO_2^{2-} + 2PO_4^{3-} + 6H_2O \quad (b)$$

$$Zn_3(PO_4)_2 + 18NH_3 \longrightarrow 3[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2PO_4^{3-} \quad (c)$$

$$Zn_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \longrightarrow 2H_2PO_4^- + 3Zn^{2+} + 4CH_3COO^- \quad (d)$$

بند ٢٨ ـ تفاعلات الايونات Mn^{2+}

التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين : تتصف أيونات المنجنيز بتفاعلات الأكسدة والاختزال .

ان أحد التفاعلات المميزة لأكسدة Mn^{2+} فى وسط قلوى هو تفاعل هذه الايونات مع H_2O_2 . فتحت تأثير فوق أكسيد الهيدروجين فى وسط قلوى تتأكسد ايونات المنجنوز العديمة اللون إلى مركبات المنجنيز H_2MnO_3 أو MnO_2 غير الذوابة والملونة بلون بنى :

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow \downarrow H_2MnO_3 + H_2O$$

أو بالشكل الايونى :

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow H_2MnO_3 + H_2O$$

أجر أكسدة الايونات Mn^{2+} إلى H_2MnO_3 . ولهذا الغرض ضع فى أنبوب اختبار ١ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للمنجنيز وأضف إليها بضع قطرات من محلول NaOH . فيتكون عندئذ راسب أبيض من هيدروكسيد المنجنوز ، يتحول لونه تدريجياً إلى لون بنى نتيجة أكسدته بالهواء :

$$Mn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Mn(OH)_2$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow \downarrow 2H_2MnO_3$$

أضف إلى الراسب الناتج بضع قطرات من H_2O_2 . فيصبح رأساً لون الراسب بنياً مائلاً إلى السواد وذلك من جراء الأكسدة السريعة لايونات المنجنوز إلى H_2MnO_3 .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند pH تساوى ٩ ـ ١٠ .

٢ ـ عند ترسيب $Mn(OH)_2$ بالقلويات الكاوية فإن وجود أملاح الأمونيوم لا يعرقل سير التفاعل . وعندما يتم الترسيب بمحلول NH_3 فإن أملاح الأمونيوم تكبح التفاعل نظراً لأن $Mn(OH)_2$ يذوب فى محاليل أملاح الأمونيوم .

٣ ـ ان الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة ، باستثناء الكوبلت ، لا تعرقل عملياً هذا التفاعل . إلا أنه من الأفضل عزلها مسبقاً .

٤ ـ ان الايونات ـ المختزلات تعرقل التفاعل . ولهذا ينبغى فى أول الأمر ترسيب $Mn(OH)_2$ بهيدروكسيد الصوديوم ، وبعد ترشيح الراسب وغسله للتخلص من بقايا المختزلات يبلل بلطف وهو على ورقة الترشيح بفوق أكسيد الهيدروجين . فتظهر عندئذ بقعة بنية مسودة من H_2MnO_3 .

٥ ـ لا يجوز إجراء التفاعل فى وجود الايونات S^{2-} التى تختزل H_2O_2 وتكون مع الايونات Fe^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} فى محلول قلوى رواسب سوداء من الكبريتيدات . وهذه الأخيرة قد تؤخذ خطأ على أنها H_2MnO_3 .

٦ ـ تؤثر المؤكسدات الأخرى بما فى ذلك Cl_2 و Br_2 تأثيراً مماثلاً لتأثير H_2O_2 . ففى وجود الحفاز ($CuSO_4$) يؤكسد NaBrO فى وسط قلوى الايونات Mn^{2+} إلى الايونات MnO_4^- ويتلون المحلول عندئذ بلون قرمزى .

أكسدة الايونات Mn^{2+} إلى الايونات MnO_4^- فى وسط حمضى : تتأكسد مركبات المنجنوز فى وسط حمضى بالمؤكسدات القوية وتتحول إلى حمض المنجنيك . ومن أهم تفاعلات الأكسدة فى وسط من حمض الكبريتيك أو النتريك ، تفاعل الايونات Mn^{2+} مع PbO_2 أو Pb_3O_4 . فهنا تتأكسد مركبات المنجنيز الثنائى التكافؤ (Mn^{2+}) العديمة اللون إلى مركبات المنجنيز السباعى التكافؤ (MnO_4) الملونة بلون أحمر ـ بنفسجى :

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

$$Mn^{2+} - 5e^- + 4H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8H^+ \quad | \; 2$$

$$PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O \quad | \; 5$$

و بالشكل الايونى :

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

وفى وجود المختزلات . بما فى ذلك HCl أيضاً . تختزل المؤكسدات و MnO_4^- ، وهذا لا يجوز تحميض المحاليل بحمض الهيدروكلوريك .

أجر أكسدة الايونات Mn^{2+} إلى الايونات MnO_4^- . وهذا الغرض ضع فى أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للمنجنيز (نيترات أو كبريتات وليس كلوريد) . أضف ٥ نقاط من حمض النتريك المخفف (١ : ١) وكمية قليلة من المؤكسد (ثانى أكسيد الرصاص) ثم سخن المخلوط حتى الغليان . صب فى هذا الأنبوب ١ ـ ٢ ملل من الماء المقطر بدون تحريك محتويات الأنبوب ثم اترك المخلوط ليستقر فترة من الزمن . فيظهر لون أحمر قرمزى ناجم عن تكوّن حمض المنجنيك . ونظراً لأن PbO_2 قد يحتوى على شوائب من مركبات المنجنيز ، ينصح بإجراء تجربة تمهيدية تراعى فيها الشروط السابقة نفسها ولكن بدون إضافة المحلول المدروس . ففى حال عدم وجود الشوائب لن يظهر اللون المذكور أعلاه .

ان تفاعل أكسدة Mn^{2+} إلى حمض المنجنيك هو تفاعل حساس جداً للكشف عن المنجنيز الثنائى التكافؤ .

شروط إجراء التفاعل . ١ـ يجب أن يكون تركيز أيونات الهيدروجين عاليًا بحيث يوافق تركيز $[H^+]$ فى حمض النتريك ذى التركيز ٦ ع .

٢ ـ تعرقل المختزلات (Cl^- و Br^- و I^- و H_2O_2 وغيرها) سير هذا التفاعل ويجب عزلها مسبقاً . ولهذا الغرض تضاف إلى كمية قليلة (٣ ـ ٥ نقاط) من المحلول المدروس ٥ نقاط من محلول NaOH أو KOH ذى التركيز ٢ع . فيترسب عندئذ هيدروكسيد المنجنوز الذى لا يذوب فى الماء . يرشح الراسب ويغسل للتخلص من المختزلات ثم يذاب فى حمض النتريك . يعالج محلول حمض النتريك

الناتج للتأكد من وجود ايونات المنجنيز وذلك بغليه مع ٠,١ ـ ٠,٢ ج من مؤكسد ما (PbO_2 ، Pb_3O_4 ، $NaBiO_3$ ، $(NH_4)_2S_2O_8 + AgNO_3$ وغيرها) .

٣ ـ عندما تستخدم فوق الكبريتات كمؤكسد فإنه يتكون راسب بنى من MnO_2 . ولا يتكون هذا الأخير فى وجود ايونات الفضة بل يتكون MnO_4^- (الحفز) . أما الايونات التى تكوّن مع Ag^+ أملاحاً غير ذوابة ، فتعرقل التفاعل الحفزى .

٤ ـ ينبغى ألا يؤخذ أثناء إجراء التفاعل أكثر من نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس وذلك لتفادى حدوث تفاعل الأكسدة والاختزال :

$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + 4H^+$$

٥ ـ يساعد التسخين على حدوث التفاعل . إلا أن التسخين الشديد يفكك $HMnO_4$ ويتكون عندئذ MnO_2 .

التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم : عند تفاعل Na_2CO_3 و K_2CO_3 مع أملاح كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة تتكون الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية والهيدروكسيدات . وهكذا فإن الأيونات Mn^{2+} و Fe^{2+} تكون غالبًا الكربونات :

$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow \downarrow MnCO_3$$

وتكون ايونات الخارصين والنيكل والكوبلت الكربونات الهيدروكسيلية :

$$2Zn^{2+} + 3CO_3^{2-} + 2HOH \longrightarrow \downarrow Zn_2(OH)_2CO_3 + 2HCO_3^-$$

أما أيونات الألومنيوم والكروم فتعطى الهيدروكسيدات :

$$2Al^{3+} + 6CO_3^{2-} + 6HOH \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 6HCO_3^-$$

تذوب جميع الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية فى الأحماض العضوية والمعدنية . وتذوب كربونات الخارصين الهيدروكسيلية فى محلول NaOH مكونة عندئذ الخارصينات . وتذوب كربونات الخارصين والكوبلت والنيكل الهيدروكسيلية فى محلول NH_3 حيث تتكون عندئذ مركبات معقدة هى النشادرات . ولا تذوب فى

محاليل أملاح الأمونيوم سوى كربونات وهيدروكسى كربونات الخارصين والحديدوز والكوبلت والنيكل .

وتترسب بفعل $(NH_4)_2CO_3$ كربونات المنجنيز والحديدوز وهيدروكسى كربونات وهيدروكسيدات الحديديك والكروميك والألومنيوم . أما الكاتيونات Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، فلا تترسب كلياً بفعل $(NH_4)_2CO_3$ على هيئة هيدروكسى كربونات . وتؤدى إضافة كمية زائدة من الكاشف إلى ذوبانها كليًا . وتتحول جميع الكربونات الهيدروكسيلية أثناء الغليان إلى هيدروكسيدات أما الكربونات الهيدروكسيلية للكاتيونات الثلاثية الشحنة (Fe^{3+} و Cr^{3+} و Al^{3+}) فتتحول إلى هيدروكسيدات حتى فى البرد .

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : تعطى الايونات Mn^{2+} بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسباً أبيض من فوسفات المنجنيز :

$$3Mn^{2+} + 2PO_4^{3-} \longrightarrow \downarrow Mn_3(PO_4)_2$$

وتذوب هذه الفوسفات فى حمض الخليك (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦) خلافًا لـ $AlPO_4$ و $CrPO_4$ و $FePO_4$.

بند ٢٩ ـ تفاعلات الايونات Ni^{2+}

التفاعل مع القلويات الكاوية وماء الكلور : ضع فى انبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للنيكل وأضف إليها ٥ نقاط من محلول NaOH أو KOH ثم ٥ نقاط من ماء الكلور أو ماء البروم المخضر حديثاً وسخن المخلوط . عندئذ يتكون فى أول الأمر راسب أخضر من هيدروكسيد النيكلوز $Ni(OH)_2$ يتأكسد بعد ذلك إلى راسب أسود بنى من هيدروكسيد النيكليك :

$$Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Ni(OH)_2$$

$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- \longrightarrow \downarrow 2Ni(OH)_3 + 2Br^-$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن تكون قيمة pH المحلول أكبر من 7 .

٢ ـ لا تضاف المؤكسدات إلا بعد ترسب $Ni(OH)_2$. وتنخفض المحلول لدى إضافة ماء البروم أو الكلور نظراً لأن هذا الماء يحتوى على أحماض حرة . لذا ، فمن المستحسن إضافة كمية زائدة من مادة قلوية تعادل الايونات H^+ وتمنع إنخفاض pH المحلول إلى قيمة أقل من 7 .

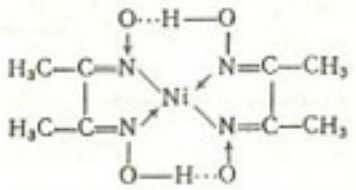
٣ ـ يجرى ترسيب $Ni(OH)_2$ وكذلك الأكسدة أثناء التسخين .

٤ ـ لا يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين $Ni(OH)_2$ إلى $Ni(OH)_3$ (وهذا ما يميز ايونات النيكل عن ايونات الكوبلت) .

٥ ـ ان ظهور الراسب $Ni(OH)_3$ ممكن حتى بعد ارتباط الايونات Ni^{2+} فى الايون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (خلافًا لأيونات الكوبلت) .

٦ ـ تعرقل التفاعل ايونات المنجنيز والكوبلت وإلى حد ما ايونات الحديد ، لذا يجب عزلها جميعاً مسبقاً . وعندما توجد الايونات Co^{2+} فقط ، يجب ربطها مسبقاً بالايونات المعقدة $[Co(CN)_6]^{3-}$ وذلك لأن $Co(OH)_3$ لن تترسب من جراء تأثير المؤكسدات القوية على هذه الايونات فى محلول قلوى .

تفاعل تشوجايف : التفاعل فى انبوب اختبار . ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح للنيكل وأضف إليها ٣ ـ ٥ نقاط من محلول NH_3 و ٢ ـ ٣ نقاط من محلول كحول لثنائى ميثيل الجليوكسيم . فيتكون عندئذ راسب أحمر وردى ناصع من ملح معقد لثنائى ميثيل جليوكسيمات النيكل :



التفاعل النقطى . نقّط على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المدروس ونقطة من محلول كحولى لثنائى ميثيل الجليوكسيم . عالج الورقة المبللة بأبخرة النشادر المتصاعد من جفنة من البورسلين . فعندما تشبع الورقة كافياً بالنشادر تظهر عليها فى حال وجو النيكل بقعة حمراء .

يجرى التفاعل على نحو آخر فى حال وجود الأيونات Fe^{3+} وFe^{2+} وCu^{2+} وPb^{2+} وذلك لأن اللون الأحمر يظهر فى وجود الأيونات Fe^{2+} أيضًا . كما تكوّن الأيونات Fe^{3+} أثناء المعالجة بالنشادر بقعة بنية محمرة . ويظهر راسب أحمر بنى عند تفاعل الأيونات Cu^{2+} مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم . أما تفاعلها مع النشادر فيعطى راسباً أزرق وهلم جرا .



ل . أ . تشوجايف (١٨٧٣ ـ ١٩٢٢) كيميائى سوفيتى مشهور اكتشف فى عام ١٩٠٥ تفاعلا حساسا جديدا لأيونات النيكل مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يجرى التفاعل عند pH=8 وهذا يوافق محلولاً نشادرياً ضعيفاً .

٢ ـ تحدث كاتيونات الحديدوز تلويناً أحمر أيضاً . ولهذا فإن تفاعل تشوجايف يعطى نتائج صحيحة فى حال غياب الأيونات Fe^{2+} فقط .

٣ ـ إن وجود كميات قليلة من الأيونات Co^{2+} لا يعرقل الكشف عن أيونات النيكل .

٤ ـ عند وجود أيونات الحديديك يضاف مسبقا إلى المحلول المدروس ملح طرطرات البوتاسيوم والصوديوم (ملح سيجنيت Seignette salt أو ملح روشيل Rochelle salt) أو NH_4F لربط الأيونات Fe^{3+} فى أيون معقد وذلك لمنع تشكل هيدروكسيد الحديديك فى المحلول النشادرى .

٥ ـ يجب عزل أيونات النحاس ، وذلك لأنه يتفاعلها مع ثنائى ميثيل الجليوكسيم يظهر لون أحمر بنى بينما يظهر لون أزرق من جراء تفاعلها مع النشادر .

٦ ـ تزداد كثيرا حساسية التفاعل فى وجود المؤكسدات مثل البروم واليود وفوق الكبريتات وغيرها . ويكون ناتج الأكسدة غير ثابت ، لذا تضاف المؤكسدات أولا ويضاف بعدها محلول النشادر المائى إلى مخلوط محضر مسبقا من محلولى ملح النيكل وثنائى ميثيل الجليوكسيم . فيتفكك المركب الملون عند وجود فائض كبير من المؤكسدات القوية .

التفاعل مع النشادر والكربونات والفوسفات الأحادية الحمضية للفلزات القلوية والأمونيوم : تعطى الأيونات Ni^{2+} مع NH_3 راسبًا أخضر من $Ni(OH)_2$ يذوب على غرار $Zn(OH)_2$ فى محاليل NH_4Cl و NH_3 والأحماض (أنظر بند ٢٣ ، ص٢٨٠) . وتعطى هذه الأيونات مع Na_2CO_3 و $(NH_4)_2CO_3$ راسبًا أخضر من هيدروكسى كربونات النيكل $Ni(OH)_2CO_3$ يذوب فى محاليل $(NH_4)_2CO_3$ و NH_4Cl و NH_3 والأحماض (أنظر بند ٢٨ ، ص٢٩٥) . وتعطى الأيونات Ni^{2+} بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسبًا أخضر من فوسفات النيكل $Ni_3(PO_4)_2$ يذوب فى محلول النشادر المائى وحمض الخليك (خلافًا لـ $AlPO_4$ و $CrPO_4$ و $FePO_4$) .

بند ٣٠ ـ تفاعلات الأيونات Co^{2+}

التفاعل مع نتريت البوتاسيوم : أضف إلى ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للكوبلت ٢ ـ ٣ نقاط من حمض الخليك و ٥ نقاط من محلول KNO_2 ثم حك جدران الأنبوب بقضيب زجاجى . فيتكون عندئذ راسب بلورى أصفر من كوبلتى نتريت البوتاسيوم $K_3[Co(NO_2)_6]$. ويجرى هذا التفاعل على النحو التالى : يتكون فى أول الأمر حمض النتروز من جراء تفاعل نتريت البوتاسيوم مع حمض الخليك :

$$KNO_2 + CH_3COOH \rightleftharpoons HNO_2 + CH_3COOK$$

، يؤكسد هذا الحمض أيونات الكوبلتوز إلى أيونات الكوبلتيك :

$$Co^{2+} + HNO_2 + CH_3COOH \longrightarrow Co^{3+} + NO + H_2O + CH_3COO^-$$

وتكون الأيونات Co^{3+} بتفاعلها مع أيونات النتريت معقد الكوبلتى نتريت $[Co(NO_2)_6]^{3-}$:

$$Co^{3+} + 6NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-}$$

ويعطى هذا المعقد بتفاعله مع أيونات البوتاسيوم راسبا من $K_3[Co(NO_2)_6]$:

$$3K^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \longrightarrow \downarrow K_3[Co(NO_2)_6]$$

ويمكن كتابة معادلة هذا التفاعل كما يلى :

$$Co + KNO_2 + 6KNO_2 + 2CH_3COOH \xrightarrow{e^-} K_3[Co(NO_2)_6] + NO\uparrow + 2CH_3COO^- + 4K^+ + H_2O$$

ويصلح هذا التفاعل للكشف عن الأيونات Co^{2+} فى وجود الأيونات Ni^{2+} . أما شروط سيره فشبيهة بالشروط التى سبق ذكرها عند وصف تفاعلات الأيونات K^+ (انظر الباب الثانى ، بند ٢٥ ، ص ١٠٦) .

التفاعل مع ثيوسيانات الأمونيوم : التفاعل فى أنبوب اختبار. ضع فى أنبوب اختبار ٣ نقاط من محلول ملح ما للكوبلت وأضف إليها قليلا (على طرف الملوق) من NH_4NCS البلورى أو عدة قطرات من محلوله المركز ، ثم خض جيدا محتويات الأنبوب . عندئذ يظهر لون أزرق ناجم عن تشكل الأنيون المعقد $[Co(NCS)_4]^{2-}$:

$$Co^{2+} + 2NCS^- \longrightarrow Co(NCS)_2$$

$$2NCS^- + Co(NCS)_2 \longrightarrow [Co(NCS)_4]^{2-}$$

ولرفع حساسية التفاعل يضاف إلى المحلول الناتج خليط مؤلف من ٠,٥ ملل من الاثير الأثيلى و ٠,٥ ملل من الكحول الأميلى . وعند خض المحلول مع هذين المذيبين العضويين يذوب معقد الثيوسيانات فيهما ويطفو فوق الماء ملوّنا الطبقة العليا بلون أزرق شديد .

التفاعل النقطى . ضع نقطة من المحلول المدروس على صفيحة من البورسلين وأضف إليها عدة نقاط من محلول NH_4NCS فى الأميتون . فيظهر لون أزرق فى وجود الأيونات Co^{2+} .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل فى وسط محايد ($pH = 7$) أو ضعيف الحمضية ($pH = 6$) .

٢ ـ يجب أن يكون محلول NH_4NCS مركزا ، والأفضل من ذلك هو أن يستخدم فى هذا التفاعل الملح البلورى .

٣ ـ عند إضافة NH_4NCS البلورى تخضّ محتويات الأنبوب خضا قويا إلى أن يذوب الملح كله .

٤ ـ لا تعرقل أيونات النيكل هذا التفاعل .

٥ ـ يؤدى وجود الأيونات Fe^{3+} إلى تكون $Fe(NCS)_3$ الملون بلون أحمر دموى يحجب اللون الأزرق الدالّ على وجود الأيونات Co^{2+} . وهذا فبغرض إجراء التفاعل فى وجود الأيونات Fe^{3+} تضاف إلى المحلول مركبات (حمض الطرطريك ، فلوريدات الفلزات القلوية وحمض الفوسفوريك وغيرها) تكوّن معقدات مع الحديد .

تفاعل أيلينسكى : ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما من الكوبلت و ١ ـ ٢ نقطة من حمض الخليك و ٣ نقاط من محلول α ـ نتروزو ـ ـ β نافتول ، ثم سخن محتويات الأنبوب . فيتكون عندئذ راسب بنى محمر من ملح معقد للكوبلت مع α ـ نتروزو ـ β ـ نافتول يوافق الصيغة التالية : $Co[C_{10}H_6(NO)O]_3$.

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يجرى التفاعل عند pH مساوية ٣ ـ ٤ .

٢ ـ يجب استعمال محلول للكاشف محضّر حديثا .

٣ ـ من الضرورى إضافة كمية زائدة من الكاشف وذلك لأن قسما منه يستهلك فى أكسدة الأيونات Co^{2+} إلى الأيونات Co^{3+} .

٤ ـ ان الكشف عن أيونات الكوبلت بهذا التفاعل ممكن فى وجود أيونات النيكل التى تكون مع الكاشف المذكور مركبا ملونا بلون أصفر مائل إلى البنى .

التفاعل مع زئبق ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم : ضع على صفيحة زجاجية نقطة من المحلول المدروس المحمض قليلا بحمض الخليك وأضف إليها نقطة من محلول $(NH_4)_2[Hg(NCS)_4]$ فتتكون فى وجود الأيونات Co^{2+} بلورات ذات لون أزرق غامق من زئبق ثيوسيانات الكوبلت $Co[Hg(NCS)_4]$ يسهل تمييزها تحت الميكروسكوب (الشكل ٤٣) .

$$Co(NO_3)_2 + (NH_4)_2[Hg(NCS)_4] \longrightarrow Co[Hg(NCS)_4] + 2NH_4NO_3$$

أو فى شكل أيونى:

$$Co^{2+} + [Hg(NCS)_4]^{2-} \longrightarrow \downarrow Co[Hg(NCS)_4]$$



الشكل ٤٣ . بلورات $Co[Hg(NCS)_4]$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل عند $pH < 7$.

٢ ـ إن إضافة نقطة من محلول يحوى الأيونات Zn^{2+} تساعد على أن يظهر فورًا راسب من ملح مختلط من الكوبلت والخارصين .

٣ ـ هذا التفاعل مميز . ولا تعيقه من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة سوى الأيونات Fe^{3+} .

تكوّن الأيونات Zn^{2+} راسبا بلوريا أبيض من $Zn[Hg(NCS)_4]$ (أنظر بند ٢٧ . ص ٢٩٠) .

تضاف فى حال وجود الأيونات Fe^{3+} نقطة أو نقطتان من محلول مركز من

NH_4F أو يضاف قليل من بلوراته على طرف الملوق ، فيتكون عندئذ الأيون المعقد $[FeF_6]^{3-}$ الذى لا يتفاعل مع الكاشف .

التفاعل مع هيدروكسيدى الصوديوم والبوتاسيوم والنشادر وكربونات وفوسفات القلزات القلوية والأمونيوم : تكوّن الأيونات Co^{2+} بتفاعلها مع NaOH و KOH و NH_3 راسبا أزرق من ملح قاعدى للكوبلت يتحول أثناء تسخينه إلى راسب وردى من $Co(OH)_2$ (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٩) . وتكوّن الأيونات Co^{2+} عند تفاعلها مع Na_2CO_3 و $(NH_4)_2CO_3$ راسبا ورديا من هيدروكسى كربونات الكوبلت $Co_2(OH)_2CO_3$ (انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٥) . كما تعطى مع Na_2HPO_4 راسبا بنفسجيا من $Co_3(PO_4)_2$ (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦) .

وتذكّرنا خواص المركبات المذكورة بخواص مركبات النيكل الموافقة .

التفاعلات الجزئية للأيونات Co^{2+} وغيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة : تقوم التفاعلات الجزئية لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة فى أغلب الحالات على الفصل المسبق للأيونات المعيقة للتفاعل ومن ثم الكشف عن الأيونات المطلوبة بالتفاعلات شبه الميكرونية المذكورة أعلاه .

ويكشف عن أيونات الألومنيوم على هيئة $Al(OH)_3$. وعن أيونات الكروم على هيئة CrO_4^{2-} . وأيونات الحديديك على هيئة $Fe_4[Fe(CN_6]_3$ أو $Fe(NCS)_3$. وأيونات الحديدوز على هيئة $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ، وأيونات المنجنيز على هيئة MnO_2 و MnO_4^- ، وأيونات النيكل على هيئة ثنائى ميثيل جليوكزيمات ، وأيونات الكوبلت على هيئة $[Co(NCS)_4]^{2-}$.

بند ٣١ ـ تفاعلات أيونات التيتانيوم (IV)

التفاعل مع فوق أكسيد الهيدروجين : ضع فى أنبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المدروس و٢ ـ ٣ نقاط من H_2SO_4 المخفف و١ ـ ٢ نقطة من H_2O_2 ، فيظهر فى وجود أيونات التيتانيوم (IV) لون أصفر برتقالى ناجم عن تكوّن

$H_2[TiO_2(SO_4)_2]$* ويزول اللون الأصفر البرتقالى بسرعة عند إضافة فلوريد الأمونيو إلى المحلول ، حيث يتحول هنا التيتانيوم (IV) ، الذى يميل كثيرا إلى تشكيل المركبات المعقدة ، إلى $[TiF_6]^{2-}$.

تفاعل التفكك المائى لأملاح التيتانيوم (IV): تتحلماً أملاح التيتانيوم(IV) بسهولة فى المحاليل المائية :

$$TiCl_4 + 4HOH \rightleftharpoons Ti(OH)_4 + 4HCl$$

ويكون $Ti(OH)_4$ الناتج غير ثابت ، فهو يتفكك معطيا $TiO(OH)_2$ أو H_2TiO_3 و TiO_2 .

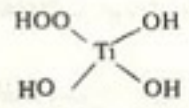
وعند غلى المحاليل الضعيفة الحمضية فترة طويلة يترسب كميا Ti^{4+} على هيئة حمض β ـ التيتانيك H_2TiO_3 .وعلى هذه الخاصة تقوم عملية فصل Ti^{4+} عن كاتيونات المجموعة الثالثة الأخرى .

بند ٣٢ ـ عرض حول تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

يتضمن الجدول ١١ عرضا لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

قم وحدك باستخلاص النتائج من هذا الجدول (انظر الباب الثانى ، بند ٢٨ ص ١١٨ والباب الثالث ، بند ٢٣ ، ص ١٩٠) .

* ان المركب المذكور هو مشتق من أحد أحماض التيتانيك البيروكسودية . وهذه الأخيرة عبارة عن حمض الأورثوتيتانيك H_4TiO_4 أو $Ti(OH)_4$ الذى تحل فيه المجموعات الهيدروبيروكسيدية HOO^- جزئيا أو كليا محل المجموعات الهيدروكسيلية . مثال ذلك



وتعطى أحماض التيتانيك البيروكسودية لدى تفاعلها مع حمض الكبريتيك كبريتات التيتانيك البيروكسودية الموافقة .

تعليمات حول طريقة الكشف

التفاعلات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

التفاعلات على الأيونات Al^{3+} :

١ ـ مع محلول مشبع من كلوريد الأمونيوم : يتكون راسب أبيض $Al(OH)_3$ من محلول الألومينات ؛

٢ ـ مع الأليزارين : يتكون لك ألومنيومى ذو لون أحمر شديد .

التفاعلات على الأيونات Cr^{3+} :

أكسدة الأيونات Cr^{3+} إلى الأيونات Cr^{6+} .

التفاعلات على الأيونات Fe^{3+} :

١ ـ مع $K_4[Fe(CN)_6]$: يتكون فى وسط حمضى راسب أزرق غامق يدعى زرقة بروسيا ؛

٢ ـ مع ثيوسيانات الأمونيوم : يتكون $Fe(NCS)_3$ ذو لون أحمر دموى .

التفاعلات على الأيونات Fe^{2+} :

مع $K_3[Fe(CN)_6]$: يتكون فى وسط حمضى راسب يسمى بأزرق ترينبل .

التفاعلات على الأيونات Zn^{2+} :

١ ـ مع كبريتيد الهيدروجين فى محلول منظم أسيتاتى أو فورماتى : يتكون راسب أبيض من كبريتيد الخارصين ؛

٢ ـ التفاعل البلورى تحت الميكروسكوب لتشكل المعقد $Zn[Hg(NCS)_4]$.

التفاعلات على الأيونات Mn^{2+} :

أكسدة الأيونات Mn^{2+} بثانى أكسيد الرصاص إلى الأيونات MnO_4^- فى وسط من حمض النتريك وفى غياب المختزلات (Cl^- ، Br^- ، I^- و H_2O_2 وغيرها) .

التفاعلات على الأيونات Ni^{2+} :

مع ثنائ ميثيل جليوكزيم (تفاعل تشوجايف) : يتكون راسب أحمر وردى ناصع

الكواشف	الكاتيونات			
	Ti^{4+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
١	٢	٣	٤	٥
$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$ + (الكاشف العام للمجموعة)	راسب أبيض من $Ti(OH)_4$. يذوب في HCl . يتحول أثناء التسخين وبعد حفظه فترة من الزمن إلى حمض β ـ التيتانيك الذي لا يذوب في الأحماض	راسب أبيض من $Al(OH)_3$	راسب أخضر من $Cr(OH)_3$ يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أسود من $Fe_2S_3 + FeS$. يذوب في الأحماض المعدنية
NaOH أو KOH	راسب أبيض من $Ti(OH)_4$. يذوب كليًا في HCl وجزئيًا في كمية زائدة من الكاشف	راسب أبيض من $Al(OH)_3$ يذوب في الأحماض وكمية زائدة من مادة قلوية	راسب أخضر من $Cr(OH)_3$ يذوب في الأحماض وكمية زائدة من مادة قلوية	راسب أحمر بني من $Fe(OH)_3$. يذوب في الأحماض
NH_3	راسب أبيض من $Ti(OH)_4$. لا يذوب في كمية زائدة من الكاشف	$Al(OH)_3$ يساعد NH_4Cl على ترسيبه	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
Na_2CO_3 أو $(NH_4)_2CO_3$	راسب أبيض من $Ti(OH)_4$	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	راسب أحمر بني من $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$ يتحول أثناء الغليان إلى $Fe(OH)_3$

١	٢	٣	٤	٥
Na_2HPO_4	راسب أبيض من $Ti(HPO_4)_2$ لا يذوب في حمض الخليك . يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $AlPO_4$ لا يذوب في حمض الخليك . يذوب في القلويات	راسب أخضر من $CrPO_4$ لا يذوب في حمض الخليك . يذوب في القلويات	راسب أبيض مصفر من $FePO_4$
CH_3COONa (أثناء التسخين)	راسب أبيض من $TiO(OH)_2$	راسب أبيض من $Al(OH)_2(CH_3COO)$ يذوب في الأحماض والقلويات	راسب أخضر من $Cr(OH)_2(CH_3COO)$ (في وجود الأيونات Fe^{3+}) . يذوب في الأحماض والقلويات	راسب بني محمر من $Fe(OH)_2(CH_3COO)$
المؤكسدات	$Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$	—	$Cr^{3+} \xrightarrow{OH^-} CrO_4^{2-}$ أصفر $Cr^{3+} \xrightarrow{H^+} Cr_2O_7^{2-}$ برتقالي	—
المختزلات	$Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$	—	$CrO_4^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$ $Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow Cr^{3+}$	$Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$
H_2O_2	لون أصفر برتقالي $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$	—	لون أزرق شديد CrO_5	$Fe(OH)_3$ في وسط قلوي

الكواشف	الكاتيونات				
	Fe^{3+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
١	٢	٣	٤	٥	٦
$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$ + (الكاشف العام للمجموعة)	راسب أسود من FeS يذوب فى الأحماض المعدنية	راسب أبيض من ZnS يذوب فى الأحماض المعدنية	راسب ذو لون لحمى من MnS . يذوب فى الأحماض المعدنية	راسب أسود من NiS . لا يذوب فى HCl المخفف	راسب أسود من CoS . لا يذوب فى HCl المخفف
KOH أو NaOH	راسب أخضر من $Fe(OH)_2$ يتحول أثناء الأكسدة إلى $Fe(OH)_3$. يذوب فى محلول NH_4Cl وفى الأحماض	راسب أبيض من $Zn(OH)_2$ يذوب فى محاليل NH_3 و NH_4Cl وفى الأحماض	راسب أبيض من $Mn(OH)_2$ يتحول اثناء الأكسدة إلى راسب بنى مسود من $MnO(OH)_2$. يذوب فى الأحماض	راسب أخضر من $Ni(OH)_3$ يذوب فى محاليل NH_3 و NH_4Cl وفى الأحماض	راسب أزرق من الملح القاعدى يتحول أثناء التسخين إلى $Co(OH)_2$ الوردى اللون . يذوب فى محاليل NH_3 و NH_4Cl وفى الأحماض
NH_3	$Fe(OH)_2$	$Zn(OH)_2$ يذوب فى كمية زائدة من الكاشف	$Mn(OH)_2$ يذوب فى محلول NH_4Cl	$Ni(OH)_2$ يذوب فى كمية زائدة من الكاشف	$Co(OH)_2$ يذوب فى كمية زائدة من الكاشف

١	٢	٣	٤	٥	٦
Na_2CO_3 أو $(NH_4)_2CO_3$	راسب أبيض من $FeCO_3$ يتحول لونه فى الهواء تدريجيًا إلى لون بنى $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$	راسب أبيض من $Zn_3(OH)_2CO_3$. يذوب فى المواد القلوية ومحاليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$	راسب أبيض من $MnCO_3$ يتحول فى الهواء إلى لون بنى $MnO(OH)_2$	راسب أخضر من $Ni_2(OH)_2CO_3$. يذوب فى محاليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$ و NH_4Cl	راسب وردى من $CO_2(OH)_2CO_3$ يذوب فى محاليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$ و NH_4Cl
Na_2HPO_4	راسب أبيض من $Fe_3(PO_4)_2$. يذوب فى حمض الخليك	راسب أبيض من $Zn_3(PO_4)_2$ يذوب فى القلويات ومحاليل NH_3 وحمض الخليك	$Mn_3(PO_4)_2$ يذوب فى حمض الخليك	راسب أخضر من $Ni_3(PO_4)_2$. يذوب فى محاليل النشادر وحمض الخليك	راسب بنفسجى من $Co_3(PO_4)_2$. يذوب فى محاليل النشادر وحمض الخليك
CH_3COONa أثناء التسخين	–	–	–	–	–
المؤكسدات	$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$	—	$Mn^{2+} \longrightarrow H_2MnO_3$ بنى $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^{2-}$ أخضر $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^-$ أحمر بنفسجى	$Ni^{2+} \longrightarrow Ni(OH)_3$ بنى مسود	$Co^{2+} \longrightarrow Co(OH)_3$ بنى
المختزلات	–	–	$MnO(OH)_2 \longrightarrow Mn^{2+}$ $MnO_4^{2-} \longrightarrow Mn^{2+}$ $MnO_4^- \longrightarrow MnO_2 \longrightarrow Mn^{2+}$	$Ni^{3+} \longrightarrow Ni^{2+}$	$Co^{3+} \longrightarrow Co^{2+}$
H_2O_2	–	–	راسب بنى من H_2MnO_3	–	راسب بنى من $Co(OH)_3$ فى وسط قلوى

من ملح معقد لثنائى ميثيل جليوكسيمات النيكل .

التفاعلات على الأيونات Co^{2+} :

١ ـ مع نتريت البوتاسيوم : يتكون راسب بلورى أصفر من كوبلتى نتريت البوتاسيوم ؛

٢ ـ التفاعل مع ثيوسيانات الأمونيوم فى وجود الكحول الأميلى حيث يرافق هذا التفاعل ظهور لون أزرق ناجم عن تكون الأنيونات المعقدة $[Co(NCS)_4]^{2-}$ ؛

٣ ـ مع زئبق ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم : تتكون بلورات زرقاء غامقة من $Co[Hg(NCS)_4]$ يسهل تمييزها تحت الميكروسكوب .

التفاعلات على Ti^{4+} :

١ ـ التفاعل مع فوق أكسيد الهيدروجين : ظهور لون أصفر برتقالى ناجم عن تكوّن أحماض التيتانيك البيروكسودية ؛

٢ ـ تفاعل التفكك المائى لأملاح Ti^{4+} أثناء التسخين : يتكون حمض β ـ التيتانيك الذى لا يذوب فى الأحماض المعدنية .

التفاعلات المقترحة لعزل وفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

١ ـ تفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية بفعل الكاشف العام لهذه المجموعة .

٢ ـ تفصل الأيونات Ti^{4+} عن غيرها من كاتيونات المجموعة الثالثة على هيئة حمض β ـ التيتانيك ، وذلك بغلى المحاليل الضعيفة الحمضية .

٣ ـ تفصل فئة الأيونات Al^{3+} و Cr^{3+} و Zn^{2+} عن أيونات الحديد والنيكل والكوبلت والمنجنيز بفعل كمية زائدة من NaOH أو KOH .

٤ ـ تفصل فئة الأيونات Zn^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} ، التى تكوّن نشادرات ذوابة فى الماء ، عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثالثة بفعل كمية زائدة من النشادر .

٥ ـ تفصل الأيونات Al^{3+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} و Ti^{4+} عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة فوسفات لا تذوب فى حمض الخليك ، ويتم ذلك تحت تأثير فوسفات الصوديوم الحمضية ثم إذابة الراسب الناتج فى حمض الخليك .

٦ ـ يمكن فصل الأيونات Zn^{2+} على هيئة كبريتيد وذلك بفعل كبريتيد الهيدروجين فى وسط منظم من حمض الفورميك والفورمات .

وينصح بأن :

١ ـ يراجع الطالب البنود المناظرة من الكتاب لمعرفة كيفية فصل الأيونات Al^{3+} عن الأيونات Cr^{3+} وZn^{2+} والأيونات Co^{2+} عن الأيونات Ni^{2+} والأيونات Mn^{2+} عن الأيونات Al^{3+} وCr^{3+} و Zn^{2+} .

٢ ـ تجرى التفاعلات والحسابات الموافقة لها بناء على توجيهات الأستاذ المشرف .

٣ ـ تكتب معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال بشكليها الجزيئى والأيونى .

٤ ـ يجب الانتباه إلى أن :

(أ) بعض كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة تكوّن هيدروكسيدات ذوابة فى كمية زائدة من KOH و NH_3 و NH_4Cl (ما هى ؟) وتكوّن فوسفات لا تذوب فى الماء ولكنها تذوب فى HCl و CH_3COOH و NH_3 و KOH (ما هى ؟) .

(ب) تتفاعل بعض هذه الكاتيونات بسهولة مع المؤكسدات (ما هى ؟) والمختزلات (ما هى ؟) .

(جـ) يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين بأشكال مختلفة مع مختلف الكاتيونات (ما هى هذه الكاتيونات ؟) ، أما كبريتيد الأمونيوم ، فيتفاعل مع بعض الكاتيونات (ما هى ؟) مكونا كبريتيدات أو هيدروكسيدات (ما هى هذه الكاتيونات ؟) .

(د) بإمكان بعض الكاتيونات الاختفاء (ما هى وتحت أية ظروف ؟) .

(هـ) تدون المشاهدات فى دفتر المخبر .

بند ٣٣ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

يمكن أن يتم تحليل مخلوط من الكاتيونات بطرق مختلفة . ويتوقف اختيار طريقة السير المنتظم للتحليل على معطيات الاختبارات التمهيدية .

الاختبارات التمهيدية : تجرى هذه الاختبارات على عينات منفصلة من المحلول المدروس ، حيث يكشف فيها عن الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} وذلك لأن الأيونات Fe^{2+} يمكن أن تتأكسد فى عملية التحليل إلى Fe^{3+} ، فى حين تختزل الأيونات Fe^{3+} إلى Fe^{2+} . وهذا ما يجعل وجودها أمرا غير مؤكد .

الكشف عن الأيونات Fe^{2+} . يستدل على وجود أيونات الحديدوز من تشكل راسب أزرق غامق يسمى بأزرق تيرنبل (أنظر بند ٢٦ ، ص ٢٨٧) . ويظهر هذا الراسب بفعل $K_3[Fe(CN)_6]$.

الكشف عن الأيونات Fe^{3+} . يستدل على وجود أيونات الحديديك من تشكل راسب أزرق غامق يدعى زرقة بروسيا ، ويظهر هذا الراسب بفعل $K_4[Fe(CN)_6]$ ، كما يستدل على وجودها من ظهور لون أحمر دموى بفعل NH_4NCS (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٤) . وبعد اجراء الاختبارات التمهيدية يمكن الشروع بعملية التحليل المنتظمة .

الكشف عن الأيونات Ti^{4+} وعزلها : يكشف عن أيونات التيتانيوم(IV) بتفاعلها مع فوق أكسيد الهيدروجين فى وسط حمضى حيث يظهر لون أصفر برتقالى ناجم عن تشكل أحماض التيتانيك البيروكسودية . (انظر بند ٣١ ، ص ٣٠٤) .

وإذا ثبت وجود Ti^{4+} ، يغلى المحلول الضعيف الحمضية ، فيظهر عندئذ راسب من حمض β ـ التيتانيك . يرشح هذا الراسب وتتابع عملية التحليل كما هو مبين أدناه .

وعندما لا يعزل Ti^{4+} مسبقا ، فإنه يترسب أثناء عملية التحليل المنتظمة على هيئة $Ti(OH)_4$ مع هيدروكسيدات الكاتيونات الأخرى ، وذلك بفعل NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$ و KOH وغيرها . ويكشف عنه فى هذه الحالة بعد إذابة الراسب $Ti(OH)_4$ فى محلول من H_2SO_4 تركيزه ٢ ع وذلك بتفاعله مع فوق أكسيد الهيدروجين .

غياب أيونات التيتانيوم

تعتمد هذه الطريقة على معالجة كاتيونات المجموعة الثالثة فى أول الأمر بمخلوط من كمية زائدة من هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين . ومن الضرورى تفكيك الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين بغلى المخلوط . وعندئذ تترسب هيدروكسيدات الكاتيونات التى لا تذوب فى كمية زائدة من NaOH والتى يرسبّها هيدروكسيد الصوديوم . وتبقى فى المحلول ايونات الألومنيوم على هيئة ألومينات وايونات الخارصين على هيئة خارصينات وايونات الكروم على هيئة كرومات . ويفسّر ظهور الألومينات والخارصينات فى المحلول بأن هيدروكسيدى الالومنيوم والخارصين يذوبان فى كمية زائدة من المادة القلوية . أما ظهور الكرومات فيعود إلى أكسدة الايونات Cr^{3+} بفوق اكسيد الهيدروجين فى وسط قلوى . هذا ويمكن تمثيل مخطط سير عملية التحليل على النحو التالى :

١ ـ ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة فى NaOH : عالج مع التسخين ١٠ ـ ٢٠ نقطة من مخلوط كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة بكمية زائدة من NaOH و H_2O_2 :

المحلول ١	الراسب ١
ZnO_2^{2-} و CrO_4^{2-} و AlO_3^{3-}	$Ni(OH)_2$ و $Co(OH)_3$ و H_2MnO_3 و $Fe(OH)_3$

٢ ـ إذابة الراسب ١ : افصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزى واغسله ثم عالجه ببضع نقاط من محلول HNO_3 ذى التركيز ٦ ع والذى يضاف إليه مسبقاً حجم مماثل من H_2O_2 . سخن المحلول ، فيحصل بالنتيجة على المحلول ٢ الحاوى على الأيونات Fe^{3+} و Mn^{2+} و Co^{2+} و Ni^{2+} .

٣ ـ فصل أيونات النيكل والكوبلت : أضف إلى المحلول ٢ عشر نقاط من محلول NH_3 و ٥ نقاط من H_2O_2 . سخن هذا المخلوط حتى الغليان تقريباً . افصل الراسب الناتج بآلة الطرد المركزى واغسله بمحلول النشادر :

المحلول ٢	الراسب ٢
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ و $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$Fe(OH)_3$ و H_2MnO_3

٤ ـ إذابة الراسب ٢ والكشف عن الأيونات Mn^{2+} : يستدل على وجود الأيونات Mn^{2+} فى الراسب ٢ من لونه البنى المائل إلى السواد والناجم عن تواجد H_2MnO_3 فيه . وللتأكد من ذلك أذب الراسب ٢ فى HNO_3 المضاف إليه نقطة أونقطتان من H_2O_2 . اغل المخلوط إلى أن تتفكك كلياً الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين (المحلول ٤) .

ويساعد فوق أكسيد الهيدروجين أثناء إذابة الراسب ٢ الحاوى على مركب المنجنيك ، على ذوبان هذا الأخير بسرعة فى حمض النتريك . ولا بد من تفكيك الكمية الزائدة من H_2O_2 كى ينجح التفاعل التأكيدى على وجود المنجنيز . هذا ويكشف عن أيونات المنجنيز بأكسدة الأيونات Mn^{2+} إلى الأيونات MnO_4^- بواسطة PbO_2 (انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٣) .

أما وجود الحديد ، فيعرف من الاختبارات التمهيدية .

٥ ـ الكشف عن الأيونات Ni^{2+} وCo^{2+} : أضف إلى نقطة من المحلول ٣ نقطة أو نقطتين من كاشف تشوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٧) ، فيتكون فى حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) . حمّض القسم الآخر من المحلول بحمض الخليك وأضف إلى المحلول الناتج ٣ ـ ٥ نقاط من محلول (انظر بند ٣٠) ، فيترسب راسب أصفر (الراسب ٤) فى حال وجود الأيونات Co^{2+} .

٦ـ تفكيك الألومينات والكرومات والخارصينات : حمض المحلول ١ (الذى يجب أن يكون خالياً من فوق أكسيد الهيدروجين) بحمض الهيدروكلوريك ، فتتفكك عندئذ الألومينات والخارصينات مكونة الأيونات Al^{3+} وZn^{2+} ، أما الكرومات فتتحول إلى بيكرومات (المحلول ٥) .

٧ ـ الكشف عن الأيونات Al^{3+} وفصلها : أضف إلى المحلول ٥ NH_3 و NH_4Cl ثم بخّر المحلول . فتتحول $Al(OH)_3$ إلى راسب ٥ . افصل الراسب ٥ بآلة الطرد المركزى ثم تأكد فيه من وجود أيونات الألومنيوم (بند ٢٣ ، ص ٢٧٦) .

٨ ـ الكشف عن الأيونات Zn^{2+} و CrO_4^{2-} : تبقى فى المحلول (المحلول ٦) بعد فصل الأيونات Al^{3+} الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ وCrO_4^{2-}. ويمكن اجراء تحليل هذا المخلوط بطريقتين :

فصل الأيونات Zn^{2+} . اغل قسماً من المحلول ٦ مع محلول مركز من Na_2CO_3 . فيترسب عندئذ راسب أبيض (الراسب ٦) من كربونات الخارصين الهيدروكسيلية . يفصل الراسب ٦ بآلة الطرد المركزى ويكشف فيه عن أيونات الخارصين (انظر بند ٢٧ ، ص٢٨٩) .

يستدل على وجود الأيونات CrO_4^{2-} فى المحلول ٧ من اللون الأصفر ، كما يمكن اجراء تفاعل من التفاعلات الخاصة بأيون الكرومات (انظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١) .

فصل الأيونات CrO_4^{2-} . حمض قسماً من المحلول ٦ بحمض الخليك المخفف وأضف إليه محلول $BaCl_2$. فيترسب عندئذ راسب أصفر (الراسب ٧) من $BaCrO_4$. افصل الراسب ٧ بآلة الطرد المركزى وتأكد فى المحلول ٨ من وجود الأيونات Zn^{2+} وذلك عن طريق ترسيب ZnS بكبريتيد الهيدروجين من وسط من حمض الخليك أو بواسطة أحد التفاعلات الخاصة بأيونات الخارصين (انظر بند ٢٧ ،ص ٢٨٩) .

هذا ويمثل الجدول ١٢ مخطط الطريقة القلوية البيروكسيدية لعملية التحليل .

الطريقة النشادرية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة فى غياب ايونات التيتانيوم

تعتمد طريقة التحليل النشادرية على معالجة كاتيونات المجموعة الثالثة فى أول الأمر بمخلوط من كمية زائدة من النشادر وكلوريد الأمونيوم . فتترسب عندئذ الهيدروكسيدات التى لا تذوب فى كمية زائدة من NH_3 و NH_4Cl ، وتبقى فى المحلول أيونات الكوبلت والنيكل والخارصين على هيئة نشادرات ، كما تبقى فيه أيونات المنجنيز أيضاً . ويعود ظهور النشادرات فى المحلول إلى أن هيدروكسيدات الكوبلت والنيكل والخارصين تذوب فى كمية زائدة من NH_3 مكونة مركبات معقدة .

هذا ويمكن بإيجاز تمثيل سير عملية التحليل على النحو التالى :

١ ـ أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : ضع فى أنبوب اختبار ١٠ ـ ٢٠ نقطة من المحلول المدروس ونقطة أو نقطتين من محلول HNO_3 ذى التركيز ٦ ع ثم سخن المخلوط . عندئذ تتأكسد الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات

الجدول ١٢

مخطط الطريقة الكلوية البيروكسيدية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

في غياب ايونات التيتانيوم

العمليات	الكواشف	الكاتيونات Cr^{3+} ، Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+}		
١	٢	٣		
ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة في NaOH	NaOH + كمية زائدة من H_2O_2 (أثناء الغليان حتى التفكك الكامل للكمية الزائدة من H_2O_2)	الراسب ١ $Ni(OH)_2$ ، H_2MnO_3 ، $Fe(OH)_3$ ، $Co(OH)_3$		المحلول ١ ZnO_2^{2-} ، CrO_4^{2-} ، AlO_3^{3-}
إذابة الراسب ١	$H_2O_2 + HNO_3$ (مع التسخين)	المحلول ٢ Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+}		—
فصل أيونات النيكل والكوبلت (المحلول ٢)	$H_2O_2 + NH_3$	الراسب ٢ H_2MnO_3 ، $Fe(OH)_3$	المحلول ٣ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	—

١	٢	٣		
إذابة الراسب ٢ والكشف عن Mn^{2+}	$H_2O_2 + HNO_3$ (أثناء الغليان)	المحلول ٤ Fe^{3+} ، Mn^{2+} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٨ ص ٢٩٢)	—	—
الكشف عن Ni^{2+} (أ) و Co^{2+} (ب) في المحلول ٣	(أ) ثنائي ميثيل الجليوكسيم (ب) $KNO_2 + CH_3COOH$	—	(أ) الراسب ٣ : ثنائي ميثيل جليوكسيمات النيكل (ب) الراسب ٤ $K_3[Co(NO_2)_6]$	—
تفكيك الألومينات والكرومات والفاناديات (المحلول ١)	HCl (محلول تركيزه ٢ ع)	—	—	المحلول ٥ Zn^{2+} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، Al^{3+}

تابع الجدول ١٢

١	٢	٣		
فصل الأيونات Al^{3+} والكشف عنها (المحلول ٥)	$NH_4Cl + NH_3$ (أثناء الغليان)	الراسب ٥ $Al(OH)_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦)	—	المحلول ٦ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ، CrO_4^{2-}
الكشف عن Zn^{2+} و CrO_4^{2-} (المحلول ٦) الطريقة ١ : فصل Zn^{2+}	Na_2CO_3 (أثناء الغليان)	—	الراسب ٦ $Zn_2(OH)_2CO_3$ (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩)	المحلول ٧ CrO_4^{2-} (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١)
الطريقة ٢ : فصل CrO_4^{2-}	$CH_3COOH + BaCl_2$	—	المحلول ٨ Zn^{2+} (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩)	الراسب ٧ $BaCrO_4$ (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١)

Fe^{3+} . وإذا لم تكتشف أيونات الحديد فى العينة الأولية ، فإنه تضاف إلى المحلول نقطتان أو ثلاث نقاط من محلول $FeCl_3$ كى يترسب فيما بعد $Cr(OH)_4$ مع $Fe(OH)_3$.

٢ ـ ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة فى كمية زائدة من NH_3 و NH_4Cl : أضف إلى المحلول الحمضى ٣ ـ ٥ نقاط من محلول NH_4Cl وكمية زائدة من محلول النشادر المركز حتى يصبح التفاعل قلوياً . سخن المخلوط حتى الدرجة ٧٠ ـ ٨٠ مئوية . تأكد من تمام الترسيب ، وذلك بإضافة ٣ ـ ٥ نقاط أخرى من NH_3 ، ثم افصل الراسب بآلة الطرد المركزى :

المحلول ١	الراسب ١
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, Mn^{2+}	$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$

اغسل الراسب ١ ثلاث مرات بالماء المقطر الحاوى على $NH_3 + NH_4Cl$ واجمع ماء الغسل مع المحلول ١ .

٣ ـ فصل أيونات الألومنيوم والكروم : عالج الراسب ١ أثناء التسخين ببضع قطرات من الماء و Na_2O_2 (أو $H_2O_2 + NaOH$) . عندئذ يذوب الراسب جزئياً أو كليا . افصل الراسب بآلة الطرد المركزى فى حال عدم ذوبانه كليا .

المحلول ٢	الراسب ٢
AlO_2^- , CrO_4^{2-}	$Fe(OH)_3$ (لا يدرس فيما بعد نظراً لأنه قد سبق أن أجريت الاختبارات على Fe^{2+} و Fe^{3+})

٤ ـ الكشف عن الأيونات Ni^{2+} : أضف إلى نقطة واحدة من المحلول ١ نقطة أو نقطتين من كاشف تشوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص٢٩٧) . فيتكون عندئذ فى حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) من ثنائى ميثيل جليوكسيمات النيكل .

٥ ـ الكشف عن الأيونات Co^{2+} : أضف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول ١ بضع نقاط من حمض الخليك حتى يصبح التفاعل حمضياً وثلاث أو خمس نقاط من محلول KNO_2 . فيترسب فى حال وجود الأيونات Co^{2+} راسب أصفر (الراسب ٤) من $[K_3[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٣٠ ، ص٢٩٩) .

مخطط الطريقة النشادرية لتحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

(فى غياب ايونات التيتانيوم)

العمليات	الكواشف	الكاتيونات $Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}$			
١	٢	٣			
أكسدة Fe^{2+} الى Fe^{3+}	HNO_3 مركز (مع التسخين)	$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$			
ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة فى كمية زائدة من NH_3 و NH_4Cl	$NH_3 + NH_4Cl$ (مع التسخين)	الراسب ١ $Fe(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$		المحلول ١ : $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ، Mn^{2+} ، $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ ، $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	
فصل ايونات الألومنيوم والكروم (الراسب ١)	$Na_2O_2 + H_2O$ أو $NaOH + H_2O_2$ (أثناء الغليان)	الراسب ٢ $Fe(OH)_3$ (لا يذرس بعد ذلك)	المحلول ٢ CrO_4^{2-} ، AlO_3^{3-}	—	
الكشف عن الايونات Ni^{2+} (فى عينة مستقلة من المحلول ١)	ثنائى ميثيل الجليوكسيم	—	—	الراسب ٣ ثنائى ميثيل جليوكسيمات النيكل (أحمر)	—

١	٢	٣				
الكشف عن الايونات Co^{2+} (فى عينة مستقلة من المحلول ١)	$KNO_2 + CH_3COOH$	—	—	—	الراسب ٤ $K_3[Co(NO_2)_6]$ (أصفر)	—
الكشف عن الايونات Zn^{2+} (فى عينة مستقلة من المحلول ١)	$H_2S + CH_3COOH$ (فى وجود محلول منظم pH ≈ 2–3)	—	—	—		الراسب ٥ ZnS (أبيض)
تفكيك المعقدات النشادرية (المحلول ١)	HNO_3	—	—	المحلول ٣ $Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$		
ترسيب الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية لـ Ni^{2+} و Co^{2+} و Zn^{2+} و Mn^{2+} (المحلول ٣)	Na_2CO_3	—	—	الراسب ٦ $Ni_2(OH)_2CO_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٦)	$Co_2(OH)_2CO_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٣٠ ، ص ٢٩٩)	$Zn_2(OH)_2CO_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩)	$MnCO_3$

تابع الجدول ١٣

١	٢	٣				
الكشف عن Mn^{2+} (الراسب ٦)	PbO_2 , HNO_3 (مع التسخين)	—	—	—	—	MnO_4^- (لون المحلول أحمر قرمزى)
الكشف عن CrO_4^{2-} وترسيبها (الطرد ٢)	$(BaCl_2 + CH_3COOH)$	—	—	الراسب ٧ $BaCrO_4$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١)	—	—
الكشف عن Al^{3+} (الطرد ٤)	$NH_4Cl + NH_3$ (اثناء الغليان)	—	الراسب ٨ $Al(OH)_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦)	الطرد ٤ Al^{3+}	—	—

٦ ـ الكشف عن الأيونات Zn^{2+} : حمض ٣ ـ ٤ نقاط من المحلول ١ بحمض الخليك وأضف مخلوطاً منظماً من الأسيتات أو الفورمات ثم مرر H_2S من خلال المحلول ، فيترسب فى حال وجود الأيونات Zn^{2+} راسب أبيض (الراسب ٥) من كبريتيد الخارصين (انظر بند ٢٢ ، ص٢٧٢) .

٧ ـ تفكيك المعقدات النشادرية : حمض ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول ١ بحمض النتريك ، فتنتقل إلى المحلول (المحلول ٣) الأيونات Ni^{2+} و Co^{2+} و Zn^{2+} و Mn^{2+} .

٨ ـ ترسيب الكربونات والكربونات الهيدروكسيدية للأيونات Ni^{2+} و Co^{2+} و Zn^{2+} و Mn^{2+} : أضف إلى المحلول ٣ بضع نقاط من محلول Na_2CO_3 حتى تصبح الـ pH مساوية ٨ ـ ٩ . افصل الراسب المتكون (الراسب ٦) بآلة الطرد المركزى واغسله جيداً ثلاث مرات بالماء المقطر. تجرى هذه العملية بهدف عزل الأيونات Cl^- التى تعرقل الكشف عن الأيونات Mn^{2+} .

٩ ـ الكشف عن الأيونات Mn^{2+} : أذب الراسب ٦ الخالى من الأيونات Cl^- فى HNO_3 وأضف إلى المحلول الناتج قليلاً من PbO_2 ثم سخن المخلوط . فيظهر فى وجود الأيونات Mn^{2+} لون أحمر قرمزى من أيونات البرمنجنات MnO_4^- (انظر بند ٢٨ ، ص٢٩٢) .

١٠ ـ الكشف عن الأيونات CrO_4^{2-} وترسيبها : يدل اللون الأصفر للمحلول ٢ على وجود الأيونات CrO_4^{2-} فيه . هذا ويمكن استخدام التفاعلات المذكورة فى بند ٢٤ (انظر ص٢٨١) كتفاعلات تأكيدية على وجود الأيونات CrO_4^{2-} .

ولفصل الأيونات CrO_4^{2-} ، سخن ٣ ـ ٥ نقاط من المحلول ٢ حتى التفكك الكامل لـ H_2O_2 وحمّض المحلول بحمض الخليك ثم أضف ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $BaCl_2$. فيظهر عندئذ راسب أصفر (الراسب ٧) من $BaCrO_4$. افصل هذا الراسب بآلة الطرد المركزى .

١١ ـ الكشف عن الأيونات Al^{3+} : أضف إلى سائل الفصل (المحلول ٤) بآلة الطرد المركزى والحاوى على الأيونات Al^{3+} كلا من NH_3 وNH_4Cl. سخن المخلوط

حتى الغليان . فيظهر فى حال وجود الأيونات Al^{3+} راسب أبيض (الراسب ٨) من $Al(OH)_3$.

ويرد فى الجدول ١٣ مخطط الطريقة التشادرية لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة .

الطريقة الكبريتيدية القلوية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة فى غياب أيونات التيتانيوم

١ ـ عند إضافة كبريتيد الأمونيوم تكوّن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة الراسب ١ المؤلف من الكبريتيدات والهيدروكسيدات (انظر ص ٢٧٢) .

وإذا تكوّن بفعل كبريتيد الأمونيوم راسب أبيض ، دل ذلك على غياب الكاتيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} و Ni^{2+} و Co^{2+} واحتمال غياب الأيونات Cr^{3+} ، ومن الممكن ، علاوة على ذلك ، وجود الأيونات Zn^{2+} و Al^{3+} و Mn^{2+} . وإذا كان الراسب ملوناً بلون لحمى أو أخضر باهت دل ذلك على غياب الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} و Co^{2+} و Ni^{2+} واحتمال وجود الأيونات Zn^{2+} و Mn^{2+} و Cr^{3+} و Al^{3+} .

٢ ـ **فصل NiS و CoS** : اغسل الراسب ١ مرة أو مرتين بمحلول مخفف جداً (مئة مرة) من $(NH_4)_2S$ ومضاف إليه $NH_4Cl + NH_3$. فوجود $(NH_4)_2S$ يمنع ذوبان الكبريتيدات والهيدروكسيدات فى الماء كما يوقف أكسدة الراسب بأكسيجين الهواء .

عالج الراسب ١ النظيف والحاوى على الكبريتيدات والهيدروكسيدات بمحلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١ ع وعلى أن تفوق كميته خمس مرات كمية الراسب حجماً . حرك المخلوط مدة ٥ ـ ١٠ دقائق ثم صفق (decant) المحلول . فيتم بهذه الطريقة فصل الأيونات Ni^{2+} وCo^{2+} عن الأيونات الأخرى :

المحلول	الراسب
Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+}	NiS , CoS
$(Ni^{2+}$, $Co^{2+})$	

ملاحظة . ان فصل كبريتيدات النيكل والكوبلت عن كاتيونات المجموعة الثالثة بفعل حمض الهيدروكلوريك مبنى على أساس أن NiS و CoS يتحولان أثناء حفظها إلى شكل أقل ذوبانا . وهذا يفسر التناقض الظاهرى

المتحصر فى أن NiS و CoS لا يذوبان فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ولا يترسبان من محلول لهذا الحمض بفعل كبريتيد الهيدروجين .

٣ ـ **إذابة NiS و CoS والكشف عن الأيونات Ni^{2+} وCo^{2+}** : اغسل الراسب ٢ بتصفيق متكرر ، وأذبه أثناء الغليان فى مخلوط من حمض الخليك وفوق أكسيد الهيدروجين (H_2O_2+HCl أو) . كما يمكن إذابة الراسب فى الماء الملكى (غير أنه يفضل استخدام الطريقة السابقة) عندئذ يذوب NiS و CoS ويتحرر الكبريت الذى ينبغى فصله . ولتفكيك الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين يغلى المحلول ويستخدم فيما بعد للكشف عن الأيونات Ni^{2+} و Co^{2+} بواسطة أحد التفاعلات الخاصة المذكورة سابقاً (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٦ ، والبند ٣٠ ، ص ٢٩٩) .

٤ ـ **فصل الأيونات Fe^{2+} وFe^{3+} وCr^{3+} وMn^{2+}** : ضع المحلول ٢ فى جفنة من البورسلين واغله حتى ينفصل كلياً كبريتيد الهيدروجين . ثم أضف كمية زائدة من NaOH واغل من جديد .

المحلول ٣	الراسب ٣
AlO_3^{3-} . ZnO_2^{2-}	$Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$

٥ ـ **فصل الأيونات CrO_4^{2-} والكشف عنها** : افصل الراسب ٣ بآلة الطرد المركزى وانقله ثم عالجه أثناء الغليان بمحلول من H_2O_2 أو Na_2O_2 :

المحلول ٤	الراسب ٤
CrO_4^{2-}	$Fe(OH)_3$, H_2MnO_3

ويستدل على وجود الأيونات CrO_4^{2-} من اللون الأصفر للمحلول ٤ أو عن طريق التفاعلات الموافقة (أنظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١) .

٦ ـ **إذابة $Fe(OH)_3$ و H_2MnO_3 والكشف عن الايونات Mn^{2+}** : إذا كان الراسب ٤ ملونا بلون بنى مسود دل ذلك على وجود H_2MnO_3 أى على وجود ايونات المنجنيز .

وللتأكد من ذلك اغسل الراسب ٤ جيدا بالماء وأضف الى الراسب المغسول محتزلا (١ ـ ٢ نقطة من H_2O_2) ثم أذبه فى NHO_3 . تأكد من وجود ايونات المنجنيز فى المحلول الناتج (انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٢) .

هذا وقد تم اكتشاف الايونات Fe^{3+} أثناء اجراء الاختبارات التمهيدية .

مخطط الطريقة الكبريتيدية القلوية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة
فى غياب أيونات التيتانيوم

العمليات	الكواشف	الكاتيونات Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+}		
١	٢	٣		
ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة وفصلها عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية	$(NH_4)_2S + NH_4Cl + NH_3$ (مع التسخين)	الراسب ١ NiS ، CoS ، FeS ، Fe_2S_3 ، MnS ، ZnS ، $Cr(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$ (S)		المحلول ١ كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية التى لا تترسب فى $(NH_4)_2S$ (يتم تحليلها كما هو مبين فى الباب الثالث بند ٢٦ ، ص ١٩٩)
فصل NiS و CoS (الراسب ١)	HCl (محلول ١ ع)	الراسب ٢ CoS ، NiS	المحلول ٢ Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Mn^{2+} ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} $(Co^{2+}$ ، $Ni^{2+})$ ، Zn^{2+}	
اذابة NiS و CoS (الراسب ٢) والكشف عن Ni^{2+} و Co^{2+}	$H_2O_2 + CH_3COOH$ (أثناء الغليان)	المحلول ٢ ا Co^{2+} ، Ni^{2+} (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٦ وبند ٣٠ ، ص ٢٩٩)	—	

١	٢	٣			
فصل Fe^{2+} و Fe^{3+} و Mn^{2+} ، Cr^{3+} (المحلول ٢)	$NaOH$ (كمية زائدة وأثناء الغليان)	—	الراسب ٣ $Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$ $Mn(OH)_2$ ، $Cr(OH)_3$		المحلول ٣ AlO_2^{3-} ، ZnO_2^{2-}
الكشف عن CrO_4^{2-} وفصلها (الراسب ٣)	H_2O_2 أو Na_2O_2	—	الراسب ٤ $Fe(OH)_3$ H_2MnO_3	المحلول ٤ CrO_4^{2-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١)	—
اذابة $Fe(OH)_3$ و H_2MnO_3 والكشف عن Mn^{2+} (الراسب ٤)	$H_2O_2 + HNO_3$	—	المحلول ٤ أ Fe^{3+} و Mn^{2+} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٢)	—	—
ترسيب $Al(OH)_3$ والكشف عن Al^{3+} ، و Zn^{2+} (المحلول ٣)	NH_4Cl (اثناء الغليان)	—	—	—	الراسب ٥ $Al(OH)_3$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦) — المحلول ٥ $HZnO_2$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩)

٧ ـ ترسيب $Al(OH)_3$ والكشف عن الايونات Al^{3+} و Zn^{2+} : أضف الى المحلول ٣ الحاوى على الألومينات والخارصينات قليلا من NH_4Cl البلورى أو محلولا مركزا منه ثم اغل المحلول . عندئذ تتفكك الومينات الصوديوم مكونة راسبا ٥ من هيدروكسيد الألومنيوم وتبقى ايونات الخارصينات فى المحلول ؛ ويعتبر ظهور الراسب $Al(OH)_3$ دليلا على وجود الايونات Al^{3+} فى المحلول المدروس . افصل الراسب $Al(OH)_3$ بآلة الطرد المركزى واغسله ثم أجر التفاعلات للتأكد من وجود الايونات Al^{3+} (انظر بند ٢٣ ، ص٢٧٦) .

وللكشف عن الايونات Zn^{2+} ، حمّض الراشح الناتج بعد فصل $Al(OH)_3$ بحمض الخليك ومرّر خلاله كبريتيد الهيدروجين حتى الاشباع . فيظهر عندئذ فى حال وجود الايونات Zn^{2+} راسب أبيض من ZnS (انظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩) .

ويمثل الجدول ١٤ مخطط طريقة التحليل الكبريتيدية القلوية .

بند ٣٤ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية والثالثة

من الممكن اجراء تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الاولى والثانية والثالثة بطرق مختلفة .

الاختبارات التمهيدية: قبل الشروع فى اتباع الطريق المنتظم لعملية التحليل لا بد من القيام باختبارات تمهيدية على عينات مستقلة من المحلول المراد تحليله .

الكشف عن الايونات NH_4^+ : اجر الكشف عن الايونات NH_4^+ بواسطة NaOH (انظر الباب الثانى ، بند ٢٦ ، ص ١١٠) .

الكشف عن الايونات Fe^{3+} : يستدل بسهولة على وجود الايونات Fe^{3+} فى المحلول المدروس من تشكل راسب أزرق غامق يسمى بزرقة بروسيا أو من تشكل ثيوسيانات الحديديك الملونة بلون أحمر (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٣) .

الكشف عن الايونات Fe^{2+} : يستدل على وجود الايونات Fe^{2+} فى المحلول المدروس من تشكل راسب أزرق غامق يدعى أزرق تيرنبل (انظر بند ٢٦ ، ص ٢٨٧) .

١ ـ ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة وفصلها عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية : خذ من أجل التحليل ١٠ ـ ٢٠ نقطة من المحلول المدروس وأضف اليها بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك حتى يصبح التفاعل حمضيا ثم ٥ نقاط من محلول NH_4Cl . سخن المخلوط حتى الغليان تقريبا . ثم أضف نقطة فنقطة ١٠ نقاط من الكاشف العام للمجموعة $(NH_4)_2S$ وبضع نقاط من محلول النشادر حتى تصبح pH المحلول مساوية ٩ . سخن من جديد واذا لم يتحقق الترسيب الكامل فاضف ٣ ـ ٥ نقاط من المحلول $(NH_4)_2S$.

وبعد بلوغ الترسيب الكامل اترك الراسب ليستقر ٣٠ دقيقة ثم افصله بآلة الطرد المركزى .

المحلول ١	الراسب ١
Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ,	$Ti(OH)_4$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3 , FeS ,
K^+ , Na^+ , NH_4^+ , (S^{2-})	NiS , CoS , MnS , ZnS , (S)

٢ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية : حمض المحلول ١ رأسا بحمض الخليك واغله تحت نافذة سحب الغاز حتى ينطلق كليا H_2S . افصل الكبريت من المحلول المتبقى بآلة الطرد المركزى . ادرس سائل الفصل كما هو مبين عند تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية (انظر الباب الثالث ، بند ٢٦ ، ص ١٩٩) .

٣ ـ اذابة راسب الكبريتيدات والهيدروكسيدات : اغسل الراسب ١ مرتين أو ثلاث مرات بماء يحتوى على NH_3 و NH_4Cl و $(NH_4)_2S$ ثم أذبه باحدى الطرق المقترحة التالية :

الطريقة ١ . عالج الراسب ١ أثناء التسخين بكمية من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ١ ع تفوق خمس مرات كمية الراسب حجما ثم ادرس المحلول كما هو مبين فى الطريقة الكبريتيدية القلوية لتحليل كاتيونات المجموعة الثالثة (انظر ص ٣٢٤) .

الطريقتان ٢ و ٣ . أذب الراسب ١ أثناء التسخين فى مخلوط من H_2O_2 ومحلول HCl ذى التركيز ٢ ع أو فى مخلوط من حمض الخليك ذى التركيز ٦ ع و H_2O_2 ثم أدرس المحلول كما هو مبين فى الطريقة القلوية البيروكسيدية أو الطريقة النشادرية لتحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة (انظر بند ٣٣ ، ص ٣١٣ و ٣١٥) .

ملاحظة : يتعقد كثيرًا السير المنتظم لعملية تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة إذا وجدت فى المحلول المدروس ، إلى جانب الايونات Cl^- وNO_3^- المتوفرة عادة فيه ، بعض الأنيونات الأخرى مثل PO_4^{3-} و$C_2O_4^{2-}$ وغيرها . فهذه الأنيونات تعرقل السير العادى لعملية التحليل نظراً لأنها تكوّن مع الايونات Ba^{2+} وSr^{2+} وCa^{2+} وMg^{2+} أثناء عملية التحليل وتحت ظروف معينة مركبات ضعيفة الذوبان تترسب مع كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة .

فى مثل هذه الحالات يغيّر سير عملية التحليل ، ويجرى باتباع بعض الطرق الأخرى .

الباب الخامس

المجموعة التحليلية الرابعة من الكاتيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ مبادىء نظرية ترسيب الكبريتيدات بكبريتيد الهيدروجين

ان الكاشف العام لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة هو H_2S الذى يرسّب هذه الكاتيونات فى وسط من حمض الهيدروكلوريك عند pH=0.5 ($[H^+]=3\times10^{-1}$ mole/l) . وتبعا لذلك يمكن فصل كاتيونات المجموعة الرابعة عن كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة التى لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى قوى .

تقسم كاتيونات المجموعة الرابعة الى فئتين :

الفئة الأولى (فئة الفضة) : Ag^+ وPb^{2+} و$[Hg_2]^{2+}$ حيث تترسب هذه الكاتيونات بحمض الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات* .

الفئة الثانية (فئة النحاس) : Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Bi^{3+} ، Cd^{2+} حيث لا تترسب هذه الكاتيونات بحمض الهيدروكلوريك .

ويتم ترسيب الكبريتيدات عن طريق إشباع المحاليل المائية للأملاح المختلفة بكبريتيد الهيدروجين عند قيم معينة لـ $[H^+]$ (أو pH) .

---

* يجب الأخذ بعين الاعتبار أن فئة الكاتيونات Ag^+ و $[Hg_2]^{2+}$ و Pb^{2+} ، التى تترسب بكاشف عام هو حمض الهيدروكلوريك ، وعلى هيئة كلوريدات لا تذوب فى الماء AgCl و $PbCl_2$ و Hg_2Cl_2 ، تنسب أحيانا الى المجموعة الخامسة . وانطلاقا من هذه المجموعة يبدأ عادة تحليل مخلوط جميع الكاتيونات . الا أنه فى مثل هذه الحالة تنسب الى المجموعة الرابعة ، بالاضافة الى الكاتيونات Hg^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Bi^{3+} ، الكاتيونات Sn^{2+} و Sn^{4+} و As^{3+} و As^{5+} و Sb^{3+} و Sb^{5+} أيضاً وبعض الكاتيونات الأخرى التى تترسب بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى وعلى هيئة مركبات كبريتيدية .

يتعلق ترسيب الكبريتيدات أساسا بالعوامل التالية :

١ ـ ذوبانية الكبريتيد المترسب ؛

٢ ـ تركيز ايونات الهيدروجين فى المحلول ؛

٣ ـ تركيز الكاتيونات المترسبة ؛

٤ ـ درجة اشباع المحلول بكبريتيد الهيدروجين .

وكلما قلت ذوبانية الكبريتيد ازدادت سرعة ونسبة ترسبه . وكلما ازداد تركيز أيونات الهيدروجين فى الوسط الذى يجرى فيه ترسيب الكبريتيد ، ازدادت ذوبانية الكبريتيدات . وتختلف ذوبانية كبريتيد الهيدروجين فى الماء اختلافا قليلا عن ذوبانيته فى حمض الهيدروكلوريك .

يلعب تركيز الايون المترسب دورا غير كبير نسبيا فى ترسيب الكبريتيدات وذلك لأن الكبريتيدات الضعيفة الذوبان تترسب من المحاليل المخففة جدا فى حين أن الكبريتيدات الجيدة الذوبان لا تترسب حتى من المحاليل المركزة .

ويعتمد نجاح العملية الى حد كبير على درجة اشباع المحلول . الذى تترسب فيه الكبريتيدات ، بكبريتيد الهيدروجين .

ويبلغ تركيز كبريتيد الهيدروجين فى محلول حمض الهيدروكلوريك عند الدرجة ٢٥ م والضغط ٧٦٠ ملم زئبق حوالى 10^{-1} مول فى ١٠٠٠ جرام من المحلول .

يعتبر كبريتيد الهيدروجين حمضا ثنائى القاعدية ضعيفا جدا ، وهو يتفكك على مرحلتين أثناء ذوبانه فى الماء . وتجرى المرحلة الأولى من التفكك الالكتروليتى لكبريتيد الهيدروجين حسب المعادلة التالية :

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad (a)$$

وبتطبيق قانون فعل الكتل نحصل على ثابت المرحلة الأولى من التفكك K'_{H_2S} :

$$K'_{H_2S} = \frac{[H^+]\,[HS^-]}{[H_2S]} = 1.08 \times 10^{-7} \qquad (1)$$

ويعبر عن المرحلة الثانية من تفكك كبريتيد الهيدروجين بالمعادلة التالية :

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad (b)$$

ومنه

$$K''_{H_2S} = \frac{[H^+]\,[S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-15} \qquad (2)$$

ونحصل بضرب هذين الثابتين فى بعضهما البعض على مايلى :

$$\frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.08 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-15} = 1.08 \times 10^{-22} \qquad (3)$$

ويساوى تركيز الجزيئات غير المتفككة من كبريتيد الهيدروجين فى المحلول :

$$[H_2S] = C_{tot} - C_{dis}$$

وكما ذكرنا أعلاه ، فان C_{tot} لـ H_2S تحت الضغط العادى وعند الدرجة ٢٥ م تساوى أو أقل من 10^{-1} مول/لتر ، أما قيمة C_{dis} فصغيرة جدا . وعلى هذا يمكن اعتبار $[H_2S]$ مساويا 10^{-1} مول/لتر . فبوضع هذه القيمة فى المعادلة (3) نحصل على :

$$[H^+]\,[S^{2-}] = 1.08 \times 10^{-22} \times 10^{-1} = 1.08 \times 10^{-23} \qquad (4)$$

ومن المعادلة (4) نجد $[S^{2-}]$:

$$[S^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (5)$$

اذن ، يتناسب تركيز ايونات الكبريتيد عكسيا مع مربع تركيز ايونات الهيدروجين فى المحلول المعنى

وبوضع قيمة $[S^{2-}]$ المأخوذة من المعادلة (5) فى المعادلة $SP_{KtS} = [Kt^{2+}]\,[S^{2-}]$ المعبرة عن حاصل ذوبان الكبريتيد نحصل على مايلى :

$$SP_{KtS} = [Kt^{2+}][S^{2-}] = [Kt^{2+}]\frac{1.08 \times 10^{-23}}{[H^+]^2} \qquad (6)$$

ومن هنا تتعين ذوبانية الكبريتيد :

$$S_{KtS} = [Kt^{2+}] = \frac{Sp_{KtS}\,[H^+]^2}{1.08 \times 10^{-23}} \qquad (7)$$

وواضح من المعادلة (7) أن ذوبانية الكبريتيد من النوع KtS تتناسب طرديا ومربع تركيز ايونات الهيدروجين .

ويظهر اختلاف فى الفعل الترسيبى لكبريتيد الهيدروجين عند قيمة ثابتة لـ [H^+] وقيم مختلفة لـ SP_{KtS}. ففى هذه الحالة تترسب الكبريتيدات الأقل ذوبانا بشكل أسرع وعلى نحو أكمل .وترتبط كثافة الكبريتيد المترسب ارتباطا وثيقا بخواصه .

ولفصل الكاتيونات على هيئة كبريتيدات فى التحليل الكيفى يتم الترسيب بكبريتيد الهيدروجين من وسط حمضى موافق لمحلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزة ٠,٣ ع . واذا فرضنا أن تركيز ايونات الهيدروجين فى حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع يساوى التركيز الكلى للحمض أى $[H^+] = 3 \times 10^{-1}$ mole/l ، $pH \approx 0.5$ ، أمكن بوضع هذه القيمة فى معادلة S_{KtS} المذكورة أعلاه كتابة مايلى :

$$[Kt^{2+}] = S_{KtS} = \frac{SP_{KtS}\ (3 \times 10^{-1})^2}{1.08 \times 10^{-23}} = 0.83 \times 10^{22}\ SP_{KtS} \qquad (8)$$

ومن المتفق عليه فى التحليل الكيفى أن الالكتروليت لا يذوب عمليا عندما يكون تركيز كاتيونه فى محلول مشبع مساويا $[Kt^{2+}] = 10^{-4} - 10^{-6}$ mole/l (مثلا $[Ba^{2+}] = 10^{-5}$mole/l ، $SP_{BaSO_4} = 10^{-10}$)

واذا عوضنا فى المعادلة (8) عن $[Kt^{2+}]$ بـ 10^{-5} حصلنا على :

$$10^{-5} = 0.83 \times 10^{22} \times SP_{KtS} \ ; \ SP_{KtS} \approx 10^{-27}$$

ومن هنا يمكن التوصل الى نتيجة مفادها أن راسب الكبريتيد لن يذوب عمليا فى محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ٠,٣ ع وبعبارة أخرى فان كبريتيد الهيدروجين يرسّب كليا فى محلول من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع ، الكبريتيدات الموافقة التى يكون لها $SP_{KtS} \leqslant 10^{-27}$. وانطلاقا من حسابات مماثلة يمكن البرهان على أن MnS ($SP_{MnS} \leqslant 10^{-15}$) يذوب بسهولة فى حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع ، أو بعبارة أخرى ، فانه من غير الممكن ترسيب MnS بواسطة كبريتيد الهيدروجين فى محلول حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع .

إن جميع الكبريتيدات الثنائية (مثل CuS) التى يكون لها $SP_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ هى غير ذوابة عمليا فى حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع ، وهى تترسب من المحاليل

الحمضية لأملاحها عند اشباع هذه المحاليل بكبريتيد الهيدروجين . فمثل هذا السلوك نجده عند SnS و CuS و CdS و SbS و HgS وغيرها .

وفى الوقت نفسه يذوب ZnS وNiS وCoS و FeS و MnS وغيرها من الكبريتيدات التى يكون لها $SP_{KtS} > 10^{-27}$ ، فى وسط من حمض الهيدروكلوريك ، وتترسب عند pH ≈ 7 أو pH > 7 حيث يترسب MnS مثلا عند PH = 9. ولا تترسب فى وسط حمضى سوى تلك الكبريتيدات التى تكون ذوبانيتها منخفضة جدا .

وتترسب الكبريتيدات الأكثر ذوبانية من المحاليل المحايدة أو القلوية فقط . فمثلا يترسب HgS فى وسط من حمض الهيدروكلوريك أو وسط محايد أو قلوى ، ويترسب ZnS فى وسط من حمض الخليك أو وسط محايد أو قلوى ، أما MnS فيترسب فى وسط قلوى فقط .

وانطلاقا من قيم ذوبانية الكبريتيدات يمكن الحكم على أنه حتى عند pH = 3 يتحقق ترسيب كامل للكبريتيدات المتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ، وبالتالى فانه يمكن فصلها عن الكبريتيدات الأكثر ذوبانية والمتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

ان التركيز الكلى لايونات الهيدروجين فى محلول مائى من كبريتيد الهيدروجين يتكون من تراكيز ايونات الهيدروجين المتكونة حسب المعادلتين (a) و (b) (انظر ص ٣٣٢ ـ ٣٣٣) . وبما أن تركيز ايونات الهيدروجين المتكونة حسب المعادلة (a) يساوى تركيز ايونات الهيدروكبريتيد $[HS^-]$ وأن تركيز الايونات المتكونة حسب المعادلة (b) يساوى تركيز ايون الكبريتيد $[S^{2-}]$ ، لذا فإن التركيز الكلى لايونات الهيدروجين يساوى :

$$[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}]$$

واذا أخذنا بعين الاعتبار أن درجة التفكك الالكتروليتى لـ HS^- صغيرة عمليا استطعنا اهمال $[S^{2-}]$ ، وعندئذ $[HS^-] = [H^+]$. وبوضع $[HS^-] = [H^+]$ فى المعادلة (2) نحصل على ما يلى :

$$[S^{2-}] = K_{2\ H_2S} = 1.0 \times 10^{-15}\ \text{mole/l}$$

اذن ، فتركيز ايون الكبريتيد فى محلول مائى من H_2S صغير جدا

(1.1×10^{-15}mole/l) . أما تركيز الايونات S^{2-} فى محلول لكبريتيد الهيدروجين فى حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ٠,٣ ع . فيساوى حسب المعادلة (٥) مايلى :

$$[S^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{(3 \times 10^{-1})^2} \approx 1.1 \times 10^{-22} \text{mole/l}$$

وهذا يعنى أن تركيز ايون الكبريتيد فى محلول من حمض الهيدروكلوريك أقل منه فى محلول مائى من كبريتيد الهيدروجين بـ ٠٠٠ ٠٠٠ ١٠ مرة .

وبطريقة مماثلة يمكن حساب تركيز الايونات S^{2-} عند $pH = 2$ ($[H^+] = 10^{-2}$mole/l)

وبوضع قيمة $[H^+]$ الموافقة لـ $pH = 2$ نحصل على :

$$[S^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{(10^{-2})^2} = 1.08 \times 10^{-19} \text{mole/l}$$

وفى محلول من كبريتيد الأمونيوم تركيزه ٠,١ يكون $pH = 9.26$ و $[S^{2-}] = 10^{-7}$mole/l . وهذا يعنى أن قيمة $[S^{2-}]$ فى محلول قلوى تزداد ازديادا كبيرا بالمقارنة مع قيمتها فى محلول مائى وبالتالى فى محلول حمضى لكبريتيد الهيدروجين . ولهذا السبب ترسّب الكبريتيدات من النوع KtS (مثل MnS و FeS وغيرها) . والتى يكون لها $SP_{KtS} > 10^{-23}$. بكبريتيد الهيدروجين فى وسط قلوى . أما ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة فيجرى فى وسط حمضى .

ولفصل الكبريتيدات والهيدروكسيدات الناشئة عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ينبغى اجراء الترسيب بـ $(NH_4)_2S$ أو بكبريتيد الهيدروجين فى وسط محايد أو ضعيف القلوية وذلك لأن الكبريتيدات والهيدروكسيدات المذكورة لا تترسب فى وسط من حمض الهيدروكلوريك . ولهذا ، فانه من أجل فصل كاتيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والثالثة يجرى الترسيب بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى فى أول الأمر ، ثم يفصل راسب كبريتيدات المجموعة الرابعة ، ويقلّى الراشح بـ NH_3 . وعندئذ تعادل الكمية الزائدة من كبريتيد الهيدروجين بالنشادر حيث يتكون $(NH_4)_2S$. وبنتيجة ذلك يزداد تركيز الايونات S^{2-} فى المحلول وتترسب كبريتيدات وهيدروكسيدات

كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة . ويضاف الى المحلول $(NH_4)_2S$ كى يكون الترسيب كاملا .

بند ٢ ـ المركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

تدخل المركبات المعقدة (انظر الباب الرابع . بند ١٦ . ص ٢٥٨ وبند ١٧ ، ص٢٦٢) ضمن المركبات الكيميائية التى يتعامل معها المحلل الكيميائى . وهناك عدد كبير من المركبات المعقدة ينتج بنوع خاص من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . وأهمها :

النشادرات $[Ag(NH_3)_2]^+$; $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$; $Cd[(NH_3)_4]^{2+}$

السيانيدات $[Ag(CN)_2]^-$; $[Cu(CN)_4]^{3-}$; $[Cd(CN)_4]^{2-}$; $[Hg(CN)_4]^{2-}$

اليوديدات $[AgI_4]^{3-}$; $[PbI_4]^{2-}$; $[CdI_4]^{2-}$; $[BiI_4]^-$

وغيرها . ويحصل على $[Ag(NH_3)_2]^+$ من أجل فصل الايونات Ag^+ عن الايونات Pb^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$. ويتميز $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بلون أزرق شديد . لذا فان تشكيل هذا المعقد يستغل للكشف عن الايونات Cu^{2+} . ويحصل على $[Cu(CN)_4]^{3-}$ أثناء الكشف عن أيونات الكادميوم فى وجود ايونات النحاس. ويكون المعقد $[Cu(CN)_4]^{3-}$ أكثر ثباتا من المعقد $[Cd(CN)_4]^{2-}$ وهو لا يتفكك بفعل كبريتيد الهيدروجين . فى حين أن $[Cd(CN)_4]^{2-}$ يتفكك بفعل كبريتيد الهيدروجين مكونا راسبا من CdS . هذا وتبحث قضية تشكل واستخدام المعقدات الموافقة عند دراسة تفاعلات كل ايون من ايونات المجموعة الرابعة على حدة .

بند ٣ ـ تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة الرابعة

تتصف كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة بعدد كبير من تفاعلات الأكسدة والاختزال . أهمها :

$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag \qquad (E_{Ag^+/Ag} = +0.7995 \text{ V})$$

$$[Hg_2]^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg \qquad (E_{[Hg_2]^{2+}/2Hg} = +0.7986\ V)$$

$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad (E_{Cu^{2+}/Cu^+} = +0.167\ V)$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu \qquad (E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.3448\ V)$$

$$NaBiO_3 + 2e^- + 4H^+ \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O \qquad (E_{BiO_3^-/BiO^+} = +1.8\ V)$$

$$Pb^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} \qquad (E_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = +1.69\ V)$$

$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb \qquad (E_{Pb^{2+}/Pb^0} = -0.126\ V)$$

هذا وتعتبر الايونات Ag^+ و Hg^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ و Bi^{3+} و Pb^{4+} و Cu^{2+} مؤكسدات قوية .

ب ـ القسم العملى

بند ٤ ـ حساب ذوبانية الكبريتيدات ونسبة ترسيب المركبات الكبريتية بالاعتماد على نظرية الترسيب

مثال ١ : هل بالإمكان ترسيب كبريتيد الرصاص من محلول حمضى لملح الرصاص عندما يكون تركيز أيونات الهيدروجين 10^{-1}مول/لتر؟ للحساب إستعن بالعلاقة (7) (أنظر ص ٣٣٣).

$SP_{PbS} = 6.8 \times 10^{-29}$.

الحل . بناء على العلاقة (7) :

$$S_{PbS} = [Pb^{2+}] = \frac{SP_{PbS}\,[10^{-1}]^2}{1.08 \times 10^{-23}} = \frac{6.8 \times 10^{-29} \times 10^{-2}}{1.08 \times 10^{-23}} = 6.3 \times 10^{-8}\ \text{mole/l}$$

وهذا يعنى أنه فى محلول حمضى يوافق تركيزه 10^{-1}ع من حمض قوى لن يلوب عملياً الراسب PbS .

ويمكن التوصل إلى نفس هذه النتيجة انطلاقاً من أن جميع الكبريتيدات الثنائية مثل PbS ، والتى يكون لها $SP_{KtS} \leqslant 10^{-27}$ ، هى مركبات غير ذوابة عملياً :

$$SP_{PbS} = 6.8 \times 10^{-29} < 10^{-27}$$

مثال ٢ : احسب عدد الجرامات من الايونات Cu^{2+} التى تبقى فى لتر واحد من محلول حمضى وذلك عند ترسيب النحاس بكبريتيد الهيدروجين على هيئة CuS علماً بأن : pH = 0.5 ، $SP_{CuS} = 3.2 \times 10^{-33}$.

الحل . انطلاقاً من العلاقة $pH = -\log [H^+] = 0.5$ نحسب قيمة $[H^+]$ عند pH = 0.5 :

$$10^{-0.5} = 10^{-1} \times 10^{+0.5} = 10^{-1}x \ ;\ \log x = 0.5;\ x = 3$$

اذن $[H^+] = 3 \times 10^{-1}$ mole/l .

وبعد ذلك نحسب قيمة S_{CuS} فى محلول حمضى وذلك بالاستعانة بالعلاقة (7) (أنظر ص ٣٣٣).

$$S_{CuS} = [Cu^{2+}] = \frac{3.2 \times 10^{-38}(3 \times 10^{-1})^2}{1.08 \times 10^{-23}} \approx 2.7 \times 10^{-16}\text{mole/l}$$

ولحساب عدد الجرامات من الايونات Cu^{2+} لا بد من ضرب 2.7×10^{-16} بكتلة مول واحد من Cu (وهى تساوى 63.54g) :

$$[Cu^{2+}] = 2.7 \times 10^{-16} \times 63.54 \approx 1.7 \times 10^{-16}\text{g/l}^*$$

بند ٥ ـ الحسابات المتعلقة بتشكل المركبات المعقدة وتفككها

مثال ١ : احسب تركيز ايونات الفضة فى محلول من شادرات الفضة تركيزه 10^{-1}جزيئى .

الحل . لنكتب معادلة تفكك شادرات الفضة :

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

ويعبر عن ثابت عدم استقرار المعقد المعنى على النحو التالى :

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 7.2 \times 10^{-8}$$

$$[Ag^+] = \frac{[NH_3]}{2}$$

أى أن

$$[NH_3] = 2[Ag^+]$$

ويوضع قيمة $[NH_3]$ المعبر عنها من خلال $[Ag]^+$ فى المعادلة المذكورة وكذلك قيمة $[Ag(NH_3)_2]^+$ المساوية 10^{-2}مول/لتر ، نحصل على ما يلى :

$$\frac{[Ag^+] \cdot (2[Ag^+])^2}{10^{-2}} = 7.2 \times 10^{-8}$$

---

* انظر أيضا : أ . باروسلافتسيف ، مجموعة مسائل وتمارين فى الكيمياء التحليلية .

ومنه

$$4\,[Ag^+]^3 = 7.2 \times 10^{-8}$$

أو

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{7.2 \times 10^{-8}}{4}} \approx 2.6 \times 10^{-3}\ \text{mole/l}$$

جـ ـ الأعمال المخبرية

بند ٩ ـ تأثير كاشف المجموعة العام (H_2S) على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

يرسب كبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى كاتيونات المجموعة الرابعة على هيئة كبريتيدات : Bi_2S_3 ، PbS ، HgS ، $HgS+Hg$ ، Ag_2S ، CuS (أسود اللون) و CdS (أصفر اللون) .

مثال ذلك :

$$2Bi^{3+} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow Bi_2S_3 + 6H^+$$

ويرسّب كبريتيد الهيدروجين من محاليل املاح الزئبقوز راسبا أسود يتألف من HgS وفلز الزئبق وليس من Hg_2S كما كان متوقعا :

$$[Hg_2]^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow HgS + Hg + 2H^+$$

ولهذا فانه عند ترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة بكبريتيد الهيدروجين يتحول نصف كمية الزئبق الى حالة فلزية . وبنتيجة ذلك تضيع ايونات الزئبقوز فى حين «تكشف» ايونات الزئبقيك . التى كانت غائبة فى المحلول الأصلى . ويعرقل فلز الزئبق سير عملية التحليل فيما بعد . ولتفادى هذه الصعوبات لا ترسّب الايونات $[Hg_2]^{2+}$ بكبريتيد الهيدروجين وانما ترسّب مسبقا بحمض الهيدروكلوريك على هيئة Hg_2Cl_2 .

وأحيانا تؤكسد مركبات الزئبقوز مسبقا الى مركبات الزئبقيك ثم ترسّب الايونات Hg^{2+} بكبريتيد الهيدروجين .

ان جميع الكبريتيدات المتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة لا تذوب فى حمض الهيدروكلوريك المخفف بينما تذوب جيدا فى حمض النتريك . مثال ذلك :

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

ان كبريتيد الزئبقيك HgS ضعيف الذوبان فى حمض النتريك وهذه الظاهرة تستخدم فى التحليل من أجل فصل كبريتيد الزئبق عن كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . ولاذابة كبريتيد الزئبق يلجأ الى التأثير الذى يقوم به فى آن واحد مؤكسد قوى (HNO_3) وكاشف مكوّن للمعقدات (HCl) .

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3[HgCl_4]^{2-} + 3S + 2NO + 4H_2O + 6H^+$$

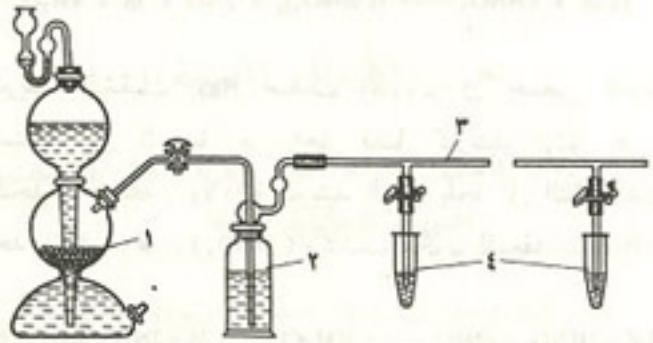
ان كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . خلافا للمركبات الكبريتية المتكونة من ايونات المجموعة الخامسة . لا تذوب فى محاليل القلويات الكاوية وكبريتيد الأمونيوم وكبريتيد الصوديوم وفوق كبريتيد الأمونيوم .

يعتبر الترسيب بكبريتيد الهيدروجين من أهم العمليات التحليلية وهو يستخدم على نطاق واسع فى التحليل الكيميائى بغية فصل مجموعات من الكاتيونات عن بعضها البعض (كفصل المجموعتين الرابعة والخامسة عن المجموعات الأولى والثانية والثالثة مثلا) والحصول على العناصر بمفردها . ويجرى هذا الترسيب فى أوساط مختلفة .

ان ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة هو طريقة سهلة جدا لفصلها عن الكاتيونات التى لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين فى محلول حمضى .

الا أنه ينبغى الأخذ بعين الاعتبار أن بعض كاتيونات المجموعات الأخرى تترسب مع كبريتيدات كاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة . فمثلا يترسب كبريتيد الخارصين مع كبريتيدات النحاس والكادميوم والزئبق وتترسب كبريتيدات النيكل والكوبلت مع كبريتيد القصدير الخ .

يستخدم جهاز كيب لتحضير كبريتيد الهيدروجين . وهو مجهز بنظام توزيع يسمح بمرور كبريتيد الهيدروجين عبر عدة أنابيب اختبار (الشكل ٤٤) . كما يستخدم الجهاز المبين على الشكل ١٨ (أنظر ص ٣٣) للأحجام الصغيرة .



الشكل ٤٤ . تحضير كبريتيد الهيدروجين فى جهاز كيب ونقل الغاز إلى عدة أنابيب اختبار :
١ ـ جهاز كيب ، ٢ ـ زجاجة غسل ، ٣ ـ أنبوبة توزيع ، ٤ ـ أنابيب اختبار تحوى محلولا يشبع بكبريتيد الهيدروجين

بند ٧ ـ تفاعل كاتيونات فئة الفضة من المجموعة التحليلية الرابعة مع حمض الهيدروكلوريك

تأثير حمض الهيدروكلوريك : تعطى بعض كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة بتفاعلها مع حمض الهيدروكلوريك رواسب بيضاء مثل AgCl و Hg_2Cl_2 و $PbCl_2$. وهذه الكاتيونات تنتمى إلى فئة الفضة . وتستخدم عملية ترسيب كاتيونات فئة الفضة بحمض الهيدروكلوريك فى التحليل المنتظم وذلك من أجل فصل هذه الكاتيونات عن سائر كاتيونات المجموعة الرابعة .

يذوب كلوريد الرصاص بشكل واضح فى الماء البارد . وتزداد ذوبانيته أثناء التسخين . وعند التبريد ينفصل من جديد على هيئة ابر .

تذوب كلوريدات فئة الفضة (وخاصة $PbCl_2$) فى كمية زائدة من حمض الهيدروكلوريك المركز .

يذوب AgCl فى محاليل النشادر وكربونات الأمونيوم حيث يتكون عندئذ المركب المعقد $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ، ويذوب فى محلول ثيوكبريتات الصوديوم مكونا $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ وفى محلول سيانيد البوتاسيوم مكونا $K[Ag(CN)_2]$.

يتفاعل $PbCl_2$ مع محلول النشادر المائى حسب المعادلة التالية :

$$2NH_3 + PbCl_2 + 2HOH \rightleftharpoons Pb(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

ولدى تفاعل Hg_2Cl_2 مع النشادر يتكون مركب معقد ويترسب فلز الزئبق (انظر ص ٣٥٧) .

ويترسب CuCl أيضا عند وجود مركبات النحاسوز فى المحلول .

ويتحول Hg_2Cl_2 بفعل المؤكسدات إلى مركب الزئبقيك . وهو يختزل إلى فلز الزئبق تحت تأثير مختزلات قوية ($SnCl_2$) .

بند ٨ ـ تفاعلات الأيونات Ag^+

التفاعل مع الكلوريدات : ضع فى أنبوب اختبار نقطة من محلول ملح الفضة ($AgNO_3$) وأضف اليها نقطة من محلول HCl أو NaCl . فيتكون عندئذ راسب أبيض من AgCl :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

وبصورة مماثلة يجرى التفاعل مع محاليل البروميدات واليوديدات التى تكوّن مع Ag^+ رواسب من AgBr و AgI ذات لون أصفر فاتح .

اجر التجارب التالية مع الراسب الحاصل AgCl :

أضف إلى عينة مستقلة من الراسب بضع نقاط من حمض النتريك . فلا يذوب الراسب

أضف إلى عينة أخرى من الراسب بضع نقاط من محلول النشادر . فيذوب الراسب أقسم المحلول الناتج إلى ثلاثة أقسام . أضف إلى القسم الأول بضع نقاط من حمض النتريك حتى يصبح التفاعل حمضياً . فيظهر من

جديد الراسب AgCl . أضف إلى القسم الثانى محلول يوديد البوتاسيوم فيظهر راسب أصفر من AgI .

أضف إلى القسم الثالث من المحلول النشادرى محلول كبريتيد الهيدروجين . فيتكون راسب أسود من Ag_2S .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل فى وسط حمضى عند pH < 7 . فى محلول قلوى يتكون أكسيد الفضة ، فى حين لا يظهر الراسب فى وسط نشادرى نظرًا لتشكل مركب معقد ذواب .

٢ ـ يجب عدم وجود الكواشف التى تكون المعقدات : كالسيانيدات والثيوكبريتات والثيوسيانات والنتريتات وغيرها من الكواشف التى تنقل AgCl إلى حالة ذوابة .

٣ ـ ينبغى أن يتم الترسيب من محاليل أملاح الفضة المخففة وعلى أن تضاف محاليل مخففة من الكواشف وذلك لتفادى تشكل ايونات معقدة مثل $[AgCl_2]^-$.

٤ ـ يساعد التسخين على تخثر الراسب .

٥ ـ يجب أن يخلو المحلول من الايونات Cu^{2+} و Pb^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ نظراً لأنها تكوّن مع الايونات Cl^- رواسب ضعيفة الذوبان أيضاً .

٦ ـ تعرقل التفاعل ايونات البزموتيل BiO^+ وايونات الأستيبيل SbO^+ التى تنفصل من محاليل حمض الهيدروكلوريك الضعيفة على هيئة رواسب بيضاء من BiOCl و SbOCl .

التفاعل مع كرومات البوتاسيوم : أضف إلى نقطة أو نقطتين من ملح الفضة بضع نقاط من محلول K_2CrO_4 . فيظهر عندئذ راسب أحمر طوبى :

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow Ag_2CrO_4$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل فى وسط محايد (pH = 7). فى وسط قلوى يتكون راسب من أكسيد الفضة وفى وسط نشادرى لا يتكون أى

راسب نظرًا لإرتباط الفضة فى مركب معقد (لا يجوز أن تتواجد كواشف أخرى مكونة للمعقدات) . أما فى وسط من حمض الخليك فيتكون راسب من بيكرومات الفضة فى حين لا يتكون أى راسب فى وسط قوى الحمضية .

٢ ـ تعزل مسبقًا الايونات Pb^{2+} و Ba^{2+} و Hg^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ و Bi^{3+} وغيرها من الأيونات التى تكون رواسب مع الايونات CrO_4^{2-} .

٣ ـ تعرقل المختزلات التفاعل نظرًا لأنها تختزل الايونات CrO_4^{2-} إلى الايونات Cr^{3+} .

تفاعل اختزال ايونات الفضة إلى فلز الفضة : التفاعل فى انبوب اختبار. ضع فى انبوب اختبار نظيف جداً ومغسول مسبقاً بمخلوط الكروميك والماء المقطر بضع نقاط من المحلول المدروس الحاوى على الايونات Ag^+ وكمية مماثلة من محلول NH_3 . أضف بعض نقاط من محلول مخفف من الفورمالدهيد . فبعد غمس الانبوب فى ماء دافئ تترسب على جدرانه مرآة لماعة من فلز الفضة :

$$Ag_2O + HCHO \longrightarrow \downarrow 2Ag + HCOOH$$

يطبق هذا التفاعل على غالبية أملاح الفضة بما فى ذلك النشادرات والسيانيدات المعقدة وغيرها ، ومن الممكن أيضاً أن يستخدم كمختزل كل من فلز الحديد والمغنيسيوم والخارصين وكلوريد القصديروز وحمض الفورميك والجلوكوز والميتول وحمض الأسكوربيك .

التفاعل النقطى . ضع على ورقة ترشيح نقطة من حمض الهيدروكلوريك ونقطة أخرى من المحلول المدروس . فيتكون عندئذ فى حال وجود الايونات Ag^+ راسب من AgCl . اغسل هذا الراسب وهو على ورقة الترشيح بالماء المقطر وذلك لطرد الكمية الزائدة من حمض الهيدروكلوريك . أضف إلى الراسب نقطة من محلول نترات المنجنيز التى تلعب دور المختزل ثم أضف أيضاً نقطة من محلول النشادر ، فتختزل عندئذ الايونات Ag^+ إلى فلز الفضة وتظهر على الورقة بقعة سوداء .

وتعرقل أملاح الزئبق هذا التفاعل .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ عند إجراء التفاعل فى انبوب اختبار يكيّف pH الوسط تبعًا للمواد الأصلية . فالنشادرات مثلاً تختزل بالفورمالدهيد والجلوكوز وكلوريد القصديروز وغيرها من المختزلات عند pH=8-9 وتختزل ايونات الفضة بالخارصين عند pH=1-2 .

٢ ـ يتكون فى وسط قلوى (على ألا يكون وسطاً نشادرياً) راسب من أكسيد الفضة .

٣ ـ ينبغى عدم وجود المؤكسدات القوية ، التى تعرقل حدوث تفاعل الإختزال .

٤ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات التى تختزل أيضاً فى الظروف المعنية (Hg^{2+} ، $[Hg_2]^{2+}$ ، Pb^{2+}) .

٥ ـ يجب أن تنظف جدران الانبوب بمخلوط الكروميك وتغسل جيداً قبل إجراء التجارب ، وذلك لإزالة الدهون منها .

٦ ـ يساعد التسخين المعتدل على اختزال ايونات الفضة ؛ أما التسخين الشديد فضار لانه يسبب ظهور راسب بنى مسود من الفضة بدلاً من تكون المرآة الفضية .

بند ٩ ـ تفاعلات الايونات $[Hg_2]^{2+}$

التفاعل مع الكلوريدات : ضع فى انبوب اختبار نقطة من نترات الزئبقوز وأضف اليها ٢ ـ ٣ نقاط من محلول HCl أو الكلوريدات الذوابة . ففى حال وجود الايونات $[Hg_2]^{2+}$ يتكون راسب أبيض من Hg_2Cl_2 . أضف إلى الراسب الناتج قليلاً من NH_3 فيسودّ بسرعة نظراً لتحرر قطيرات صغيرة جداً من فلز الزئبق (انظر ص ٣٥٧) .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند $pH \leqslant 7$. أما فى محلول قلوى ، فيتكون راسب أسود من الزئبقوز ، وفى وسط نشادرى يتكون راسب من ملح أمينوكلوريد الزئبقيك مع دقائق صغيرة من فلز الزئبق .

٢ ـ يجب عدم وجود الكاتيونات الأخرى من فئة الفضة وهى الايونات Pb^{2+} و Ag^{+} التى تكون رواسب مع الكلوريدات أيضاً .

٣ ـ تعرقل التفاعل المؤكسدات التى تؤكسد الزئبقوز مثل Cl_2 و Br_2 وغيرها .

بند ١٠ ـ تفاعلات الايونات Hg^{2+}

التفاعل مع يوديد البوتاسيوم : ضع فى أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول نترات الزئبقيك وأضف إليها ١ ـ ٢ نقطة من محلول يوديد البوتاسيوم فيتكون عندئذ راسب أحمر من HgI_2 يذوب فى كمية زائدة من الكاشف :

$$Hg^{2+} + 2I^{-} \longrightarrow \downarrow HgI_2$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل عند $pH \leqslant 7$.

٢ ـ يضاف الكاشف نقطة فنقطة وذلك لأنه فى حال وجود كمية زائدة من الكاشف يتكون مركب معقد ويذوب الراسب الذى كان قد تكوّن فى أول الأمر :

$$HgI_2 + 2I^{-} \longrightarrow [HgI_4]^{2-}$$

٣ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات Cu^{2+} و Bi^{3+} و Ag^{+} وغيرها .

٤ ـ ينبغى عدم وجود المؤكسدات (مثل MnO_4^{-} و CrO_4^{2-} و Fe^{3+}) التى تؤكسد الايونات I^{-} .

تفاعل الاختزال مع كلوريد القصديروز : ضع فى انبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول $HgCl_2$ وأضف إليها كمية مماثلة من محلول $SnCl_2$ المحضر حديثاً .

ففى حال وجود الايونات Hg^{2+} يتكون راسب أبيض من كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 أو راسب أسود من فلز الزئبق :

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow Hg_2Cl_2$$

$$SnCl_2 + HgCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + \downarrow Hg$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند $pH<7$. وفى وسط قلوى تظهر رواسب من هيدروكسيد القصدير وأكسيد الزئبق كما تظهر فى وسط نشادرى رواسب من أمينوكلوريد الزئبقيك وهيدروكسيد القصدير . أما فى وسط محايد فتحدث حلمأة كلوريد القصدير مما يؤدى إلى تعكر المحلول من جراء تكون الملح القاعدى SnOHCl .

٢ ـ ينبغى عدم وجود المؤكسدات القوية التى تؤكسد الايونات Sn^{2+} إلى الايونات Sn^{4+} .

٣ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات (Ag^+ . $[Hg_2]^{2+}$. Pb^{2+}) التى تعطى مع الكلوريدات رواسب ضعيفة الذوبان .

٤ ـ ينبغى أن يجرى التفاعل من محلول مع $SnCl_2$ محضر حديثاً .

تفاعل اختزال الزئبقيك بالنحاس : ضع نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس المحمض قليلاً فى وسط صفيحة من النحاس وسخنها بلطف فوق لهب غير شديد (يجرى التفاعل تحت نافذة سحب الغازات) . أوقف التسخين بعد بضع دقائق من بدئه ثم امسح البقعة الرطبة المتبقية على الصفيحة بقطعة من القطن . فى حال وجود الايونات Hg^{2+} تظهر طبقة فضية رقيقة جداً من فلز الزئبق يمكن رؤيتها بوضوح بعد دلك الصفيحة :

$$Cu + Hg^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + \downarrow Hg$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند $pH<7$.

٢ ـ يجب أن تعزل مسبقاً ايونات الفضة وغيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة التى تختزل بسهولة .

٣ ـ ينبغى أن تعالج مسبقاً صفيحة النحاس بحمض النتريك وأن تنظف جيداً حتى اللمعان .

بند ١١ ـ تفاعلات الايونات Pb^{2+}

التفاعل مع كرومات البوتاسيوم : ضع فى انبوب اختبار بضع نقاط من محلول ملح الرصاص وأضف إليها نقطة أو نقطتين من محلول كرومات أو بيكرومات البوتاسيوم ، فيظهر عندئذ راسب أصفر من كرومات الرصاص :

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow \downarrow PbCrO_4$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند $pH = 6-7$ وفى وجود محلول منظم من $CH_3COOH + CH_3COONa$. وتذوب $PbCrO_4$ فى القلويات ولذا فإن الراسب لن يظهر عند $pH > 7$.

٢ ـ ينبغى عدم تواجد المختزلات التى تختزل الإيونات CrO_4^{2-} .

٣ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات (Ba^{2+} و Hg^{2+} و Bi^{3+} وغيرها) التى تعطى رواسب مع CrO_4^{2-} .

التفاعل مع يوديد البوتاسيوم : أضف مع التبريد إلى بضع نقاط من محلول ملح الرصاص محلول KI ، فيتكون عندئذ راسب أصفر من PbI_2 .

افصل السائل عن الراسب وأضف إلى هذا الأخير حمض الخليك المخفف . أغل المخلوط مع إضافة الماء شيئاً فشيئاً إلى أن يذوب الراسب بأكمله ثم برد الأنبوب ببطء . فتظهر عندئذ بلورات صفراء ذهبية من يوديد الرصاص .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند $pH<7$ وهذا يوافق محلولاً مخففاً من حمض الخليك .

٢ ـ إن وجود زيادة قليلة من KI الذى يذوب فيه يوديد الرصاص لن يعرقل التفاعل .

التفاعل مع الكلوريدات : أضف إلى بضع نقاط من محلول ملح الرصاص عدة نقاط من حمض الهيدروكلوريك أو محلول كلوريد ما . فيتكون عندئذ راسب أبيض من $PbCl_2$ يذوب بسهولة أثناء غليانه مع الماء ويظهر

من جديد على هيئة ابر عند تبريد المحلول .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند pH ≤ 7 . أما فى المحاليل القلوية المخففة . فيتكون راسب من هيدروكسيد الرصاص فى حين لا يظهر الراسب فى المحاليل القلوية المركزة نظرًا لتكون الرصاصيت (plumbite) فى هذه الحالة .

٢ ـ ينبغى إجراء الترسيب بمحاليل مخففة نسبياً وذلك لتجنب تشكل مركبات معقدة من الرصاص .

٣ ـ يجب ألا تتواجد الكاتيونات الأخرى ($[Hg_2]^{2+}$ و Ag^+) من فئة الفضة .

التفاعل مع حمض الكبريتيك والكبريتات : أضف إلى عدة نقاط من محلول ملح للرصاص حمض الكبريتيك أو محلولاً من احدى الكبريتات . فيتكون عندئذ راسب أبيض من $PbSO_4$.

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند pH ≤ 7 . أما فى وسط قلوى . فيتكون راسب من هيدروكسيد الرصاص .

٢ ـ ان الأملاح الأمونيومية للعديد من الأحماض العضوية تعيق الترسيب فى حال وجودها فى المحلول المدروس ، وذلك لأن $PbSO_4$ يذوب فيها . وعند وجود أسيتات الأمونيوم فى المحلول يتكون المركب التالى :

$$CH_3COO-Pb-O-Pb-OOCCH_3$$

٣ ـ يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ نظراً لأنها تكون رواسب مع ايونات الكبريتات .

٤ ـ لتمام ترسيب $PbSO_4$ يبخر محلول حمض الكبريتيك حتى ظهور أبخرة من ثالث أكسيد الكبريت . فبهذه الطريقة تعزل الأحماض المتطايرة مثل HCl و HNO_3 وغيرها من الاحماض التى تذيب $PbSO_4$ مكونة $Pb(HSO_4)_2$.

تأثير هيدروكسيدى البوتاسيوم والصوديوم : تعطى KOH و NaOH بتفاعلها مع كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة رواسب من الأكاسيد والهيدروكسيدات . مثال ذلك :

$$Pb^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Pb(OH)_2$$

وتكون هيدروكسيدات، الرصاص والكادميوم والبزموت بيضاء اللون . ولدى تفاعل KOH أو NaOH مع أملاح الزئبقيك يتكون هيدروكسيد الزئبقيك غير الثابت حيث يتفكك معطياً أكسيد الزئبقيك الأصفر اللون والماء :

$$Hg(OH)_2 \longrightarrow \downarrow HgO + H_2O$$

ويتكون عند تفاعل KOH و NaOH مع أملاح الزئبقوز راسب أسود من أكسيد الزئبقوز :

$$[Hg_2]^{2+} + 2OH^- \longrightarrow \downarrow Hg_2O + H_2O$$

وعندما تدخل القلويات الكاوية فى تفاعل مع أملاح النحاسوز والنحاسيك يتكون راسب أخضر مزرق من $Cu(OH)_2$ يتحول بالتسخين إلى أكسيد النحاسيك CuO ذى اللون البنى الغامق .

ويتكون من جراء تفاعل مادة قلوية كاوية من أملاح الفضة راسب بنى من أكسيد الفضة Ag_2O .

وتذوب هيدروكسيدات النحاس والكادميوم والفضة بسهولة فى محلول النشادر حيث تتكون عندئذ مركبات معقدة .

ان جميع هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الرابعة ضعيفة الذوبان فى الماء ولكنها تذوب بسهولة فى حمض النتريك . ويذوب هيدروكسيدا الرصاص والنحاس فى كمية زائدة من القلويات الكاوية حيث يتكون عندئذ الرصاصيت والكوبريت على التناظر :

$$H_2PbO_2 + 2OH^- \longrightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

إذن ، فـ $Pb(OH)_2$ مركب امفوتيرى (حمضى قاعدى) :

$$H^+ + HPbO_2^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2 \rightleftharpoons PbOH^+ + OH^-$$

ان الخواص القاعدية لهيدروكسيد الرصاص الذى يتفكك حسب المرحلة الأولى تتجلى بصورة أقوى إلى حد ما ($K_{Pb(OH)_2} = 9.6 \times 10^{-4}$) من الخواص القاعدية لـ NH_4OH ($K_{NH_4OH} = 1.81 \times 10^{-5}$).

بند ١٢ ـ تفاعلات الايونات Cu^{2+}

التفاعل مع النشادر : أضف الى ١ ـ ٣ نقاط من محلول كبريتات النحاس ١ ـ٣ نقاط من محلول NH_3 المخفف . فيتكون عندئذ راسب أخضر مزرق من الملح القاعدى :

$$2CuSO_4 + 2NH_3 + 2HOH \longrightarrow \downarrow Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

وعند وجود كمية زائدة من النشادر يظهر لون أزرق غامق ناجم عن نشوء ايونات معقدة :

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + 8NH_3 \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + SO_4^{2-} + 2OH^-$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى إجراء التفاعل عند $pH \geqslant 9$.

٢ ـ ان جميع الايونات ، وخاصة الايونات Ni^{2+} و Co^{2+} ، التى تتفاعل مع النشادر مثلما تتفاعل الايونات Cu^{2+} معه ، تعيق مراقبة التفاعل .

٣ ـ يجب عدم وجود المختزلات (وخاصة $SnCl_2$ والفورمالدهيد وحمض الزرنيخيك) التى تختزل فى وسط نشادرى الايونات Cu^{2+} الى الايونات Cu^+.

٤ ـ تعرقل أملاح الأمونيوم ترسيب ملح النحاس القاعدى ولكنها لا تعيق تشكل النشادرات .

٥ ـ تعيق المركبات الأكسيدية العضوية ترسيب هيدروكسيد النحاس وملح النحاس القاعدى ، حيث يتلون المحلول باللون الأزرق الغامق .

٦ ـ ينبغى اجراء التفاعل فى غياب الايونات CN^- التى تكوّن مع الايونات Cu^{2+} راسبا من $Cu(CN)_2$ يتفكك بسرعة الى سيانيد النحاسوز والسيان الثنائى $(CN)_2$. ويكوّن سيانيد النحاسوز مع كمية زائدة من سيانيد البوتاسيوم مركبا معقدا ثابتا جدا ويذوب فى الماء ألا وهو $K_3[Cu(CN)_4]$. فلا يستطيع هيدروكسيد الصوديوم ولا محلول النشادر ولا حتى كبريتيد الهيدروجين ترسيب الرواسب الموافقة من محلول هذا المعقد . وعلى العكس ، فإن جميع مركبات النحاس غير الذوابة فى الماء تكون مع سيانيد البوتاسيوم

معقدًا وتتحول بهذه الطريقة إلى مركب ذواب . وبالإضافة لذلك ، فإن معقد النحاس النشادرى الأزرق اللون والثابت نسبيًا $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، الذى ينتج من جراء تأثير كمية زائدة من النشادر على أيونات النحاس ، يزول لونه بتأثير سيانيد البوتاسيوم فيتحول إلى معقد سيانيدى للنحاس أكثر ثباتًا من المعقد الأول .

التفاعل مع حديد وسيانيد البوتاسيوم : أضف إلى بضع نقاط من ملح ذواب للنحاس نقطة أو نقطتين من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$. فيتكون عندئذ راسب أحمر من حديدوسيانيد النحاسيك :

$$2Cu^{2+} + Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow \downarrow Cu_2[Fe(CN)_6]$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند $pH \leqslant 7$. ويتكون فى وسط نشادرى معقد نشادرى ذواب . وبفعل KOH أو NaOH يحصل على هيدروكسيد النحاس .

٢ ـ يجب أن تعزل مسبقا جميع الايونات(Fe^{3+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+}) التى تكوّن مع الكاشف رواسب ملونة .

٣ ـ يجب عدم وجود المؤكسدات التى تؤكسد $K_4[Fe(CN)_6]$ الى $K_3[Fe(CN)_6]$.

٤ ـ ينبغى أن تؤكسد أو تفكّك مسبقا المختزلات التى تحول الايونات Cu^{2+} الى الايونات Cu^+ .

٥ ـ ان المواد المكونة للمعقدات مثل KCN تعرقل التفاعل .

التفاعل مع ثيوسيانات البوتاسيوم : أضف الى بضع نقاط من محلول ملح النحاس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول KNCS . فيتكون راسب أسود من $Cu(NCS)_2$ يتحول فيما بعد الى راسب أبيض من CuNCS :

$$Cu^{2+} + 2NCS^- \longrightarrow \downarrow Cu(NCS)_2$$

$$2Cu(NCS)_2 + H_2O \longrightarrow \downarrow 2CuNCS + HNCS + HONCS$$

ويجرى التحول المذكور للملح $Cu(NCS)_2$ الى CuNCS بالتدريج ، غير أنه يتسارع ـ الى أن يتم لحظيا ـ فى وجود المختزلات مثل حمض الكبريتيوز :

$$H_2SO_3 + Cu(NCS)_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + \downarrow 2CuNCS + 2HNCS$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند pH ≤ 7 .

٢ ـ يساعد التسخين الضعيف على حدوث التفاعل .

٣ ـ تعطى ايونات الفضة بتفاعلها مع KNCS راسبا أبيض ، لذا ينبغى عزلها مسبقا .

٤ ـ لا تعيق ايونات الكادميوم هذا التفاعل ولهذا يمكن استخدام التفاعل المذكور للكشف عن Cu^{2+} فى وجود Cd^{2+} .

التفاعل النقطى مع $FeCl_3$ و $Na_2S_2O_3$: ضع فى تجويفين متجاورين على صفيحة من البورسلين نقطة من المحلول المدروس وأخرى من الماء المقطر (تجربة مقارنة) ، وأضف الى كل من المحلول المدروس والماء (بصورة متوازية) نقطة من محلول $FeCl_3$ ثم أضف اليهما فى آن واحد نقطة من محلول $Na_2S_2O_3$ ذى التركيز ٠,٣ ع . حرك المحلولين بساق زجاجية وقارن سرعة زوال اللون فى كلتا العيّنتين .

فى تجربة المقارنة يزول ببطء اللون البنفسجى للأنيون المعقد $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ وذلك من جراء أكسدته تدريجيا بايونات الحديديك :

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + [S_4O_6]^{2-}$$

أما فى حال وجود الايونات Cu^{2+} ، فيزول اللون البنفسجى للمحلول حالا :

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + [S_4O_6]^{2-} + Cu^{+}$$

ويقوم التفاعل المذكور على الفعل الحفزى لايونات النحاس .

بند ١٣ ـ تفاعلات الايونات Cd^{2+}

التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين : ضع فى أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول ملح الكادميوم وأضف اليها نقطة أو نقطتين من حمض الهيدروكلوريك

المخفف و ٠,٥ ملل من محلول كبريتيد الهيدروجين فى الماء . فيتكون فى حال وجود الايونات Cd^{2+} راسب أصفر من CdS .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ من الممكن ترسيب CdS فى وسط ضعيف الحمضية أو قلوى على حد سواء .

٢ ـ عند ترسيب CdS فى وسط محايد أو قلوى ينبغى اضافة بعض أملاح الأمونيوم وذلك لمنع تشكل محاليل غروية .

٣ ـ ان تواجد السيانيدات فى المحلول (KCN مثلا) لا يعيق تكوين CdS (خلافا لـ CuS) . وهذا يدل على عدم الثبات النسبى لمعقد سيانيد الكادميوم ، حيث ان ثابت عدم استقرار معقد الكادميوم أكبر بكثير من ثابت عدم استقرار معقد النحاس .

٤ ـ يجب أن تعزل مسبقا جميع الايونات التى تترسب بكبريتيد الهيدروجين .

٥ ـ يجب ألا توجد المؤكسدات التى تؤكسد الأيونات S^{-} الى كبريت حر .

٦ ـ ينبغى أن يكون المحلول خاليا من اليوديدات التى تساعد على تكوين المحاليل الغروية .

التفاعل النقطى مع $K[BiI_4]$: نقط على ورقة ترشيح نقطة من محلول $K[BiI_4]$ ثم نقطة من المحلول المدروس . فى حال وجود ايونات الكادميوم تظهر بقعة سوداء من BiI_3 تزول من جراء اضافة KI و $Na_2S_2O_3$:

$$Cd^{2+} + 4[BiI_4]^{2-} \longrightarrow [CdI_4]^{2-} + 4BiI_3$$

بند ١٤ ـ تفاعلات الايونات Bi^{3+}

اختزال الايونات Bi^{3+} إلى فلز البزموت بواسطة قصديريت الصوديوم : التفاعل فى انبوب اختبار . ضع فى انبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ملح ما للبزموت وأضف إليها بضع نقاط من NaOH أو NH_3 حتى ظهور راسب ثم أضف ٢ ـ ٣

نقاط من محلول Na_2SnO_2 . فيتكون عندئذ راسب أسود من فلز البزموت :

$$3SnO_2^{2-} + 2Bi(OH)_3 \longrightarrow 3SnO_3^{2-} + \downarrow 2Bi + 3H_2O$$

التفاعل النقطى . فى تجويف على صفيحة من البورسلين اخلط نقطة من المحلول المدروس المحمض قليلا بـ HCl مع نقطة من محلول $PbCl_2$ ونقطتين من محلول القصديريت المحضر حديثا . فيتكون رأسا فى حال وجود ولو آثار من ايونات البزموت راسب أسود من الرصاص (أجر تجربة مقارنة) :

$$Pb(OH)_2 + SnO_2^{2-} \longrightarrow \downarrow Pb + SnO_3^{2-} + H_2O$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ ينبغى تفادى وجود كمية زائدة جدًا من القلوى . ويفضّل إجراء التفاعل عند pH = 10 .

٢ ـ يتم الاختزال بمحلول من القصديريت محضر حديثا . فالقصديريت تختزل الايونات Pb^{2+} ببطء شديد . أما ايونات البزموت فتحفز هذا التفاعل .

٣ ـ قد يؤدى التسخين الى ظهور راسب أسود من أكسيد القصديروز وذلك من جراء حلمأة القصديريت :

$$SnO_2^{2-} + 2HOH \rightleftharpoons 2OH^- + H_2SnO_2$$

$$H_2SnO_2 \longrightarrow \downarrow SnO + H_2O$$

ومن المحتمل أيضا أن يحدث تفاعل أكسدة واختزال ذاتى للقصديريت تتحول بموجبه هذه الأخيرة الى فلز القصدير :

$$SnO_2^{2-} + SnO_2^{2-} + H_2O \longrightarrow SnO_3^{2-} + 2OH^- + \downarrow Sn$$

تأثير النشادر : يرسّب NH_3 الأملاح القاعدية للبزموت وهذه الأملاح بيضاء اللون ومتغيرة التركيب .

وتتحلمأ أملاح البزموت بمجرد تخفيف محاليلها شديدة الحمضية بالماء حيث تتكون عندئذ الأملاح القاعدية . مثال ذلك :

$$BiCl_3 + 2HOH \rightleftharpoons Bi(OH)_2Cl + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$Bi(OH)_2Cl \longrightarrow BiOCl + H_2O$$

وتشتد الحلمأة فى وجود NH_3 الذى يعدّل الحمض الحر .

أما المجموعة BiO^+ ذات الشحنة المماثلة ، والتى تدخل فى تركيب الملح القاعدى المتكون فى هذه الحالة ، فتسمى بالبزموتيل .

هذا ولا يذوب هيدروكسيد البزموت وكذلك الأملاح القاعدية للبزموتيل فى كمية زائدة من NH_3 .

تأثير NH_3 على الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الرابعة : عند تفاعل NH_3 مع أملاح الرصاص أو الكادميوم يتكون راسب لا بلورى أبيض من هيدروكسيد الرصاص أو الكادميوم :

$$Cd^{2+} + 2NH_3 + 2HOH \longrightarrow \downarrow Cd(OH)_2 + 2NH_4^+$$

وتعطى أملاح الفضة راسبا معتما من AgOH يتفكك الى Ag_2O (بنى اللون) و H_2O . ويذوب Ag_2O فى كمية زائدة من NH_3 .

أما أملاح الزئبقيك ، فتعطى بتفاعلها مع NH_3 مركبات أمينية بيضاء :

$$2NH_3 + HgCl_2 + 2HOH \longrightarrow \downarrow Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl + 2H_2O$$

ويكوّن NH_3 مع أملاح الزئبقوز راسبا أسود من فلز الزئبق :

$$2NH_3 + Hg_2Cl_2 \longrightarrow \downarrow Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + \downarrow Hg + NH_4Cl$$

$$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \downarrow \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]NO_3 + \downarrow 2Hg + 3NH_4NO_3$$

كما يعطى NH_3 بتفاعله مع ايونات النحاس راسبا أخضر مزرقا من الملح

القاعدى (انظر بند ١٢ ، ص ٣٥٢) .

يذوب هيدروكسيدا النحاس والكادميوم وكذلك أكسيد الفضة فى كمية زائدة من محلول النشادر حيث تتكون عندئذ النشادرات . وتكون $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ذات لون أزرق شديد فى حين تكون النشادرات الأخرى عديمة اللون . وتستخدم تفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة مع NH_3 على نطاق واسع فى العملية المنتظمة لتحليل الكاتيونات ، اذ يستعان بها مثلا : (أ) للكشف عن ايونات النحاس من اللون الأزرق المميز للايونات المعقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ب) للكشف عن ايونات البزموت (ظهور راسب أبيض من الملح القاعدى للبزموت) فى وجود الكادميوم والنحاس اللذين لا يذوب هيدروكسيداهما فى كمية زائدة من NH_3 . (جـ) لفصل كلوريدى الفضة والزئبقوز اللذين يترسبان معا بحمض الهيدروكلوريك ومن ثم يذاب كلوريد الفضة فى NH_3 .

بند ١٥ ـ ملخص لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

يتضمن الجدول ١٥ ملخصًا لتأثير بعض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . حاولوا بواسطة هذا الجدول أن تستخلصوا النتائج التى تهم المحلل الكيميائى وانتبهوا بشكل خاص إلى تأثير تلك الكواشف التى تسمح بفصل مختلف الكاتيونات عن بعضها البعض والكشف عن كاتيونات معينة .

توجيهات عملية

التفاعلات التى ينصح بها للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

التفاعلات على الايونات Ag^+ :

١ ـ مع الكلوريدات (HCl أو $NaCl$) : يتكون راسب أبيض قريشى من $AgCl$ ؛

٢ ـ مع كرومات البوتاسيوم : ظهور راسب أحمر طوبى من Ag_2CrO_4 ؛

٣ ـ مع الفورمالدهيد فى وسط نشادرى : تتكون على جدران الانبوب مرآة لماعة من فلز الفضة .

التفاعلات على الايونات $[Hg_2]^{2+}$:

مع حمض الهيدروكلوريك : يتكون راسب أبيض من Hg_2Cl_2 يسودّ حالاً لدى إضافة بضع نقاط من محلول NH_3 .

التفاعلات على الايونات Hg^{2+} :

١ ـ مع يوديد البوتاسيوم : ظهور راسب أحمر من HgI_2 يذوب فى كمية زائدة من الكاشف مكوناً محلولاً عديم اللون من الايونات المعقدة $[HgI_4]^{2-}$ ؛

٢ ـ الاختزال بالنحاس : ظهور طبقة رقيقة فضية اللون من فلز الزئبق .

التفاعلات على الايونات Pb^{2+} :

١ ـ مع كرومات البوتاسيوم : يتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ ؛

٢ ـ مع يوديد البوتاسيوم : راسب أصفر من PbI_2 يتحول إلى بلورات صفراء ذهبية اللون من يوديد الرصاص ؛

٣ ـ مع حمض الكبريتيك : يتكون راسب أبيض من $PbSO_4$ يذوب فى وجود خلات الأمونيوم .

التفاعلات على الايونات Cu^{2+} :

١ ـ مع النشادر : يتكون راسب أخضر مزرق من $Cu_2(OH)_2SO_4$ يذوب فى كمية زائدة من الكاشف مكوناً ايونات معقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ذات لون أزرق شديد ؛

٢ ـ مع حديدوسيانيد البوتاسيوم : يظهر راسب أحمر من $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

التفاعلات على الايونات Cd^{2+} :

١ ـ مع كبريتيد الهيدروجين : يتكون راسب أصفر من CdS . ولا يعيق هذا التفاعل وجود مواد معقدة (مثل KCN و NH_3 وغيرها) فى المحلول ؛

٢ ـ مع $KBiI_4$: ظهور بقعة سوداء من BiI_3 تختفى من جراء إضافة $Na_2S_2O_3$.

الجدول ١٥

تأثير بعض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

الكواشف	الكاتيونات			
	Ag^+	$[Hg_2]^{2+}$	Hg^{2+}	Pb^{2+}
١	٢	٣	٤	٥
H_2S أو $(NH_4)_2S$	راسب أسود من Ag_2S يذوب في HNO_3	راسب أسود من $HgS + Hg$ لا يذوب في HNO_3، ويذوب في الماء الملكي	راسب أسود من HgS لا يذوب في HNO_3 ، ويذوب في الماء الملكي	راسب أسود من PbS
NaOH أو KOH	راسب بني مسود من Ag_2O . يذوب في محلول NH_3 والأحماض	راسب أسود من Hg_2O يذوب في الأحماض	راسب أصفر من HgO . يذوب في الأحماض	راسب أبيض من $Pb(OH)_2$ يذوب في زيادة من الكاشف
NH_3	راسب بني مسود من Ag_2O يذوب في زيادة من الكاشف	راسب أسود من Hg وأمينونترات الزئبقوز . يذوب في HNO_3 والماء الملكي	راسب أبيض من أمينوكلوريد الزئبقيك . يذوب في محاليل أملاح الأمونيوم	راسب أبيض من $Pb(OH)_2$
HCl	راسب أبيض من AgCl يذوب في محاليل NH_3 و KCN و $Na_2S_2O_3$	راسب أبيض من Hg_2Cl_2 يذوب في HNO_3	—	راسب أبيض من $PbCl_2$ يذوب في الماء الساخن

14—3167

١	٢	٣	٤	٥
KI	راسب أصفر من AgI يذوب في محاليل KCN و $Na_2S_2O_3$	راسب اخضر من Hg_2I_2 يذوب في زيادة من الكاشف مكونا $[HgI_4]^{2-} + Hg$	راسب أحمر من HgI_2 يذوب في زيادة من الكاشف	راسب أصفر من PbI_2 يذوب في الماء الساخن وفي زيادة من الكاشف وفي حمض الخليك
H_2SO_4	راسب أبيض من Ag_2SO_4 يذوب في الماء الساخن	راسب أبيض من Hg_2SO_4	—	راسب أبيض من $PbSO_4$ يذوب في القلويات ومحلول خلات الأمونيوم والأحماض المعدنية
K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$	راسب أحمر طوبي من Ag_2CrO_4 أو $Ag_2Cr_2O_7$ يذوب في محلول NH_3 و HNO_3	راسب أحمر من Hg_2CrO_4 يذوب في HNO_3	راسب أصفر من $HgCrO_4$ يذوب في HNO_3	راسب أصفر من $PbCrO_4$ يذوب في NaOH و HNO_3
Na_2HPO_4	راسب أصفر من Ag_3PO_4 يذوب في محلول NH_3 والأحماض المعدنية	راسب أبيض من Hg_2HPO_4 يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $HgHPO_4$ يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $Pb_3(PO_4)_2$ يذوب في القلويات
المختزلات Sn و Zn و Al و Na_2SnO_2	Ag	Hg	Hg و $[Hg_2]^{2+}$	Pb

تابع الجدول ١٥

الكواشف	الكاتيونـــات		
	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Bi^{3+}
١	٢	٣	٤
H_2S أو $(NH_4)_2S$	راسب أسود من CuS يذوب فى HNO_3	راسب أصفر من CdS يذوب فى HNO_3	راسب أسود من Bi_2S_3 يذوب HNO_3
NaOH أو KOH	راسب أخضر مزرق من $Cu(OH)_2$ يذوب فى زيادة من الكاشف وفى محلول النشادر والأحماض	راسب أبيض من $Cd(OH)_2$ يذوب فى محلول النشادر والأحماض	راسب أبيض من $Bi(OH)_3$ لا يذوب فى محلول النشادر ويذوب فى الأحماض
NH_3	راسب أخضر مزرق . **ملح قاعدى** يذوب فى زيادة من الكاشف	راسب أبيض من $Cd(OH)_2$ يذوب فى زيادة من الكاشف	**ملح قاعدى** يذوب فى الأحماض المعدنية
HCl	—	—	—
KI	راسب أبيض وبنى من **CuI** و I_2	—	راسب بنى مسود من BiI_3 يذوب فى فائض من الكاشف $[BiI_4]^-$

١	٢	٣	٤
H_2SO_4	—	—	—
K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$	—	—	راسب أصفر من $(BiO)_2Cr_2O_7$ يذوب فى الأحماض
Na_2HPO_4	راسب أزرق من $Cu_3(PO_4)_2$ يذوب فى محلول NH_3 والأحماض المعدنية	راسب أبيض من $Cd_3(PO_4)_2$ يذوب فى محلول NH_3 والأحماض المعدنية	راسب أبيض من $BiPO_4$ لا يذوب فى حمض الخليك وحمض النتريك المخفف ويذوب فى الأحماض المعدنية
المختزلات Sn^{2+} و Zn و Al و Na_2SnO_2	Cu و Cu^+	—	Bi

التفاعلات على الايونات Bi^{3+} :

١ ـ اختزال الايونات Bi^{3+} بالقصديريت : ظهور راسب أسود من فلز البزموت .

التفاعلات التى ينصح بها لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

١ ـ تفصل كاتيونات المجموعة الرابعة عن كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة بتأثير HCl (تكون AgCl و Hg_2Cl_2 و $PbCl_2$) وكبريتيد الهيدروجين (تكون HgS و CdS و CuS و Bi_2S_3) على التوالى .

٢ ـ والمهم هنا بنوع خاص ما يلى :

(أ)فصل فئة الفضة عن فئة النحاس ؛

(ب)فصل الايونات Cd^{2+} والكشف عنها فى وجود الايونات Cu^{2+} .

فكّر كيف يمكن تحقيق هذه العمليات :

فى الحالة (أ) : انتبه إلى تأثير HCl و NaCl و KI و $Na_2S_2O_3$ ؛ فى الحالة (ب) :انتبه إلى تأثير KCN و $Na_2S_2O_3$ و Fe .

دوّن فى دفتر المخبر تفاعلات فصل :

(أ)الايونات Ag^+ عن الايونات $[Hg_2]^{2+}$ و Pb^{2+} ؛

(ب)الايونات Hg^{2+} عن الايونات Bi^{3+} و Cd^{2+} و Cu^{2+} والايونات Bi^{3+} عن الايونات Cd^{2+} و Cu^{2+} .

فكر : (أ) ما هى الأخطاء المحتملة أثناء تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة ، وذلك فى عملية ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة ؟ (ب) لماذا يجب إجراء ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة فى وسط حمضى ؟ وهل أن كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة لا تترسب فى وسط قلوى أو محايد لدى التأثير بكاشف المجموعة H_2S ؟

بند ١٦ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

يمكن إجراء تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الرابعة بطرق مختلفة . ويتوقف

اختيار طريقة التحليل على معطيات التجارب التمهيدية .

التجارب التمهيدية : أجر التجارب التمهيدية التالية على عينات مستقلة من المحلول المدروس :

١ ـ عين بواسطة الدليل تفاعل وسط المحلول المدروس .

٢ ـ تحقق من وجود كاتيونات فئة الفضة (العينة مع HCl) .

٣ ـ فى حال غياب كاتيونات فئة الفضة ، تحقق من وجود كاتيونات فئة النحاس (العينة مع H_2S) .

اختر طريقة التحليل الملائمة بناء على نتائج التجارب التمهيدية .

سير (مخطط) التحليل

ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : لفصل فئة الفضة ، عدّل بالنشادر عينة مستقلة من المحلول المدروس حجمها ٠,٥ ملل ثم أضف إليها حجمًا مماثلاً من محلول حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ١,٢ ع . فينخفض عندئذ تركيز HCl من ١,٢ إلى ٠,٦ ع . تأكد من تمام الترسيب ثم افصل الراسب المتكون :

المحلول ١	الراسب ١
$Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} (Pb^{2+}),$ H^+, Cl^-, NO_3^-	$AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$

تحليل فئة الفضة

١ ـ فصل الايونات Pb^{2+} والكشف عنها : اغسل الراسب ١ جيداً بماء بارد محمض ببضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك ، ثم عالجه مرتين أو ثلاث مرات بـ ٠,٥ ملل من ماء غال . فيذوب عندئذ $PbCl_2$.

المحلول ٢	الراسب ٢
$Pb^{2+} + 2Cl^-$	$AgCl, Hg_2Cl_2$

وإذا ظهرت عند تبريد المحلول ٢ بلورات ابرية دل ذلك على وجود كلوريد الرصاص . وللتأكد من ذلك حمض قسمًا من المحلول ٢ بحمض الكبريتيك . فى

حالة وجود ايونات الرصاص يظهر راسب أبيض من كبريتات الرصاص (الراسب ٣) . افصل الراسب ٣ وعالجه بمحلول خلات الأمونيوم . فيذوب عندئذ $PbSO_4$. أضف إلى المحلول الناتج كرومات البوتاسيوم فيتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ (انظر بند ١١ ، ص ٣٤٩) . أما فى القسم الثانى من المحلول ، فيمكن الكشف رأساً عن الايونات Pb^{2+} على هيئة كرومات متجاوزين مرحلة تكوين $PbSO_4$.

٢ ـ فصل الايونات Ag^+ والكشف عن الايونات $[Hg_2]^{2+}$: أضف إلى الراسب ٢ ٠,٥ ملل من محلول النشادر . فيذوب عندئذ AgCl . وفى حال وجود ايونات الزئبقوز يسود الراسب :

المحلول ٣	الراسب ٤
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Hg + HgNH_2Cl$

ويتعرف على وجود ايونات الزئبقوز من اسوداد الراسب ٢ الملاحظ لدى معالجة هذا الأخير بالنشادر .

٣ ـ الكشف عن الايونات Ag^+ : عندما توجد الايونات $[Ag(NH_3)_2]^+$ فى المحلول ٣ فإنه يتكون بعد تحميض هذا المحلول بحمض النتريك راسب أبيض من AgCl (الراسب ٥) . كما يظهر عند إضافة يوديد البوتاسيوم إلى المحلول ٣ راسب أصفر من AgI (الراسب ٥ أ . انظر بند ٨ ، ص ٣٤٣) .

تحليل فئة النحاس

١ ـ ترسيب كبريتيدات الايونات Hg^{2+} و Bi^{3+} و Cu^{2+} و $Cd^{2+}(Pb^{2+})$: بعد فصل الراسب ١ خفف المحلول ١ بحجم مماثل من محلول كبريتيد الهيدروجين فى الماء . فينخفض عندئذ تركيز حمض الهيدروكلوريك فى المحلول من ٠,٦ ع إلى ٠,٣ ع وتترسب الكبريتيدات الموافقة (الراسب ٦) .تأكد من تمام ترسيب الكبريتيدات . فى حال عدم تمام الترسيب مرّر فى المخلوط الناتج كمية إضافية من كبريتيد الهيدروجين . وعندما يتم الترسيب كلياً اسكب المحلول الكائن فوق الراسب (المحلول ٤) لأنه لن يخضع للتحليل فيما بعد . أما الراسب ٦ فاغسله جيداً بالماء .

المحلول ٤	الراسب ٦
H^+, Cl^-, NO_3^-, H_2S	$HgS, Bi_2S_3, Cu, CdS (PbS)$
(لا يخضع للتحليل)	

٢ ـ فصل HgS : لفصل HgS عن الكبريتيدات الأخرى ، عالج الراسب ٦ أثناء التسخين الضعيف بمحلول من حمض النتريك تركيزه ٣ ع . فيبقى HgS فى الراسب وتذوب الكبريتيدات الأخرى . رشح الراسب أو أفصله بآلة الطرد المركزى :

المحلول ٥	الراسب ٧
$Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}(Pb^{2+})$	$HgS, (PbSO_4), S$

٣ ـ الكشف عن الايونات Hg^{2+} : عالج الراسب ٧ بمخلوط من حمض الهيدروكلوريك وفوق أكسيد الهيدروجين أو بالماء الملكى . فيتأكسد كبريتيد الزئبق وتتحول عندئذ الايونات Hg^{2+} إلى المحلول . وللتأكد من وجود الايونات Hg^{2+} افصل الكمية الزائدة من فوق اكسيد الهيدروجين بالغليان ورشح الكبريت المتحرر بنتيجة ذلك ثم أجر التفاعلات التى تؤكد وجود الأيونات Hg^{2+} وذلك بمحلول $SnCl_2$ وبصفيحة من النحاس وكذلك بيوديد البوتاسيوم (انظر بند ١٠ ، ص ٣٤٧) .

هذا ويمكن تحليل المحلول ٥ بطريقتين .

الطريقة الأولى

١ ـ ترسيب هيدروكسيدى البزموت والرصاص : أضف إلى المحلول ٥ كمية زائدة من محلول النشادر ، فيتكون الراسب ١٠ الذى يحتوى على هيدروكسيدى البزموت والرصاص :

المحلول ٦	الراسب ١٠
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$Bi(OH)_3, Pb(OH)_2$

٢ ـ الكشف عن الايونات Bi^{3+} وPb^{2+} : اغسل الراسب ١٠ بالماء . ثم أذبه

مخطط تحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

العمليات	الكواشف	الكاتيونات Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Bi^{3+} ، $[Hg_2]^{2+}$ ، Pb^{2+} ، Ag^+		
١	٢	٣		
ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة	HCl (محلول ١،٢ ع)	الراسب ١ : $AgCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $PbCl_2$		المحلول ١ : $Cd^{2+}(Pb^{2+})$ ، Cu^{2+} ، Bi^{3+} Hg^{2+} ، NO_3^- ، Cl^- ، H^+
فصل الايونات Pb^{2+} (الراسب ١)	ماء ساخن	المحلول ٢ : $2Cl^- + Pb^{2+}$	الراسب ٢ : $AgCl$ ، Hg_2Cl_2	—
الكشف عن الايونات Pb^{2+} (المحلول ٢)	(أ) H_2SO_4 (ب) K_2CrO_4	الراسب ٣ : (أ) $PbSO_4$ (ب) $PbCrO_4$	—	—
فصل الايونات Ag^+ والكشف عن الايونات $[Hg_2]^{2+}$ (الراسب ٢)	NH_3	—	الراسب ٤ : $HgNH_2Cl + Hg$ المحلول ٣ : $[Ag(NH_3)_2]^+$	—
الكشف عن الايونات Ag^+ (المحلول ٣)	(أ) HNO_3 (ب) KI	—	(أ) الراسب ٥ : $AgCl$ (ب) الراسب ٥ أ : AgI	—

١	٢	٣		
ترسيب كبريتيدات الايونات $Cd^{2+}(Pb^{2+})$ ، Cu^{2+} ، Bi^{3+} ، Hg^{2+} (المحلول ١)	H_2S	—	—	الراسب ٦ : HgS ، Bi_2S_3 CdS (PbS) ، CuS المحلول ٤ : H^+ ، Cl^- ، NO_3^- ، H_2S لا يخضع للتحليل
فصل HgS (الراسب ٦)	HNO_3 (محلول ٣ ع ، مع التسخين)	—	—	الراسب ٧ : HgS $(PbSO_4 + S)$ — المحلول ٥ : Cd^{2+} (Pb^{2+}) ، Cu^{2+} ، Bi^{3+}
الكشف عن الايونات Hg^{2+} (الراسب ٧)	$HCl + H_2O_2$ أو $HNO_3 + 3HCl$ (أ) $SnCl_2$ (ب) KI	—	—	(أ) الراسب ٨ : $Hg_2Cl_2 + Hg$ $[HgCl_4]^{2-}$ (ب) الراسب ٩ : HgI_2
تحليل المحلول ٥ . الطريقة الأولى : ترسيب هيدروكسيدات البزموت والرصاص (المحلول ٥)	NH_4OH (كمية زائدة)	الراسب ١٠ : $Pb(OH)_2$ ، $Bi(OH)_3$ (تفاعلات تأكيدية : انظر بند ١٤ ، ص ٣٥٥)	المحلول ٦ : $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ ، $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	

تابع الجدول ١٦

١	٢	٣			
الكشف عن الايونات Pb^{2+} و Bi^{3+} (الراسب ١٠)	HNO_3 (أ) Na_2SnO_2 (ب) H_2SO_4 (ب) K_2CrO_4 (جـ)	(أ) الراسب ١١ : Bi (ب) الراسب ١٢ : $PbSO_4$ (جـ) $PbCrO_4$	—	—	
الكشف عن الايونات Cu^{2+} (المحلول ٦)	CH_3COOH + $K_4[Fe(CN)_6]$	—	الراسب ١٣ : $Cu_2[Fe(CN)_6]$	—	
الكشف عن الايونات Cd^{2+} (المحلول ٦)	(أ) $Fe + H_2SO_4$ (أثناء الغليان) (ب) H_2S	—	الراسب ١٤ : Cu	(أ) المحلول ٧ : Cd^{2+} (ب) الراسب ١٥ : CdS	
الطريقة الثانية : فصل بقايا الايونات Pb^{2+} (المحلول ٥)	H_2SO_4 (أثناء التبخير)	—	الراسب ١٠ أ : $PbSO_4$	المحلول ٥ أ : Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Bi^{3+} يتم تحليله فيما بعد حسب الطريقة الأولى	

فى حمض النتريك . واستخدم عينة من المحلول للكشف عن الايونات Bi^{3+} بواسطة القصديرات (انظر بند ١٤ ، ص ٣٥٥) . وفى العينة الأخرى من المحلول رسّب الايونات Pb^{2+} على هيئة كبريتات أو كرومات مما يؤكد مرة أخرى وجود الرصاص (انظر بند ١١ ، ص ٣٤٩) .

٣ ـ الكشف عن الايونات Cu^{2+} : يحكم على وجود الايونات Cu^{2+} من اللون الازرق للمحلول ٦ والذى يظهر من جراء تكون نشادرات النحاس . وللتأكد من ذلك حمّض ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول ٦ بحمض الخليك وأضف إليها $K_4[Fe(CN)_6]$ ، فيتكون فى حال وجود الايونات Cu^{2+} راسب أحمر من $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

٤ ـ الكشف عن الايونات Cd^{2+} : يجب عزل الايونات Cu^{2+} مسبقاً . ولفصل الايونات Cu^{2+} عن الايونات Cd^{2+} يستعان بالطريقة التى تعتمد على اختزال الايونات Cu^{2+} إلى فلز النحاس . ولهذا الغرض أضف إلى المحلول الازرق ٦ فلز الحديد ومحلولاً من H_2SO_4 تركيزه ٢ ع . اغل المحلول حتى زوال اللون ، فيحدث عندئذ التفاعل التالى :

$$Fe + Cu^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cu$$

افصل الراسب المؤلف من الحديد والنحاس وتحقق فى المحلول الناتج ٧ من وجود الايونات Cd^{2+} (انظر بند ١٣ ، ص ٣٥٤) .

وعندما لا يحتوى المحلول على الايونات Cu^{2+} فإنه يستغنى عن معالجته بفلز الحديد حيث يحمض المحلول ٦ عندئذ بحمض الهيدروكلوريك ويكشف عن الايونات Cd^{2+} بواسطة التفاعلات المذكورة فى بند ١٣ (انظر ص ٣٥٤) .

الطريقة الثانية

فصل بقايا الأيونات Pb^{2+} وتحليل مخلوط من الايونات Bi^{3+} و Cu^{2+} و Cd^{2+} : أضف إلى المحلول ٥ الموجود فى جفنة من البورسلين بضع نقاط من حمض الكبريتيك المركز . وبخر المخلوط على لهب المصباح حتى ظهور أبخرة كثيفة من SO_3 . اترك المتبقى فى الجفنة ليبرد ثم افصل الراسب المتكون $PbSO_4$ فى آلة الطرد

المركزى (الراسب ١٠ أ) . فتبقى عندئذ فى المحلول الايونات Bi^{3+} وCu^{2+} وCd^{2+} (المحلول ٥ أ) التى يكشف عنها حسب الطريقة الأولى .

هذا ويتضمن الجدول ١٦ مخططاً لطريقة تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة .

الباب السادس

المجموعة التحليلية الخامسة من الكاتيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ الأنهيدريدات الكبريتية والأحماض الكبريتية والأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير

تترسب ايونات المجموعة التحليلية الخامسة بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى عند pH < 3 وعلى هيئة مركبات كبريتية ، الا أنه خلافا للكبريتيدات المتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ، فان المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة ليست كبريتيدات بكل معنى الكلمة بل يطلق عليها اسم الأنهيدريدات الكبريتية (مواد شبيهة بالأنهيدريدات) .

والأنهيدريدات مركبات اكسيجينية (As_2O_3 و As_2O_5 وغيرها) وهى عبارة عن مشتقات الأحماض الموافقة والحاوية على الأكسيجين ويتم الحصول عليها بنزع الماء عن هذه الأحماض :

$$2H_3AsO_3 \xrightarrow[-3H_2O]{} As_2O_3$$

$$2H_3AsO_4 \xrightarrow[-3H_2O]{} As_2O_5$$

والأنهيدريدات الكبريتية (أو الثيوأنهيدريدات) شبيهة بالأنهيدريدات ويحصل عليها بنزع كبريتيد الهيدروجين عن الأحماض الحاوية على الكبريت والتى تسمى بالأحماض الكبريتية (الثيوأحماض) :

$$2H_3AsS_3 \xrightarrow[-3H_2S]{} As_2S_3$$

$$2H_3AsS_4 \xrightarrow[-3H_2S]{} As_2S_5$$

وعلى هذا ، فان البادئة «ثيو» thio تدخل فى أوائل تسميات عدد من المركبات الكيميائية التى يشتمل تركيبها على الكبريت .

وتتجلى أهم خواص ثيو أنهيدريدات الزرنيخ والأنتيمون والقصديريك قبل كل شيء فى علاقتها بالقلويات حيث تكوّن معها أملاحا وذلك على غرار الانهيدريدات (انظر بند ٣ ص ٣٧٥) :

$$As_2O_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$As_2S_3 + 6NaOH \longrightarrow \underset{\text{ملح كبريتى}}{Na_3AsO_3} + \underset{\text{ملح}}{Na_3AsS_3} + 3H_2O$$

وتطلق تسمية الأحماض الكبريتية (الثيوأحماض thioacids) على تلك المركبات الكبريتية التى تشبه الأحماض الحاوية على الأكسيجين والتى يحل فيها الكبريت محل الأكسيجين مثال ذلك :

H_3AsO_3 ـ حمض الزرنيخيك ؛

H_3AsS_3 ـ حمض الثيوزرنيخيك .

وتكون الأحماض الكبريتية أملاحا كبريتية . وهذه الأخيرة عبارة عن قرائن كبريتية لأملاح الأحماض الأكسيجينية التى يحل فيها الكبريت محل الأكسيجين . مثال ذلك :

Na_3AsO_3 ـ زرنيخيت الصوديوم ؛

Na_3AsS_3 ـ ثيوزرنيخيت الصوديوم .

فملح ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ هو قرين لكبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ويعتبر ملحا لحمض الكبريتيك تحل فيه ذرة كبريت محل ذرة اكسيجين .

وتتفكك الأملاح الكبريتية تحت تأثير حمض الهيدروكلوريك مكونة الأحماض الكبريتية :

$$Na_3SbS_3 + 3HCl \longrightarrow \underset{\text{حمض كبريتى}}{H_3SbS_3} + 3NaCl$$

والأحماض الكبريتية مركبات غير ثابتة تتفكك لحظة تشكلها معطية كبريتيد الهيدروجين وثيوأنهيدريدات :

$$2H_3SbS_3 \longrightarrow 3H_2S\uparrow + \downarrow Sb_2S_3$$

بند ٢ ـ الخواص المؤكسدة لفوق الكبريتيدات

ان جميع المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة (بما فى ذلك SnS) تذوب فى محلول فوق كبريتيد الأمونيوم . ويرتبط فعل الاذابة هذا عند فوق كبريتيد الأمونيوم بخواصه المؤكسدة الواضحة الظهور . اذ يعتبر الأنيون المعقد لفوق كبريتيد الأمونيوم $[S_2]^{2-}$ ، والذى يحمل شحنتين سالبتين ، مؤكسدا قويا وذلك على غرار الايون المعقد $[O_2]^{2-}$ أنيون فوق اكسيد الهيدروجين . ولهذا يمكن اعتبار فوق الكبريتيدات من النوع $(NH_4)_2S_2$ كمشتقات لثيو فوق اكسيد H_2S_2 .

ان مركبات ثيو فوق الأكاسيد مثلها مثل المركبات فوق الأكسيدية من النوع H_2O_2 ومشتقاتها تؤكسد المختزلات عند التفاعل معها وتحولها الى درجة أكسدة أعلى .

بند ٣ ـ تفاعلات ثيوأنهيدريدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

١ ـ ان المركبات الكبريتية للزرنيخ لا تذوب عمليا فى الأحماض المعدنية المخففة ، ويتأكسد As_2S_3 و As_2S_5 بحمض النتريك المركز :

$$As_2S_5 + 40HNO_3 \longrightarrow 2\,AsO_4^{3-} + 5\,SO_4^{2-} + 40NO_2 + 12H_2O + 16H^+$$

وعند التأثير بـ HNO_3 على المركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير يتكون راسب من حمض الميتاأنتيمونيك وحمض الميتاقصديريك وهما حمضان ضعيفا الذوبان :

$$Sb_2S_3 + 28HNO_3 \longrightarrow \downarrow 2HSbO_3 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 10H_2O$$

والمركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير ، خلافًا لـ As_2S_3 و As_2S_5 ، تذوب جيدًا فى حمض الهيدروكلوريك المركز حيث يجرى عندئذ التفاعل التالى :

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightleftharpoons 2SbCl_3 + 3H_2S$$

٢ ـ ان جميع المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة (باستثناء

SnS) تذوب فى القلويات الكاوية مكونة أملاحًا للأحماض الكبريتية والأحماض الحاوية على الأكسيجين :

$$As_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_3AsO_3 + K_3AsS_3 + 3H_2O$$

ويذوب كبريتيد القصديروز فى القلويات فى وجود المؤكسدات :

$$SnS + 5H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow Na_2SnO_3 + Na_2SO_4 + 7H_2O$$

٣ ـ تذوب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة فى محاليل كبريتيدات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم*. ويستثنى من ذلك SnS :

$$As_2S_3 + 3Na_2S \longrightarrow 2Na_3AsS_3$$

٤ ـ ان جميع المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة تذوب فى محلول فوق كبريتيد الأمونيوم علما بأن As^{3+} و Sb^{3+} و Sn^{2+} تتأكسد الى As^{5+} و Sb^{5+} و Sn^{4+} على الترتيب . مثال ذلك :

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

٥ ـ تذوب المركبات الكبريتية للزرنيخ فى NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$ وذلك خلافا للمركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير :

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3CO_2$$

٦ ـ لما كانت الثيوأنهيدريدات تذوب فى محاليل القلويات وكبريتيدات الفلزات القلوية والأمونيوم ، لذا فان كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم لا يرسّبان المركبات الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير (IV) من المحاليل القلوية . ولهذا فان ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة ينبغى أن يتم فى وسط حمضى (عند pH=0.5) .

٧ ـ المؤكسدات القوية (الماء الملكى وحمض النتريك وكلورات البوتاسيوم فى

* يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه بالاضافة الى المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة فان كبريتيد الزئبقيك يذوب بسهولة أيضا فى محلول مركز من Na_2S أو K_2S مكونا أملاحا كبريتية :

$$K_2S + HgS \longrightarrow K_2HgS_2$$

وسط حمضى والهيبوكلوريت وفوق اكسيد الهيدروجين فى وسط قلوى وغيرها) تؤكسد المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة . مثال ذلك :

$$3As_2S_3 + 28HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 6AsO_4^{3-} + 9SO_4^{2-} + 28NO + 36H^+$$

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12NH_4OH \longrightarrow 2(NH_4)_3AsO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 20H_2O$$

أو

$$As_2S_3 + 14H_2O_2 + 12OH^- \longrightarrow 2AsO_4^{3-} + 3SO_4^{2-} + 20H_2O$$

اذن ، فترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة يجب أن يجرى بكبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى عند pH=0.5 وفى غياب المؤكسدات .

ولعزل المركبات الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير عن كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة يعالج الراسب المكوّن من المركبات الكبريتية للمجموعتين الرابعة والخامسة بمحلول فوق كبريتيد الأمونيوم . فتذوب عندئذ ثيوأنهيدريدات المجموعة الخامسة مكونة أملاحا كبريتية ، أما كبريتيدات المجموعة الرابعة فتبقى فى الراسب . ولهذا لا يجوز القول بأن كبريتيد الهيدروجين هو وحده فقط الكاشف العام لكاتيونات المجموعة الخامسة وذلك لأنه يرسّب فى آن واحد المركبات الكبريتية للمجموعتين الرابعة والخامسة . فالكاشف العام لكاتيونات المجموعة الخامسة هو H_2S كمرسّب و $(NH_4)_2S_2$ كمذيب .

الخواص الأمفوتيرية (قلوية حمضية) لهيدروكسيدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير : تتمتع هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الخامسة بناء على موقع العنصر المناظر فى الجدول الدورى (القصدير بالمجموعة الرابعة والزرنيخ والأنتيمون بالمجموعة الخامسة) بطبيعة أمفوتيرية . ويتجلى ذلك فى أن الهيدروكسيدات الموافقة تتفاعل مع الأحماض والقلويات على حد سواء . وفيما يلى أمثلة على ذلك :

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2H_2O$$

$$H_2SnO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + SnO_2^{2-}$$

$$Sn(OH)_4 + 4H^+ \rightleftharpoons Sn^{4+} + 4H_2O$$

$$H_4SnO_4 + 2OH^- \rightleftharpoons 3H_2O + SnO_3^{2-}$$

$$Sb(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3H_2O$$

$$H_3SbO_3 + 3OH^- \rightleftharpoons 3H_2O + SbO_3^{3-}$$

أو

$$H_3SbO_3 + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + SbO_2^-$$

$$As(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons As^{3+} + 3H_2O$$

$$H_3AsO_3 + 3OH^- \rightleftharpoons 3H_2O + AsO_3^{3-}$$

$$H_3AsO_3 + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O + AsO_2^-$$

ب ـ القسم العملى

بند ٤ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال لمركبات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

تمرن لوحدك على إتمام المعادلات التالية لتفاعلات الأكسدة والاختزال :

$$AsO_3^{3-} + Al + NaOH \longrightarrow AsH_3 + \cdots$$

$$AsO_3^{3-} + I_2 + NaHCO_3 \longrightarrow AsO_4^{3-} + \cdots$$

$$AsO_4^{3-} + Zn + H_2SO_4 \longrightarrow AsH_3 + \cdots$$

$$As_2S_3 + H_2O_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + \cdots$$

$$As_2S_3 + HNO_3 \longrightarrow AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + \cdots$$

$$Sb_2S_3 + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow SbS_4^{3-} + \cdots$$

$$Sb_2S_3 + Na_2O_2 + H_2O \longrightarrow SbO_4^{3-} + SO_4^{2-} + \cdots$$

$$SnS + HNO_3 \longrightarrow H_2SnO_3 + \cdots$$

$$Fe + SbCl_3 \longrightarrow$$

$$Na_2HSbO_3 + KMnO_4 + \cdots \longrightarrow SbO_4^{3-} + Mn^{2+}$$

جـ ـ الأعمال المخبرية

بند ٥ ـ تأثير H_2S على ايونات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

ان الكاشف العام المرسّب لايونات المجموعة التحليلية الخامسة وهو كبريتيد الهيدروجين يرسّب فى وسط من حمض الهيدروكلوريك المركبات الكبريتية للزرنيخ (As_2S_3 و As_2S_3 صفراء) والأنتيمون (Sb_2S_3 و Sb_2S_3 حمراء برتقالية) والقصدير (SnS بنى و SnS_2 أصفر) .

و للترسيب التام لمركبات الزرنيخ الكبريتية تحمض محاليل الزرنيخيت والزرنيخات تحميضا شديدا بحمض الهيدروكلوريك ثم يمرر خلالها كبريتيد الهيدروجين :

$$AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons As^{3+} + 3H_2O$$

$$2As^{3+} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 6H^+$$

وعند تأثير كبريتيد الهيدروجين على مركبات As^{3+} يتكون As_2S_3 الى جانب As_2S_3 . ويعود السبب فى تكوين As_2S_3 الى اختزال As^{3+} بكبريتيد الهيدروجين وتحوله الى As^{3+} :

$$2H_2S + 2AsO_4^{3-} + 3H_2S + 6H^+ \longrightarrow \downarrow As_2S_3 + 2S + 8H_2O$$

مرسّب مؤكسد مختزل

ويوجد Sn^{4+} و Sb^{3+} و Sb^{5+} فى المحاليل الهيدروكلورية على هيئة ايونات معقدة* $[SnCl_6]^{2-}$ و $[SbCl_6]^{3-}$ و $[SbCl_6]^-$. وعند تأثير كبريتيد الهيدروجين على هذه الايونات فى وسط حمضى تحدث التفاعلات التالية :

$$[SnCl_6]^{2-} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow SnS_2 + 6Cl^- + 4H^+$$

* سنورد فيما بعد للتبسيط الايونات البسيطة فقط .

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3H_2S \longrightarrow \downarrow Sb_2S_3 + 12Cl^- + 6H^+$$

$$2[SbCl_6]^{-} + 5H_2S \longrightarrow \downarrow Sb_2S_3 + 12Cl^- + 10H^+$$

ويجب ألا يغيب عن ذهننا أن ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة يتم فى وسط من حمض الهيدروكلوريك فقط . فهذه المركبات لا تترسب فى وسط محايد وقلوى نظرا لأنه تتكون عندئذ أملاح كبريتية ذوابة فى الماء . ولا يرسّب $(NH_4)_2S$ أو Na_2S المركبات الكبريتية فى وسط محايد أو قلوى .

هذا ويذيب الكاشف العام $(NH_4)_2S_2$ المركبات الكبريتية لكاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة مكونا أملاحا كبريتية .

بند ٦ ـ تفاعلات ايونات الزرنيخ

الكشف عن الايونات As^{3+}

التفاعل مع نترات الفضة : أضف إلى نقطة من محلول الزرنيخيت نقطة من محلول $AgNO_3$. فيتكون عندئذ راسب أصفر من زرنيخيت الفضة :

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_3$$

يذوب هذا الراسب فى HNO_3 و CH_3COOH و NH_3 ، بيد أنه عند معادلة المحلول النشادرى بالحمض يظهر الراسب Ag_3AsO_3 من جديد .

التفاعل مع محلول اليود : أضف الى المحلول المدروس الحمضى قليلا من $NaHCO_3$ الصلب ، وبعد أن يذوب هذا الأخير أضف نقطة فنقطة من محلول اليود ، فيدل زوال لون اليود عندئذ على وجود As^{3+} .

تحدث عند اضافة محلول اليود أكسدة As^{3+} :

$$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

ولما كان التفاعل عكوسا ، فانه يصاف $NaHCO_3$ (مخلوط منظم من $H_2CO_3 + NaHCO_3$) بهدف ربط ايونات الهيدروجين .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يكون وسط التفاعل محايدا (pH = 7) وذلك لأنه فى وسط قلوى يحدث تفاعل أكسدة واختزال ذاتى لليود .

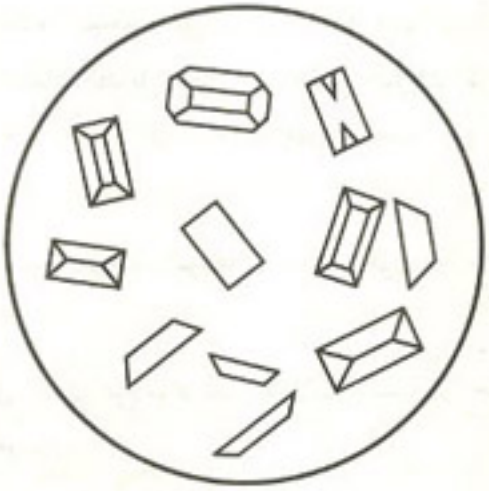
٢ ـ تعرقل الايونات ـ المختزلات سير التفاعل .

الكشف عن الايونات As^{5+}

التفاعل مع مخلوط المغنسيا : أضف إلى ٢ ـ ٣ نقاط من محلول الزرنيخات قليلاً من مخلوط المغنسيا $(MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl)$ ، فيتكون عندئذ راسب بلورى أبيض من زرنيخات المغنسيوم الأمونيومى (الشكل ٤٥) :

$$HAsO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \longrightarrow \downarrow MgNH_4AsO_4$$

لا يتكون راسب مع ايونات الزرنيخيت (خلافا لما يحدث مع As^{3+}) . ويستعان بهذا التفاعل ليس فقط من أجل الكشف عن As^{5+} فى وجود As^{3+} ، وانما من أجل فصل هذين الايونين عن بعضهما أيضا .



الشكل ٤٥ . بلورات $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$

التفاعل مع مولبدات الأمونيوم : أضف إلى عدة نقاط من محلول ملح حمض

الزرنيخيك بضع نقاط من HNO_3 وكمية زائدة من محلول السائل المولبديني $[(NH_4)_2MoO_4 + NH_4NO_3 + HNO_3]$. اغل المخلوط ، فيتكون فى وجود As^{5+} راسب أصفر من زرنيخومولبدات الأمونيوم :

$$12(NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3AsO_4 + 24HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \downarrow (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 10H_2O + 24NH_4NO_3$$

لا يتفاعل الزرنيخوز مع مولبدات الأمونيوم ، الا أنه بنتيجة الغليان الطويل للمحلول قد تحدث أكسدة As^{3+} الى As^{5+} وعندئذ يظهر راسب من زرنيخومولبدات الأمونيوم .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل فى وسط من حمض النتريك عند $pH \geqslant 1$. ويذوب الراسب فى محاليل NaOH و KOH و NH_3 .

٢ ـ لا بد أن يتم الترسيب فى كمية زائدة من مولبدات الأمونيوم .

٣ ـ من الأفضل أن تضاف نترات الأمونيوم الى المحلول ، حيث تزداد عندئذ حساسية التفاعل بصورة ملحوظة .

٤ ـ يجرى التفاعل أثناء التسخين حتى الدرجة ١٠٠ م ، بيد أنه من الضرورى الانتباه الى أن الغليان الطويل لمحلول من حمض النتريك يحوى As^{3+} يؤدى الى أكسدة هذا الأخير الى As^{5+} وظهور راسب من زرنيخومولبدات الأمونيوم .

٥ ـ يجب أن تعزل مسبقا ايونات الفوسفات ، التى تكوّن مع مولبدات الأمونيوم راسبا مشابها .

٦ ـ ينبغى ألا يحتوى المحلول على مواد تعتبر مختزلات بالنسبة الى حمض الزرنيخيك ومولبدات الأمونيوم .

التفاعل مع نترات الفضة : أضف محلول $AgNO_3$ الى بضع نقاط من محلول الزرنيخات ، فيتكون عندئذ راسب شيكولاتى من زرنيخات الفضة يذوب فى حمض النتريك وفى النشادر :

$$3Ag^+ + AsO_4^{3-} \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_4$$

التفاعلات المشتركة للكشف عن As^{3+} و As^{5+}

تفاعل الاختزال الى AsH_3 : تختزل جميع مركبات الزرنيخ (As^{3+} و As^{5+}) فى وسط حمضى بواسطة فلز الخارصين وتتحول الى غاز الأرزين .

يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :

$$4Zn + AsO_4^{3-} + 11H^+ \longrightarrow AsH_3 \uparrow + 4Zn^{2+} + 4H_2O$$

ومن الممكن أيضا اختزال As^{3+} فى وسط قلوى بواسطة الألومنيوم .

ضع فى انبوب اختبار ١ ـ ٢ ملل من حمض الكبريتيك وأضف اليها بضع قطع من فلز الخارصين ثم عدة نقاط من المحلول المدروس (نافذة سحب الغازات !) .

سد الانبوب الذى ينطلق منه AsH_3 بقطعة من القطن منداة بمحلول أسيتات الرصاص . ضع على فوهة الانبوب ورقة ترشيح مبللة بمحلول من $AgNO_3$ تركيزه ٥٠٪ .

ففى حال وجود الزرنيخ تظهر على الورقة بقعة بنية أو سوداء . وللتأكد من نقاوة الكواشف (الحمض والخارصين) يجرى تفاعل مماثل بدون اضافة المحلول المدروس .

لابد أن تراعى الملاحظات التالية عند اجراء تفاعل الاختزال هذا :

١ ـ يمكن اجراء التفاعل فى وسط حمضى (باستخدام الخارصين) أو قلوى (بواسطة الألومنيوم) على حد سواء . وعلى هذا ، فان pH الوسط يمكن أن تكون أعلى أو أقل من ٧ . وينبغى أن نتذكر دائما أن مركبات الزرنيخيك تختزل فى وسط حمضى . لذا فانه عندما نريد اجراء التفاعل فى وسط قلوى لابد أن تختزل مسبقا مركبات الزرنيخ الخماسى التكافؤ الى مركبات الزرنيخ الثلاثى التكافؤ وذلك بواسطة حمض الكبريتيك .

ومن الأفضل أن تستخدم سبائك الخارصين والنحاس من أجل اختزال الزرنيخ أيضا .

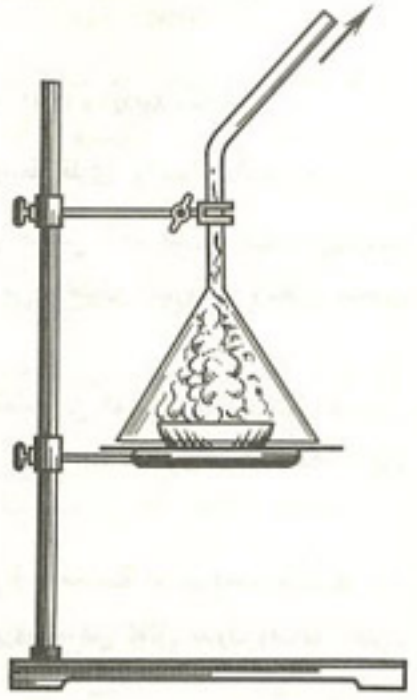
٢ ـ لابد أن تكون المواد الأولية نقية كيميائيا ولا يجوز أن تحوى حتى ولو آثارا من الزرنيخ .

٣ ـ تعيق المواد العضوية والمؤكسدات هذا التفاعل ، لذا يجب أن تفكّك مسبقا .

٤ ـ عندما يجرى التفاعل فى وسط حمضى ، فإن غاز الأستبين يعرقل الكشف عن الزرنيخ نظرًا لأنه يسلك سلوكًا مماثلاً لغاز الأرزين .

٥ ـ إن التسخين . وكذلك إضافة حمض الكبريتيك . يساعدان على تعجيل تفاعل اختزال الزرنيخيك .

٦ ـ إن غاز الأرزين سام جدًا (نافذة سحب الغازات !)



الشكل ٤٦ . تصريف الغازات السامة المنطلقة

ملاحظة : ينبغى أن تجرى تفاعلات اختزال مركبات الزرنيخ بكل دقة وحذر . ولتفادى استنشاق غاز الأرزين وغيره من الغازات والأبخرة السامة ينصح بتغطية المواد التى تطلق مثل هذه الغازات والأبخرة السامة بقمع زجاجى تربط نهايته عن طريق أنبوب مطاطى بجهاز للتفريغ (الشكل ٤٦) .

بند ٧ ـ تفاعلات ايونات الانتيمون

الكشف عن الايونات Sb^{3+}

هناك عدد قليل جداً من التفاعلات الخاصة بالكشف عن Sb^{3+} وSb^{5+} كل على حدة ، إلا أنه تعرف تفاعلات مشتركة للكشف سواء عن Sb^{3+} أو Sb^{5+} . وعلاوة على ذلك ، فإنه يمكن استخدام التفاعلات الخاصة بـ Sb^{5+} على أن يؤكسد Sb^{3+} مسبقاً إلى Sb^{5+} .

وتتم الأكسدة بالبرومات أو البرمنجنات أو الكرومات أو غيرها من المؤكسدات وذلك فى وسط من حمض الهيدروكلوريك . مثال ذلك :

$$3[SbCl_6]^{3-} + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3[SbCl_6]^- + Br^- + 3H_2O$$

تأثير HI : يتفاعل Sb^{5+} ، خلافاً لـ Sb^{3+} ، مع حمض الهيدروبوديك واليوديدات فى وسط حمضى حيث ينفصل عندئذ اليود .

التفاعل مع الميثيل البنفسجى : أضف إلى نقطة من المحلول المدروس ٣ ـ ٥ نقاط من HCl المركز ثم نقطة من محلول الكاشف . ففى وجود Sb^{5+} تتكون فى أول الأمر الايونات $[SbCl_6]^-$ ، ثم يظهر بعد ذلك معلق بنفسجى دقيق من مركب ضعيف الذوبان ناجم عن اتحاد الميثيل البنفسجى مع $[SbCl_6]^-$.

تفاعل التفكك المائى لكلوريدات الأنتيمون : أضف ماء إلى بضع نقاط من محلول $SbCl_3$ أو $SbCl_5$ وسخن المخلوط . فتتكون بنتيجة الحلمأة رواسب بيضاء من أكسى كلوريدات الأنتيمون :

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons \downarrow SbOCl + 2HCl$$

$$SbCl_5 + 2H_2O \rightleftharpoons SbO_2Cl + 4HCl$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب ألا يقل pH عن ٣ ـ ٤ . إذ أن وجود كمية زائدة من الحمض يجعل ظهور الراسب أمراً صعباً .

٢ ـ ينبغى تسخين المحلول نظراً لأن ذلك يساعد على ترسيب أكسى كلوريد الأنتيمون وحمض أورثو الانتيمونيك .

٣ ـ يحدث نفس التفاعل مع الايونات Bi^{3+} . إلا أنه يمكن التمييز بين مركبات الأنتيمون والبزموت الناتجة وذلك عن طريق إذابتها فى حمض الطرطريك ، إذ أن مركبات الانتيمون تذوب فى حمض الطرطريك فى حين لا تذوب مركبات البزموت فى هذا الحمض .

٤ ـ يجب أن تعزل مسبقاً من المحلول جميع المركبات الأكسيدية العضوية ،

وخاصة حمض الطرطريك ، وذلك لأن الراسب لا يظهر فى وجود هذه المركبات .

تفاعل اختزال ايونات الأنتيمون بفلز الحديد : حمّض المحلول المدروس بحمض الهيدروكلوريك وأضف إليه بعض القطع من السلك الحديدى الرفيع المنظف مسبقاً بورق الصنفرة ، ثم سخن المخلوط . فى حال وجود مركبات الأنتيمون تظهر ندف سوداء من الأنتيمون :

$$3Fe + 2Sb^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+} + \downarrow 2Sb$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند pH = 1 – 2 .

٢ ـ يجب أن يكون المحلول خالياً من المؤكسدات القوية .

٣ ـ يفضل إجراء التفاعل أثناء التسخين .

٤ ـ عند إذابة السلك الحديدى فى حمض الهيدروكلوريك لا يجوز أن تظهر ندف سوداء دون إضافة المحلول المدروس .

٥ ـ ان ايونات القصديريك ، التى ترافق عادة ايونات الأنتيمون ، لا تعرقل التفاعل ، فهى تختزل فى محلول حمض الهيدروكلوريك إلى $SnCl_2$.

٦ ـ من الممكن استخدام فلزات أخرى كى تقوم بدور المختزلات هنا ، ولكن بشرط أن يكون جهدها أقل من جهد الأنتيمون ، مثال ذلك القصدير والخارصين والمغنسيوم والألومنيوم .

بند ٨ ـ تفاعلات ايونات القصدير

الكشف عن الايونات Sn^{2+}

تفاعلات الاختزال : أضف إلى بضع نقاط من محلول مشبع من كلوريد القصديروز فى وسط من حمض الهيدروكلوريك ٥ نقاط من محلول شديد الحمضية لملح الزرنيخوز فى نفس الحمض ، فيتكون عندئذ راسب عاتم من الزرنيخ .

تتمتع مركبات القصديروز بخواص اختزال واضحة جداً ، فهى تختزل ليس فقط مركبات الزرنيخ بل ومركبات البلاتين والذهب والفضة والزئبق والنحاس ، وكذلك مركبات الرصاص والبزموت وغيرها . وتنفصل الفلزات الحرة بنتيجة هذه التفاعلات .

تأثير $(NH_4)_2S$: عند معالجة المحاليل الحاوية على الايونات Sn^{2+} بـ $(NH_4)_2S$ يتكون راسب من SnS بنى اللون [خلافاً لـ Sn^{4+} الذى يذوب كبريتيده SnS_2 فى محلول $(NH_4)_2S$] .

التفاعل مع حمض الفوسفوموليبديك : تختزل الايونات Sn^{2+} هذا الكاشف إلى أزرق الموليبدنوم .

الكشف عن الايونات Sn^{4+}

تأثير $(NH_4)_2S$: خلافاً لكبريتيد الهيدروجين ، فإن كبريتيد الأمونيوم لا يحرر من المحاليل القلوية الحاوية على Sn^{4+} كبريتيد القصديريك (اختلاف عن Sn^{2+}) .

تأثير المؤكسدات : لا تؤثر المؤكسدات على Sn^{4+} (اختلاف عن Sn^{2+}) .

التفاعلات المشتركة للكشف عن Sn^{2+} و Sn^{4+}

تلوين اللهب : صب فى جفنة بورسلين (تحت نافذة سحب الغازات) حمض الهيدروكلوريك المركز واغمس فيه بضع قطع من فلز الخارصين . حرك هذا المخلوط بأنبوب اختبار نصفه مملوء بالماء . اسحب الانبوب ، وضع بسرعة قعره المبلل بالسائل فى لهب المصباح العديم اللون . فمن المفروض عندئذ ألا يتلون اللهب بلون أزرق فاتح .

أعد التجربة بعد إضافة المحلول المدروس الحاوى على ايونات القصدير إلى محلول حمض الهيدروكلوريك فى الجفنة . فلدى تعريض قعر الانبوب المبلل بهذا المحلول إلى لهب المصباح العديم اللون يتلون اللهب بلون أزرق فاتح لا يلبث أن يزول بسرعة .

لم توضّح حتى الآن أسباب تلوين اللهب ، إلا أنه معروف أن هذه الظاهرة لا تتسبب باحتراق SnH_4 الذى يتكون ، كما كان يعتقد سابقاً ، أثناء عملية اختزال مركبات القصدير بفلز الخارصين .

وأخيراً ، فإن ايونات الزرنيخ لا تعرقل هذا التفاعل .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يكون الوسط حمضيًا قويًا بحيث يتفق مع المحلول المركز لحمض الهيدروكلوريك .

٢ ـ يجب أن يكون الخارصين نقيا كيميائيا .

٣ ـ ينبغى إجراء هذه التجارب تحت نافذة سحب الغازات نظراً لأن مركبات الزرنيخ والفوسفور الهيدروجينية المتكونة أثناء ذلك (والموجودة فى المحلول) سامة جداً .

بند ٩ ـ ملخص لتأثير الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة

يتضمن الجدول ١٧ ملخصاً لتأثير الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة . توصل لوحدك ، بناء على معطيات هذا الجدول ، إلى النتائج الموافقة .

بند ١٠ ـ تحليل مخلوط من ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة

التجارب التمهيدية : تبدأ عملية تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة بإجراء التجارب التمهيدية عليه (انظر الباب الخامس ، بند ١٦) .

سير عملية التحليل

١ ـ ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : يتم فصل فئة الفضة بأن يضاف الى المحلول المدروس حجم مماثل من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز

١,٢ ع . ففى حال وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة يتكون راسب من الكلوريدات الموافقة (انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤) .

المحلول ١	الراسب ١
Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} , $Sn^{4+}(Pb^{2+})$	$AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$

٢ ـ ترسيب كبريتيدات المجموعة التحليلية الرابعة والمركبات الكبريتية للمجموعة التحليلية الخامسة : ينصح بأن يتم ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة والانهيدريدات الكبريتية للمجموعة الخامسة بواسطة كبريتيد الهيدروجين على النحو التالى :

ضع المحلول ١ فى انبوب اختبار وعدّله بالنشادر (٦ ع) حتى يصبح التفاعل ضعيف الحمضية . عندئذ يظهر راسب من هيدروكسيدات وأوكسى كلوريدات والأملاح القاعدية لايونات المجموعتين الرابعة والخامسة (لا تعر ذلك اهتماما) .

أضف الى المحلول المتعادل حجما مماثلا من محلول HCl ذى التركيز ١,٢ ع فتصبح حمضية المحلول عندئذ من جراء التخفيف مساوية لحمضية محلول من HCl تركيزه ٠,٦ ع . سخن المحلول حتى الغليان ، ثم مرر فيه كبريتيد الهيدروجين . فالتسخين يساعد على تكوين أنهيدريدات الزرنيخ الكبريتية ويمنع تكوين الغرويات . ويتابع تمرير كبريتيد الهيدروجين الى أن يبرد المحلول ، حيث أن ذوبانية كبريتيد الهيدروجين تزداد بانخفاض درجة الحرارة بينما تنخفض ذوبانية الكبريتيدات .

خفف المحلول المشبع بكبريتيد الهيدروجين بحجم مماثل له من محلول كبريتيد الهيدروجين . سخنه حتى الغليان ثم مرر من جديد كبريتيد الهيدروجين الى أن يبرد الانبوب تماما .

تصبح حمضية المحلول بعد التخفيف الثانى مساوية تقريبا لحمضية محلول من

تأثير بعض الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة

الكواشف	الأيونات					
	$As^{3+}(AsO_3^{3-})$	$As^{5+}(AsO_4^{3-})$	$Sn^{4+}([SnCl_6]^{2-})$	Sn^{2+}	$Sb^{3+}([SbCl_6]^{3-})$	$Sb^{5+}([SbCl_6]^{-})$
١	٢	٣	٤	٥	٦	٧
H_2S+HCl	رواسب صفراء من As_2S_3 ، As_2S_3+S + As_2S_5 تذوب فى محاليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$ و $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ والقلويات . لا تذوب فى حمض الهيدروكلوريك		SnS_2 يذوب فى القلويات ، $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ وحمض الهيدروكلوريك المركز	راسب بنى من SnS يـذوب فى حـمض الهيدروكلوريك المركز و $(NH_4)_2S_2$. لا يذوب فى $(NH_4)_2S$	رواسب برتقالية Sb_2S_3 تذوب فى القلويات و $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ وحمض الهيدروكلوريك المركز	$Sb_2S_5+Sb_2S_3+S$
$(NH_4)_2S$	–	–	–	SnS	–	–
، KOH ، NaOH NH_3	–	–	$Sn(OH)_4$	رواسب بيضاء $Sn(OH)_2$ تذوب فى القلويات وحمض الهيدروكلوريك	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$
HI أو $KI+HCl$ (مع التسخين)	راسب أحمر من AsI_3	راسب بنى محمر من AsI_3+I_2	–	–	–	تلوين بنى I_2

١	٢	٣	٤	٥	٦	٧
$MgCl_2+NH_3+$ $+NH_4Cl$	–	$MgNH_4AsO_4$	رواسب بيضاء $Sn(OH)_4$ تذوب فى حمض	$Sn(OH)_2$ الهيدروكلوريك	$Sb(OH)_3$	$SbO(OH)_3$
$(NH_4)_2MoO_4+$ $+NHO_3$	–	راسب أصفر من $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_{7})_6]$ يذوب فى محاليل القلويات والنشادر	H_2SnO_3	H_2SnO_3	$HSbO_3$	$HSbO_3$
$AgNO_3$	راسب أصفر من Ag_3AsO_3	راسب شيكولاتى من Ag_3AsO_4 تـذوب فى محاليـل الـنشـادر وحـمض النتريك	–	راسب أسود من Ag	–	–
$Zn+H_2SO_4$	AsH_3	AsH_3	SnH_4	SnH_4	SbH_3	SbH_3

HCl تركيزه ٠,٣ ع و pH = 0.5 (الدليل هو الميثيل البنفسجى) . تأكد بعد ذلك من تمام الترسيب فى المحلول البارد .

فإذا لم يتم الترسيب كلية ، وجب اضافة محلول كبريتيد الهيدروجين الى المخلوط مرة أخرى بحجم يعادل $\frac{1}{8}$ الحجم الكلى للمحلول .

افصل المحلول عن الراسب بعد تمام الترسيب :

المحلول ٢	الراسب ٢
لا يخضع للتحليل فى هذه الحالة	Bi_2S_3 . CuS . CdS . HgS(PbS) . As_2S_3 . As_2S_5 . Sb_2S_3 . Sb_2S_5 . SnS . SnS_2 + S

٣ ـ إذابة المركبات الكبريتية للمجموعة التحليلية الخامسة : لاذابة الأنهيدريدات الكبريتية عالج الراسب ٢ مرتين أو ثلاث مرات أثناء التسخين بمخلوط من $(NH_4)_2S + (NH_4)_2S_2$ على أن يفصل المحلول عن الراسب كل مرة بالترويق (أو الابانة decantation) . فبهذه الطريقة تنتقل الأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير إلى المحلول :

المحلول ٣	الراسب ٣
AsS_4^{3-} . SbS_4^{3-} . SnS_3^{2-} . NH_4^+ . S^{2-}	Bi_2S_3 . CuS . CdS . HgS(PbS)

وبنتيجة الأمر يتسنى لنا تقسيم مخلوط الكاتيونات الى ثلاث فئات :

الراسب ١ : كلوريدات الفضة والزئبقوز والرصاص .

الراسب ٣ : كبريتيدات البزموت والنحاس والكادميوم والزئبقيك والرصاص .

المحلول ٣ : الأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير .

هذا وبالامكان تحليل كل فئة من هذه الفئات بطرائق مختلفة . ويتم تحليل الراسبين ١ و ٣ كما هو مبين لدى تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة (انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤) .

٤ ـ تحليل ايونات المجموعة التحليلية الخامسة : تفكيك الأملاح الكبريتية . عالج المحلول ٣ بحمض الهيدروكلوريك المخفف على أن يضاف هذا الأخير نقطة فنقطة حتى يصبح التفاعل حمضيا . عندئذ تتفكك الأملاح الكبريتية ويظهر راسب ملون من المركبات الكبريتية . وينبغى تفادى وجود كمية زائدة من HCl .

الراسب ٤
As_2S_5 , Sb_2S_5 , SnS_2 + S

أغسل الراسب ٤ بالماء وروّقه كل مرة . ويترك المحلول جانبا دون اجراء تحليل عليه .

أما الراسب ٤ الحاوى على As_2S_5 و Sb_2S_5 و SnS_2 + S ، فيمكن تحليله بطريقتين .

الطريقة الأولى (حمضية) . تقوم هذه الطريقة على التباين فى مدى تأثير HCl على المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة .

١ ـ اذابة الراسب ٤ جزئيا : عالج الراسب ٤ أثناء التسخين بحمض الهيدروكلوريك المركز . عندئذ يكون كبريتيد الزرنيخ هو وحده الذى لا يذوب .

المحلول ٤	الراسب ٥
Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{4+}	As_2S_5 + S

٢ ـ اذابة الراسب ٥ والكشف عن As^{5+} : أذب ، أثناء التسخين ، الراسب ٥ المغسول بمحلول HCl المخفف فى ٥ ـ ١٠ نقاط من HNO_3 المركز أو فى مخلوط من $H_2O_2 + NH_3$ ، ثم افصل الكبريت منه بآلة الطرد المركزى . تأكد من وجود As^{5+} فى المحلول بواسطة واحد من التفاعلات التالية :

(أ) أضف الى قسم من المحلول الناتج ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ فى حمض النتريك ثم سخن المحلول حتى الغليان . فى حال وجود ايونات الزرنيخ يتكون راسب أصفر من $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

(ب) ضع على زجاجة ساعة نقطة أو نقطتين من السائل الناتج بعد عملية

مخطط تحليل مخلوط من ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة

العمليات	الكواشف	الأيونات: $Sn^{4+}, Sn^{2+}, Sb^{5+}, Sb^{3+}, As^{5+}, As^{3+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, [Hg_2]^{2+}, Pb^{2+}$	
١	٢	٣	
ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة	HCl ١,٢ ع	الراسب ١ $AgCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $PbCl_2$ (تفاعلات تأكيدية انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤)	المحلول ١ Bi^{3+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، As^{3+} ، As^{5+} Sb^{3+} ، Sb^{5+} ، Sn^{2+} ، Sn^{4+} (Pb^{2+})
ترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة والمركبات الكبريتية للمجموعة الخامسة	H_2S (مع التسخين)	الراسب ٢ Bi_2S_3 ، CuS ، CdS ، $HgS(PbS)$ ، As_2S_3 ، As_2S_3 ، Sb_2S_3 ، Sb_2S_3 ، SnS ، $SnS_2 + S$ المحلول ٢ لا يخضع للتحليل	
اذابة المركبات الكبريتية للمجموعة الخامسة (الراسب ٢)	$(NH_4)_2S +$ $+(NH_4)_2S_2$ (مع التسخين)	الراسب ٣ CuS ، Bi_2S_3 ، (PbS) ، HgS ، CdS (تفاعلات تأكيدية انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٦)	المحلول ٣ $S^{2-} + NH_4 + SnS_3^{2-}$ ، SbS_4^{3-} ، AsS_4^{3-}

١	٢	٣		
تفكيك الأملاح الكبريتية (المحلول ٣)	HCl (مخفف)	—	الراسب ٤ As_2S_5 ، Sb_2S_5 ، $S + SnS_2$	
تحليل الراسب ٤ الطريقة الأولى (حمضية) : إذابة الراسب ٤ جزئياً	HCl (مركز ، مع التسخين)	—	الراسب ٥ $As_2S_5 + S$	المحلول ٤ Sn^{4+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+}
إذابة الراسب ٥ والكشف عن As^{5+}	HNO_3 أو $NH_4OH + H_2O_2$	—	المحلول ٥ AsO_4^{3-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٦ ، ص ٣٨٠)	—
الكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير (المحلول ٤)	Fe (مع التسخين)	—	—	الراسب ٦ Sb (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٧ ، ص ٣٨٤)
				المحلول ٦ Sn^{2+} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٨ ، ص ٣٨٦)

تابع الجدول ١٨

١	٢	٣		
تحليل الراسب ٤ بالطريقة الثانية (كربونات ـ نظادرية) : إذابة الراسب ٤ جزئياً	$(NH_4)_2CO_3$ + NH_3	—	الطول ٤ أ AsO_4^{3-} ، AsS_4^{3-}	الراسب ٥ أ SnS_2 ، Sb_2S_3
إذابة الراسب ٥ أ والكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير	HCl (مركز ، مع التسخين)	—	—	الطول ٥ أ Sn^{4+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+} (تفاعلات تأكيدية انظر الطريقة الأولى)
الكشف عن الزرنيخ	HNO_3 (تبخير وتجفيف الطول ٤ أ)	—	AsO_4^{3-} (تفاعلات تأكيدية ، انظر بند ٦ ، ص ٣٨٠)	—

الطرد المركزى ونقطة أو نقطتين من محلول النشادر المركز (حتى يصبح التفاعل قلويا) ونقطة من مخلوط المغنسيا . فى حال وجود الايونات AsO_4^{3-} تتكون بلورات مميزة من $MgNH_4AsO_4$.

٣ ـ الكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير : اغل المحلول ٤ بهدف فصل كبريتيد الهيدروجين عنه ثم اقسمه الى قسمين . أجر على القسم الأول تفاعلات الكشف عن ايونات الأنتيمون وعلى القسم الثانى تفاعلات الكشف عن ايونات القصدير .

تجرى التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الأنتيمون :

(أ) نقط نقطة من المحلول المحمض بحمض الهيدروكلوريك على قطعة من ورق القصدير الرقيق . فتتكون بقعة سوداء فى حال وجود ايونات الأنتيمون .

(ب) اغمس ٢ ـ ٣ قطع من سلك الحديد فى ٥ ـ ١٠ نقاط من المحلول المدروس المحمض بحمض الهيدروكلوريك ، ثم سخن المحلول على حمام مائى . فى حال وجود ايونات الأنتيمون تظهر عندئذ ندف سوداء من الأنتيمون .

المحلول ٦	الراسب ٦
Sn^{2+}	Sb

ولاجراء التفاعلات التأكيدية على الأنتيمون يفصل الراسب ٦ بآلة الطرد المركزى ويذاب فى الماء الملكى ثم تفصل الكمية الزائدة من الحمض بالتبخير . تأكد من وجود ايونات الأنتيمون (انظر بند ٧ ، ص ٣٨٤) . استخدم المحلول ٦ للكشف عن الايونات Sn^{2+} (انظر بند ٨ ، ص ٣٨٦) .

يتم التأكد من وجود ايونات القصدير فى المحلول بواسطة التفاعلات التالية :

(أ) أضف الى نقطتين أو ثلاث نقاط من السائل ٦ الناتج من عملية الطرد المركزى نقطة أو نقطتين من محلول $HgCl_2$ أو $Hg(NO_3)_2$ ، فيتكون فى حال وجود ايونات القصدير راسب أبيض من Hg_2Cl_2 أو راسب رمادى من $Hg_2Cl_2 + Hg$.

(ب) يمكن الكشف عن القصدير كذلك بتفاعل تلوين اللهب أو بواسطة تفاعلات أخرى (انظر بند ٨ ، ص ٣٨٧) .

هذا ونورد فى الجدول ١٨ مخطط السير المنتظم لعملية تحليل مخلوط من ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة .

الطريقة الثانية (كربونات ـ نشادرية) . تقوم طريقة التحليل هذه على التباين فى مدى تأثير $(NH_4)_2CO_3$ على المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة .

١ ـ إذابة الراسب ٤ جزئيا : عالج الراسب ٤ المغسول والحاوى على المركبات الكبريتية بعشر نقاط من محلول $(NH_4)_2CO_3$ الذى تضاف إليه مسبقاً نقطة من محلول NH_3 بهدف تعديل البيكربونات الموجودة فيه . افصل الراسب بآلة الطرد المركزى .

المحلول ٤ أ	الراسب ٥ أ
AsO_4^{3-} . AsS_4^{3-}	Sb_2S_3 . SnS_2

٢ ـ اذابة الراسب ٥ أ والكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير : اغسل الراسب ٥ أ بمحلول ضعيف من النشادر ثم أذبه فى عشر نقاط من HCl المركز . اكشف فى المحلول عن ايونات الأنتيمون والقصدير كما هو مبين فى الطريقة الأولى .

٣ ـ الكشف عن الزرنيخ : حمض المحلول ٤ أ بعشر نقاط من HNO_3 المركز ثم بخره حتى الجفاف تقريبا . أضف مرة أخرى حمض النتريك ثم بخر من جديد . أذب المتبقى الجاف فى محلول NH_3 وافصل الكبريت المتحرر ثم تأكد فى الراشح من وجود ايونات الزرنيخ (انظر بند ٦ ، ص ٣٨٠) . هذا ويتضمن الجدول ١٨ مخططا للتحليل بهذه الطريقة أيضا .

بند ١١ ـ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة

يبدأ تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات الخمس ، كما هو الحال لدى تحليل كاتيونات كل مجموعة على انفراد ، بإجراء تجارب تمهيدية . ثم توضع خطة لسير

عملية التحليل على ضوء النتائج الحاصلة ، وبعد ذلك يشرع فى تنفيذ هذه الخطة .

تجرى جميع الأعمال المرتبطة باستخدام أو تحضير مواد ذات رائحة كريهة أو تنطلق منها أبخرة وغازات ضارة وكذلك تبخير المحاليل ، تحت نافذة سحب الغازات .

تجارب تمهيدية : قبل الشروع فى عملية التحليل لا بد من دراسة المادة باهتمام وتدوين نتائج المشاهدة (اللون والرائحة والحالة التجمعية والشكل البلورى ، وتفاعلها مع الماء والأحماض والقلويات وسلوكها أثناء التسخين والتحميص والصهر مع كربونات الصوديوم أو مع مخلوط من Na_2O_2 و Na_2CO_3 وتلوين اللهب وخرزة البورق وغيرها) . وبعد ذلك تجرى العمليات التمهيدية التالية :

١ ـ عيّن قيمة pH المحلول بواسطة دليل مناسب .

٢ ـ بيّن بتفاعلات موافقة ما إذا كانت توجد فى المحلول المدروس كاتيونات تشترك فى عملية التحليل اللاحقة مثل NH_4^+ و Na^+ و K^+ وغيرها .

٣ ـ تأكد من احتواء المحلول أو عدم احتوائه على ايونات تتأكسد وتختزل فى عملية التحليل (Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، As^{3+} ، As^{5+} وغيرها) .

سير عملية التحليل

بعد إجراء التجارب التمهيدية على عينات مستقلة من المحلول المدروس يبدأ بعملية التحليل المنتظمة .

١ ـ ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : لترسيب الكلوريدات أضف إلى المحلول المدروس حجماً مماثلاً من حمض الهيدروكلوريك ذى التركيز ١,٢ ع .

المحلول ١	الراسب ١
كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة (ما عدا Ag^+ و $[Hg_2]^{2+}$ وجزئيا Pb^{2+}) والمجموعة الخامسة + HCl (بكمية زائدة)	كلوريدات كاتيونات فئة الفضة $PbCl_2$ ، Hg_2Cl_2 ، $AgCl$

الجدول ١٩

مخطط تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة

العمليات	الكواشف	كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة	
١	٢	٣	
ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة	HCl ١,٢ ع	الراسب ١ كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : $AgCl$. $PbCl_2$. Hg_2Cl_2 الراسب ١ يدرس كما هو مبين فى الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤	المحلول ١ كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة (ما عدا $[Hg_2]^{2+}$. Ag^+ وجزئيا Pb^{2+}) والمجموعة الخامسة + HCl (بكمية زائدة)
ترسيب الكبريتيدات والمركبات الكبريتية لايونات المجموعتين الرابعة والخامسة	H_2S	الراسب ٢ كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة (ما عدا Ag^+ و $[Hg_2]^{2+}$ وجزئيا Pb^{2+}) : Bi_2S_3 و CuS و CdS و $(PbS)HgS$ والمركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة : . SnS . Sb_2S_5 . Sb_2S_3 . As_2S_5 . As_2S_3 $S+SnS_2$	المحلول ٢ كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة + H_2S+HCl (بكمية زائدة)
فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة عن المركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة	$(NH_4)_2S+$ $+(NH_4)_2S_2$ (مع التسخين)	الراسب ٣ كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة : $(PbS)HgS$. CdS . CuS . Bi_2S_3	المحلول ٣ الأملاح الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة . S^{2-} . $SnS_3^{2-}+NH_4^+$. SbS_4^{3-} . AsS_4^{3-}

١	٢	٣	
فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة عن المركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة	$(NH_4)_2S+$ $+(NH_4)_2S_2$	يدرس الراسب ٣ كما هو مبين فى الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٦ (تحليل فئة النحاس)	يعالج المحلول ٣ بحمض الهيدروكلوريك المخفف ، فتترسب عندئذ المركبات الكبريتية $SnS_2 + S$ ، As_2S_3 . Sb_2S_3 . يحلل الراسب الناتج كما هو مبين فى الباب السادس ، بند ١٠ ، ص ٣٩٢
ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة	NH_3+ $+(NH_4)_2S$	الراسب ٤ كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة : Fe_2S_3 . FeS . CoS . NiS . MnS ، $Al(OH)_3$. $Cr(OH)_3$. ZnS يحلل الراسب ٤ كما هو مبين فى الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص ٣١٢ ، وبند ٣٤ ، ص ٣٢٨	المحلول ٤ كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية + $S^{2-}+NH_3+$
ترسيب كربونات كاتيونات المجموعة الثانية (بعد فصل الايونات S^{2-})	(ا) HCl مع الغليان (ب) NH_3+ $+(NH_4)_2CO_3$	الراسب ٥ كربونات كاتيونات المجموعة الثانية : $BaCO_3$. $SrCO_3$. $CaCO_3$ يحلل الراسب ٥ كما هو مبين فى الباب الثالث ، بند ٢٥ ، ص ١٩٧ وبند ٢٦ ، ص ١٩٩	المحلول ٥ كاتيونات المجموعة الأولى : NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ ، NH_3+Mg^{2+} يحلل المحلول ٥ كما هو مبين فى الباب الثانى ، بند ٣٠ ، ص ١٢٥

افصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزى وابدأ بدراسته كما هو مبين عند وصف تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة (انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤) .

٢ ـ ترسيب الكبريتيدات وغيرها من المركبات الكبريتية لايونات المجموعتين الرابعة والخامسة : مرر كبريتيد الهيدروجين فى المحلول ١ كما هو مبين عند وصف تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة (انظر بند ١٠ ، ص ٣٨٩) .

وإذا احتاج الأمر إجراء تحليل على المحلول ٢ فى اليوم التالى ، وجب نقله إلى كأس « بيكر » أو جفنة بورسلين وغليه فوراً (تحت نافذة سحب الغازات) حتى يتحرر منه H_2S كلياً . والهدف من ذلك هو تفادى أكسدة الايونات S^{2-} إلى SO_4^{2-} . ففى وجود الايونات تترسب كبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم .

المحلول ٢	الراسب ٢
كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة + $H_2S + HCl$ (كمية زائدة)	كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة (ما عدا Ag^+ ، $[Hg_2]^{2+}$ وجزئياً Pb^{2+}) Bi_2S_3 ، CuS ، CdS ، والمركبات الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة (PbS)HgS ، As_2S_3 ، As_2S_3 ، Sb_2S_3 ، Sb_2S_3 ، SnS ، SnS_2 + S

أما إذا احتاج الأمر تحليل المحلول ٢ رأساً ، فلا داعى عندئذ لفصل H_2S بالغليان .

٣ ـ فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة عن المركبات الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة : عالج الراسب ٢ مرتين مع التسخين بمحلول مخلوط من كبريتيد الأمونيوم وبولى كبريتيد الأمونيوم وافصل محتويات الأنبوب كل مرة بآلة الطرد المركزى . فتذوب المركبات الكبريتية المتكونة عن أيونات المجموعة الخامسة ، فى حين تبق كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة فى الراسب .

المحلول ٣	الراسب ٣
الأملاح الكبريتية للمجموعة الخامسة : AsS_4^{3-} ، SbS_4^{3-} ، $SnS_3^{2-} + NH_4^+ + S^{2-}$	كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة : Bi_2S_3 ، CuS ، CdS ، (PbS)HgS

قم بتحليل كل من الراسب ٣ والمحلول ٣ كما هو مبين عند وصف تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة (انظر بند ١٠ ، ص ٣٩٢) .

ولتحويل المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة إلى حالة ذوابة لا يجوز أن يستعمل كبريتيد الأمونيوم لوحده عوضا عن بولى كبريتيد الأمونيوم لأن كبريتيد القصديروز لا يذوب عمليا فى كبريتيد الأمونيوم كما أن بولى كبريتيد الأمونيوم يؤكسد الزرنيخوز والأنتيمونوز والقصديروز إلى مركبات ذات تكافؤ أعلى .

٤ ـ ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة : إذا أضفنا إلى نقطة أو نقطتين من المحلول ٢ نقطة أو نقطتين من محلول النشادر ، فإنه يتكون فى حال وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة راسب من الكبريتيدات والهيدروكسيدات . عندئذ ينبغى ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة من المحلول ٢ بأكمله ومن ثم تحليل الراسب حسب الطريقة المذكورة آنفًا (انظر الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص٣١٢ وبند ٣٤ ، ص ٣٢٨) .

المحلول ٤	الراسب ٤
كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية + $S^{2-} + NH_4OH$ +	كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة : $Al(OH)_3$ ، NiS ، CoS ، FeS ، $Cr(OH)_3$ ، ZnS ، MnS ، Fe_2S_2

وليس من الضرورى أن يضاف NH_4Cl أثناء ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ، ذلك لأن أملاح الأمونيوم تتكون أثناء تعديل المحلول ٢ الحمضى بالنشادر .

٥ ـ ترسيب كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية : ينقل المحلول ٤ إلى جفنة بورسلين صغيرة ويحمض فورًا بحمض الهيدروكلوريك ثم يغلى (تحت نافذة سحب الغازات) حتى يتحرر منه كلياً كبريتيد الهيدروجين المتكون أثناء العملية . والهدف من ذلك هو تفادى أكسدة الايونات S^{2-} إلى الايونات SO_4^{2-} (تجربة ورقة الدليل المبللة بمحلول أسيتات الرصاص والتى تسودّ فى وجود H_2S) . يستعمل

المحلول ٤ الخالى من الايونات S^{2-} لترسيب كربونات المجموعة التحليلية الثانية (انظر الباب الثالث ، بند ٢٦ ، ص ٢٠٠) .

المحلول ٥	الراسب ٥
كاتيونات المجموعة الأولى :	كربونات كاتيونات المجموعة الثانية :
NH_4^+ ، K^+ ، Na^+ ، Mg^{2+} ، NH_3	$CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$

يحلل كل من الراسب ٥ والمحلول ٥ كما هو وارد فى الباب الثالث (بند ٢٥ ، ص ١٩٧ وبند ٢٦ ، ص ٢٠٠) .

هذا ويتضمن الجدول ١٩ مخططا عاما لفصل مخاليط كاتيونات المجموعات التحليلية الخمسة بطريقة كبريتيد الهيدروجين .

بند ١٢ ـ تعليمات عامة حول كيفية تحليل الكاتيونات

١ ـ ان معرفة الخواص التحليلية للكاتيونات معرفة دقيقة أمر هام جدا أثناء دراسة الأنيونات . ولذلك ، فانه ينبغى فى هذه المرحلة من العمل فى مختبر التحليل الكيفى أن توضح العلاقة بين جميع الكاتيونات المدروسة وبعض الكواشف الهامة : HCl و H_2SO_4 و NaOH و Na_2CO_3 و NH_3 و Na_2HPO_4 و H_2O_2 (فى وسط قلوى) و $KMnO_4$ و KI (فى وسط حمضى) ... الخ . ولا بد أيضا من ربط خواص الايونات بوضع العناصر فى جدول مندلييف الدورى وبنيتها الألكترونية .

٢ ـ نادرا ما نضطر أثناء العمل الى اجراء تحليل منتظم على مخاليط من الكاتيونات معقدة جدا . فغالبا ما تكون المهمة الموضوعة أمامنا هى التحرى فى المادة المدروسة عن وجود أو عدم وجود عناصر منفردة تهم المحلل الكيميائى أو الجيولوجى أو الكيميائى التقنى . وأحيانا يكون تركيب المادة المدروسة معروفا مسبقا ، ولكن يطلب تحديد وجود شوائب غريبة فيها . ولهذا كله ينبغى اتقان

طرائق تحليل مخاليط معقدة من الكاتيونات اتقانا جيدا والتعلم على اجراء التحليل المنتظم للكاتيونات كيفما وجدت فى المحلول .

٣ ـ من المحتمل حدوث أخطاء أثناء القيام بعملية التحليل المنتظم ، تنجم عن الأسباب التالية :

(١) عدم اتباع مخططات التحليل المقترحة ؛

(٢) عدم توفر الدقة أثناء عمليات الترسيب والاذابة والغسل وغيرها ؛

(٣) عدم التقيد بالشروط اللازمة لاجراء التفاعلات (pH ، درجة الحرارة ، التركيز وغيرها) ؛

(٤) غض النظر عن التعليمات الخاصة بضرورة التأكد من تمام الترسيب والغسل وغيرها ؛

(٥) ادخال كميات زائدة عن اللازم من الكواشف التى تشكل معقدات غير مرغوب فيها ؛

(٦) العيوب التى تتصف بها طريقة التحليل بكبريتيد الهيدروجين .

ولهذا كله فلا بد من أن نتعلم التنبؤ بالتعقيدات المحتمل حدوثها أثناء سير التحليل وتفادى هذه التعقيدات عند تنفيذ العملية .

٤ ـ ان القضية الهامة جدا فى عدد من الحالات هى طرق التحليل وليس « التشخيص » (الكشف) بواسطة الكواشف الخاصة بهذه العناصر أو تلك . ولهذا يجب أن نعير اهتمامًا خاصًا لطرق فصل الايونات وتركيز الكميات الضئيلة من المواد المحددة وكذلك فصل أو تخميد الشوائب الغريبة التى تعيق التحليل وغير ذلك .

٥ ـ ينبغى الأخذ بعين الاعتبار أن أكثر نتائج التحليل دقة هى التى يتم الحصول عليها بجمع طرق التحليل الكيميائية والفيزيائية والفيزيو ـ كيميائية . لذلك فلا بد أثناء دراسة طرق التحليل الكيميائية من أن نعير الاهتمام اللازم للطرق الأخرى وأن نتعرف عليها من مختلف المراجع .

٦ ـ راقب ما هى التعقيدات التى قد تصادف :

(١) أثناء ترسيب كلوريدات فئة الفضة بحمض الهيدروكلوريك ؛

(٢) أثناء ترسيب الانهيدريدات الكبريتية والكبريتيدات لكاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة ؛

(٣) عند فصل الأنهيدريدات الكبريتية والكبريتيدات لايونات المجموعتين الخامسة والسادسة تحت تأثير كبريتيد وبولى كبريتيد الأمونيوم ؛

(٤) عند ترسيب كاتيونات المجموعة الثالثة بكبريتيد الأمونيوم ؛

(٥) ما هى الكاتيونات التى قد تترسب أثناء تمرير كبريتيد الهيدروجين وذلك الى جانب كبريتيدات المجموعة الرابعة والأنهيدريدات الكبريتية للمجموعة الخامسة ؟

(٦) ما هو تأثير المؤكسدات والمختزلات أثناء السير المنتظم للتحليل ؟

(٧) لماذا تختفى أحيانا كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية أثناء السير المنتظم للتحليل ؟

معلومات موجزة عن التفاعلات التحليلية لبعض العناصر النادرة

بند ١ ـ المميزات التحليلية العامة لايونات الفاناديوم والموليبدنوم والتنجستن

كانت بعض العناصر ، كالليثيوم والبريليوم والتيتانيوم والزركونيوم والفاناديوم والموليبدنوم والتنجستن وغيرها ، تنسب حتى وقت قريب إلى العناصر النادرة . بيد أن هذه العناصر ومركباتها تستخدم فى الوقت الحاضر على نطاق واسع فى فروع الصناعة والتكنيك المختلفة بحيث لم تعد تعتبر عناصر نادرة . ولهذا ، فإن المحللين الكيميائيين يقومون فى أغلب الأحيان باجراء تحاليل على مركبات طبيعية متنوعة ومواد صناعية تحوى فى تركيبها التيتانيوم والفاناديوم والموليبدنوم والتنجستن وعناصر أخرى .

إن الكشف عن ايونات بعض العناصر النادرة لا يدخل ضمن المخطط العادى لطريقة التحليل بكبريتيد الهيدروجين ، لذا يستحسن أن تنسب هذه الأيونات إلى مجموعة الأنيونات حيث أن الكشف عنها أو فصلها لا يتم غالبًا بطرق الترسيب العادية فقط وإنما يحتاج إلى طرق خاصة (كالاستخلاص والتقطير وطريقة التحليل الكروماتوغرافية وطريقة التحليل بالطيف الضوئى وغيرها) .

ستتطرق فى البداية إلى تأثير كل من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم على الايونات V^{5+} و Mo^{6+} و W^{6+} .

لا يرسّب H_2S فى محلول حمضى الفاناديوم على هيئة كبريتيد وإنما يختزل حمض الفانديك إلى أيونات ثنائى الفاناديل $V_2O_2^{4+}$ (يتلون المحلول بلون أزرق) وذلك على غرار المختزلات الأخرى (SO_2 ، $H_2C_2O_4$ وغيرهما) :

$$2HVO_3 + H_2S + 4H^+ \rightleftharpoons V_2O_2^{4+} + S + 4H_2O$$

يميل الفاناديوم إلى الترسب مع كاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة ومع التنجستن والموليبدنوم ، وذلك عند ترسيبها بكبريتيد الهيدروجين من محلول حمضى . أما كبريتيد الأمونيوم ، فلا يرسب الفاناديوم نظرًا لتشكل ملح كبريتى ذى لون بنى . فعند إضافة حمض ما يتفكك ملح الفاناديوم الكبريتى (حيث يتكون راسب بنى من V_2S_5) :

$$2VO_3^- + 6(NH_4)_2S \longrightarrow 2NH_4VS_3 + 10NH_3 + 2OH^- + 4H_2O$$

$$2NH_4VS_3 + H_2SO_4 \longrightarrow \downarrow V_2S_5 + H_2S + (NH_4)_2SO_4$$

تنسب أيونات الفاناديوم أحيانًا إلى المجموعة التحليلية الخامسة نظرًا لأنها تميل أثناء التفاعل مع $(NH_4)_2S$ إلى تشكيل أملاح كبريتية (على غرار أيونات الزرنيخ والانتيمون والقصدير الرباعى التكافؤ) تتفكك بالأحماض معطية مركبًا كبريتيًا للفاناديوم V_2S_5. ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن أيونات الفاناديوم لا تترسب كليًا مع أية مجموعة تحليلية أثناء عملية التحليل بكبريتيد الهيدروجين .

يختزل كبريتيد الهيدروجين فى وسط حمضى MoO_4^{2-} الى Mo^{3+} و Mo^{4+} ، وعندئذ يتلون المحلول بلون أزرق ، ثم يظهر بعد ذلك راسب بنى من MoS_2 يذوب فى محلول $(NH_4)_2S$ مكونا الملح الكبريتى $(NH_4)_2MoS_4$ ذا اللون الأحمر :

$$MoO_4^{2-} + H_2S + 6H^+ \longrightarrow Mo^{4+} + 4H_2O + S$$

$$Mo^{4+} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow MoS_2 + 4H^+$$

$$4(NH_4)_2S + 2MoS_2 + O_2 \longrightarrow 2(NH_4)_2MoS_4 + 4NH_3 + 2H_2O$$

يتكون الملح الكبريتى أيضا عند تمرير H_2S فى محلول قلوى من Mo^{6+} أو أثناء معالجة Mo^{6+} بـ $(NH_4)_2S$.

يتفكك $(NH_4)_2MoS_4$ بفعل الأحماض المعدنية مكونا راسبا بنيا من MoS_3 :

$$(NH_4)_2MoS_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + \downarrow MoS_3 + H_2S$$

ويستخدم هذا التفاعل لفصل الايونات MoO_4^{2-} عن غيرها من الأنيونات والكاتيونات .

تنسب أحيانا ايونات الموليبدنوم (VI) إلى المجموعة التحليلية الخامسة .

لا يرسّب H_2S كبريتيد التنجستن فى محلول حمضى . وفى محلول قلوى يتكون الملح الكبريتى K_2WS_4 وهذا الملح يتكون أيضا من جراء تأثير كبريتيد الأمونيوم على المحاليل الحاوية على W^{6+} . وعند تحميض محلول يحوى الملح الكبريتى للتنجستن يظهر راسب بنى فاتح من WS_3 يذوب فى محلول $(NH_4)_2S$ مكونا WS_4^{2-} .

تنسب ايونات التنجستن (VI) أحيانا الى المجموعة التحليلية الخامسة ، وذلك على غرار الايونات Mo^{6+} .

بيد أن الايونات W^{6+} و Mo^{6+} و V^{5+} تتمتع بعدد من الخواص التى تتصف بها ايونات اللافلزات ، لذا فان ايونات هذه المجموعة تعتبر ايونات انتقالية (وسطية) بين كاتيونات الفلزات وأنيونات اللافلزات ، وغالبا ما تدرس وتصنف فى عداد مجموعة الأنيونات كأنيونات من الشكل VO_3^- و MoO_4^{2-} و WO_4^{2-} .

بند ٢ ـ تفاعلات ايونات الفاناديوم

ان مركبات الفاناديوم المعروفة فى الكيمياء التحليلية هى مركبات الفاناديوم (II) و (III) و (IV) و (V) وأهمها مركبات الفاناديوم الخماسى التكافؤ والتى تسمى بالفاندات . وتلعب مركبات الفاناديوم (V) دور المؤكسدات فى وسط شديد الحمضية .

خواص الفاندات : المحاليل المائية لفاندات البوتاسيوم والصوديوم عديمة اللون وذات تفاعل قلوى . والفاندات الوحيدة الذوابة هى فاندات الفلزات القلوية ، بينما لا يذوب القسم الأكبر من الأملاح الأخرى فى الماء . وتتلون المحاليل المائية للفاندات عند تحميضها بلون أصفر برتقالى وذلك بسبب تشكل البولى فاندات .

تعتبر الفاندات مشتقات لحمض الميتافانديك HVO_3 ، وهو حمض ضعيف ذو خواص أمفوترية واضحة :

$$\underset{\text{حمض}}{HVO_3} + OH^- \rightleftharpoons H_2O + VO_3^-$$

$$VO_2(OH) + H^+ \rightleftharpoons VO_2^+ + H_2O$$

قاعدة

ولهذا السبب تكون الأنيونات VO_3^- مع الأنيونات الغالبة فى المحاليل القلوية بينما تكون الكاتيونات VO_2^+ (الفانديل) هى الغالبة فى المحاليل الحمضية .

وفى المحاليل الشديدة الحمضية تكون الايونات VO^{2+} هى الغالبة :

$$VO_2^+ + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$$

يختزل V^{5+} الى V^{4+} فى وسط حمضى وتحت تأثير مختزلات مثل SO_2 والايونات Sn^{2+} وFe^{2+} وغيرها . أما المختزلات القوية (Mg ، Zn ، Al) ، فتختزل V^{5+} الى V^{4+} و V^{2+} .

تمتاز ايونات الفانديوم على مختلف درجات أكسدتها بلون مميز : فـ VO_3^- عديم اللون و $V_2O_3^{2+}$ أزرق اللون و V^{3+} أخضر و V^{2+} بنفسجى .

وتستخدم مركبات V^{5+} فى التحليل الكمى .

وللكشف عن ايونات الفاندات يستعان بالتفاعلات التالية :

تكوين فاندات الأمونيوم : تعطى ايونات VO_3^- أثناء التسخين مع NH_4Cl الصلب راسبًا بلوريًا أبيض من NH_4VO_3 :

$$VO_3^- + NH_4Cl \longrightarrow \downarrow NH_4VO_3 + Cl^-$$

ان تفاعل تكوين فاندات الأمونيوم NH_4VO_3 التى تعتبر مركبا غير ذواب هو تفاعل مميز للايون VO_3^- .

تأثير فوق أكسيد الهيدروجين : اخلط على صفيحة من البورسلين نقطة من المحلول المدروس مع نقطة من H_2SO_4 ، ثم أضف الى المخلوط بعد فترة زمنية قصيرة نقطة من H_2O_2 ، فى حال وجود الايونات VO_3^- يظهر لون أحمر وردى نتيجة لتكون حمض فوق الفانديك :

$$2VO_3^- + 2H_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HVO_4 + SO_4^{2-} + 2H_2O$$

ومن الضرورى هنا تفادى وجود كمية زائدة من H_2O_2 ، والا تحول حمض فوق الفانديك المتكون الى حمض اورثو فوق الفانديك الأصفر $VO_2(OH)_3$.

وتعرقل هذا التفاعل الايونات MoO_4^{2-} و CrO_4^{2-} وبعض الايونات الأخرى .

بند ٣ ـ تفاعلات ايونات الموليبدنوم

تصادف بين النواتج الطبيعية والصناعية المختلفة للموليبدنوم مركبات يدخل فى تركيبها هذا الأخير على هيئة موليبدنوم ثلاثى ورباعى وخماسى وسداسى التكافؤ . وتحتل مركبات الموليبدنوم السداسى التكافؤ ، أى الموليبدات ، مكان الصدارة فى الكيمياء التحليلية .

خواص الموليبدات : المحاليل المائية لموليبدات البوتاسيوم والصوديوم عديمة اللون وذات تفاعل قلوى . والموليبدات الوحيدة الذوابة هى موليبدات الفلزات القلوية والأمونيوم والمغنسيوم ، فى حين لا تذوب الأملاح الأخرى فى الماء ، ولا تذوب $PbMoO_4$ فى حمض الخليك المخفف .

تعتبر الموليبدات مشتقات حمض الموليبديك H_2MoO_4 ، الذى يترسب من المحاليل المركزة لأملاحه تحت تأثير الأحماض المعدنية المخففة . وحمض الموليبديك H_2MoO_4 مركب أمفوتيرى ، فهو يذوب فى القلويات والأحماض العضوية واللاعضوية :

$$MoO_4^{2+} + 2OH^- \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2MoO_4 \overset{OH^-}{\rightleftharpoons} 2H^+ + MoO_4^{2-}$$

قاعدة — حمض

ويختزل Mo^{6+} بفعل المختزلات (Zn والايونات Sn^{2+} وFe^{2+} وغيرها) فى وسط حمضى حيث يتحول إلى مركبات ذات درجة أكسدة أدنى وملونة بألوان مختلفة :

الايون MoO_4^{2-} عديم اللون ؛

$MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot nH_2O$ ـ أزرق الموليبدنوم ؛

Mo^{4+} بنفسجى مائل إلى الزرقة الغامقة ؛

Mo^{3+} و Mo^{2+} من لون بنى مسود .

وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الموليبدات .

التفاعل مع الفوسفات : تعطى الأنيونات MoO_4^{2-} فى وجود الايونات PO_4^{3-} وفى وسط من حمض النتريك راسباً بلورياً أصفر من فوسفو موليبدات الأمونيوم $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ وهذا الأخير عبارة عن ملح لحمض الفوسفوموليبديك $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$:

$$12\,(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 2NaNO_3 + 10H_2O + 21NH_4NO_3$$

الاختزال إلى أزرق الموليبدنوم : تختزل أنيونات حمض الموليبديك إلى أزرق الموليبدنوم بواسطة عدد من المختزلات .

اختزال Mo^{6+} إلى Mo^{5+} : يختزل Mo^{6+} إلى Mo^{5+} عند تأثير $SnCl_2$ على المحاليل الحاوية على الايونات MoO_4^{2-} . ويعطى Mo^{5+} بتفاعله مع KNCS مركباً معقداً ملوناً بلون أحمر هو . على ما يبدو . $K_3[MoO(NCS)_5]$. ولإجراء التفاعل تنقط على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المدروس ونقطة من كل من المحلولين KNCS و $SnCl_2$. ففى حال وجود الايونات MoO_4^{2-} يظهر لون أحمر . ولكن الايونات Fe^{3+} تعطى مع KNCS لوناً أحمر دموياً أيضاً . والايونات Fe^{3+} تختزل إلى الايونات Fe^{2+} تحت تأثير $SnCl_2$ ولهذا . فإن البقعة الحمراء المتكونة من جراء وجود الايونات Fe^{3+} تزول بفعل محلول $SnCl_2$ أو مختزل آخر غيره ($Na_2S_2O_3$ مثلاً) .

إذن . فوجود الأيونات Fe^{3+} فى المحلول لا يعرقل الكشف عن الايونات MoO_4^{2-} بهذا التفاعل . ولكن الايونات F^- و PO_4^{3-} هى التى تعرقل تفاعل الكشف هذا .

بند ٤ ـ تفاعلات ايونات التنجستن

يشبه التنجستن إلى حد كبير العنصر المجاور له فى الجدول الدورى أى الموليبدنوم . ويكون التنجستن فى مركباته ثلاثى أو رباعى أو خماسى أو سداسى التكافؤ . وأهم

هذه المركبات فى الكيمياء التحليلية هى مركبات التنجستن السداسى التكافؤ أى التنجستنات .

خواص التنجستنات : المحاليل المائية لتنجستنات البوتاسيوم والصوديوم عديمة اللون وذات تفاعل قلوى . والتنجستنات الوحيدة الذوابة هى تنجستنات الفلزات القلوية والمغنسيوم والأمونيوم . أما الأملاح الأخرى فلا تذوب فى أغلب الأحيان . ولا تذوب $PbWO_4$ فى حمض الخليك المخفف .

تعتبر التنجستنات مشتقات لحمض التنجستنيك H_2WO_4 الذى يترسب من محاليل أملاحه على هيئة راسب أبيض وذلك بفعل الأحماض المعدنية . ويستعان بتفاعل تكوين $H_2WO_4 \cdot H_2O$ لفصل W^{6+} عن الايونات الأخرى . و H_2WO_4 اللامائى أصفر اللون ويذوب فى محلول النشادر وفى القلويات ولا يذوب فى الأحماض (خلافاً لـ H_2MoO_4) ، ويكون مع الأحماض العضوية مركبات معقدة .

يختزل W^{6+} فى وسط حمضى تحت تأثير المختزلات (فلز الخارصين والايونات Sn^{2+} و Fe^{2+} وغيرها) حيث يتحول من جراء ذلك إلى مركبات ذات درجة أكسدة أدنى وملونة بألوان مختلفة :

الايون WO_4^{2-} عديم اللون ؛

$(WO_2)_2WO_4$ أزرق اللون ؛

WO_2 بنى اللون .

هذا ويستعان بالتفاعلات التالية للكشف عن الايونات WO_4^{2-} .

اختزال W^{6+} إلى W^{5+} : نقط على صفيحة من البورسلين نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس وحمض الهيدروكلوريك المركز و ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $SnCl_2$. عندئذ يختزل W^{6+} إلى W^{5+} وينلون المحلول بلون أزرق :

$$3H_2WO_4 + 2HCl + SnCl_2 \longrightarrow (WO_2)_2WO_4 + SnCl_4 + 4H_2O$$

يجرى تفاعل مماثل مع الايونات MoO_4^{2-} حيث تختزل إلى أزرق الموليبدنوم . ولهذا فإنه فى حال وجود ايونات الموليبدات يجب أن تحاصر هذه الايونات مسبقاً بثيوسيانات البوتاسيوم . عندئذ يتكون مركب معقد أحمر يزول لونه فى حمض

الهيدروكلوريك المركز . ويشكل التنجستن مع الثيوسيانات معقدًا أصفر يختزل بفعل $SnCl_2$ إلى W^{5+} ذى اللون الأزرق . فى هذه الحالة يتم الكشف عن الايونات WO_4^{2-} على النحو التالى : تنقط على ورقة ترشيح نقطة من حمض الهيدروكلوريك المركز ونقطة من المحلول المدروس ونقطة من كل من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم وكلوريد القصديروز . فيظهر فى وسط البقعة فى أول الأمر لون أخضر مصفر ناجم عن $H_2[WO(NCS)_5]$. لا يلبث أن يتحول بعدئذ إلى لون أزرق ناجم عن تشكل W_2O_5 .

الكشف عن الانيونات

الباب الثامن

الخواص العامة للأنيونات

أ ـ القسم النظرى

بند ١ ـ ذوبانية أملاح الفضة والباريوم لأهم الأنيونات

ذكرنا آنفاً أن الكشف عن الكاتيونات يتطلب عادة استخدام تفاعلات كيفية تعتمد على التأثير المتبادل بين الكاتيونات المراد كشفها (Fe^{3+} مثلاً) والأنيونات ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو NCS^- مثلاً) حيث يرافق ذلك تكوين مركبات تتمتع بخواص مميزة (فى مثالنا هنا يكون $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ أزرق اللون و $Fe(NCS)_3$ أحمر اللون) . ومن الطبيعى الافتراض بأن الكشف عن الانيونات يتم عن طريق استخدام محاليل من أملاح الكاتيونات (Fe^{3+} مثلاً) تعطى بتفاعلها مع الأنيونات (فى هذه الحالة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو NCS^-) مركبات موافقة ذات خواص مميزة .

فمثلاً ، تستخدم من أجل الكشف عن كاتيونات الرصاص تفاعلات مع الأنيونات التالية : الكرومات واليوديدات والكلوريدات والكبريتات وغيرها . ومن ناحية أخرى ، فإنه يمكن الكشف عن الانيونات المذكورة بواسطة كاتيونات الرصاص التى تعطى بتفاعلها معها الرواسب التالية : $PbCrO_4$ أصفر و PbI_2 أصفر ذهبى و $PbCl_2$ أبيض وسهل الذوبان فى الماء الساخن و $PbSO_4$ أبيض يذوب فى محلول أسيتات الأمونيوم .

ينتج من ذلك أنه قد سبق أن تعرفنا على العديد من تفاعلات الأنيونات أثناء دراسة التفاعلات الكيفية للكاتيونات .

وتحتل تفاعلات الأنيونات مع كاتيونات الباريوم والفضة مكانة خاصة نظراً لأنها تعطى أملاحاً ضعيفة الذوبان .

فايونات الباريوم تكوّن أملاحاً ضعيفة الذوبان مع الأنيونات التالية: F^- (فلوريد) و BO_2^- (بورات) و CO_3^{--} (كربونات) و $C_2O_4^{--}$ (أكسالات) و SO_3^{--} (كبريتيت) و $S_2O_3^{--}$ (ثيوكبريتات) و SO_4^{--} (كبريتات) و SiO_3^{--} (سليكات) و CrO_4^{--} (كرومات) و PO_4^{---} (فوسفات) و AsO_3^{---} (زرنيخيت) و AsO_4^{---} (زرنيخات) و VO_3^- (فاندات) و MoO_4^{--} (مولبيدات) و WO_4^{--} (تنجستنات) وغيرها .

وتكوّن ايونات الفضة أملاحاً ضعيفة الذوبان مع الأنيونات التالية : Cl^- (كلوريد) و Br^- (بروميد) و I^- (يوديد) و CN^- (سيانيد) و NCS^- (ثيوسيانات) و SO_3^{--} (كبريتيت) و $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (حديدو سيانيد) و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (حديدى سيانيد) و BO_2^- (بورات) و CO_3^{--} (كربونات) و $C_2O_4^{--}$ (أكسالات) و S^{--} (كبريتيد) و $S_2O_3^{--}$ (ثيوكبريتات) و SiO_3^{--} (سليكات) و CrO_4^{--} (كرومات) و PO_4^{---} (فوسفات) و AsO_3^{---} (زرنيخيت) و AsO_4^{---} (زرنيخات) و VO_3^- (فاندات) و MoO_4^{--} (مولبيدات) و WO_4^{--} (تنجستنات) وغيرها .

بند ٢ ـ التصنيف التحليلى للأنيونات

يعتمد تقسيم الأنيونات الى مجموعات على علاقتها بمختلف الكواشف كمحاليل أملاح الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم والمغنسيوم والفضة والرصاص وغيرها وعلى علاقتها بالأحماض والمؤكسدات والمختزلات وما شابهها . فالأنيونات تعطى بتفاعلها مع هذه الكواشف رواسب ضعيفة الذوبان وغازات ومركبات ملونة بألوان مميزة . هذا ولا يوجد تصنيف تحليلى للأنيونات عام ومتعارف عليه .

الكواشف العامة والأنيونات : ان الكواشف التى تمكننا من تحديد انتماء الأنيونات المدروسة الى هذه المجموعة أو تلك وتسمح بفصل مجموعة من الأنيونات عن أخرى ، تصنف حسب طبيعة تأثيرها على النحو التالى :

١ ـ الكواشف العامة التى ترسب أنيونات معينة على هيئة مركبات ضعيفة الذوبان . مثال ذلك :

(ا) أملاح الباريوم الذوابة (انظر بند ١) ؛

(ب) نترات الفضة (انظر بند ١) ؛

(جـ) أملاح الرصاص الذوابة والتى تكوّن مركبات ضعيفة الذوبان مع الأنيونات التالية : F^- ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، CN^- ، S^{--} ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، VO_3^- ، BO_2^- ، CO_3^{--} ، $C_2O_4^{--}$ ، SO_3^{--} ، $S_2O_3^{--}$ ، SO_4^{--} ؛ SiO_3^{--} ، CrO_4^{--} ، WO_4^{--} ، PO_4^{---} ، AsO_3^{---} ، AsO_4^{---} ، MoO_4^{--}

(د) محلوط المغنسيا ($MgCl_2+NH_4Cl+NH_3$) الذى يكوّن مركبات ضعيفة الذوبان مع الأنيونات التالية : F^- ، SiO_3^{--} ، PO_4^{---} ، AsO_4^{---} ، WO_4^{--} وغيرها .

٢ ـ الكواشف العامة التى تؤكسد الأنيونات ـ المختزلات . مثال ذلك برمنجنات البوتاسيوم . التى يزول لونها فى وسط من حمض الكبريتيك وتحت تأثير الأنيونات ـ المختزلات التالية : Cl^- ، Br^- ، I^- ، CN^- ، NCS^- ، S^{--} ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، NO_2^- ، $C_2O_4^{--}$ ، SO_3^{--} ، $S_2O_3^{--}$ ، AsO_3^{---} ، SeO_3^{--} ، TeO_3^{--} .

٣ ـ الكواشف العامة التى تختزل الأنيونات ـ المؤكسدات . مثال ذلك : حمض يوديد الهيدروجين (أو يوديد البوتاسيوم فى محلول حمضى) الذى يختزل الأنيونات ـ المؤكسدات التالية مكونا يودا حرا : NO_2^- ، CrO_4^{--} ، $Cr_2O_7^{--}$ ، AsO_4^{---} ، VO_3^- ، MoO_4^{--} ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

٤ ـ الكواشف العامة التى تسمح باجراء التجارب على أنيونات الأحماض الطيارة . مثال ذلك حمض الهيدروكلوريك المخفف الذى يفكك أملاح الأحماض الطيارة مكونا أحماضا حرة (H_2CO_3 ، H_2SO_3 ، HNO_2 ، H_2S ، HCN ، CH_3COOH).

٥ ـ الكواشف العامة ، التى تفكك الأنيونات وأملاحها مكونة نواتج أبسط . وكمثال عليها نذكر حمض الكبريتيك المركز ، الذى يفكك العديد من أنيونات ليس فقط للأحماض الطيارة ، وانما أنيونات الأحماض غير الطيارة أيضا ، تتكون من جراء ذلك نواتج صلبة (S ، I_2) أو سائلة (Br_2 ، ClO_2) أو غازية (CO ، CO_2 ، NO ، SO_2) (انظر أدناه) .

تصنيف طرائق الكشف عن الأنيونات : يمكن تقسيم الطرائق المعروفة فى الكشف عن الأنيونات الى ثلاث مجموعات رئيسية :

١ ـ الطرائق المنتظمة . التى تعتمد ، كما هو الحال بالنسبة الى الطريقة الكلاسيكية لتحليل الكاتيونات بواسطة كبريتيد الهيدروجين ، على تقسيم الأنيونات الى مجموعات تترسب دوريا بكواشف عامة معينة . وهنا يتم التحليل فى عينة واحدة من المحلول المدروس .

تستخدم الطرائق المنتظمة فى الكشف عن الأنيونات لدراسة المخاليط غير المعقدة . أما التحليل المنتظم لمخاليط من الأنيونات أكثر تعقيدا فيحتاج الى عدد أكبر من العمليات . ولهذا السبب تزداد درجة توسخ المحلول المدروس بالشوائب الغريبة التى تدخل عند اضافة الكواشف الجديدة . وبنتيجة ذلك ، يصبح الكشف عن الأنيونات فى نهاية عملية التحليل أمرا صعبا جدا .

ان مخططات طرائق هذه التحاليل معقدة وضخمة . الأمر الذى يجعلها لا تطبق عمليا على نطاق واسع .

٢ ـ طرائق التحليل الجزئية . وتعتمد على الكشف عن الأنيونات فى عينات منفردة من المحلول المدروس ، وهى تستخدم بنجاح فى تحليل مخاليط لا تحتوى على أنيونات تعرقل بعضها بعضا . أما تحليل المخاليط الأكثر تعقيدا فيتطلب تجزئتها مسبقا الى مجموعات مستقلة . وهناك العديد من الأنيونات التى يمكن الكشف عنها بالطريقة الجزئية حتى ولو كانت متواجدة مع بعضها البعض . ويتم ذلك فى عينات مستقلة من المحلول المدروس .

٣ ـ طرائق التحليل نصف المنتظمة . وتعتمد على تقسيم الأنيونات الى مجموعات ، إلا أن تحليل المحلول المدروس لا يتم فى عينة واحدة وإنما فى عدة عينات .

وتمكننا طرائق التحليل نصف المنتظمة من الاستفادة من مزايا طريقتى التحليل المنتظمة والجزئية .

تصنيف الأنيونات استنادا الى ذوبانية أملاح الباريوم : يعتمد فى هذا الكتاب على التصنيف الذى تقسم بموجبه الأنيونات الى مجموعتين تحليليتين :

تنتمى الى المجموعة الأولى الأنيونات التى تعطى بتفاعلها مع ايونات الباريوم أملاحا ذوابة فى الماء : Cl^- ، Br^- ، I^- ، S^{2-} ، NO_3^- ، CH_3COO^- ، NO_2^-

وكذلك الأنيونات (التى لا نتعرض لدراستها فى هذا الكتاب) مثل CN^- ، NCS^- ، Se^{2-} ، Te^{2-} ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، BrO_3^- ، ClO_3^- ، ClO_4^- .

اذن ، فأنيونات المجموعة الأولى لا تترسب بايونات الباريوم .

وتنتمى الى المجموعة الثانية الأنيونات التى تكّون مع ايونات الباريوم أملاحا ضعيفة الذوبان فى الماء (انظر بند ١ ، ص٤١٦) ونتعرض فى هذا الكتاب الى البعض منها مثل : CO_3^{2-} ، SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، CrO_4^{2-} ، SiO_3^{2-} ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-} ، BO_2^- .

اذن تعطى أنيونات المجموعة الثانية عند تفاعلها مع ايونات الباريوم رواسب من أملاح الباريوم الموافقة .

بند ٣ ـ خواص المجموعة التحليلية الأولى للأنيونات

CH_3COO^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، S^{2-} ، I^- ، Br^- ، Cl^-

ان أملاح الباريوم العائدة لأنيونات المجموعة التحليلية الأولى ذوابة فى الماء . وتقسم أنيونات المجموعة الأولى الى فئتين :

١ ـ الأنيونات التى تكون أملاح الفضة العائدة لها غير ذوابة عمليا فى الماء وفى حمض النتريك المخفف البارد : Cl^- ، Br^- ، I^- ، S^{2-} ؛

٢ ـ الأنيونات التى تذوب أملاح الفضة العائدة لها فى الماء : NO_3^- ، NO_2^- ، CH_3COO^- .

التفاعلات العامة لأنيونات المجموعة الأولى

تأثير أملاح الباريوم : لا تترسب أنيونات المجموعة الأولى بأملاح الباريوم الذوابة (خلافا لأنيونات المجموعة الثانية) .

تأثير أملاح الفضة : تعطى أملاح الفضة الذوابة بتفاعلها مع Cl^- راسبا أبيض متجبنا وتعطى مع Br^- راسبا أصفر متجبنا ومع I^- راسبا أصفر باهتا متجبنا وتعطى مع S^{2-} راسبا أسود .

أما الأنيونات الأخرى من المجموعة الأولى ، فلا تترسب بواسطة ايونات الفضة من المحاليل المخففة ، الا أنه تترسب من المحاليل المركزة للنتريتات

والأسيتات رواسب بلورية بيضاء من $AgNO_3$ و CH_3COOAg تذوب بسهولة فى الماء . هذا وان أملاح HNO_3 هى الأملاح الوحيدة التى لا تعطى رواسب مع الايونات Ag^+ .

تأثير حمض الكبريتيك : لا يؤثر H_2SO_4 المخفف تأثيرا ملحوظا على أملاح حمض كلوريد الهيدروجين وحمض بروميد الهيدروجين وحمض يوديد الهيدروجين وحمض النتريك . أما أملاح حمض النتروزيك (النتريتات) ، فتتفكك تحت تأثير حمض الكبريتيك المخفف معطية أبخرة بنية من NO_2 :

$$NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_2$$

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO \uparrow$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2 \uparrow$$

تتفكك الكبريتيدات بواسطة حمض الكبريتيك المخفف معطية كبريتيد الهيدروجين كما تتفكك أملاح حمض الخليك وينفصل حمض الخليك الحر .

يتفاعل H_2SO_4 المركز بفعالية مع محاليل أملاح الأحماض المتكونة من أنيونات المجموعة الأولى . ويجرى التفاعل على نحو أفضل مع أملاح هذه الأحماض الجافة .

وهكذا ، فان أملاح حمض كلوريد الهيدروجين (الكلوريدات) تتفكك كلها تقريبا وهى باردة (وتتفكك كلها على الاطلاق أثناء التسخين) بواسطة حمض الكبريتيك المركز . فيتكون عندئذ غاز كلوريد الهيدروجين العديم اللون حيث يمكن التعرف عليه بسهولة من تحويله لون ورقة عباد الشمس الزرقاء والمبللة بالماء الى اللون الأحمر . أو من تشكل «سحب» بيضاء فى وجود النشادر .

وعند تسخين أملاح حمض بروميد الهيدروجين (البروميدات) مع H_2SO_4 يتكون بروميد الهيدروجين والبروم وثانى اكسيد الكبريت :

$$Br^- + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + HBr$$

$$3HBr + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + Br_2 \uparrow + SO_2 \uparrow$$

ويمكن التعرف على غاز البروم المنطلق من اللون البنى للأبخرة المتصاعدة ومن تلوينه لورقة من النشاء مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم باللون الأزرق .

وتتأكسد أملاح حمض يوديد الهيدروجين (اليوديدات) حتى فى البرد حيث ينطلق اليود الحر ويختزل عندئذ حمض الكبريتيك الى SO_2 :

$$I^- + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + HI$$

$$2HI + H_2SO_4 \longrightarrow 2H_2O + \downarrow I_2 + SO_2 \uparrow$$

ويمكن التعرف على اليود الحر أثناء التسخين من تصاعد الأبخرة البنفسجية أو تلوينه لورقة من النشاء باللون الأزرق .

تتفكك جميع أملاح حمض النتريك (النترات) عند تفاعلها مع H_2SO_4 مكونة أبخرة بنية من ثانى أكسيد النتروجين :

$$NO_3^- + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + HNO_3$$

$$4HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} 4NO_2 \uparrow + 2H_2O + O_2$$

ويؤثر حمض الكبريتيك المركز على أملاح حمض النتروزيك (النتريتات) مثلما يؤثر حمض الكبريتيك المخفف ولكن بفعالية أكبر .

تتفكك الكبريتيدات تحت تأثير H_2SO_4 المركز حيث ينطلق من جراء ذلك H_2S و SO_2 والكبريت :

$$FeS + 2H_2SO_4 \longrightarrow Fe(HSO_4)_2 + H_2S \uparrow$$

$$CdS + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cd(HSO_4)_2 + \downarrow S + SO_2 \uparrow + 2H_2O$$

وقد يتأكسد الكبريت مع استمرار التسخين ويتحول الى ثانى اكسيد الكبريت :

$$S + 2H_2SO_4 \longrightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

وأخيرا تتفكك أملاح حمض الخليك (الأسيتات) محررة حمض الخليك .

تأثير المؤكسدات والمختزلات : تتأكسد الأنيونات Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، S^{2-} بفعل المؤكسدات القوية فى ظروف موافقة . أما المختزلات القوية ، فتختزل الأنيونات NO_3^- و NO_2^- .

ولا تتأثر الايونات CH_3COO^- نسبيا بفعل المؤكسدات والمختزلات .

وقد تتعرض الأنيونات لتحولات مختلفة تبعا لظروف سير تفاعل الأكسدة والاختزال ولطبيعة المؤكسدات والمختزلات المستعملة . فمثلا تتأكسد الأنيونات Cl^- الى Cl_2 وتتأكسد الايونات Br^- بصورة رئيسية الى Br_2 والايونات I^- الى I_2 و IO_3^- وتتأكسد ايونات النتريت الى NO_3^- وايونات الكبريتيد الى S و SO_4^{2-} .

وتختزل الايونات NO_3^- الى NO_2 و NO كما تختزل الايونات NO_2^- الى NO .

بند ٤ ـ خواص المجموعة التحليلية الثانية للأنيونات

SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، CrO_4^{2-} ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، BO_2^- ، SiO_3^{2-}

خلافا لايونات المجموعة التحليلية الأولى ، التى تذوب أملاح الباريوم العائدة لها فى الماء ، فان جميع أملاح الباريوم لأنيونات المجموعة الثانية لا تذوب فى الماء ، ولكنها تذوب (ما عدا $BaSO_4$) فى أحماض الخليك والهيدروكلوريك والنتريك .

وتقسم المجموعة الثانية للأنيونات الى ثلاث فئات .

١ ـ CO_3^{2-} ، SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ؛ ولا تذوب أملاح المغنسيوم العائدة لهذه الأنيونات فى الماء ؛

٢ ـ SO_4^{2-} ، ولا يذوب ملح الباريوم العائد لهذا الانيون فى الأحماض المعدنية ؛

٣ ـ SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، AsO_3^{3-} ، CrO_4^{2-} ؛ وتذوب أملاح المغنسيوم العائدة لهذه الأنيونات فى الماء ، أما أملاح الباريوم فتذوب فى الاحماض المعدنية .

التفاعلات العامة لأنيونات المجموعة التحليلية الثانية

تأثير أملاح الباريوم : تعطى محاليل أملاح الباريوم عند تفاعلها مع جميع أنيونات المجموعة التحليلية الثانية رواسب بيضاء ما عدا الراسب $BaCrO_4$ ذا اللون الاصفر . وأكثر هذه الأملاح ذوبانية الملحان BaS_2O_3 و $Ba(BO_2)_2$ اللذان يترسبان من المحاليل المركزة فقط .

تأثير أملاح الفضة : تعطى محاليل أملاح الفضة رواسب مع جميع أنيونات

المجموعة التحليلية الثانية : تعطى مع SO_3^{2-} راسبا بلوريا أبيض من Ag_2SO_3 ؛ ومع $S_2O_3^{2-}$ راسبا أبيض من $Ag_2S_2O_3$ يصفّر بسرعة ثم يصبح بنيا ويتحول أخيرا الى راسب أسود من Ag_2S ؛ وتعطى مع SO_4^{2-} راسبا بلوريا أبيض من Ag_2SO_4 يترسب من المحاليل المركزة ؛ ومع CO_3^{2-} راسبا أبيض أو أصفر باهتا من Ag_2CO_3 ؛ ومع PO_4^{3-} راسبا أصفر من Ag_3PO_4 ؛ ومع CrO_4^{2-} راسبا بنيا محمرا من Ag_2CrO_4 ؛ ومع AsO_4^{3-} راسبا شيكولاتيا من Ag_3AsO_4 ؛ ومع AsO_3^{3-} راسبا أصفر من Ag_3AsO_3 ؛ ومع BO_2^- راسبا أبيض من $AgBO_2$ ؛ ومع SiO_3^{2-} راسبا أبيض من Ag_2SiO_3 .

تأثير حمض الكبريتيك : يتفاعل H_2SO_4 المخفف مع أملاح حمض الكبريتوز حيث ينطلق عندئذ ثانى أكسيد الكبريت :

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2 \uparrow$$

ويمكن التعرف على SO_2 المنطلق من رائحته المميزة ومن زوال لون محلول $KMnO_4$.

وعند تفاعل H_2SO_4 مع أملاح حمض الثيوكبريتيك (الثيوكبريتات) يتحرر الكبريت وثانى أكسيد الكبريت :

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3$$

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + \downarrow S + SO_2 \uparrow$$

ويرافق التفاعل مع أملاح حمض الكربونيك انطلاق ثانى أكسيد الكربون الذى يمكن التعرف عليه من تعكر ماء الجير أو الباريتا .

وتتحول أملاح حمض الكروميك إلى بيكرومات ، الأمر الذى ينجم عنه تغير لون المحاليل من اللون الأصفر إلى البرتقالى :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

وتتفكك أملاح حمض السليكونيك معطية حمض السليكونيك الحر :

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow \downarrow H_2SiO_3$$

يؤثر حمض الكبريتيك المركز تأثيراً أكثر فعالية منه عند الحمض المخفف . وتتفكك أملاح حمض الكروميك تحت تأثير H_2SO_4 المركز معطية أنهيدريد الكروميك :

$$CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + CrO_3$$

ان أنهيدريد الكروميك سام ! وهو مؤكسد قوى .

وعند غلى أنهيدريد الكروميك مع حمض الكبريتيك ينطلق غاز الأكسيجين :

$$6H_2SO_4 + 4CrO_3 \longrightarrow 6H_2O + 2Cr_2(SO_4)_3 + 3O_2 \uparrow$$

تأثير المؤكسدات والمختزلات : تؤكسد المؤكسدات القوية بسهولة أنيونات أحماض الكبريتوز والثيوكبريتيك والزرنيخوز ، أما المختزلات القوية ، فتختزل أنيونات أحماض الكبريتيك والكروميك والزرنيخيك والزرنيخوز .

ويتعلق تأثير المؤكسدات والمختزلات بظروف إجراء التفاعلات وبجهد الأكسدة والاختزال للجمل المتفاعلة وبغيرها من العوامل الأخرى . وقد تتعرض الايونات المؤكسدة (أو المختزلة) لتحولات مختلفة .

وهكذا يتأكسد الايون SO_3^{2-} بفعل المؤكسدات إلى SO_4^{2-} ويتأكسد الايون $S_2O_3^{2-}$ إلى $S_4O_6^{2-}$ و SO_4^{2-} ، والايون AsO_3^{3-} إلى AsO_4^{3-} وتختزل الايونات SO_4^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ بفعل المختزلات إلى S و S^{2-} ، والايون SO_4^{2-} إلى S^{2-} . والايون CrO_4^{2-} إلى Cr^{3+} ، والايون AsO_3^{3-} إلى As و AsH_3 ، والايون AsO_4^{3-} إلى AsO_3^{3-} و As و AsH_3 .

ب ـ القسم العملى

بند ٥ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

من الصفات الرئيسية لأنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية كونها تدخل ، كما ذكرنا أعلاه ، فى تفاعلات الأكسدة والاختزال . لذا ، فمن المهم جداً أن يتمرن الطلاب بأنفسهم على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة

والاختزال عند الأنيونات . ويفضل عملياً أن تكتب معادلات تفاعلات الأكسدة والأختزال بالنسبة لجميع حالات تحولات الأنيونات من حالة الأكسدة العليا إلى الدنيا وبالعكس .

جـ ـ الأعمال المخبرية

التفاعلات المميزة لأنيونات المجموعة التحليلية الأولى

بند ٦ ـ تفاعلات الايونات Cl^-

يتوقف تواجد الايونات Cl^- فى المحلول على وجود حمض الهيدروكلوريك HCl أو أملاحه (الكلوريدات) فيه . ويذوب أغلب الكلوريدات فى الماء ما عدا كلوريدات الفضة AgCl والزئبقوز Hg_2Cl_2 والرصاص $PbCl_2$ والنحاسوز CuCl وكذلك أكسى كلوريدات البزموت BiOCl والأنتيمون SbOCl و SbO_2Cl فإنها ضعيفة الذوبان .

وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات Cl^- :

التفاعل مع نترات الفضة : أضف إلى نقطة من المحلول المدروس نقطة أو نقطتين من حمض النتريك ونقطة أو نقطتين من محلول $AgNO_3$. فى حال وجود الايونات Cl^- يتكون راسب أبيض متجبن من AgCl :

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow \downarrow AgCl$$

يسودّ هذا الراسب عند تعرضه للضوء . وللتأكد من أن الراسب الناتج يحوى بالفعل AgCl ، حيث أن الايونات الأخرى تعطى رواسب مماثلة ، يرشح الراسب ويغسل ثم يضاف إلى عينة المحلول NH_3 . عندئذ يذوب AgCl مكونا ايوناً معقداً $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$.

وإذا حمّض الراشح بـ HNO_3 المخفف تفكك الايون المعقد وظهر الراسب AgCl من جديد . فظهور الراسب يدل على وجود الايونات Cl^- فى المادة المدروسة .

هذا وتجرى التفاعلات المذكورة حسب المعادلتين التاليتين :

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H^+ + 2NO_3^- \longrightarrow \downarrow AgCl + 2NH_4^+ + 2NO_3^-$$

وللتمييز بين كلوريد الفضة من جهة وبروميد ويوديد الفضة من جهة أخرى تستخدم لإذابة الراسب مخاليط منظمة مختلفة تحوى نشادراً حراً بتراكيز غير كبيرة . ففى هذه المخاليط لا يذوب AgI وAgBr بينما يذوب AgCl . ومن بين هذه المخاليط نذكر المخلوط المؤلف من محلول يحوى NH_3 بتركيز قدره ٠,٢٥ جزيئى جرامى و$AgNO_3$ بتركيز قدره ٠,٠١ جزيئى جرامى و KNO_3 بتركيز قدره ٠,٢٥ جزيئى جرامى .

ويكون تركيز النشادر الحر فى المخلوط المنظم المذكور أعلاه قليلاً ؛ أضف إلى ذلك أن النشادر يوجد جزئياً فى حالة مرتبطة (على هيئة ايونات معقدة $[Ag(NH_3)_2]^+$) .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط من حمض النتريك .

٢ ـ يغسل الراسب AgCl جيداً لتحريره من الشوائب الغريبة .

٣ ـ يضاف المخلوط المنظم إلى الراسب نقطة فنقطة ، وذلك ليس بغرض إذابة الراسب بأكمله وإنما لمجرد الحصول على بضع نقاط من الراشح تكفى لتأكيد وجود المركب المعقد الذائب فيها .

٤ ـ تعرقل أنيونات حمضى سيانيد الهيدروجين (CN^-) وثيوسيانيد الهيدروجين (NCS^-) هذا التفاعل نظراً لأنها تشكل مع محلول $AgNO_3$ رواسب مماثلة .

تفاعل أكسدة حمض الهيدروكلوريك والكلوريدات إلى الكلور الحر : ضع فى أنبوب اختبار ٥ نقاط من المحلول الحاوى على الايونات Cl^- وأضف إليها ٠,٥ مل من محلول $KMnO_4$ المركز و ٥ نقاط من H_2SO_4 المركز ثم سخن المخلوط (تحت نافذة سحب الغازات !) . فيلاحظ عندئذ زوال لون محلول $KMnO_4$ جزئياً أو كلياً وانطلاق غاز الكلور الذى يمكن كشفه بواسطة ورقة من النشا مبللة بمحلول اليود (لون أزرق) .

يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

$$2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 \quad | \quad 5$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \quad | \quad 2$$

وللكشف عن Cl_2 المنطلق توجه نحو فوهة الأنبوب ورقة من النشا مبللة بمحلول اليود . ففى حال وجود الكلور يظهر لون أزرق ناجم عن انطلاق اليود العنصرى :

$$2KI + Cl_2 \longrightarrow 2KCl + \downarrow I_2$$

هذا وتؤثر على HCl تأثيراً مؤكسداً كل من المنجنيتات والمنجنات والبرمنجنات وثانى أكسيد المنجنيز وثانى أكسيد الرصاص وأنهيدريد الكروميك وأحماض الكلوريك والهيبوكلوريك والنتريك وغيرها .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ تجرى جميع تفاعلات أكسدة الايونات Cl^- فى وسط حمضى قوى . وتؤخذ كمية زائدة من حمض الهيدروكلوريك عندما يراد إجراء أكسدته . وعندما تتعرض الكلوريدات للأكسدة يمكن إستخدام حمض الكبريتيك من أجل تحميض المحلول . ولا تتأكسد الكلوريدات فى وسط محايد كما لا ينطلق كلور فى وسط قلوى نظراً لأنه عند pH=7 يدخل بسهولة فى تفاعل أكسدة وإختزال ذاتى حيث يعطى مخلوط من كلوريد والهيبوكلوريت :

$$Cl_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaClO + NaCl + H_2O$$

أو بالشكل الايونى :

$$Cl_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O$$

٢ ـ يفضل استخدام برمنجنات البوتاسيوم كمؤكسد ، حيث يزول لونها فى وجود الايونات Cl^- الأمر الذى يجعل التفاعل أكثر وضوحاً .

٣ ـ ينشط التسخين تفاعل الأكسدة والاختزال .

٤ ـ تجرى تفاعلات الأكسدة والاختزال فى المحاليل المركزة بفعالية أكبر .

٥ ـ تعرقل التفاعل المختزلات القوية (بما فى ذلك الايونات I^- وBr^-) التى تتأكسد بسهولة أكبر منها عند الايونات Cl^- .

٦ ـ ينبغى إجراء التفاعل تحت نافذة سحب الغازات نظراً لأن الكلور سام .

بند ٧ ـ تفاعلات الايونات Br^-

ان تواجد الايونات Br^- فى محلول ما ناجم عن احتواء هذا المحلول على حمض بروميد الهيدروجين HBr أو أملاحه (البروميدات) . وتذوب أغلب البروميدات فى الماء ما عدا بروميدات الفضة AgBr والزئبقوز Hg_2Br_2 والرصاص $PbBr_2$ والنحاسوز CuBr ، فهى ضعيفة الذوبان .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات Br^- :

التفاعل مع نترات الفضة : تعطى الايونات Br^- (خلافاً للايونات Cl^-) عند تفاعلها مع $AgNO_3$ راسباً أصفر باهتاً متجنباً من AgBr . وهذا الراسب يذوب فى محاليل KCN و $Na_2S_2O_3$ غير أنه ضعيف الذوبان فى محلول النشادر ولا يذوب فى محلول $(NH_4)_2CO_3$ وفى المخاليط المنظمة الخاصة (انظر بند ٦ ، ص٤٢٦) .

تفاعل أكسدة حمض بروميد الهيدروجين والبروميدات إلى البروم الحر بواسطة ماء الكلور : ضع فى أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول KBr ونقطة أو نقطتين من H_2SO_4 المخفف و ٠,٥ مل من البنزول ونقطتين أو ثلاث نقاط من ماء الكلور . خض الانبوب ، فيتلون البنزول فى حال وجود الايونات Br^- بلون بنى مصفر .

ويمكن أن يجرى التفاعل فى وجود مذيبات عضوية أخرى (كالكلورفورم وكبريتيد الكربون ورابع كلوريد الكربون والبنزين والاثير وغيرها) تستخلص البروم المتحرر . فى هذه الحالة تتلون طبقة المذيب العضوى فى وجود البروم بلون أصفر أو أحمر أو بنى وذلك تبعاً لتركيز البروم وطبيعة المذيب .

ويصلح هذا التفاعل للكشف عن الايونات Br^- فى وجود الايونات Cl^- وI^- .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط محايد ، ويساعد تحميض المحلول على الأكسدة ، ولا يجوز إجراء التفاعل فى وسط قلوى نظرًا لأن البروم

الحر يكون مع القلويات بروميدات وهيبوبروميتات .

٢ ـ يجب إضافة ماء الكلور نقطة فنقطة . فوجود كمية زائدة جداً من ماء الكلور أمر ضار وغير مرغوب فيه نظراً لأن البروم يكون مع الكمية الزائدة من الكلور المركب BrCl (أصفر اللون) .

٣ ـ تعرقل التفاعل المختزلات القوية التى تتأكسد بماء الكلور .

٤ ـ عندما تتواجد اليوديدات فى المحلول الخاضع للتحليل ، فإنها تتأكسد هى الأخرى بماء الكلور . وعندئذ يتكون اليود الحر الذى يلون المذيب العضوى بلون بنفسجى محمر يحجب اللون الناجم عن البروم . فى مثل هذه الحالات يضاف مزيد من ماء الكلور ويخض المخلوط ، فتتأكسد عندئذ اليوديدات واليود الحر وتتحول إلى حمض اليوديك HIO_3 العديم اللون ، ويتوقف لون طبقة المذيب العضوى بعد ذلك على وجود البروم أو كلوريد البروم فيه فقط .

٥ ـ تتأكسد البروميدات الصعبة الذوبان بواسطة ماء الكلور فى ظروف أكثر تعقيداً .

التفاعل مع حمض الكبريتوز والفوكسين : ضع المحلول المدروس على زجاجة ساعة وأضف إليه ٥ نقاط من محلول مائى لأنهيدريد الكروميك تركيزه ٢٥٪ . وعندئذ تتأكسد البروميدات حتى وهى باردة :

$$6Br^- + 2CrO_3 + 12H^+ \longrightarrow\downarrow 3Br_2 + 2Cr^{3+} + 6H_2O$$

تلصق على زجاجة ساعة أخرى ورقة ترشيح رطبة ومبللة بمحلول الفوكسين الذى أزيل لونه بواسطة حمض الكبريتوز الناتج من تفاعل $NaHSO_3$ مع حمض الهيدروكلوريك . تغطى الزجاجة الحاوية على المحلول المدروس بالزجاجة الملصقة عليها ورقة الترشيح .

والهدف من هذا التفاعل هو الحصول على لون بنفسجى مزرق عند تفاعل أبخرة البروم مع حمض الكبريتيك والفوكسين .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل عند درجة حرارة الغرفة نظرًا لأن التسخين ولو على حمام مائى يؤدى فى وجود أيونات البروم إلى تكوين كلوريد

الكروميل CrO_2Cl_2 الذى يلون هو الآخر الورقة المبللة بحمض الكبريتوز والفوكسين .

٢ ـ لا ينطبق هذا التفاعل على الايونات Cl^- و I^- .

٣ ـ تعرقل المختزلات الكشف عن البروم .

٤ ـ إذا جرى التفاعل ببطء فإن النتيجة النهائية تظهر بعد مرور ١٠ ـ ١٥ دقيقة .



الشكل ٤٧ . جهاز ميكروفى مزود بقمع لدراسة الغازات المنطلقة

التفاعل النقطى مع الفلورسين : تخلط فى أنبوب اختبار ميكروفى نقطة أو نقطتان من المحلول المدروس مع كمية صغيرة من PbO_2 وحمض الخليك . يغلق الأنبوب بسدادة مثبت فيها قمع صغير (الشكل ٤٧) . ويغطى القمع بورقة ترشيح مشبعة بمحلول الفلورسين . وتسخن محتويات الأنبوب بحذر . فينطلق البروم الذى يتفاعل مع الفلورسين ملوناً ورقة الترشيح بلون أحمر . ومن الممكن إجراء هذا التفاعل بين زجاجتى ساعة كما هو الحال أثناء الكشف عن ايونات البروميد بواسطة حمض الكبريتوز والفوكسين .

يتحول الفلورسين تحت تأثير البروم إلى رباعى بروم الفلورسين (الايوزين) ، وهذا الأخير عبارة عن صبغة حمراء اللون .

ولكى يستخدم هذا التفاعل فى الكشف عن حمض بروميد الهيدروجين أو البروميدات ، تؤكسد قبل كل شئ الايونات Br^- إلى بروم حر . وتتم الأكسدة بواسطة ثانى أكسيد الرصاص فى وسط من حمض الخليك .

لا تعرقل الكلوريدات هذا التفاعل ، أما اليوديدات فتتأكسد فى ظروف التفاعل إلى اليود ، الذى يؤثر على الفلورسين تأثيراً مماثلاً لتأثير البروم . ولهذا يجب فصل اليوديدات مسبقاً . وتعرقل المختزلات هذا التفاعل أيضاً .

بند ٨ ـ تفاعلات الايونات I^-

يعود تواجد الايونات I^- فى محلول ما إلى وجود حمض يوديد الهيدروجين HI

أو أملاحه (اليوديدات) فيه . وتذوب معظم اليوديدات فى الماء ما عدا يوديدات الفضة AgI والزئبقوز Hg_2I_2 والرصاص PbI_2 والزئبقيك HgI_2 والنحاسوز CuI والبزموت BiI_3 فهى صعبة الذوبان .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات I^- :

التفاعل مع نترات الفضة : تكون الايونات I^- مع ايونات الفضة (خلافاً للايونات Br^- و Cl^-) راسباً أصفر متجبناً لا يذوب إلا فى محاليل سيانيد البوتاسيوم و $Na_2S_2O_3$ (انظر بند ٦ ، ص ٤٢٥ وبند ٧ ، ص ٤٢٨) .

تفاعل أكسدة حمض يوديد الهيدروجين واليوديدات إلى يود حر بواسطة ماء الكلور : يجرى هذا التفاعل على غرار تفاعل أكسدة البروميدات بماء الكلور (انظر بند ٧ ، ص ٤٢٨) : ضع فى انبوب اختبار ٥ نقاط من محلول يوديد البوتاسيوم KI ونقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف و ٠,٥ مل من البنزول ونقطة أو نقطتين من ماء الكلور . خض محتويات الانبوب . ففى وجود الايونات I^- تتلون طبقة البنزول بلون بنفسجى محمر :

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^- + \downarrow I_2$$

لا ينفصل اليود الحر عند وجود كمية زائدة من Cl_2 كما أن طبقة البنزول لن تتلون عندئذ :

$$I^- + 3Cl_2 + 3H_2O \longrightarrow IO_3^- + 6H^+ + 6Cl^-$$

ويمكن أن تقوم بدور المؤكسدات هنا أيضاً جميع المؤكسدات المستخدمة فى أكسدة HCl و HBr .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يمكن إجراء تفاعل أكسدة اليوديدات بالكلور فى وسط محايد على أن يضاف ماء الكلور إلى محلول اليوديد . ويسهل تحميض المحلول تفاعل الأكسدة . ولا يجوز إجراء التفاعل فى وسط قلوى نظراً لأنه عند تفاعل اليود الحر مع القلويات تتكون اليوديدات والهيبويوديتات وهى مركبات عديمة اللون .

٢ ـ ينبغى إضافة ماء الكلور نقطة فنقطة . ففى حال وجود كمية زائدة من ماء

الكلور تتأكسد الايونات I^- إلى الايونات IO_3^- ، وفى محلول شديد الحمضية من حمض الهيدروكلوريك يتكون ICl_3 ويزول لون المحلول عندئذ .

٣ ـ يجرى التفاعل فى وجود البنزول أو غيره من المذيبات العضوية (كالكلوروفورم وكبريتيد الكربون ورابع كلوريد الكربون والبنزين والاثير وغيرها) التى تستخلص اليود الحر . فى هذه الحالة تتلون طبقة المذيب العضوى بلون بنفسجى محمر أو بنى وذلك تبعاً لتركيز اليود المتحرر وطبيعة المذيب المستعمل .

٤ ـ يمكن أن يستخدم بدلاً من المذيبات العضوية كاشف آخر يدل على وجود اليود ألا وهو محلول النشا الذى يتلون بواسطة اليود بلون أزرق .

٥ ـ تعرقل التفاعل المختزلات القوية التى تتأكسد بواسطة ماء الكلور .

٦ ـ لا تتأكسد اليوديدات ضعيفة الذوبان بواسطة ماء الكلور .

تفاعل أكسدة حمض يوديد الهيدروجين واليوديدات بواسطة برمنجنات البوتاسيوم : ضع فى أنبوب اختبار ٣ ـ ٥ نقاط من المحلول المدروس الحاوى على الايونات I^- . حمض المحلول ببضع نقاط من H_2SO_4 المخفف وأضف إليه نقطة أو نقطتين من محلول $KMnO_4$. فى حال وجود الايونات I^- يزول لون محلول $KMnO_4$ فى البرد وينفصل اليود . هذا ويسهل التسخين المعتدل سير التفاعل :

$$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow \downarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط حمضى ضعيف (من حمض الكبريتيك أو حمض الخليك) . أما فى المحاليل المحايدة أو القلوية فتتأكسد الأيونات I^- إلى IO_3^-.

٢ ـ يجب أن يكون المحلول خالياً من المختزلات التى تتأكسد بالبرمنجنات .

٣ ـ من الممكن رفع حساسية المحلول عن طريق أكسدة اليوديدات مسبقاً بمحلول $KMnO_4$ الذى يضاف نقطة فنقطة إلى المحلول المدروس المحمض بحمض الكبريتيك والمسخن قليلاً :

$$5I^- + 6MnO_4^- + 18H^+ \longrightarrow 5IO_3^- + 6Mn^{2+} + 9H_2O$$

تستمر إضافة محلول $KMnO_4$ حتى ظهور اللون الأحمر حيث تتوقف عندئذ ، وتختزل الكمية الزائدة من هذا المحلول بنقطة أو نقطتين من فوق أكسيد الهيدروجين . أما الكمية الزائدة من هذا الأخير ، فتفكك عن طريق غلى المحلول .

ويكشف عن اليودات بسهولة عند إضافة يوديد البوتاسيوم إلى المحلول الحاصل . ففى هذه الحالة ينفصل اليود بكمية أكبر منها عند الأكسدة بالبرمنجنات مباشرة :

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ \longrightarrow \downarrow 3I_2 + 3H_2O$$

أكسدة حمض يوديد الهيدروجين واليوديدات بحمض النتروزيك : ضع نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس على صفيحة من الخزف وأضف إليها نقطة من كل من محلول النشا و KNO_2 وحمض الخليك .

يؤكسد حمض النتروزيك وأملاحه فى وسط حمضى الايونات I^- إلى اليود الذى يلون محلول النشا بلون ازرق .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل على البارد فى وسط حمضى ضعيف .

٢ ـ لا يتأكسد حمض بروميد الهيدروجين وأملاحه بحمض النتروزيك فى ظروف مماثلة .

٣ ـ تعرقل التفاعل المختزلات التى تتأكسد باليود الحر .

٤ ـ لا تتأكسد اليوديدات غير الذوابة بحمض النتروزيك .

التفاعل مع أملاح النحاس والزئبق والرصاص والبزموت : لقد تعرضنا أثناء دراسة الكاتيونات إلى العديد من تفاعلات الايونات I^- . فاليوديدات تكوّن مع أملاح النحاسيك راسباً بنياً من $CuI+I_2$. ومع أملاح الزئبقيك راسباً أحمر من HgI_2 يذوب فى كمية زائدة من اليوديد . وتكون مع أملاح الزئبقوز راسباً أخضر من Hg_2I_2 يتفاعل مع كمية زائدة من الكاشف مكوناً ايوناً معقداً $[HgI_4]^{2-}$ وينفصل فلز الزئبق عندئذ . كما تعطى اليوديدات بتفاعلها مع أملاح الرصاص راسباً أصفر ذهبياً من PbI_2 . ومع أملاح البزموت راسباً بنياً مسوداً من BiI_3

يذوب فى كمية زائدة من اليوديد ملوناً المحلول بلون برتقالى مصفر (انظر الباب الخامس بنود ٩ ، ١٠ ، ١١ ، ١٢ ، ١٤) .

بند ٩ ـ تفاعلات الايونات S^{2-}

يتوقف تواجد الايونات S^{2-} فى محلول ما على وجود أملاح حمض كبريتيد الهيدروجين (الكبريتيدات) فيه . والعديد من الكبريتيدات عبارة عن مركبات صعبة الذوبان . ولا تذوب منها سوى كبريتيدات الفلزات القلوية والقلوية الأرضية والأمونيوم . وبعض الكبريتيدات والأنهيدريدات الكبريتية يتحلماً بسهولة مكوناً كبريتيد الهيدروجين :

$$Al_2S_3 + 6HOH \longrightarrow \downarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات S^{2-} :

التفاعل مع خلات الرصاص : أضف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول $Pb(CH_3COO)_2$. فيتكون فى وجود الايونات S^{2-} راسب أسود من PbS :

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow \downarrow PbS$$

التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك : يوضع فى أنبوب اختبار قليل من المادة المدروسة الصلبة أو ٢ ـ ٣ نقاط من محلول مائى يحتوى على الايونات S^{2-} . تضاف بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك وتغلق فوهة الانبوب بسدادة مزودة بقمع صغير . يغطى القمع بورقة ترشيح مبللة بمحلول $Pb(CH_3COO)_2$ أو Na_2PbO_2 . فتسود عندئذ ورقة الترشيح من جراء انطلاق كبريتيد الهيدروجين . يجرى التفاعل تحت نافذة سحب الغازات ، وهو يتم حسب المعادلتين التاليتين :

$$FeS + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2S \uparrow$$

$$Pb^{2+} + H_2S \longrightarrow \downarrow PbS + 2H^+$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن تسحق مسبقًا فى هاون من البورسلين الكبريتيدات غير الذوابة فى الماء .

٢ ـ ينصح بإضافة HCl ذى التركيز ١٥٪ نقطة فنقطة .

٣ ـ يسهل التسخين سير التفاعل .

٤ ـ ان بعض الكبريتيدات الصعبة الذوبان وخاصة تلك التى تدخل فى تركيب الخامات (As_2S_3 ، HgS ، NiS ، CoS ، Cu_2S ، CuS) لا تذوب فى حمض الهيدروكلوريك محررة كبريتيد الهيدروجين . ولهذا ، فإنها تحول فى بداية الأمر إلى حالة ذوابة عن طريق صهرها مع NaOH :

$$CuS + 2NaOH \xrightarrow{\text{تسخين}} CuO + Na_2S + H_2O \uparrow$$

ثم تعالج بحمض الهيدروكلوريك :

$$2Na^+ + S^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 2Na^+ + H_2S \uparrow$$

ومن الممكن أيضاً خلط المادة الجافة الصعبة الذوبان (الكبريتيد) مع غبار الخارصين ثم معالجتها بحمض الهيدروكلوريك :

$$Zn + HgS \longrightarrow \downarrow ZnS + Hg$$

$$ZnS + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2S \uparrow$$

٥ ـ تعرقل المؤكسدات سير التفاعل نظراً لأنها تؤكسد الايونات S^{2-} إلى كبريت .

٦ ـ لا ينصح باستخدام حمض النتريك أو حمض الكبريتيك بدلاً من حمض الهيدروكلوريك وذلك لأنه قد تحدث فى مثل هذه الحالة تفاعلات أكسدة واختزال ثانوية .

التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم : ضع المخلوط المراد تحليله فى انبوب اختبار وأضف إليه محلول HCl ثم أغلق رأساً فوهة الانبوب بسدادة مزودة بانبوبة وصل ومرر الغاز المنطلق فى أنبوب اختبار يحوى محلولاً من $KMnO_4$ محمضاً بحمض الكبريتيك . فى حال وجود كبريتيد الهيدروجين يزول اللون الأحمر للمحلول ويظهر تعكر ناجم عن تحرر الكبريت .

يتلخص هذا التفاعل فى أكسدة كبريتيد الهيدروجين بمحلول $KMnO_4$. ومن الممكن أن تستخدم بدلاً من $KMnO_4$ مؤكسدات أخرى مثل $K_2Cr_2O_7$ و $K_3[Fe(CN)_6]$ وماء الكلور وغيرها .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ لتفكيك الكبريتيدات يجب استعمال محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١٥٪ . إلا أنه يستخدم حمض أقل تركيزًا من الأول فى حال انطلاق الغازات بعنف وظهور زبد أو رغاوة فوق المحلول من جراء ذلك .

٢ ـ لا ينصح باستخدام حمض الكبريتيك أو حمض النتريك بدلاً من حمض الهيدروكلوريك وذلك لأنه قد تحدث فى مثل هذه الحالة تفاعلات أكسدة واختزال ثانوية .

٣ ـ يزول لون محلول $KMnO_4$ من جراء تأثير مختزلات أخرى أيضاً وخاصة SO_2 .

٤ ـ يجب أن يكون تركيز محلول $KMnO_4$ المستخدم كبيراً إلى حد يسمح ليس فقط بملاحظة زوال لون المحلول وانما بمراقبة تكوّن التعكر الناجم عن تحرر الكبريت . هذا ولا تسبب المختزلات الأخرى بما فى ذلك ثانى أكسيد الكبريت تعكر المحلول .

التفاعل مع نتروبروسيد الصوديوم : أضف إلى نقطة من المحلول المراد تحليله نقطة من مادة قلوية وأخرى من محلول نترو بروسيد الصوديوم . فيظهر عندئذ فى حال وجود الكبريتيدات لون أرجوانى (بنفسجى محمر) .

ويفسر هذا التفاعل بأن ايونات الكبريتيدات تكون مع نتروبروسيد الصوديوم $[Na_2[Fe(CN)_5NO]$ فى محلول قلوى مركباً معقداً $Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ ملوناً بلون ارجوانى .

بند ١٠ ـ تفاعلات الايونات NO_3^-

يتوقف تواجد الايونات NO_3^- فى محلول ما على وجود حمض النتريك أو أملاحه (النترات) فيه .

تذوب جميع أملاح حمض النتريك فى الماء . ونورد أدناه التفاعلات المستخدمة للكشف عن الايونات NO_3^- .

تفاعل اختزال النترات إلى نشادر بواسطة الخارصين أو الألومنيوم : ضع فى انبوب اختبار ٥ نقاط من محلول نترات البوتاسيوم أو الصوديوم وأضف إليها ٠,٥ ملل من محلول NaOH أو KOH ثم ٢٥ ـ ٥٠ ملج من غبار (برادة) الخارصين أو مسحوق الألومنيوم . سخن المخلوط بغية تعجيل التفاعل .

تختزل برادة الخارصين (أو مسحوق الألومنيوم) فى المحاليل القلوية النترات إلى نشادر :

$$4Zn + NO_3^- + 7OH^- \longrightarrow ZnO_2^{2-} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

ويكشف عن النشادر المنطلق عندئذ بالطرائق المذكورة آنفاً .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى اختزال النترات بواسطة فلز الخارصين فى وسط شديد القلوية يوافق محلولاً مركزًا من الصودا الكاوية أو البوتاسا الكاوية . أما الاختزال بواسطة مسحوق الألومنيوم . فيتم فى محاليل ضعيفة القلوية وذلك لأن التفاعل يجرى بعنف شديد فى المحاليل الشديدة القلوية .

٢ ـ يجب أن تعزل مسبقاً أملاح الأمونيوم . ولهذا الغرض تضاف فى أول الأمر إلى المحلول المدروس مادة قلوية كاوية ويغلى المخلوط فى جفنة من البورسلين ثم يجرى التأكد من تمام فصل أملاح الأمونيوم بواسطة ورقة من عباد الشمس الأحمر مبللة بالماء وتوضع فى الأبخرة المنطلقة . تضاف إلى المتبقى برادة الخارصين وكمية إضافية من القلوى ثم يغلى المخلوط مرة ثانية . فإذا انطلق النشادر من جديد ، دل ذلك على وجود الايونات NO_3^- فى المحلول .

٣ ـ تعطى النتريتات (أملاح حمض النتروزيك) تفاعلاً مماثلاً ، لذا ينبغى أن تفكك مسبقاً (أنظر بند ١١ ، ص ٤٤١) .

٤ ـ تتفكك الأنيونات الحاوية على النتروجين مثل CN^- ، NCS^- ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وغيرها فى الظروف نفسها مكونة النشادر ، ولذا ينبغى أن تعزل مسبقاً . ولهذا الغرض تضاف إلى المحلول المدروس المحمض بحمض الخليك كمية زائدة من محلول Ag_2SO_4 . يرشح الراسب الناتج من سيانيدات وثيوسيانات الفضة وغيرها من أملاح الفضة ، وترسب الكمية الزائدة من ايونات الفضة بواسطة الصودا أو البوتاسا الكاوية على هيئة Ag_2O .

٥ ـ ان الكلورات ، التى تعيق عادة الكشف عن النترات ، لا تؤثر فى هذه الحالة على سير التفاعل التحليلى .

التفاعل مع ثنائى فينيل أمين : ضع فى جفنة من البورسلين ٣ نقاط من ثنائى فينيل أمين $(C_6H_5)_2NH$ و ٥ نقاط من H_2SO_4 المركز ونقطتين من المحلول المدروس . فى حال وجود الايونات NO_3^- يظهر لون أزرق غامق ناجم عن نواتج أكسدة ثنائى فينيل أمين بحمض النتريك . وهذا التفاعل يستخدم للكشف عن الايونات NO_2^- أيضاً . لذا فإن الكشف عن الايونات NO_3^- ممكن فقط فى غياب الايونات NO_2^- .

وعلاوة على ذلك ، فإن ثنائى فينيل أمين يتأكسد بعدد من الايونات الأخرى . لذا فإن الايونات MnO_4^- و $Cr_2O_7^{2-}$ و $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و ClO_3^- و BrO_3^- وغيرها تعرقل تفاعل الكشف هذا .

هذا وتعرقل التفاعل أيضاً المختزلات القوية (S^{2-} ، SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، I^- وغيرها) التى تتأكسد بمخلوط من حمض النتريك والكبريتيك .

التفاعل مع كبريتات الحديدوز : ضع فى انبوب اختبار قليلاً من المحلول المدروس وحجماً مماثلاً من H_2SO_4 المركز ثم نقط بالسحاحة ببطء على جدار الانبوب محلول $FeSO_4$.

فتتكون عند السطح الفاصل بين السائلين حلقة بنية تظهر بوضوح أكبر عند النظر إليها بعد وضع ورقة بيضاء وراء الانبوب . ويستند هذا التفاعل إلى اختزال النترات بأملاح الحديدوز إلى أكسيد النتريك الذى يكون مع كمية زائدة من ملح الحديدوز مركباً معقداً غير ثابت يلوّن المحلول بلون بنى :

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

$$Fe^{2+} + NO \rightleftharpoons [Fe(NO)]^{2+}$$

كمية زائدة

$$[Fe(NO)]^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(NO)]SO_4$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط حمضى قوى حيث يستخدم لهذا الغرض محلول مركز من $FeSO_4$

٢ ـ تتفاعل النتريتات مع $FeSO_4$ على غرار تفاعل النترات . ويتطلب الكشف عن النتريتات أن تكون حمضية الوسط موافقة لحمضية محلول مخفف من حمض الخليك (pH=3–4) ولهذا السبب ينبغى أن تفكك النتريتات مسبقاً .

٣ ـ ان المركب المعقد الناتج غير ثابت ويتفكك بالتسخين ، لذا يجرى التفاعل بالتبريد .

٤ ـ تعرقل الكلورات والكرومات واليوديدات والبروميدات وبعض الأنيونات الأخرى سير التفاعل .

التفاعل مع فلز النحاس : أضف إلى محلول من حمض النتريك أو إلى محلول من النترات محمض بـ H_2SO_4 قليلاً من برادة النحاس وأغل المخلوط بحذر . ثم افصل برادة النحاس من المحلول وأضف إلى هذا الأخير بضعة مليلترات من محلول النشادر المركز إلى أن يصبح التفاعل قلوياً . فى وسط حمضى يؤكسد حمض النتريك وأملاحه فلز النحاس مكونة نترات النحاس .

ان ايونات النحاس المتكونة فى هذه الحالة تلون المحلول بلون أزرق . وتزداد حساسية التفاعل عند إضافة النشادر إلى المحلول وذلك لأنه يظهر عندئذ لون أزرق شديد ناجم عن تكوّن الايونات المعقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (انظر الباب الخامس بند ١٢ ، ص ٣٥٢) .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب إجراء التفاعل فى وسط حمضى قوى يشبه محلولاً مركزًا باعتدال من حمض النتريك (أو الكبريتيك) .

٢ ـ تعرقل ايونات النتريت سير التفاعل ، ولذا ينبغى أن تفكك مسبقاً .

٣ ـ يجب أن تكون برادة النحاس نظيفة (لماعة ولا تعلو سطحها الدهون) .

بند ١١ ـ تفاعلات الايونات NO_3^-

يتوقف تواجد الايونات NO_3^- فى محلول ما على وجود أملاح حمض النتروزيك فيه . وتذوب جميع النتريتات فى الماء . وأقلها ذوبانية نتريت الفضة .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات NO_3^- :

تفاعل تشكل كوبلتى نتريت البوتاسيوم $K_3[Co(NO_2)_6]$: ضع فى انبوب اختبار ٥ نقاط من المحلول المدروس الحاوى على الايونات NO_3^- و٣ ـ ٥ نقاط من محلول $Co(NO_3)_2$ و٢ ـ ٣ نقاط من حمض الخليك المخفف و٣ نقاط من محلول KCl . فيتكون عندئذ راسب بلورى أصفر من كوبلتى نتريت الصوديوم $K_3[Co(NO_2)_6]$ (انظر الباب الثانى ، بند ٢٥ ، ص ١٠٥) . هذا ولا تعرقل الايونات NO_3^- الكشف عن الايونات NO_3^- .

تفاعل أكسدة حمض يوديد الهيدروجين : لقد تمت دراسة هذا التفاعل بالتفصيل فى بند ٨ ، ص ٤٣٣ .

التفاعل مع كبريتات الحديدوز : خلافاً للظروف التى يجرى عندها التفاعل المماثل (انظر بند ١٠ ، ص ٤٣٨) مع الايونات NO_3^- ، فإن حمضية المحلول أثناء الكشف عن الايونات NO_3^- يجب أن توافق حمضية محلول مخفف من حمض الخليك (pH =3–4) . أما الشروط الأخرى لسير التفاعل فتبقى كما هى عليه أثناء الكشف عن الايونات NO_3^- . ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن ايونات النتريت فى وجود ايونات النترات بشرط أن يتم فى وسط ضعيف الحمضية .

التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم : ضع فى انبوب اختبار ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $KMnO_4$ و٢ ـ ٣ نقاط من H_2SO_4 المخفف وسخن المخلوط حتى الدرجة ٥٠ ـ ٦٠ م . أضف بعد ذلك بضع نقاط من محلول KNO_2 أو $NaNO_2$. فيزول عندئذ لون محلول $KMnO_4$ نظراً لأن الايونات NO_2^- تتأكسد فى وسط حمضى إلى الايونات NO_3^- فى حين تتحول الايونات MnO_4^- إلى الايونات Mn^{2+} .

يمكننا هذا التفاعل من التمييز بين الايونات NO_2^- والايونات NO_3^- . ويجب التقيد بالترتيب المذكور والمتعلق بإضافة الكواشف ، ذلك لأن محاليل النتريتات المحمضة تتفكك بسرعة معطية أكاسيد النتروجين .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن تكون pH المحلول أقل بقليل من ٧ .

٢ ـ يسهّل التسخين (دون الغليان) سير التفاعل .

٣ ـ ان المختزلات الأخرى التى تتأكسد بالبرمنجنات تعرقل الكشف عن الايونات NO_3^- .

تأثير كاشف جريس : تتفاعل النتريتات مع الأمينات العطرية فى وسط حمضى مكونة مركبات تتميز بلونها البارز . ومن بين تفاعلات ايونات النتريت هناك تفاعلات مميزة وحساسة جداً تقوم على تكوين مثل هذه المركبات .

فللكشف عن كميات قليلة جداً من الايونات NO_2^- يصلح بنوع خاص كاشف جريس . وهو عبارة عن محلول من ٥ جرامات من مينا ـ فينيلين ـ ثنائى ـ أمين فى ١٠٠٠ ملل من الماء ، ويكون هذا المحلول محمضاً بحمض الكبريتيك . ويصلح لهذا الغرض أيضاً كاشف جريس ـ ايلوسفايا ، وهو عبارة عن مخلوط (١ : ١) من محلولين : محلول من ٠,٥ ج من حمض السولفانيليك فى ١٥٠ ملل من حمض الخليك ذى التركيز ٣٠٪ والثانى محلول من ٠,٢ ج من α ـ نافثيل أمين فى ٢٠ ملل من الماء و ١٥٠ ملل من حمض الخليك ذى التركيز ٥٪ . ويلون كاشف جريس المحاليل العديمة اللون والتى تحوى ولو آثاراً من النتريتات بلون بنى فى حين يلونها كاشف جريس ـ ايلوسفايا بلون أحمر .

يجرى التفاعل على زجاجة ساعة أو صفيحة من البورسلين . فللكشف عن النتريتات تحمّض نقطتان أو ثلاث نقاط من المحلول المدروس بنقطة أو نقطتين من حمض الخليك ثم تضاف إلى المحلول المحمض ٥ نقاط من محلول جريس المحضر حديثاً ويحرك المخلوط بساق زجاجية ثم يترك ليستقر فترة من الزمن (من ٥ إلى ١٠ دقائق على الأكثر) . ففى حال وجود الايونات NO_2^- يظهر لون بنى مصفر .

تفاعل اختزال النتريتات بالخارصين : يجرى هذا التفاعل كما هو مبين أعلاه فى بند ١٠ (انظر ص ٤٣٧) .

التفاعل مع فلز النحاس : ان شروط إجراء هذا التفاعل هى نفسها المعمول بها أثناء الكشف عن الايونات NO_3^- (انظر بند ١٠ ، ص ٤٣٩) .

تفاعل اختزال حمض النتروزيك إلى نتروجين حر : يختزل حمض النتروزيك وأملاحه إلى نتروجين عند تسخينها مع أملاح الأمونيوم (أ) والبولينا (urea) (ب) وبعض المركبات الأخرى الحاوية على النتروجين :

$$NH_4^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2\uparrow + 2H_2O + H^+$$

$$OC(NH_2)_2 + 2NaNO_2 + 2H^+ \longrightarrow CO_2\uparrow + 2N_2\uparrow + 2Na^+ + 3H_2O$$

وتستخدم هذه التفاعلات على نطاق واسع فى التحليل الكيفى . وذلك بغية تفكيك النتريتات التى تعرقل الكشف عن الايونات الأخرى .

بند ١٢ ـ تفاعلات الايونات CH_3COO^-

يتوقف تواجد الايونات CH_3COO^- فى محلول ما على وجود حمض الخليك أو أملاحه (الخلات) فيه . وتذوب جميع الخلات فى الماء . وأقلها ذوبانية خلات الفضة وخلات الزئبق . تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الخلات :

تفاعل تكوين خلات الاثيل : ضع فى انبوب اختبار ٠,٥ ملل من محلول خلات الصوديوم و١ ملل من الكحول الاثيلى و ٠,٥ ملل من H_2SO_4 المركز . فتتكون خلات الاثيل أثناء تسخين هذا المخلوط .

يتفاعل حمض الخليك وأملاحه مع الكحول الاثيلى فى وجود حمض الكبريتيك مكوناً خلات الاثيل التى يمكن التعرف عليها من رائحتها الذكية :

$$CH_3COOH + HOC_2H_5 \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن يكون تفاعل الوسط حمضيًا قويًا .

٢ ـ يعجل التسخين تفاعل تكوين الخلات .

٣ ـ إن وجود نترات أو كبريتات الفضة (اللتين تعتبران مادتين حفازتين هنا) فى المحلول يعجل التفاعل . لذا ينصح بإضافة بضع بلورات من إحدى هاتين المادتين إلى المخلوط المتفاعل .

التفاعل مع $FeCl_3$: تعطى أملاح الحديديك عند تفاعلها مع ايونات الخلات لوناً أحمر يشبه لون الشاى . ويترسب من هذا المحلول أثناء الغليان راسب بنى محمر من ثنائى أكسى خلات الحديد $Fe(OH)_2CH_3COO$. وتنتشر رائحة حمض

الخليك عند سحق ثنائى أكسى خلات الحديد الجاف مع NaH_2PO_4 .

التفاعل مع أملاح اللثانوم واليود : ضع على صفيحة من البورسلين ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المدروس ونقطة من محلول ملح اللثانوم ونقطة من محلول اليود المخفف فى يوديد البوتاسيوم وبعد فترة من الزمن أضف نقطة من محلول NH_3 . فيظهر عندئذ فى حال وجود الايونات CH_3COO^- لون أزرق .

إن آلية هذا التفاعل غير واضحة بشكل كاف .

بند ١٣ ـ عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الأولى

يظهر بوضوح من الجدول ٢٠ تأثير بعض الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الأولى .

قم بنفسك استناداً إلى معطيات الجدول ٢٠ بوضع النتائج الموافقة .

بند ١٤ ـ تحليل بعض المخاليط من أنيونات المجموعة التحليلية الأولى

تحليل مخلوط من الايونات Cl^- ، Br^- ، I^-

الطريقة الأولى . يضاف إلى بضع نقاط من المحلول المدروس حجم مماثل من HNO_3 ذى التركيز ٦ ع و ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $AgNO_3$. فإذا كان المحلول المدروس حاويا على أيونات الهالوجين ظهر الراسب ١ :

المحلول ١	الراسب ١
أنيونات لا تترسب بالأيونات Ag^+ فى وسط حمضى (لا يخضع المحلول ١ فى هذه الحالة للتحليل فيما بعد)	AgI ، AgBr ، AgCl

يفصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزى ويغسل بالماء ثم يعالج بمحلول من مخلوط كربونات وبيكربونات الأمونيوم . فيعطى AgCl عندئذ نشادرات الفضة :

المحلول ٢	الراسب ٢
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	AgI ، AgBr

الجدول ٢٠

تأثير بعض الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الأولى

الكواشف	الأنيونات						
	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
$BaCl_2$ أو $Ba(NO_3)_2$	لا تتكون الرواسب						
$AgNO_3$	راسب أبيض متجبن من AgCl . يذوب في عليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$	راسب أصفر باهت من AgBr . يذوب قليلا في عليل النشادر و $(NH_4)_2CO_3$	راسب أصفر من AgI . لا يذوب في عليل النشادر	راسب أسود من Ag_2S . يذوب في HNO_3	—	—	رواسب بيضاء من $AgNO_3$ (من الغاليل CH_3COOAg المركز) . تذوب بوضع في الماء
$Pb(CH_3COO)_2$	تذوب في عليل KCN و $Na_2S_2O_3$. لا تذوب في الأحماض						
H_2SO_4 (مخفف)	راسب أبيض من $PbCl_2$	راسب أصفر باهت من $PbBr_2$	راسب أصفر من PbI_2	راسب أسود من PbS يذوب في HNO_3	—	—	
H_2SO_4 (مركز)	تذوب في الماء الساخن والأحماض المخففة						
المؤكسدات	HCl	HBr	HI	H_2S	NO_2	—	CH_3COOH
	$ClO^- \cdot Cl_2$ $ClO_3^- \cdot ClO_3^-$	$BrO_3^- \cdot BrO^- \cdot Br_2$	$IO_3^- \cdot I_2$	$SO_3^{2-} \cdot SO_2 \cdot S$	—	NO_2^-	—
المختزلات	—	—	—	—	$NH_3 \cdot N_2O \cdot NO \cdot NO_2$	$NH_3 \cdot N_2$	$NO + HNO_2$

يفصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزى ويغسل بمحلول كربونات الأمونيوم ويعالج بمحلول النشادر . فيعطى AgBr عندئذ نشادرات الفضة :

المحلول ٣	الراسب ٣
$[Ag(NH_3)_2]Br$	AgI

الكشف عن الأيونات Cl^- : أضف إلى عينة من المحلول ٢ HNO_3 وإلى عينة أخرى محلول KI . ففى وجود HNO_3 يتفكك المعقد $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ويظهر الراسب AgCl من جديد . وفى وجود KI يتفكك المعقد المذكور مكونا راسبا أصفر باهتا من AgI ، الأمر الذى يدل على وجود الأيونات Cl^- فى المحلول الأصلى .

الكشف عن الأيونات Br^- : أضف إلى المحلول ٣ بضع نقاط من محلول KI . فإذا كان الراسب ٢ مغسولا جيدا بمحلول كربونات الأمونيوم ، دل ظهور راسب أصفر باهت من AgI على وجود الأيونات Br^- فى المحلول الأصلى .

الكشف عن الأيونات I^- : ان ظهور الراسب ٣ يدل على تواجد الأيونات I^- فى المحلول الأصلى . وللتأكد من ذلك يذاب الراسب فى محلول $Na_2S_2O_3$. فذوبانه هنا يؤكد النتيجة المذكورة أعلاه .

الطريقة الثانية . يقسم المحلول المدروس إلى أربع عينات . يكشف فى العينة الاولى عن الأيونات Cl^- كما هو مبين فى الطريقة الأولى . ويكشف فى العينة الثانية عن الأيونات I^- و Br^- بواسطة ماء الكلور (أنظر بند ٧ ، ص ٤٢٨ وبند ٨ ، ص ٤٣١) . وفى العينة الثالثة يكشف عن الأيونات Br^- باستخدام تفاعلها مع الفوكسين وحمض الكبريتوز (أنظر بند ٧ ، ص ٤٢٩) . وأخيرا يكشف فى العينة الرابعة عن الأيونات I^- بتفاعلها مع حمض النتروزيك (أنظر بند ٨ ، ص ٤٣٣) .

تحليل مخلوط من الأيونات NO_2^- و NO_3^-

تستخدم عدة طرق للكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- عند تواجدهما معا فى المحلول .

الطريقة الأولى . تجرى تفاعلات الكشف عن الأيونات NO_3^- فى عينات مستقلة من المحلول :

١ ـ التفاعل مع KI فى محلول من حمض الخليك . يرافق هذا التفاعل انفصال اليود الحر .

٢ ـ تفاعل زوال لون محلول حمضى من $KMnO_4$.

وعندما توجد الأيونات NO_3^- فى المحلول فانها تفكك بتسخين المخلوط المدروس مع أملاح الأمونيوم أو البولينا أو حمض النتروزيك أو حمض السولفامينيك (أنظر بند ١١ ، ص ٤٤١). وبعد ذلك يجرى أحد تفاعلات الكشف عن الأيونات NO_3^- (أنظر بند ١٠ ، ص ٤٣٧) : (١) الاختزال إلى النشادر ، (٢) تكوّن حلقة بنية من $[Fe(NO)]SO_4$ (مركب غير ثابت) ، (٣) أكسدة فلز النحاس وغيرها .

الطريقة الثانية . يسخن فى أنبوب اختبار حوالى ٠,٥ ج من البولينا مع ٣ ملل من الماء المحمض بحمض الهيدروكلوريك ثم يسح بحذر على جدار الأنبوب قسم من المحلول المدروس المحمض قليلا بمحلول HCl . فتظهر عندئذ على السطح الفاصل بين المحلولين فقاعات من النتروجين المنطلق ، الأمر الذى يدل على وجود الأيونات NO_3^- .

ولتأكيد وجود الأيونات NO_3^- تجرى بالاضافة لذلك تفاعلات ثانوية أخرى :

(أ) تفاعل تشكل راسب بلورى أصفر من كوبلتى نتريت البوتاسيوم $K_3[Co(NO_2)_6]$.

(ب) تفاعل تشكل مركبات ملونة (أنظر بند ١١ ، ص ٤٤١) .

وبعد الاقتناع بوجود الأيونات NO_3^- يسخن مخلوط المحلول المدروس المحمض بحمض الهيدروكلوريك مع البولينا حتى الغليان ويتابع الغليان حتى تتفكك كليا الأيونات NO_3^- . وللتأكد من تمام تفكك النتريتات تضاف كمية قليلة من البولينا ويغلى المخلوط من جديد . ففى هذه الحالة لن ينطلق غاز النتروجين . وإذا لم يتم التفكك كليا يتابع غلى المحلول فترة أخرى من الزمن ، ثم يكشف عن الأيونات

NO_3^- فى المحلول الناتج وذلك بواسطة تفاعل من التفاعلات المذكورة آنفا (أنظر بند ١٠ ، ص ٤٣٦) .

وعندما يكون من المتعذر ، لسبب ما من الأسباب ، استخدام أفضل الطرائق لتفكيك النتريتات ، فانه من الممكن الاستعانة بطريقة تفكيك النتريتات بأملاح الأمونيوم .

تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة الأولى

$(CH_3COO^-,\ NO_3^-,\ NO_2^-,\ S^{2-},\ I^-,\ Br^-,\ Cl^-)$

تجارب تمهيدية : تحتل التجارب التمهيدية مكانة كبرى فى عملية تحليل الأنيونات .

أجر التجارب التالية على عينات مستقلة من المحلول المراد تحليله :

١ ـ عين تفاعل الوسط ، فالوسط الحمضى يدل على وجود أحماض حرة فى العينة وضعت من أجل التحليل أو تكونت بنتيجة حلمأة الأملاح الناشئة عن كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض القوية .

وعندما pH = 1 − 2 يستبعد وجود الأنيونات غير الثابتة فى وسط حمضى (NO_2^- وغيرها) كما يستبعد أيضا تواجد المؤكسدات والمختزلات معا .

ويدل الوسط القلوى على وجود قلويات حرة أعطيت من أجل التحليل أو تم الحصول عليها فى عملية حلمأة الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد القوية وأنيونات الأحماض الضعيفة .

ويدل الوسط المحايد على عدم وجود أحماض وقواعد حرة واحتمال غياب الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد الضعيفة والأحماض القوية أو كاتيونات القواعد القوية والأحماض الضعيفة .

٢ ـ عالج المحلول المدروس المحايد فى عينات مستقلة بمحاليل $BaCl_2$ أو $Ba(NO_3)_2$ و $AgNO_3$ و $Pb(CH_3COO)_2$ و $NiSO_4$. وبعد ذلك يمكن استخلاص النتائج التالية :

(أ) إذا لم يتكون راسب أثناء اضافة محلول $BaCl_2$ عند pH = 7 ، دل ذلك على

عدم وجود أنيونات المجموعة التحليلية الثانية التى تترسب بأيونات الباريوم .

(ب) إذا لم يتكون راسب عند إضافة محلول $AgNO_3$ دل ذلك على عدم وجود الأنيونات التى تترسب بأيونات الفضة ، وبالعكس ، فإن ظهور الراسب يعنى وجود هذه الأنيونات علما بأن الرواسب البيضاء تدل على احتمال غياب الأنيونات I^- وS^{2-} (تعطى الأنيونات I^- راسبا أصفر والأنيونات S^{2-} راسبا أسود) .

(جـ) إذا لم يتكون راسب عند اضافة محلول $Pb(CH_3COO)_2$ دل ذلك على غياب الأنيونات التى تترسب بأيونات الرصاص ، ويدل ظهور رواسب بيضاء على احتمال غياب الأنيونات التى تكوّن مع أيونات الرصاص رواسب ملونة (I^- وS^{2-}) .

(د) إذا لم يتكون راسب عند إضافة محلول $NiSO_4$ دل ذلك على غياب الأيونات S^{2-} التى تكوّن مع الأيونات Ni^{2+} راسبا أسود .

٣ ـ للكشف عن المؤكسدات فى المحلول يحمض هذا الأخير بحمض الكبريتيك ثم يضاف إليه محلول KI . فى حال وجود المؤكسدات يتحرر اليود (تلون ورقة النشا بلون أزرق وتلون طبقة CCl_4 وغيرها) .

وإذا لم يطرأ أى تغير على المحلول من جراء اضافة KI فى وسط حمضى دل ذلك على عدم وجود المؤكسدات فى هذا المحلول .

٤ ـ يمكن التأكد من وجود المختزلات فى المحلول المدروس بالطرائق التالية :

(أ) حمض المحلول المدروس بـ H_2SO_4 المخفف وأضف إليه نقطة أو نقطتين من محلول $KMnO_4$ المخفف جدا . فى حال وجود المختزلات يزول لون البرمنجنات . كما أن التسخين على حمام مائى يساعد على سير تفاعل الأكسدة والاختزال . وإذا لم يزل لون محلول $KMnO_4$ فى وسط حمضى دل ذلك على عدم وجود المختزلات فى المحلول المدروس .

(ب) حمض المحلول المدروس بـ H_2SO_4 المخفف وأضف إليه نقطة أو نقطتين

من محلول اليود المخفف . فى حال وجود المختزلات (الأيونات S^{2-} مثلا) يزول لون اليود البنى .

٥ ـ عالج المحلول المدروس بحمض الكبريتيك المخفف أولا ثم بحمض الكبريتيك المركز . فإذا انطلق NO_2 أو H_2S أو SO_2 أثناء التسخين دل ذلك على أن المحلول يحتوى على الأيونات NO_3^- أو S^{2-} أو NO_2^- . ويمكن التمييز بين هذه الغازات بالتفاعلات الموافقة أو من رائحتها المميزة . هذا ويدل انتشار رائحة حمض الخليك على وجود الأيونات CH_3COO^- فى المحلول .

السير المنتظم لعملية التحليل : بعد أن تجهز المادة لعملية التحليل تجرى بعض التفاعلات الخاصة على أنيونات مستقلة وذلك قبل البدء بتنفيذ السير المنتظم لعملية التحليل . وبناء على هذه التجارب التمهيدية تنتقى الطريقة الواجب اتباعها لتحليل مخلوط الأنيونات .

فصل الأيونات S^{2-} : إذا ثبت بالتجارب التمهيدية أن المخلوط المدروس يحوى أيونات الكبريتيد . فانه تعادل عندئذ عينة مستقلة من المحلول (العينة ١) بحمض الخليك ثم ترسّب الأيونات S^{2-} بكمية زائدة من محلول $NiSO_4$. فى هذه الحالة يتكون راسب أسود من NiS .

سخن المحلول الحاوى على الراسب الأسود إلى أن يتوضع الراسب على قعر الإناء .

تجرى التفاعلات التأكيدية (أنظر بند ٩ ، ص ٤٣٤) لاثبات وجود الأيونات S^{2-} .

ولفصل أيونات الكبريتيد يفصل الراسب NiS بآلة الطرد المركزى ويغسل بالماء المقطر :

المحلول ١	الراسب ١
Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- ، (SO_4^{2-})	NiS

فصل الأيونات Cl^- وBr^- وI^- : حمّض المحلول ١ بحمض النتريك ورسّب الأيونات Cl^- وBr^- وI^- بمحلول $AgNO_3$. سخن المخلوط حتى الغليان وتابع الغليان

مخطط تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة التحليلية الأولى

العملية	الكواشف	الأنيونات: S^{2-} ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^-		
١	٢	٣		
فصل الأيونات S^{2-} (العينة ١)	$NiSO_4$ (كمية زائدة)	الراسب ١ Nis (تفاعلات تأكيدية)	المحلول ١ Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- (SO_4^{2-})	
فصل الأيونات I^- ، Br^- ، Cl^- (المحلول ١)	$AgNO_3 + HNO_3$ (أثناء الغليان)	—	الراسب ٢ AgCl ، AgBr ، AgI (انظر بند ١٤، ص٤٤٣)	المحلول ٢ (SO_4^{2-}) CH_3COO^- ، NO_3^- ، NO_2^- ⟶ NO + NO_3^- لا يحلل
فصل الأيونات NO_3^- ، CH_3COO^- ، NO_2^- (العينة ٢)	Ag_2SO_4	الراسب ٣ AgI ، AgBr ، AgCl ، Ag_2S		المحلول ٣ (SO_4^{2-}) CH_3COO^- ، NO_3^- ، NO_2^- ، Ag^+
ترسيب كمية زائدة من Ag^+ (المحلول ٣)	NaOH (أثناء الغليان)	—	الراسب ٤ Ag_2O	المحلول ٤ (SO_4^{2-}) CH_3COO^- ، NO_3^- ، NO_2^- كمية زائدة من NaOH

١	٢	٣		
عمليات الكشف (أ) الكشف عن NO_3^- (المحلول ٤)	NO_2^- و NO_3^- $KI + CH_3COOH$ $KMnO_4 + H_2SO_4$	—	انطلاق I_2 زوال اللون	
(ب) تفكك NO_2^- (المحلول ٤)	HCl + البولينا (مع التسخين)	—	انطلاق غاز N_2	المحلول ٥ (SO_4^{2-}) CH_3COO^- ، NO_3^- كمية زائدة من HCl
(جـ) الكشف عن NO_3^- (المحلول ٥)	$Zn + NaOH$ (مع التسخين)	—	—	انطلاق غاز NH_3	المحلول ٦ CH_3COO^- (SO_4^{2-})
الكشف عن CH_3COO^- (المحلول ٤)	C_2H_5OH + + H_2SO_4	—		تكوين الميل أسيتات $CH_3COOC_2H_5$

إلى أن يتجمع (يتخثر) الراسب ويروق المحلول فوقه . عندئذ تتفكك الأيونات NO_3^- مكونة الأيونات NO_2^- و NO . ومن الضرورى تفادى إضافة كمية زائدة من $AgNO_3$. اغسل الراسب جيدا .

المحلول ٢	الراسب ٢
$(SO_4^{2-})\ CH_3COO^-$	$AgI\ ،\ AgBr\ ،\ AgCl$
(لا يخضع للتحليل)	

هذا ويمكن تحليل مخلوط الأيونات Cl^- و Br^- و I^- بطرائق مختلفة (أنظر ص ٤٤٣) .

وبما أن المحلول ٢ يتضمن الأيونات SO_4^{2-} ($NiSO_4$) والأيونات NO_3^- ($AgNO_3$) ، كما تتحول فيه الأيونات NO_3^- إلى الأيونات NO_2^- ، لذا فإنه لا يخضع للتحليل . ويفضل للكشف عن الأيونات التى لا تترسب بنترات الفضة أن تستخدم عينة جديدة (العينة ٢) من المحلول المدروس .

فصل الأيونات NO_2^- و NO_3^- و CH_3COO^- : حمّض قسما من المحلول الأصلى بـ H_2SO_4 المخفف . وأضف إليه محلول Ag_2SO_4 حتى تترسب كاملا الأيونات S^{2-} و Cl^- و Br^- و I^- .

المحلول ٣	الراسب ٣
$Ag^+\ ،\ NO_3^-\ ،\ NO_2^-\ ،\ (SO_4^{2-})\ CH_3COO^-$	$Ag_2S\ ،\ AgBr\ ،\ AgCl\ ،\ AgI$

ترسيب كمية زائدة من الأيونات Ag^+ : رشح الراسب ٣ . وهذا الراسب لن يخضع للتحليل فيما بعد (سلّمه لمحضر المخبر) نظرا لأن وجود الأيونات S^{2-} ، Cl^- ، Br^- ، I^- قد تم التأكد منه سابقا . أضف إلى المحلول ٣ محلولا من NaOH تركيزه ٢ ع حتى يصبح التفاعل شديد القلوية ثم أغل المخلوط . عندئذ يتكون راسب من Ag_2O :

المحلول ٤	الراسب ٤
$NO_3^-\ ،\ NO_2^-\ ،\ (SO_4^{2-})\ CH_3COO^-$	Ag_2O

رشح الراسب ٤ وسلمه لمحضر المخبر لأنه لن يخضع للتحليل فيما بعد . اكشف فى قسم من المحلول ٤ عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- واستخدم القسم الآخر للكشف عن أيونات الخلات .

الكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- : لقد تطرقنا إلى الكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- فى حال وجودها معا (ص ٤٤٥) .

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : ضع عينة صغيرة من القسم المتبقى من المحلول ٤ فى أنبوب اختبار وأضف إليها ٠,٥ ملل من الكحول الاثيلى و ٥ ـ ١٠ نقاط من H_2SO_4 المركز ثم سخن المخلوط . فى حال وجود CH_3COOH تنتشر رائحة اثيل أسيتات الذكية المميزة .

ولتأكيد وجود الأيونات CH_3COO^- تجرى التفاعلات التأكيدية التالية (أنظر بند ١٢ ، ص ٤٤٢) :

(أ) أحصل على راسب بنى محمر من ثنائى أكسى أسيتات الحديد ؛

(ب) أجر على المحلول تجربة ظهور لون أزرق غامق بواسطة أملاح اللنثانوم واليود .

هذا ويتضمن الجدول ٢١ المخطط العام لتحليل أنيونات المجموعة التحليلية الأولى .

التفاعلات المميزة لأنيونات المجموعة التحليلية الثانية

بند ١٥ ـ تفاعلات الأيونات SO_3^{2-}

يعزى وجود الأيونات SO_3^{2-} فى محلول ما إلى أملاح حمض الكبريتوز (الكبريتيتات) بصورة رئيسية . وحمض الكبريتوز نفسه مركب غير ثابت ويتفكك حسب المعادلة :

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H_2O + SO_2$$

ان معظم الكبريتيتات صعب الذوبان فى الماء . ولا تذوب من بينها سوى كريتيتات الفلزات القلوية والمغنسيوم والأمونيوم .

وللكشف عن الأيونات SO_3^{2-} تستخدم التفاعلات الآتية :

تفاعل أكسدة حمض الكبريتوز باليود : ضع فى أنبوب اختبار ٣ ـ ٤ نقاط من محلول يحوى الأيونات SO_3^{2-} . ثم نقطة أو نقطتين من محلول اليود* . تتأكسد الكبريتيتات إلى كبريتات ويصبح تفاعل الوسط حمضيا كما يزول لون محلول اليود البنى :

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2I^-$$

وللتأكد من تكوين الكبريتات تضاف إلى المحلول الناتج بعد التفاعل نقطتان أو ثلاث نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع ويضع نقاط من محلول $BaCl_2$. فيتكون عندئذ راسب أبيض من $BaSO_4$.

ومن الممكن استخدام مؤكسدات أخرى عوضا عن اليود (كبرمنجنات البوتاسيوم والهالوجينات والكرومات وغيرها) .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ تجرى معظم تفاعلات أكسدة الكبريتيتات فى وسط حمضى أو محايد . والمهم هنا بنوع خاص أن يراعى هذا الأمر عند أكسدة الأيونات SO_3^{2-} باليود وذلك لأنه فى وسط قلوى يزول لون I_2 من جراء تفاعل الأكسدة والاختزال الذاتى .

٢ ـ يسهل التسخين تفاعلات الأكسدة والاختزال .

٣ ـ يتغير سير التفاعل تبعا لترتيب اضافة المواد . أى إضافة المحلول المدروس إلى محلول اليود أو العكس . فعند إضافة محلول اليود إلى الكبريتيت يجرى التفاعل التالى على الأغلب :

$$2Na_2SO_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_2O_6 + 2NaI$$

أما عندما يضاف محلول الكبريتيت أو حمض الكبريتوز إلى محلول اليود ، فتتكون الكبريتات بصورة رئيسية .

* ان اليود لايذوب عمليا فى الماء (٠,٠٢٩ جرام من الماء عند الدرجة ٢٠°م) . فلتحضير المحلول من اليود تذوّب بلورات منه فى محلول مركز من KI حيث يذوب اليود جيدا فيه مكوناً KI_3 ثم يخفف الناتج بالماء .

٤ ـ تعرقل المختزلات ، كأيونات الثيوكبريتات مثلا ، الكشف عن حمض الكبريتوز بهذه الطريقة وذلك لأن الثيوكبريتات تدخل فى تفاعل مماثل مع اليود . ولكن إذا أصبح الوسط المحايد للمحلول المدروس حمضيا أثناء أكسدة الأيونات SO_3^{2-} باليود (أنظر ص ٤٥٤) ، فان المحلول يبقى محايدا أثناء أكسدة الأيونات $S_2O_3^{2-}$ (أنظر ص ٤٥٨) .

٥ ـ يجب أن يخلو المحلول من المؤكسدات التى تؤكسد الأيونات SO_3^{2-} .

تفاعل اختزال حمض الكبريتوز : ضع فى أنبوب اختبار ٣ ـ ٥ نقاط من محلول ملح لحمض الكبريتوز (Na_2SO_3 مثلا) و ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $SnCl_2$ فى حمض الهيدروكلوريك ، على أن يكون المحلول الأخير مركزا وحديث التحضير . سخن محتويات الأنبوب . عندئذ تختزل الأيونات SO_3^{2-} إلى H_2S ويتكون راسب أصفر من SnS_2 :

$$3Sn^{2+} + H_2SO_3 + 6H^+ + 18Cl^- \longrightarrow 3[SnCl_6]^{2-} + H_2S\uparrow + 3H_2O$$

$$[SnCl_6]^{2-} + 2H_2S \longrightarrow \downarrow SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^-$$

ومن الممكن استخدام مختزلات أخرى عوضا عن $SnCl_2$. ففلز الخارصين أو المغنسيوم مثلا يختزل الأيونات SO_3^{2-} فى وسط حمضى إلى H_2S أيضا .

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ يستعمل المختزل $SnCl_2$ على هيئة محلول مركز لهذا الملح .

٢ ـ يجرى تفاعل اختزال الكبريتيتات فى المحاليل ، كقاعدة عامة ، فى وسط حمضى .

٣ ـ يجب أن تكون المواد الأصلية المستخدمة فى التفاعل نقية كيميائيا وذلك لتفادى حدوث أخطاء أثناء الكشف عن الأيونات SO_3^{2-} .

٤ ـ يسّهل تسخين المحاليل تفاعل الاختزال ، كما أن التسخين يعتبر أمرا ضروريا أثناء اختزال المواد الصلبة .

٥ ـ يجب أن تعزل مسبقا الأيونات الحاوية على الكبريت وبخاصة الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$.

التفاعل مع كلوريد الاسترنشيوم : أضف إلى ٣ ـ ٥ نقاط من المحلول المدروس ٢ ـ ٣ نقاط من محلول النشادر ذى التركيز ٢ ع (حتى يصبح التفاعل ضعيف القلوية) و ٣ ـ ٥ نقاط من محلول $SrCl_2$ ذى التركيز ٢ ع . سخن المخلوط على حمام مائى . فيتكون فى وجود الأيونات SO_3^{--} راسب أبيض من $SrSO_3$:

$$SrCl_2 + Na_2SO_3 \longrightarrow \downarrow SrSO_3 + 2NaCl$$

وللتأكد من أن الراسب هو فعلاً $SrSO_3$ ، يغسل مرتين أو ثلاث مرات بـ ٠,٥ ملل من الماء المقطر ويذاب فى نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع . يضاف إلى المحلول الناتج ٢ ـ ٣ نقاط من فوق أكسيد الهيدروجين أو ماء الكلور . فيتكون عندئذ راسب غير ذواب وأبيض اللون من $SrSO_4$. أما كبريتيت الاسترنشيوم ، فسهلة الذوبان فى الأحماض المعدنية .

وفى ظروف مماثلة لا تكوّن الايونات $S_2O_3^{--}$ مع أملاح الاسترنشيوم راسبا ، الأمر الذى يسمح بفصل الايونات SO_3^{--} عن الايونات $S_2O_3^{--}$.

شروط إجراء التفاعل . ١ ـ لا يجوز أن يكون pH المحلول أقل من ٧ ، لأنه حتى فى وسط ضعيف الحمضية تتكون بيكبريتيت الاسترنشيوم $Sr(HSO_3)_2$ الذوابة فى الماء .

٢ ـ يجب أن يكون المحلول خاليا من الأنيونات التى تكوّن راسبا مع أيونات الاسترنشيوم .

٣ ـ عند التحقق من ذوبانية $SrSO_3$ المتكونة يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الكبريتيتات تتأكسد بسهولة إلى كبريتات ، كما أن الراسب الحاوى على كبريتات الاسترنشيوم لا يذوب فى الأحماض المعدنية المخففة . ولتفادى الأكسدة ينبغى اجراء عملية الترسيب فى غياب المؤكسدات ، التى تؤكسد الكبريتيتات إلى كبريتات ، وكذلك تجنب التسخين الذى يسهل أكسدة الأيونات SO_3^{--} إلى الأيونات SO_4^{--} .

التفاعل مع نتروبروسيد الصوديوم : ضع على صفيحة من البورسلين نقطة من محلول مركز من أسيتات الخارصين ونقطة من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ وأخرى من

محلول نتروبروسيد الصوديوم . عندئذ يتكون راسب أبيض من حديدوسيانيد الخارصين . أضف إلى المخلوط المتكون نقطة او نقطتين من المحلول المدروس المحايد . فيتلون الراسب فى حال وجود الأيونات SO_3^{--} بلون أحمر .

يعطى نتروبروسيد الصوديوم $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ بتفاعله مع الكبريتيتات وحمض الكبريتوز الحر مركبا ذا لون أحمر وردى . وعندما يضاف الى المحلول محلول مركز من ملح الخارصين وحديدو سيانيد البوتاسيوم يصبح التفاعل أكثر وضوحا وحساسية نظرا لأن الراسب الابيض المتكون من $Zn_2[Fe(CN)_6]$ يتلون فى وجود الايونات SO_3^{--} و $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ بلون أحمر .

تعرقل الكبريتيدات الذوابة هذا التفاعل بالرغم من أنها لا تتفاعل الا فى وسط قلوى فقط . ولتفادى تأثير الكبريتيدات تجرى العملية على النحو التالى : ترسّب ايونات الكبريتيد بواسطة محاليل كلوريد الزئبقوز أو أسيتات الخارصين وذلك على هيئة كبريتيدات الزئبق أو الخارصين الصعبة الذوبان ، ثم يفصل الراسب . أما الراشح الناتج فيستخدم للكشف عن الايونات SO_3^{--} بالتفاعلات المذكورة أعلاه .

لا تعرقل ايونات الثيوكبريتات هذا التفاعل نظرا لأنها لا تكون مع نتروبروسيد الصوديوم مركبات ملونة بلون أحمر .

بند ١٦ ـ تفاعلات الايونات $S_2O_3^{--}$

تفاعل أكسدة الثيوكبريتات باليود : كقاعدة عامة ، تؤكسد المؤكسدات القوية (مثل الكلور والكرومات والبرمنجنات) الثيوكبريتات الى كبريتات . أما المؤكسدات الضعيفة (مثل I_2 و Fe^{3+}) فتؤكسدها الى رباعى ثيونات .

يحتل تفاعل الثيوكبريتات مع اليود مكانة خاصة بين هذه التفاعلات . وهو يستعمل بشكل واسع فى التحليل الكيفى والتحليل الكمى . فلدى تفاعل الثيوكبريتات مع اليود يزول لون محلول اليود ويبقى تفاعل الوسط عندئذ محايدا (خلافا للتفاعل مع الكبريتيتات) . ويستعان بهذه الخاصة العائدة للثيوكبريتات فى الكشف عن الايونات SO_3^{--} و $S_2O_3^{--}$ فى عينة واحدة .

اذا كان تفاعل المحلول المدروس حمضيا وجب تعديله بدقة بمحلول Na_2CO_3 على أن يضاف مسبقا الى العينة محلول لدليل ما . ثم يضاف بعد ذلك ، نقطة فنقطة ، محلول اليود فى يوديد البوتاسيوم . فى أول الأمر تتفاعل مع اليود ايونات الكبريتيت حيث يزول لون المحلول عندئذ ويصبح تفاعله حمضيا . يعادل المحلول الحمضى بدقة من جديد بمحلول Na_2CO_3 ثم يضاف اليه محلول اليود . تكرر عملية التعادل وكذلك الأكسدة اللاحقة الى أن يصبح تفاعل الوسط بعد زوال لون اليود محايدا . وعندما يكون تركيز الايونات $S_2O_3^{2-}$ كبيرا بدرجة كافية ، فان زوال لون اليود يستمر أثناء اضافة المحلول فيما بعد الا أن تفاعل هذا الأخير يبقى محايدا :

تفاعل محايد ـ $2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$

رباعى ثيونات

تفاعل حمضى ـ $Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HI$

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ تجرى الأكسدة بنجاح فى وسط محايد . وفى وسط حمضى تتفكك الثيوكبريتات حيث ينفصل الكبريت الحر عندئذ . أما فى وسط قلوى فيزول لون اليود من جراء تفاعل الأكسدة والاختزال الذاتى .

٢ ـ تعرقل الايونات التى تتفاعل مع اليود سير التفاعل .

٣ ـ يمكن بهذا التفاعل الكشف عن ايونات الثيوكبريتات فى وجود ايونات الكبريتيت بشرط أن توجد الايونات الأولى بكمية كافية .

تفاعل أكسدة الثيوكبريتات بكلوريد الحديديك : ضع فى انبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وأضف إليها نقطة من محلول $FeCl_3$. فيظهر حالا لون بنفسجى غامق يختفى تدريجيا (خلال دقيقة أو دقيقتين) ويصبح المحلول عديم اللون . أعد هذه التجربة مرة أخرى على أن تضاف مسبقا الى المحلول المدروس نقطة من محلول $CuSO_4$. عندئذ لن يظهر اللون البنفسجى للمحلول ، واذا صدف وظهر هذا اللون فانه يختفى فورا .

يعزى ظهور اللون البنفسجى الغامق الى تشكل الايونات المعقدة غير الثابتة $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ ، التى تتفكك من جراء أكسدة ايونات الثيوكبريتات بايونات الحديديك الى ايونات رباعى الثيونات علما بأن Fe^{3+} تختزل الى الايونات Fe^{2+} :

$$Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

ان ايونات النحاس تعجل حفزيا عملية زوال اللون كما أن وجودها يجعل من الصعب جدا ملاحظة ظهور اللون البنفسجى الغامق .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ بالرغم من أن التفاعل يبدأ فى وسط محايد أو ضعيف القلوية الا أنه يجرى ، فى الواقع ، فى محلول حمضى نظرا لأن محلول $FeCl_3$ المضاف ذو تفاعل حمضى .

٢ ـ تلون الأسيتات المحاليل فى وجود الايونات Fe^{3+} بلون أحمر بنى ، كما تلونها الثيوسيانات بلون أحمر دموى ، لذا فهى تعرقل التفاعل .

٣ ـ ان المؤكسدات التى تؤكسد الثيوكبريتات وكذلك المختزلات التى تختزل الايونات Fe^{3+} تعرقل جميعها التفاعل أيضاً .

٤ ـ لا تعرقل التفاعل الايونات SO_3^{2-} . كما أن ظهور اللون البنفسجى الغامق صفة مميزة للايونات $S_2O_3^{2-}$ فقط .

بند ١٧ ـ تفاعلات الايونات SO_4^{2-}

التفاعل مع كلوريد الباريوم : ضع فى انبوب اختبار نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس و ٢ ـ ٣ نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٦ ع ثم أضف الى هذا المخلوط نقطة أو نقطتين من محلول $BaCl_2$. ففى حال وجود الايونات SO_4^{2-} يتكون فورا راسب أبيض من $BaSO_4$.

لا يذوب هذا الراسب البلورى الأبيض $BaSO_4$ فى حمض الهيدروكلوريك .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجب أن تكون pH المحلول أقل من ٢ .

٢ ـ ان الايونات الغريبة الحاوية على الكبريت ، والتى تتأكسد فى وسط حمضى بالمؤكسدات القوية متحولة الى ايونات SO_4^{2-} ، تعرقل جميعها التفاعل .

٣ ـ ان الأنيونات الأخرى التى تعطى رواسب من جراء تفاعلها مع ايونات الباريوم فى وسط محايد لا تعرقل عمليا الكشف عن الايونات SO_4^{2-} .

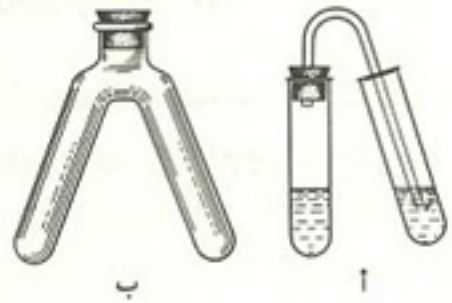
تفاعل زوال لون الراسب البنى المحمر من رودیزونات الباریوم : نقّط على ورقة ترشیح نقطة من محلول $BaCl_2$ ونقطة من محلول رودیزونات الصودیوم أو حمض الرودیزونیك . عندئذ تتكون بقعة حمراء من رودیزونات الباریوم . بلل البقعة الحمراء بنقطة أو نقطتین من المحلول المدروس . فى وجود الكبریتات یختفى حالاً لون رودیزونات الباریوم . وتعطى ایونات الباریوم بتفاعلها مع رودیزونات الصودیوم أو حمض الرودیزونیك راسبا بنیا محمرا لا یتفكك بـ HCl المخفف . ویزول فورا لون رودیزونات الباریوم تحت تأثیر الكبریتات وحمض الكبریتیك ویعود ذلك إلى تشكل كبریتات الباریوم غیر الذوابة . ویعتبر هذا التفاعل تفاعلاً خاصا بالكبریتات ولا یستخدم إلا للكشف عنها .

بند ١٨ ـ تفاعلات الایونات CO_3^{--}

لا تذوب معظم الكربونات فى الماء . والكربونات الذوابة هى فقط كربونات الفلزات القلویة (باستثناء Li_2CO_3) والأمونیوم .

تستخدم التفاعلات التالیة للكشف عن ایونات الكربونات :

تفاعل تكوین ثانى أكسید الكربون : ضع فى أنبوب اختبار (شكل ٤٨) ١ ملل من المحلول المدروس وأضف الیه محلولا من HCl تركیزه ٢ع . اغلق بسرعة فوهة الانبوب بسدادة تمر فیها انبوبة توصیل . اغمس الطرف الآخر لانبوبة التوصیل فى ماء الجیر أو الباریتا الموجود فى انبوب اختبار ثان (شكل ٤٨ ، أ) . فیكون ثانى اكسید الكربون لدى مروره خلال محلول $Ca(OH)_2$ راسبا أبیض أو عكرا من $CaCO_3$. وهناك شكل آخر لهذا الجهاز أكثر حداثة من المذكور أعلاه ، وهو مبین فى شكل ٤٨ ، ب .



الشكل ٤٨ . الكشف عن الأیونات CO_3^{--} باتطلاق ثانى أكسید الكربون :
أ ـ بواسطة أنبوبى اختبار وأنبوبة توصیل . ب ـ بواسطة أنبوبین ملتصقین وفیهما فتحة مشتركة

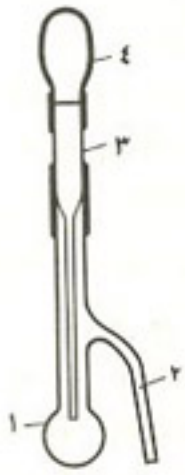
ویمكن استخدام جهاز میكروئى خاص لهذا الغرض أیضا (الشكل ٤٩) . یصنع من انبوبة زجاجیة قطرها ٧ ملم .

ویتم تفكك الكربونات بالأحماض حسب المعادلة التالیة :

$$MgCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2O + CO_2 \uparrow$$

ولدى تفاعل ثانى أكسید الكربون المنطلق هنا مع ماء الجیر أو ماء الباریتا تتكون كربونات الكالسیوم أو الباریوم الضعیفة الذوبان ویتعكر المحلول :

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow \downarrow BaCO_3 + H_2O$$



الشكل ٤٩ . جهاز میكروئى للكشف عن ثانى أكسید الكربون :
١ ـ كرة توضع فیها المادة المدروسة ، ٢ ـ أنبوبة توصیل ، ٣ ـ ماصة للحمض ، ٤ ـ غطاء مطاطى

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ من الضرورى اجراء التفاعل فى محلول تكون فیه $pH < 7$ ویجب أن توافق حمضیة هذا المحلول حمضیة محالیل من حمض الخلیك معتدلة التركیز ($pH = 3$) . أما تفكك الكربونات الضعیفة الذوبان فیتم فى وسط أشد حمضیة .

٢ ـ ان بعض الكربونات الطبیعیة (الدولومیت $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ والمغنیسیت $MgCO_3$ مثلا) تتفكك بصعوبة بالأحماض المعدنیة . الا أن التفاعل یجرى بسرعة أكبر عندما یتفاعل الحمض مع مسحوق ناعم من هذه المعادن .

٣ ـ یسهّل التسخین سیر هذا التفاعل ، ولكن یجدر الاشارة الى أن العدید من الكربونات یتفاعل مع الأحماض تفاعلا نشطا بحیث یمكن الاستغناء عندئذ عن التسخین .

٤ ـ من المفضل وقف تمریر الغاز خلال ماء الجیر أو الباریتا بعد ظهور الراسب ، وذلك لأن الكربونات تتحول فى وجود كمیة زائدة من ثانى أكسید الكربون الى بیكربونات سهلة الذوبان فى الماء :

$$BaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2HCO_3^-$$

٥ ـ ان الكبريتيتات والثيوكبريتات ، التى تتفكك فى ظروف مماثلة مكونة ثانى اكسيد الكبريت ، تعرقل هذا التفاعل ولذا يجب أن تؤكسد مسبقا .

بند ١٩ ـ تفاعلات الايونات PO_4^{3-}

لا تذوب معظم الفوسفاتات فى الماء . وهذه الظاهرة تعقد جدا عملية التحليل العادية للكاتيونات فى وجود الايونات PO_4^{3-} . ولهذا تطبق طرائق خاصة من أجل تحليل مخلوط من الكاتيونات فى وجود الايونات PO_4^{3-} . ولا تذوب فى الماء سوى الفوسفات والفوسفات الحمضية والثنائية الحمضية للفلزات القلوية والأمونيوم وكذلك الفوسفات الثنائية الحمضية للعديد من الفلزات . أما الفوسفات الأخرى (باستثناء فوسفات الزركونيوم والبزموت والفوسفات الحمضية لهذين الفلزين) ، فتذوب فى الأحماض المعدنية . ولا تذوب فى حمض الخليك الفوسفات التالية : $FePO_4$ و $CrPO_4$ و $AlPO_4$ و $BiPO_4$ و $Zr(HPO_4)_2$ و $Zr_3(PO_4)_4$.

وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الفوسفات :

التفاعل مع كلوريد الحديديك : تعطى محاليل أملاح الحديديك بتفاعلها مع ايونات الفوسفات راسبا أبيض مصفرا من فوسفات الحديديك $FePO_4$ لا يذوب فى حمض الخليك (انظر الباب الرابع ، بند ٢٥ ، ص ٢٨٣) .

التفاعل مع مخلوط المغنسيا : يعطى مخلوط المغنسيا ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$) بتفاعله مع الفوسفات راسبا بلوريا أبيض من $MgNH_4PO_4$. وتعرقل الايونات AsO_4^{3-} و SiO_3^{2-} و F^- و $C_2O_4^{2-}$ و VO_3^- هذا التفاعل .

التفاعل مع مولبدات الأمونيوم : ضع بضع نقاط من المحلول المدروس فى بوتقة صغيرة أو جفنة من البورسلين وأضف اليها ٢ ـ ٣ نقاط من NHO_3 المركز . بخر المخلوط حتى الجفاف تحت نافذة سحب الغازات . عندئذ ينطلق HCl الذى يعرقل الكشف عن الفوسفات بواسطة مولبدات الأمونيوم . وفى حال غياب HCl (والمختزلات) يستغنى عن عملية التبخير مع حمض النتريك . ويضاف الى المتبق

الجاف ٢ ـ ٣ نقاط من المركز و ٢ ـ ٣ نقاط من محلول NH_4NO_3 و ٥ ـ ٦ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ فى حمض النتريك .

فى وجود الايونات PO_4^{3-} يتكون حتى فى البرد راسب أصفر من فوسفومولبدات الأمونيوم $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \downarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

وفوسفومولبدات الأمونيوم $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ هى ماح أمونيومى لحمض الفوسفومولبديك $H_3[P(Mo_2O_7)_6]$.

تذوب فوسفومولبدات الأمونيوم بسهولة فى القلويات والنشادر :

$$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 24NH_3 + 10H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (NH_4)_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4$$

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجب اجراء التفاعل فى محلول توافق حمضيته حمضية محاليل مركزة من حمض النتريك ($pH < 1$) .

٢ ـ يعجّل التسخين تكوين الراسب .

٣ ـ تساعد نترات الأمونيوم وكذلك وجود كمية زائدة من المولبدات على ظهور الراسب .

٤ ـ يجب أن تعزل مسبقا ايونات الزرنيخات ، التى تعطى تفاعلا مماثلا أثناء تسخينها مع مولبدات الأمونيوم . وقد يتكون الراسب أثناء غليان المحلول المذكور كذلك على حساب الايونات AsO_4^{3-} التى تتأكسد بحمض النتريك متحولة الى ايونات AsO_4^{3-} . ولا حاجة لعزل الايونات AsO_4^{3-} عندما يجرى التفاعل على البارد . هذا ولا تتفاعل الايونات AsO_4^{3-} مع مولبدات الأمونيوم فى وجود الطرطرات .

٥ ـ تعجل بعض المركبات (كأملاح الروبيديوم) عملية تكوين راسب من فوسفومولبدات الأمونيوم ، أضف الى ذلك أن التفاعل يجرى فى وجود هذه المركبات حتى فى محاليل الفوسفات المخففة جدا .

٦ ـ تعرقل المختزلات ، وكذلك HCl ، هذا التفاعل نظرا لأنها تختزل الايونات MoO_4^{2-} الى أزرق المولبدنوم .

التفاعل مع مولبدات الأمونيوم والبنزيدين : ضع فى انبوب اختبار ٢ ـ ٣ نقاط من محلول فوسفات الصوديوم ونقطة أو نقطتين من HNO_3 المركز و ٢ ـ ٣ نقاط من حمض الطرطريك و ٣ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ فى حمض النتريك و ٥ نقاط من محلول أسيتات الصوديوم . عندئذ يتكون حمض الفوسفومولبدنيك . أضف الى المحلول الناتج محلول النشادر فى الماء الى أن يصبح التفاعل محايدا ثم أضف نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول البنزيدين فى حمض الخليك . فى وجود الايونات PO_4^{3-} يظهر لون أزرق .

تعرقل المختزلات وكذلك بعض المؤكسدات هذا التفاعل . لذا فهى تعزل بغليان المحلول مسبقا مع ٢ ـ ٣ نقاط من HNO_3 المركز ثم التبخير .

يمكن اجراء التفاعل بالطريقة النقطية أيضا : نقط على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المدروس ونقطة من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ فى حمض النتريك والذى يحتوى على حمض الطرطريك . سخن الورقة بلطف فوق مصباح كهربائى . أضف نقطة أو نقطتين من محلول البنزيدين فى حمض الخليك ثم عرض الورقة لأبخرة النشادر وذلك بغية تعديل الحمض . فى حال وجود الايونات PO_4^{3-} تتكون بقعة زرقاء .

ان حمض الفوسفومولبدنيك $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ وأملاحه مثل $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ هى مؤكسدات قوية . فهى تؤكسد العديد من المركبات العضوية واللاعضوية ، التى لا تتأكسد بحمض المولبدنيك . فمثلاً ، لا يتأكسد البنزيدين بحمض المولبدنيك ، إلا أنه يتأكسد بسهولة بحمض الفوسفورمولبدنيك وفوسفومولبدات الأمونيوم فى وسط من حمض الخليك . فيتكون عندئذ مركبان كيميائيان بلون أزرق هما : أزرق البنزيدين وهو ناتج أكسدة البنزيدين وأزرق المولبدنوم وهو ناتج اختزال حمض المولبدنيك .

ان حمض الزرنيخومولبدنيك $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ والسليكومولبدنيك $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ وأملاحها تتفاعل مع البنزيدين تفاعلاً مماثلاً . ولكن عندما يجرى التفاعل فى ظروف معينة ، فإنه يمكن الكشف عن ايونات الفوسفات فى وجود أيونات حمضى الزرنيخيك والسليكون . ولهذا الغرض يضاف إلى المحلول المدروس حمض الطرطريك (أو ملح سيجنت $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) الذى يمنع تكوين حمض الزرنيخومولبدنيك والسليكومولبدنيك .

ان تفاعل ايونات الفوسفات مع مولبدات الأمونيوم والبنزيدين تفاعل حساس جدا . اذ يمكن بواسطته الكشف عن كميات ضئيلة جدا من الايونات PO_4^{3-} .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ عند ترسيب فوسفومولبدات الأمونيوم يجب أن يكون pH الوسط أقل بكثير من ٧ . وقبل اضافة البنزيدين يعادل الحمض الحر بالنشادر .

٢ ـ يجرى التفاعل على البارد وذلك لتفادى تكون الملح الزرنيخو مولبدنومى .

٣ ـ ان اضافة حمض الطرطريك أو طرطرات الصوديوم الحمضية الى المحلول المدروس تمنع تشكل حمضى الزرنيخومولبدنيك والسليكومولبدنيك .

٤ ـ ينصح بأن يضاف محلول أسيتات الصوديوم الى المحلول المدروس وذلك قبل اضافة البنزيدين اليه .

٥ ـ ان شدة اللون الأزرق المتكون تتعلق بوجود حمض الفوسفوريك ولهذا فان المحاليل المخففة جدا تركز مسبقا بالتبخير .

٦ ـ لا يجوز اجراء التفاعل المذكور فى وجود مواد تختزل حمض المولبدنيك الى أزرق المولبدنوم . كما أن بعض المؤكسدات تعرقل سير هذا التفاعل أيضا .

٧ ـ يجرى تكوين فوسفومولبدات الأمونيوم على نحو أفضل فى وجود كمية زائدة من مولبدات الأمونيوم .

بند ٢٠ ـ تفاعلات الايونات CrO_4^{2-}

يكون الأنيون CrO_4^{2-} رواسب مع الايونات Ba^{2+} و Ag^+ و Pb^{2+} و Bi^{3+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ و Hg^{2+} .

وللكشف عن الايونات CrO_4^{2-} و $Cr_2O_7^{2-}$ ينصح باستخدام التفاعلات التالية : تكون راسب بنى محمر من Ag_2CrO_4 (انظر الباب الخامس بند ٨ ، ص ٣٤٤) ، وتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ (انظر الباب الخامس ، بند ١١ ، ص ٣٤٩) ، وتكون راسب أصفر من $BaCrO_4$ (انظر الباب الثالث ، بند ٢٢ ، ص ١٨٤) وتكون فوق اكسيد الكروم CrO_5 (انظر الباب الرابع ، بند ٢٤ ، ص ٢٨٢) .

هذا ونورد أدناه التفاعل الأكثر استعمالا فى الكشف عن الايونات CrO_4^{2-} .

تأثير فوق اكسيد الهيدروجين : أضف الى ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المدروس

المحايد أو القلوى ٣ ـ ٥ نقاط من فوق اكسيد الهيدروجين ثم أضف اليها كمية كافية (حتى يصبح التفاعل حمضيا) من H_2SO_4 . ففى وجود الايونات CrO_4^{2-} يظهر لون أزرق شديد يزول بسرعة فيتلون المحلول فى نهاية الأمر بلون أخضر باهت أو بنفسجى .

يفسر هذا التفاعل الخاص بالايونات CrO_4^{2-} كما يلى :

من خواص الكرومات والبيكرومات وحمض الكروميك أنها تعتبر جميعها مؤكسدات قوية :

$$CrO_4^{2-} + 3e^- + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7H_2O$$

فلدى اختزال الكرومات والبيكرومات يتحول اللون الأصفر للكرومات أو اللون البرتقالى للبيكرومات الى لون أخضر أو بنفسجى ناجم عن تكون الايونات Cr^{3+} .

ان الجهد التأكسدى للجمل التى تتفاعل حسب المعادلتين المذكورتين أعلاه يتعلق الى حد كبير بدرجة حموضة المحلول (انظر الباب الرابع ، بند ١٤ ، ص ٢٥٠) :

$$E_{CrO_4^{2-}/Cr^{3+}} = E_0 + \frac{0.059}{3} \times \log \frac{[CrO_4^{2-}]\,[H^+]^8}{[Cr^{3+}]}$$

$$E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E_0 + \frac{0.059}{6} \times \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}]\,[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}$$

ولهذا فان تفاعلات الأكسدة بالكرومات والبيكرومات تجرى على نحو أفضل فى وسط شديد الحمضية . فالكرومات والبيكرومات تؤكسد الايونات Fe^{2+} الى Fe^{3+} والايونات Sn^{2+} الى Sn^{4+} والايونات AsO_3^{3-} الى AsO_4^{3-} والايونات SO_3^{2-} الى SO_4^{2-} والايونات I^- الى I_2 والايونات S^{2-} الى S والايونات $C_2O_4^{2-}$ الى CO_2 والايونات CN^- الى CNO^- والايونات NCS^- الى CO_2 وSO_4^{2-} والايونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ إلى $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و H_2O_2 الى $H_2O + O_2$.

ويمكن كتابة معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال على النحو التالى :

$$2CrO_4^{2-} + 3H_2O_2 + 10H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 8H_2O + 3O_2\uparrow$$

لون أصفر — لون أخضر

ويعود ظهور اللون الأزرق الشديد كمرحلة وسطية الى تشكل مركب كرومى غير ثابت هو CrO_5 . ففى وسط مائى يتفكك CrO_5 بسرعة مكونا ايونات الكروميك واكسجينا حرا ولهذا فان اللون الأزرق الشديد يتحول الى لون أخضر .

ولرفع ثبات CrO_5 ، ينبغى ، قبل تحميض العينة بحمض الكبريتيك ، أن يضاف الى المحلول المائى حوالى ٠,٥ ملل من الكحول الأميلى ، أو من مخلوط من الكحول الأميلى والاثير الأميلى . فعند خض المخلوط يستخلص CrO_5 من قبل المذيب العضوى وينتقل الى طبقة الكحول الأميلى الذى يطفو فوق الماء . عندئذ تتلون الطبقة العليا بلون أزرق شديد .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ من المهم جدًا التأكد ، قبل اضافة فوق أكسيد الهيدروجين الى المحلول المدروس ، من كون هذا المحلول محايدا أو قلويا . اذ لا يجوز اضافة H_2O_2 الى محلول حمضى . ففى المحاليل الحمضية تختزل الايونات CrO_4^{2-} فورا الى الايونات Cr^{3+} بحيث أن اضافة الكحول الأميلى فيما بعد لن تؤثر التأثير المطلوب . ولهذا فإنه عندما يكون تفاعل المحلول الأصلى حمضيا ينبغى تعديله مسبقا بمادة قلوية .

٢ ـ بعد اضافة فوق اكسيد الهيدروجين الى المحلول ، يضاف الكحول الأميلى ثم يضاف حمض الكبريتيك الى أن يصبح التفاعل حمضيا .

٣ ـ ان CrO_5 ضعيف الثبات جدا ، فهو يتفكك بسرعة فى حال عدم وجود المذيبات العضوية حيث يزول فورا اللون الأزرق . ولهذا يجرى التفاعل فى وجود الكحول الأميلى أو مخلوط من الكحول الأميلى والاثير الأميلى .

ولا يجبذ استخدام أثير ثنائى الأثيل ، وذلك نظرا لتطايريته الكبيرة وسهولة اشتعاله فى حالة اهمال قواعد التعامل به .

٤ ـ يجب أن يكون المحلول خاليا من المختزلات القوية ، التى باستطاعتها اختزال الايونات $Cr_2O_7^{2-}$ ، ومن المؤكسدات القوية التى تؤكسد فوق اكسيد الهيدروجين فى محلول حمضى .

٥ ـ ان المواد الشديدة التلون والتى تحجب اللون الأزرق لـ CrO_5 تعيق مراقبة ظهور هذا اللون .

بند ٢١ ـ تفاعلات الايونات AsO_3^{3-}

لقد تعرفنا على العديد من تفاعلات الايونات AsO_3^{3-} أثناء دراستنا لتفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة .

ولا تذوب معظم أملاح حمض الزنيخوز (الزرنيخيتات) فى الماء ما عدا أملاح الفلزات القلوية والأمونيوم والمغنسيوم (وذلك خلافا للزرنيخات) .

وللكشف عن الايونات AsO_3^{3-} ينصح باستخدام التفاعلات التالية : تشكل رواسب صفراء من As_2S_3 و Ag_3AsO_3 (انظر الباب السادس ، بند ٦ ، ص ٣٨٠) .

ان اكثر هذه التفاعلات تطبيقا فى مختبرات التحليل الكيفى هو التفاعل مع نترات الفضة الذى يرافقه تشكل راسب أصفر من زرنيخيت الفضة (خلافا للايونات AsO_4^{3-} التى تعطى راسبا شوكولاتى اللون) يذوب فى حمض النتريك ومحلول NH_3 :

$$3Ag^+ + AsO_3^{3-} \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_3$$

ويستدل على وجود الايونات AsO_3^{3-} من لون الملح المترسب .

واذا أخذنا عينة أخرى من المحلول المدروس وأكسدنا الايونات AsO_3^{3-} مسبقا بفوق أكسيد الهيدروجين فى محلول قلوى ثم عادلنا الكمية الزائدة من المادة القلوية وأضفنا $AgNO_3$ ، ظهر فى حال وجود الايونات AsO_3^{3-} فى المحلول الأصلى راسب شوكولاتى اللون من Ag_3AsO_4 :

$$AsO_3^{3-} + H_2O_2 \longrightarrow AsO_4^{3-} + H_2O$$

$$3Ag^+ + AsO_4^{3-} \longrightarrow \downarrow Ag_3AsO_4$$

ينصح باجراء هذه التجربة على النحو التالى : خذ انبوبى اختبار ونقط فى كل منهما ٢ ـ ٣ نقاط من المحلول المدروس . أضف فى أحد الانبوبين نقطة أو نقطتين من محلول $AgNO_3$. ففى حال وجود الايونات AsO_3^{3-} يتكون راسب أصفر من Ag_3AsO_3 . أضف فى الانبوب الآخر ٥ نقاط من فوق اكسيد الهيدروجين و٢ ـ ٣ نقاط من محلول الصودا الكاوية حتى يصبح التفاعل قلويا . سخن المخلوط حتى

الغليان . عندئذ تتأكسد الايونات AsO_3^{3-} الى الايونات AsO_4^{3-} وتتفكك الكمية الزائدة من فوق اكسيد الهيدروجين . أضف بعد ذلك نقطة أو نقطتين من محلول $AgNO_3$. فاذا كانت الايونات AsO_3^{3-} موجودة حقا فى المحلول الأصلى تكون راسب شوكولاتى اللون من Ag_3AsO_4 .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط ضعيف القلوية عند $pH = 7.5 - 8$.

٢ ـ يفضل اجراء الترسيب ليس بمحلول $AgNO_3$ وانما بمحلول $[Ag(NH_3)_2]^+$ الذى يحضر باضافة نقطة فنقطة من محلول النشادر الى محلول $AgNO_3$ الى أن يذوب راسب اكسيد الفضة الذى يتكون فى البداية :

$$2Ag^+ + 2NH_3 + 2HOH \longrightarrow 2AgOH + 2NH_4^+$$

$$2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 8NH_3 + HOH \longrightarrow 2[Ag(NH_3)_4]^+ + 2OH^-$$

٣ ـ يمكن أكسدة الايونات AsO_3^{3-} الى الايونات AsO_4^{3-} بمؤكسدات متنوعة الا أن أفضلها فى هذه الحالة هو H_2O_2 الذى تتفكك الكمية الزائدة منه بسهولة عند غليان المحلول .

بند ٢٢ ـ تفاعلات الايونات AsO_4^{3-}

لقد تعرفنا على العديد من تفاعلات الايونات AsO_4^{3-} عند دراسة تفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة .

ولا تذوب معظم أملاح حمض الزرنيخيك (الزرنيخات) بما فى ذلك زرنيخات المغنسيوم (خلافا للزرنيخيتات) فى الماء ، أما الأملاح الذوابة منها ، فهى أملاح الفلزات القلوية والأمونيوم .

وللكشف عن الايونات AsO_4^{3-} ينصح باستخدام التفاعلات التالية : تفاعلات تكوين راسب أصفر من As_2S_5 وراسب شوكولاتى اللون من Ag_3AsO_4 وراسب أبيض من $MgNH_4AsO_4$ وراسب أصفر من $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$

وتفاعل الاختزال الى AsH_3 (انظر الباب السادس ، بند ٦ ، ص ٣٨٣) .

ان جميع التفاعلات المذكورة حساسة جدا ، ويمكن استخدامها بنجاح فى الكشف عن الايونات AsO_4^{3-} . فللكشف عن الزرنيخات يكفى ، مثلا ، استخدام التفاعل مع محلول $AgNO_3$.

بند ٢٣ ـ تفاعلات الايونات BO_3^{3-}

يتوقف تواجد الايونات BO_3^{3-} فى محلول ما على وجود حمض البوريك أو أملاحه (البورات) فيه .

وأملاح حمض البوريك ، أى البورات ، هى مشتقات حمضى الميتابوريك ورابع البوريك HBO_2 و $H_2B_4O_7$ وليست مشتقات حمض الاورثوبوريك H_3BO_3 .

ولا تذوب البورات فى الماء باستثناء بورات الفلزات القلوية والأمونيوم .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات البورات :

التفاعل مع الكحولات : يجرى التفاعل فى بوتقة أو جفنة من البورسلين . وتستخدم البورات فى هذا التفاعل وهى جافة أما عندما يراد تحليل محلول منها فيبخر مسبقا حتى الجفاف . أضف الى المادة الجافة المدروسة قليلا من الكحول وحمض الكبريتيك المركز . حرك المخلوط بساق زجاجية ثم أحرقه بلهب المصباح . ففى وجود البورات يتلون اللهب بلون أخضر ، حيث تعطى البورات وحمض البوريك بتفاعلها مع الكحولات فى وسط من حمض الكبريتيك اثيرات حمض البوريك :

$$3C_2H_5OH + H_3BO_3 \longrightarrow (C_2H_5O_3)B + 3H_2O$$

ان اثيرات حمض البوريك مواد طيارة وهى تلون لهب المصباح العديم اللون بلون أخضر مميز .

ويمكن تنفيذ هذا التفاعل على النحو التالى أيضا : بخر بحذر مخلوطا محضرا من

حمض البوريك ورابع بورات الصوديوم مع حمض الكبريتيك الى أن يصبح فى حالة عجينية . برد المخلوط وبله بالكحول أو الجليسرين . اغمس عروة سلك من البلاتين فى الكتلة الناتجة ثم عرض هذه العروة للهب المصباح . فيتلون اللهب عندئذ بلون أخضر ساطع .

اختبار تلوين اللهب : لما كانت مركبات كثيرة من بين مركبات البورون غير طيارة ، فان تحويلها الى مركبات طيارة يتطلب خلطها مع مسحوق من فلوريد الكالسيوم ثم معالجتها بحمض الكبريتيك ، فيتكون عندئذ مركب سهل التطاير هو BF_3 :

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2HF$$

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2B_4O_7 (H_2O + 2B_2O_3)$$

$$B_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2BF_3 \uparrow + 3H_2O$$

يلون فلوريد البورون لهب المصباح العديم اللون بلون أخضر .

تخلط فى بوتقة المادة المدروسة الجافة مع مسحوق فلوريد الكالسيوم ويبلل المخلوط ببضع نقاط من حمض الكبريتيك . يؤخذ قسم من الكتلة المتكونة على طرف ساق زجاجية ويعرض الى لهب المصباح العديم اللون ثم يراقب ظهور اللون الأخضر . ان أملاح الباريوم والنحاس تلون اللهب بلون أخضر أيضا ، ولهذا فان التفاعل المذكور لا يعطى نتائج دقيقة الا فى حالة عدم وجود مركبات النحاس والباريوم .

ولتفادى تأثير أملاح النحاس والباريوم ينصح بحمل المخلوط على ساق زجاجية وتقريبه فقط من لهب المصباح وعدم تعريضه مباشرة للهب . ففلوريد البورون طيار لدرجة أن هذه الطريقة تكفى لتلوين اللهب بلون أخضر . أما أملاح الباريوم والنحاس ، فليست على هذه الدرجة من التطايرية ولن تلون اللهب فى هذه الحالة .

بند ٢٤ ـ تفاعلات الايونات SiO_3^{2-}

لا تذوب السليكات فى الماء ما عدا سليكات الفلزات القلوية ، التى تتمتع فى المحاليل المائية بتفاعل شديد القلوية .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات SiO_3^{--} :

تفاعل تكوين حمض السليسيك : عند اضافة الأحماض المخففة الى محاليل السليكات يتكون راسب أبيض هلامى من حمض السليسيك . ويساعد كلوريد الأمونيوم على تخثر H_2SiO_3 :

$$2H^+ + SiO_3^{--} \longrightarrow \downarrow H_2SiO_3$$

الا أنه ينصح باجراء تفاعل اضافى للتأكد من وجود الأنيون SiO_3^{--} وذلك لأن ايونات الألومنيوم والقصدير والأنتيمون تعطى أيضا أثناء غليانها مع NH_4Cl رواسب لابلورية من الهيدروكسيدات . ولهذا الغرض يبخر المحلول المدروس حتى الجفاف وينقل المتبقى الى ورقة ترشيح ويبلل بمحلول تركيزه ٥٪ من صبغة أزرق الميثيلين فى حمض الخليك . وبعد المعالجة بالماء البارد يبقى على ورقة الترشيح راسب هلامى من حمض السليسيك الذى يتلون بواسطة أزرق الميثيلين بلون أزرق .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يجرى التفاعل فى وسط من حمض الهيدروكلوريك مع اضافة محلول من NH_4Cl تركيزه ٦ ع .

٢ ـ يساعد التسخين على حلمأة السليكات .

٣ ـ اذا احتاج الأمر فصل حمض السليسيك بأكمله من المحلول فانه ينصح باضافة محلول نشادرى من هيدروكسيد الخارصين $[Zn(NH_3)_6](OH)_2$. عندئذ تتكون سليكات الخارصين الأقل ذوبانية فى الماء من حمض السليسيك :

$$[Zn(NH_3)_6](OH)_2 + Na_2SiO_3 \longrightarrow \downarrow ZnSiO_3 + 6NH_3 + 2NaOH$$

تفاعل تكوين فلوريد السليكون : اخلط عينة صغيرة من مسحوق المادة المدروسة على صفيحة من الرصاص مع كمية مماثلة من فلوريد الكالسيوم الذى لا يحتوى على شوائب من السليكات وأنهدريد السليكون . أضف بعد ذلك الى المخلوط H_2SO_4 المركز ثم سخنه بلطف . فى وجود السليكات ينطلق غاز فلوريد السليكون SiF_4 .

وللكشف عن SiF_4 يعرض عود زجاجى ذو نهاية كروية مبللة بالماء المقطر لأبخرة

الغاز المنطلق . فى حال وجود SiF_4 يتعكر الماء الكائن على النهاية الكروية من جراء التفكك المائى لفلوريد السليكون :

$$3SiF_4 + 3H_2O \longrightarrow \downarrow H_2SiO_3 + 2H_2SiF_6$$

ويقوم هذا التفاعل على أنه عند اتحاد H_2SO_4 مع CaF_2 يتكون حمض فلوريد الهيدروجين . وبتفاعل هذا الأخير مع السليكات ينطلق فلوريد السليكون :

$$MgSiO_3 + 6HF \longrightarrow SiF_4 \uparrow + 3H_2O + MgF_2$$

ويصلح هذا التفاعل للكشف عن حمض السليكون .

شروط اجراء التفاعل . ١ ـ يستخدم أحيانا بدلا من مخلوط حمض الكبريتيك مع فلوريد الكالسيوم حمض فلوريد الهيدروجين النقى كيميائيا والخالى حتى من آثار من حمض سليكو فلوريد الهيدروجين ويبلغ تركيزه ٤٨٪ من HF .

٢ ـ عند ادخال نهاية العود الزجاجى المبللة بالماء فى الابخرة يجب مراعاة عدم اقتراب قطرات الماء من المخلوط وذلك لأن العكر يزول لدى تفاعل H_2SiO_3 مع HF .

وبصورة مماثلة ، فان الكمية الزائدة من فلوريد الكالسيوم (وبالتالى HF) تعيق الكشف عن حمض السليسيك نظرا لأنه فى هذه الحالة لن يتكون H_2SiO_3 أبدا فى قطرات الماء .

٣ ـ ان الأحماض الطيارة ، وكذلك الأنيونات التى تتفكك بالأحماض ، لا تعرقل الكشف عن السليكات بهذا التفاعل .

٤ ـ ينبغى اجراء التجربة تحت نافذة سحب الغازات وبحذر شديد وذلك لتفادى الحروق الناجمة عن حمض فلوريد الهيدروجين .

بند ٢٥ ـ عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الثانية

يبين الجدول ٢٢ تأثير بعض الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الثانية .

قم بنفسك باستخلاص النتائج الموافقة اعتمادا على معطيات الجدول ٢٢ .

الجدول ٢٢

تأثير بعض الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الثانية

الكواشف	الأنيونات				
	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
١	٢	٣	٤	٥	٦
$Ba(CH_3COO)_2$	راسب أبيض من $BaSO_3$	راسب أبيض من BaS_2O_3 (من المحاليل المركزة)	راسب أبيض من $BaSO_4$ لا يذوب في الأحماض	راسب أبيض من $BaCO_3$	راسب أبيض من $Ba_3(PO_4)_2$
	تذوب في الأحماض			تذوب في الأحماض	
$AgNO_3$	رواسب بيضاء من				راسب أصفر من Ag_3PO_4 يذوب في الأحماض
	Ag_2SO_3 يذوب في الأحماض	$Ag_2S_2O_3 \longrightarrow Ag_2S$ يسود بسرعة . لا يذوب في HCl	Ag_2SO_4 (من المحاليل المركزة) . يذوب في الماء	Ag_2CO_3 يذوب في الأحماض	
$Sr(CH_3COO)_2$	راسب أبيض من $SrSO_3$ يذوب في الأحماض	—	راسب أبيض من $SrSO_4$ صعب الذوبان في الأحماض	راسب أبيض من $SrCO_3$	راسب أبيض من $Sr_3(PO_4)_2$
				تذوب في الأحماض	
$Ca(CH_3COO)_2$	راسب أبيض من $CaSO_3$ يذوب في الأحماض	—	راسب أبيض من $CaSO_4$ (من المحاليل المركزة) . يذوب في الماء	رواسب بيضاء من $CaCO_3$	$Ca_3(PO_4)_2$
				تذوب في الأحماض	

١	٢	٣	٤	٥	٦
$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$	—	—	—	—	راسب أبيض من $MgNH_4PO_4$. يذوب في الأحماض
H_2SO_4 (مخفف)	$SO_2\uparrow$	$SO_2\uparrow + S\downarrow$	—	$CO_2\uparrow$	—
H_2SO_4 (مركز)	$SO_2\uparrow$	$SO_2\uparrow$	—	$CO_2\uparrow$	—
المؤكسدات	SO_4^{2-}	SO_4^{2-} . $S_4O_6^{2-}$	—	—	—
المختزلات	S^{2-} . S	S^{2-} . S	S^{2-} . SO_2	—	—

تابع الجدول ٢٢

الكواشف	الانيونات				
	CrO_4^{2-}	AsO_3^{3-}	AsO_4^{3-}	BO_2^-	SiO_3^{2-}
١	٢	٣	٤	٥	٦
$Ba(CH_3COO)_2$	راسب أصفر من $BaCrO_4$	رواسب بيضاء من $Ba_3(AsO_3)_2$ تذوب فى الاحماض	$Ba_3(AsO_4)_2$	$Ba(BO_2)_2$ (من المحاليل المركزة)	$BaSiO_3$ لا يذوب فى الأحماض
$AgNO_3$	راسب بنى محمر من Ag_2CrO_4	راسب أصفر من Ag_3AsO_3	راسب شوكولاتى من Ag_3AsO_4	رواسب بيضاء من $AgBO_2$ تذوب فى الأحماض	Ag_2SiO_3 صعب الذوبان فى الأحماض
$Sr(CH_3COO)_2$	راسب أصفر من $SrCrO_4$	$Sr_3(AsO_3)_2$	رواسب بيضاء من $Sr_3(AsO_4)_2$ تذوب فى الأحماض	$Sr(BO_2)_2$	$SrSiO_3$ صعب الذوبان فى الأحماض
$Ca(CH_3COO)_2$	—	$Ca_3(AsO_3)_2$	رواسب بيضاء من $Ca_3(AsO_4)_2$ تذوب فى الأحماض	$Ca(BO_2)_2$	$CaSiO_3$ صعب الذوبان فى الأحماض

١	٢	٣	٤	٥	٦
$MgCl_2+NH_3+$ $+NH_4Cl$	—	—	راسب أبيض من $MgNH_4AsO_4$ يذوب فى الأحماض	—	راسب أبيض من $MgSiO_3$ صعب الذوبان فى الأحماض
H_2SO_4 (مخفف)	$Cr_2O_7^{2-}$	—	—	—	راسب أبيض هلامى من H_2SiO_3
H_2SO_4 (مركز)	CrO_3 ، $Cr_2O_7^{2-}$	—	—	—	راسب من H_2SiO_3
المؤكسدات	—	AsO_4^{3-}	—	—	—
المختزلات	Cr^{3+}	AsH_3 ، As^0	، As^0 ، AsO_3^{3-} AsH_3	—	—

بند ٢٦ ـ تحليل بعض المخاليط من أنيونات المجموعة التحليلية الثانية

الكشف عن الايونات $S_2O_3^{--}$ فى وجود الايونات SO_3^{--}

هناك تفاعلات كثيرة مشتركة بين الايونات $S_2O_3^{--}$ و SO_3^{--} :

١ ـ فعل المؤكسدات (زوال لون محلول اليود والبرمنجنات وغيرهما) .

٢ ـ فعل المختزلات (الخارصين والمغنسيوم وكلوريد القصديروز وغيرها) التى تختزل الايونات $S_2O_3^{--}$ و SO_3^{--} الى الايونات S^{--} .

٣ ـ فعل محاليل أملاح الباريوم ، التى تكون رواسب بيضاء .

ولهذا فانه يصعب غالبا بواسطة هذه التفاعلات تعيين الايون الموجود فى المحلول من بين هذه الايونات .

بيد أنه هناك تفاعلات تسمح بالكشف عن الايونات $S_2O_3^{--}$ فى وجود الايونات SO_3^{--} .

الكشف عن الايونات $S_2O_3^{--}$: ١ ـ عند اضافة محلول من $AgNO_3$ الى المحلول المدروس يتكون فى أول الأمر راسب أبيض يتحول لونه تدريجيًا الى لون أسود .

٢ ـ يرافق اضافة H_2SO_4 انفصال الكبريت وثانى اكسيد الكبريت .

٣ ـ تؤدى اضافة محلول من $FeCl_3$ الى ظهور لون بنفسجى غامق فى أول الأمر ثم يختفى تدريجيا .

٤ ـ تؤدى اضافة محلول محايد من $HgCl_2$ الى حدوث تفاعل تفكك متبادل يتكون من جرائه حمض حر وراسب أسود من HgS .

الكشف عن الايونات SO_3^{--} : ١ ـ عند التأثير بمحلول من اليود فى وسط محايد يختفى لون هذا المحلول ويصبح تفاعل الوسط حمضيا كما تتكون الايونات SO_4^{--} ، التى تترسب بفعل $BaCl_2$ على هيئة $BaSO_4$.

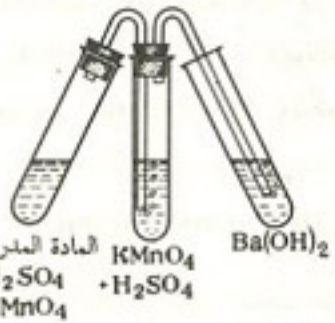
٢ ـ تؤدى اضافة نتروبروسيد الصوديوم الى ظهور لون أحمر .

٣ ـ عند اضافة محلول من $SrCl_2$ يتكون راسب من $SrSO_3$. ويستعان بهذا

التفاعل ليس فقط للكشف عن الايونات SO_3^{--} وانما لفصل الايونات SO_3^{--} عن الايونات $S_2O_3^{--}$ أيضا .

الكشف عن الايونات CO_3^{--} فى وجود الايونات SO_3^{--} و $S_2O_3^{--}$

اضف الى المحلول المدروس حمض الكبريتيك ومحلولا مشبعا من أنهدريد الكروميك أو $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$. فى هذه الحالة تتأكسد الكبريتيتات والثيوكبريتات إلى كبريتات . ولأكسدة SO_2 بأكمله يمرر خلال أنبوب اختبار مملوء حتى ثلثه بمحلول محمض من $KMnO_4$. أما ثانى أكسيد الكربون فيمر خلال محلول $KMnO_4$ دون أن يطرأ عليه أى تغيير ويمتصه ماء الباريتا (الشكل ٥٠) مكونًا راسبًا أبيض من $BaCO_3$. ومن الممكن أيضًا إجراء التجربة فى الجهاز المبين على الشكل ٤٨ ، ب (انظر ص ٤٦٠) ، حيث يملأ أحد الانبوبين بالمادة المدروسة وحمض الكبريتيك والمؤكسد بينما يملأ الأنبوب الآخر بماء الباريتا .



الشكل ٥٠ . جهاز للكشف عن الأيونات CO_3^{--} فى وجود الأيونات SO_3^{--} و $S_2O_3^{--}$

تحليل مخلوط من الايونات AsO_3^{---} و AsO_4^{---} و PO_4^{---}

يقوم تحليل مخلوط من الزرنيخيتات والزرنيخات والفوسفات على فصل الايونات AsO_3^{---} مسبقا عن الايونات AsO_4^{---} التى تترسب مع الايونات PO_4^{---} على هيئة زرنيخات وفوسفات المغنسيوم ـ الأمونيوم . أضف الى ٥ نقاط من المحلول المدروس بضع نقاط من مخلوط المغنسيا (مخلوط من محاليل NH_3 و NH_4Cl و $MgCl_2$) ثم سخن المخلوط الناتج على حمام مائى . ففى وجود الايونات AsO_4^{---} و PO_4^{---} يترسب الراسب ١ .

المحلول ١	الراسب ١
AsO_3^{---} + كمية زائدة من مخلوط المغنسيا	$MgNH_4AsO_4$. $MgNH_4PO_4$

وعندما لا يترسب الراسب ١ يعنى ذلك أن الايونات AsO_4^{3-} و PO_4^{3-} غير موجودة فى المحلول المدروس . وعندما يتكون الراسب ١ ، فانه يفصل بآلة الطرد المركزى ويحلل باحدى الطرائق المدونة أدناه :

الطريقة الأولى . اغسل الراسب ١ بمحلول مخفف من النشادر ثم أذبه فى حمض الهيدروكلوريك المركز (المحلول ١ أ) ومرر فيه كبريتيد الهيدروجين كما هو الحال عند ترسيب As_2S_3 و As_2S_5 (انظر الباب السادس ، بند ٥ ، ص ٣٧٩) . فاذا كانت الايونات AsO_4^{3-} موجودة فى المحلول ، ظهر راسب أصفر من As_2S_3 و As_2S_5 والكبريت :

المحلول ٢	الراسب ٢
H_2S . Cl^- . Mg^{++} . $H_2PO_4^-$. NH_4^+ . H^+	S . As_2S_3 . As_2S_5

رشح هذا الراسب المؤلف من المركبات الكبريتية واغسله جيدا ثم أذبه فى HNO_3 . تأكد فى المحلول الناتج من وجود As^{5+} فيه (انظر الباب السادس ، بند ٦ ، ص ٣٨١) .

يضاف الى المحلول ٢ ، الذى يحتمل وجود الايونات $H_2PO_4^-$ فيه ، HNO_3 ويبخر حتى الجفاف تقريبا وذلك لفصل الكلوريدات والكبريتيدات منه . يذاب المتبقى مرة أخرى فى HNO_3 المركز ويسخن حتى الغليان ثم يبخر من جديد . بعد هذه المعالجة الثنائية يذاب المتبقى الجاف فى حمض النتريك ويرشح منه الكبريت المتحرر ثم يضاف الى الراشح محلول $(NH_4)_2MoO_4$. فى حال وجود الايونات $H_2PO_4^-$ يتكون راسب أصفر من فوسفومولبدات الأموبيوم . هذا ومن الممكن اجراء تفاعلات أخرى على المحلول المذكور وذلك للتأكد من وجود الأنيون PO_4^{3-} (انظر بند ١٩ ، ص ٤٦٢) .

وبدلا من تبخير المحلول ٢ مع حمض النتريك فانه يمكن تبخيره حتى فصل كبريتيد الهيدروجين كليا منه ثم اضافة محلول النشادر . عندئذ يجب أن يتكون راسب أبيض من فوسفات المغنسيوم ـ الأمونيوم .

الطريقة الثانية . اغسل الراسب ١ جيدا وأذب قسما منه فى حمض الهيدروكلوريك المخفف . أضف الى المحلول الناتج محلول KI وبضع مليلترات من

حمض الهيدروكلوريك المركز . فى وجود الايونات AsO_4^{3-} يتحرر اليود الذى يمكن التعرف عليه من تلوين محلول النشا .

بعد الكشف عن AsO_4^{3-} يعالج القسم المتبقى من الراسب بـ HNO_3 ويجرى تفاعل PO_4^{3-} مع $(NH_4)_2MoO_4$ على البارد . فى هذه الظروف يتكون فقط راسب أصفر من الفوسفومولبدات يدل على وجود الايونات PO_4^{3-} .

الطريقة الثالثة . اخلط قسما من الراسب ١ مع بضع قطرات من الماء . أضف الى نقطتين من المخلوط الناتج نقطة من محلول نترات الفضة . فى وجود الايونات AsO_4^{3-} يتكون راسب من Ag_3AsO_4 شوكولاتى اللون بينما يتكون راسب أصفر من PO_4^{3-} فى حال وجود الايونات PO_4^{3-} . أما عندما تتواجد هذه الايونات معا ، فيظهر راسب وردى مؤلف من مخلوط من زرنيخات وفوسفات الفضة .

وللكشف عن الايونات AsO_3^{3-} يحمض المحلول ١ بحمض الهيدروكلوريك ويمرر فيه كبريتيد الهيدروجين . فى وجود الايونات AsO_3^{3-} يتكون راسب أصفر من As_2S_3 . ومن الممكن أيضا الكشف عن الايونات AsO_3^{3-} باضافة H_2O_2 الى المحلول ١ . عندئذ تتأكسد الايونات AsO_3^{3-} الى الايونات AsO_4^{3-} ويتكون راسب أبيض من $MgNH_4AsO_4$.

تحليل مخلوط من الايونات SO_3^{2-} و SO_4^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ و CO_3^{2-}

تأكد فى أول الأمر من وجود أو عدم وجود الايونات SO_4^{2-} فى عينة مستقلة من المحلول الأصلى (انظر بند ١٧ ، ص ٤٥٩) . أضف بعد ذلك الى ١٠ نقاط من المحلول المحايد الأصلى بضع نقاط من $SrCl_2$.

المحلول ١	الراسب ١
Sr^{++} . $S_2O_3^{2-}$	$SrSO_3$. $SrCO_3$. $SrSO_4$

يجرى التحليل فى حال اثبات عدم وجود ايونات الكبريتات فى المحلول الأصلى على النحو التالى : اغسل الراسب ١ جيدا بمحلول مخفف من النشادر وانقله الى انبوب اختبار ثم أضف اليه بضع نقاط من محلول $Ba(OH)_2$ و٠,٥ ملل من محلول H_2O_2 ذى التركيز ٣٪ . عندئذ تتأكسد الايونات SO_3^{2-} الى الايونات SO_4^{2-}

ويتكون راسب من $BaSO_4$ لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك وذلك خلافا لجميع أملاح الباريوم الأخرى . صب فى انبوب الاختبار حمض الهيدروكلوريك حتى يصبح التفاعل حمضيا ثم اغلق بسرعة فوهة الانبوب بسدادة مزودة بانبوبة توصيل ومرر الغاز المنطلق فى انبوب اختبار آخر يحوى محلولا من $Ba(OH)_2$ أو $Ca(OH)_2$. فى وجود الايونات CO_3^{--} يتعكر هذا المحلول من جراء تكون راسب من $BaCO_3$ أو $CaCO_3$.

وعندما يكون المحلول المدروس حاويا على ايونات الكبريتات تجرى دراسة الراسب ١ حسب احدى الطرائق المدونة أدناه والتى يمكن استخدامها لتحليل الراسب حتى ولو كان خاليا من الكبريتات .

١ ـ ضع الراسب المغسول ١ فى انبوب اختبار وأضف اليه H_2SO_4 حتى يصبح التفاعل حمضيا ثم أغلق بسرعة فوهة الانبوب بسدادة مزودة بانبوبة توصيل . مرر الغاز المنطلق خلال محلول محمض من $KMnO_4$ ثم خلال محلول من $Ba(OH)_2$. عندئذ يدل زوال لون المحلول $KMnO_4$ على وجود الايونات SO_3^{--} . أما تعكر المحلول $Ba(OH)_2$ فيدل على وجود الايونات CO_3^{--} (انظر بند ١٨ ، ص ٤٦٠) .

٢ ـ اغسل الراسب ١ جيدا بماء بارد ثم أذبه وهو على ورقة ترشيح بكمية قليلة من حمض النتريك المخفف . أضف الى الراشح نقطة أو نقطتين من محلول $KMnO_4$ ونقطتين أو ثلاث نقاط من محلول $Ba(NO_3)_2$. فى حال وجود الايونات SO_3^{--} يزول لون البرمنجنات ، فى حين تعطى ايونات الكبريتات المتكونة بنتيجة الأكسدة راسبا من $BaSO_4$.

وهاتان الظاهرتان ، أى زوال لون البرمنجنات مع ظهور راسب أبيض من $BaSO_4$ ، تعتبران برهانا كافيا على وجود الايونات SO_3^{--} فى المحلول .

ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الظاهرتين المذكورتين أعلاه تظهران أيضا عند وجود الايونات $S_2O_3^{--}$ فى المخلوط ، ولهذا ينبغى غسل الراسب ١ جيدا قبل البدء بعملية التحليل .

عند اذابة الراسب ١ فى حمض الخليك ينطلق الغازان CO_2 و SO_2 اللذان

يمكن كشفهما بسهولة بامرارهما خلال محلول من $KMnO_4$ محمض بحمض الكبريتيك ومحلول من $Ca(OH)_2$ (أنظر أعلاه) . ويكشف عادة عن ايونات الكربونات عند اجراء التجارب التمهيدية على المحلول الأصلى .

يمكن الكشف عن الايونات $S_2O_3^{--}$ فى المحلول ١ باحدى الطريقتين التاليتين :

١ ـ أضف الى المحلول المحايد ١ محلول اليود . فى وجود الايونات $S_2O_3^{--}$ يزول اللون ، علما بأن المحلول يبقى محايدا .

٢ ـ أضف الى الراشح حمض الهيدروكلوريك ، ثم سخن المخلوط . فى وجود الايونات $S_2O_3^{--}$ ينفصل من المحلول ببطء راسب من الكبريت ويتصاعد غاز ثانى اكسيد الكبريت الذى يمكن التعرف عليه من رائحته أو من زوال لون محلول حمضى من برمنجنات البوتاسيوم .

تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة الثانية SO_3^{--} ، $S_2O_3^{--}$ ، SO_4^{--} ، CO_3^{--} ، PO_4^{---} ، CrO_4^{--} ، AsO_3^{---} ، AsO_4^{---} ، BO_2^- ، (SiO_3^{--})

تجارب تمهيدية : ١ ـ عين طبيعة وسط المادة المدروسة . فالوسط الحمضى يدل على وجود أحماض حرة ويدل الوسط القلوى على وجود قواعد حرة توضع خصيصا من أجل التحليل أو قد تتكون من جراء الحلمأة . أما الوسط المحايد فيدل على عدم وجود أحماض وقواعد حرة .

٢ ـ حدد فى عينات خاصة كيفية تأثير محلول من $BaCl_2$ على المحلول الاصلى عندما يكون محايدا أو محمضا بحمض الهيدروكلوريك*.

وعندما لا يتكون راسب من جراء اضافة $BaCl_2$ الى المحلول المحايد ، يمكن الاستنتاج بأن المحلول المدروس يخلو من الأنيونات التى تكوّن بتفاعلها مع ايونات الباريوم مركبات صعبة الذوبان ، غير أن الايونات $S_2O_3^{--}$ و BO_2^- و AsO_3^{---} قد توجد فى هذا المحلول نظرا لأنها تكون رواسب مع الايونات Ba^{++} من المحاليل المركزة فقط .

* عندما لا تعطى عينة المحلول المحايد راسبا مع $BaCl_2$ فلا حاجة عندئذ لاجراء تفاعل هذا المحلول وهو حمضى مع $BaCl_2$.

واذا تكّون راسب فى وسط حمضى أيضا ، دل ذلك على احتمال وجود الايونات SO_4^{--} .

٣ ـ حدد التأثير الذى يحدثه $AgNO_3$ على المحلول المدروس فاذا لم يتكون راسب من جراء اضافة محلول $AgNO_3$ الى المحلول المدروس دل ذلك على أن هذا الأخير يخلو من الأنيونات التى تكون راسبا مع ايونات الفضة ، أى جميع أنيونات المجموعة الثانية باستثناء الايونات SO_4^{--} .

ان ظهور الراسب عند اضافة محلول $AgNO_3$ يدل على وجود جميع أنيونات المجموعة الثانية أو قسم منها فى المحلول . ويدل تشكل راسب أبيض على احتمال عدم وجود الأنيونات التى تكون مع ايونات الفضة رواسب ملونة ، وهذه الأنيونات هى على وجه التحديد الأنيونات $S_2O_3^{--}$ و PO_4^{---} و CrO_4^{--} و AsO_3^{---} و AsO_4^{---} . ويدل تكون راسب اصفر على وجود الانيونات PO_4^{---} أو AsO_3^{---} ويؤكد ظهور راسب أسود على وجود الأيونات $S_2O_3^{--}$ ، والراسب الأحمر يعنى وجود الايونات CrO_4^{--} . بينما يدل الراسب الشوكولاتى على وجود الايونات AsO_4^{---} .

٤ ـ تحقق من كيفية تأثير المحلولين KI و $KMnO_4$ على المحلول الأصلى المحمض . فهذان التفاعلان يسمحان بتحديد وجود أو عدم وجود المؤكسدات والمختزلات فى المخلوط .

واذا لم يتغير المحلول الأصلى المحمض بحمض الكبريتيك من جراء اضافة محلول KI ، دل ذلك على عدم وجود المؤكسدات CrO_4^{--} و AsO_4^{---} . أما انفصال اليود الحر (تلون ورقة النشا بلون أزرق) فى حال غياب أنيونات المجموعة الأولى (NO_3^-)، فيدل على وجود الايونات CrO_4^{--} أو AsO_4^{---} .

ان زوال لون محلول مخفف من $KMnO_4$ عند اضافته على البارد الى المحلول المحمض المدروس يدل ، فى حال غياب أنيونات المجموعة الأولى (NO_3^- ، S^{--}) ، على وجود الايونات SO_3^{--} و $S_2O_3^{--}$ و AsO_3^{---} فى المحلول الأصلى .

٥ ـ بيّن تأثير حمض الكبريتيك المركز والمخفف على المحلول المدروس . فهذا التأثير

يسمح بالتوصل الى عدد من الاستنتاجات حول وجود بعض أنيونات المجموعة الثانية (انظر الجدول ٢٢) .

٦ ـ تحقق من وجود الايونات CO_3^{--} (انظر بند ١٨ ، ص ٤٦٠) والايونات PO_4^{---} (انظر بند ١٩ ، ص ٤٦٢) .

السير المنتظم لعملية التحليل : قبل البدء بتنفيذ عملية التحليل المنتظمة ينبغى اجراء تفاعلات خاصة على بعض الأنيونات ، وذلك فى عينات مستقلة من المحلول . ولن تكون النتائج التى نحصل عليها عندئذ نهائية ، فهى تستخدم فقط كموجه يساعد على اختيار الطريقة الممكنة لتحليل مخلوط من الأنيونات ، وذلك لأننا نستطيع بواسطة هذه النتائج أن نحدد تقريبيا تركيب المخلوط المدروس .

بعدئذ يشرع فى تنفيذ عملية التحليل المنتظمة التى تتلخص فى تقسيم المخلوط المدروس الى فئات مناسبة لتسهيل التحليل ثم الكشف عن الأنيونات المنفردة .

فصل الايونات SiO_3^{--} والكشف عنها : أضف الى قسم من المحلول المدروس الموجود فى جفنة من البورسلين HCl و NH_4Cl ثم بخر المخلوط حتى الجفاف . عندئذ يتفكك كل من حمض الكبريتوز وحمض الثيوكبريتيك وحمض الكربونيك . عالج المتبقى الجاف بمحلول من HCl تركيزه ٢ع .

المحلول ١	الراسب ١
SO_4^{--} , $Cr_2O_7^{--}$, AsO_3^{---} , AsO_4^{---} PO_4^{---} , BO_2^-	$S + H_2SiO_3$

واذا انفصل الكبريت وتصاعد SO_2 عند تحميض العينة المدروسة بحمض الهيدروكلوريك دل ذلك على وجود الايونات $S_2O_3^{--}$ واحتمال وجود الايونات SO_3^{--} فى المحلول . وعندما يتصاعد SO_2 فقط يعنى ذلك أن الايونات SO_3^{--} موجودة فقط .

أضف من جديد الى المتبقى الجاف الموجود فى جفنة من البورسلين حمض الهيدروكلوريك والماء . فالراسب الجيلاتينى المتكون ما هو الا حمض السليسيك .

ضع الراسب على قمع ترشيح ورشح المحلول تحت التفريغ ثم اغسل الراسب

مخطط تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة التحليلية الثانية

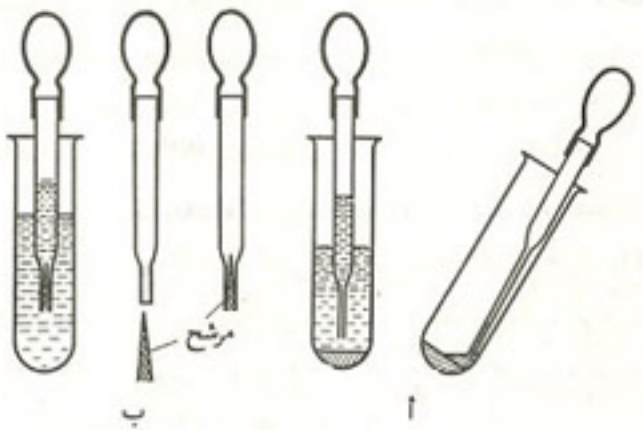
العمليات	الكواشف	الأنيونات: $S_2O_3^{2-}$ ، CO_3^{2-} ، SO_3^{2-} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، CrO_4^{2-} ، SO_4^{2-} ، SiO_3^{2-}			
١	٢	٣			
فصل SiO_3^{2-} والكشف عنها (العينة الأولى)	$HCl + NH_4Cl$ (مع التسخين)	الراسب ١ $S + H_2SiO_3$ (تفاعلات تأكيدية أنظر بند ٢٤ ، ص ٤٧١)	المحلول ١ BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، SO_4^{2-}		انطلاق الغازين SO_2 و CO_2
الكشف عن SO_4^{2-} وفصلها (المحلول ١)	$BaCl_2$	—	الراسب ٢ $BaSO_4$	المحلول ٢ Ba^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$	—
الكشف عن $Cr_2O_7^{2-}$ وفصلها (المحلول ٢)	CH_3COONa	—	الراسب ٣ $BaCrO_4$ (تفاعلات تأكيدية انظر الباب الثالث، بند ٢٢ ، ص ١٨٣)	المحلول ٣ BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-}	—

١	٢	٣				
ترسيب AsO_4^{3-} (المحلول ٣)	$NH_4Cl + NH_3 + MgCl_2$	—	الراسب ٤ $MgNH_4PO_4$ $MgNH_4AsO_4$	المحلول ٤ BO_2^- ، AsO_3^{3-} NH_3 ، Cl^- ، Mg^{2+}	—	
إذابة الراسب ٤	HCl	—	المحلول ٤ أ H_3AsO_4 ، H_3PO_4 ، Mg^{2+}	—	—	
الكشف عن AsO_4^{3-} و PO_4^{3-} (المحلول ٤ أ)	H_2S	—	الراسب ٥ As_2S_5 ، As_2S_3 (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٢ ، ص ٤٦٩)	المحلول ٥ PO_4^{3-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٩ ، ص ٤٦٢)	—	—
الكشف عن AsO_3^{3-} (المحلول ٤)	$HCl + H_2S$ أو H_2O_2	—		الراسب ٦ As_2S_3 أو $MgNH_4AsO_4$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢١ ، ص ٤٦٨)	المحلول ٦ H_3BO_3	—

١	٢			
الكشف عن BO_3^{3-} (في المحلولين ٤ و ١)	$C_2H_5OH + H_2SO_4$	—	انطلاق $(C_2H_5O)_3B$ (لهب أخضر)	—
ترسب أملاح الاسترنشيوم والكشف عن $S_2O_3^{2-}$ (المادة الثانية)	$SrCl_2$	الراسب ٧ $SrSO_4$ ، $SrCrO_4$ ، $Sr_3(AsO_4)_2$ ، $Sr_3(PO_4)_2$ ، $SrCO_3$ ، $Sr_3(AsO_4)_2$ ، $Sr_3(AsO_3)_2$ ، $SrSiO_3$ ، $SrSO_3$ ، $Sr(BO_2)_2$		المحلول ٧ $S_2O_3^{2-}$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٦ ، ص ٤٠٧)
الكشف عن SO_3^{2-} و CO_3^{2-} (الراسب ٧)	H_2SO_4	الراسب ٨ H_2SiO_3 $SrSO_4$	المحلول ٨ PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ BO_2^- ، AsO_3^{3-}	انطلاق الغازين SO_2 و CO_2 (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ، ص ٤٧٨)

بماء محمض بـ HCl اجمع ماء الغسل مع الراشح . هذا ويمكن فصل السائل عن الراسب بواسطة القطارة (الشكل ٥١) بدلا من سحبه تحت التفريغ .

وللتأكد نهائيا من أن الراسب المتكون هو حمض السليسيك تجرى عليه التفاعلات التأكيدية التالية : التلوين بأزرق الميثيل ، وتكوين فلوريد السليكون ، والكشف عن حمض السليسيك بتفاعله مع $(NH_4)_2MoO_4$ والبنزيدين .



الشكل ٥١ . فصل المحلول عن الراسب بواسطة الماصة :
أ ـ محلول شفاف ، ب ـ محلول عكر

الكشف عن الايونات SO_4^{2-} وفصلها : للكشف عن الايونات SO_4^{2-} ، يضاف محلول من $BaCl_2$ فى وسط حمضى . فى هذه الحالة لن يكوّن $BaCl_2$ راسبا مع الأنيونات الأخرى . وبما أن الكمية الزائدة من $BaCl_2$ تعرقل فيما بعد الكشف عن الأنيونات الأخرى ، لذا يضاف محلوله فى أول الأمر الى نقطة أو نقطتين فقط من المحلول ١ الناتج بعد ترسيب حمض السليسيك . فاذا لم يتكون راسب عندئذ لن تكون هناك حاجة لاضافة محلول $BaCl_2$ الى المحلول الأصلى بأكمله . أما عندما يتكون راسب فان فصل الايونات SO_4^{2-} يتطلب اضافة محلول $BaCl_2$ الى قسم من المحلول ١ ثم التأكد من تمام الترسيب . وهنا لا يضر وجود كمية زائدة من $BaCl_2$. بعد ذلك يضاف الى المخلوط الناتج ٠,٥ ملل مما تبقى من المحلول ١ . فبهذه الطريقة يمكن تحقيق ترسيب كامل تقريبا لـ $BaSO_4$ وتفادى وجود كمية زائدة كبيرة من $BaCl_2$.

يسخن المخلوط ويفصل الراسب بآلة الطرد المركزى :

المحلول ٢	الراسب ٢
AsO_3^{3-} . PO_4^{3-} . AsO_4^{3-} . $Cr_2O_7^{2-}$	$BaSO_4$
Ba^{2+} . BO_2^-	

الكشف عن الايونات $Cr_2O_7^{2-}$ وفصلها : للكشف عن الايونات $Cr_2O_7^{2-}$ يبخر المحلول ٢ بلطف وتضاف اليه بضع نقاط من محلول أسيتات الصوديوم بغية خفض حموضته . فى حال وجود الايونات $Cr_2O_7^{2-}$ يتحول اللون الأحمر البرتقالى للمحلول الى لون أصفر ويتكون راسب أصفر من $BaCrO_4$:

المحلول ٣	الراسب ٣
AsO_3^{3-} . PO_4^{3-} . BO_2^- . AsO_3^{3-}	$BaCrO_4$

وإذا لم يترسب الراسب $BaCrO_4$ رأساً ، فإنه تضاف نقطة أو نقطتان من محلول $BaCl_2$ أيضاً . وإذا لم يظهر الراسب حتى بعد الإضافة الثانية لمحلول $BaCl_2$ ، دل ذلك على عدم وجود الأيونات CrO_4^{2-} فى المحلول . وعندما يتكون الراسب ٣ ، فإنه ينبغى فصله بآلة الطرد المركزى وإذابته فى حمض معدنى ثم إجراء تجارب تأكيدية للكشف عن الأيونات CrO_4^{2-} (انظر بند ٢٠ ، ص٤٦٥) .

الكشف عن الايونات AsO_3^{3-} وAsO_4^{3-} وPO_4^{3-} وفصلها : يجرى هذا الكشف كما هو مبين على الصفحة ٤٧٩ . أما تحليل مخلوط من الايونات SO_3^{2-} و$S_2O_3^{2-}$ وCO_3^{2-} ، فيتم حسب ما هو مبين على الصفحة ٤٧٩ أيضاً . ويكشف عن الايونات BO_2^- فى المحلول ١ (انظر ص ٤٨٥) أو فى عينة مستقلة من المحلول المدروس (انظر بند ٢٣ ، ص ٤٧٠) .

هذا ونورد فى الجدول ٢٣ مخططا لتحليل مخلوط من أنيونات المجموعة الثانية .

بند ٢٧ ـ تحليل مخلوط من أنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية

$(Cl^-$ ، Br^- ، I^- ، S^{2-} ، NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- ، CO_3^{2-} ، SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ،
SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، BO_2^- ، $CrO_4^{2-})$

تجرى فى البداية تجارب تمهيدية على المخلوط (انظر بند ٢٦ ، ص ٤٧٨) ثم تجرى تفاعلات خاصة على الأنيونات . وبعد ذلك فقط يشرع فى عملية التحليل المنتظمة للأنيونات .

تجارب تمهيدية : يتم فى البداية التحقق من وجود أنيونات الأحماض الطيارة . ضع فى أنبوب اختبار ميكروى ٣ ـ ٤ نقاط من المحلول المدروس وأضف اليها ٣ ـ ٤ نقاط من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٦ ع . حدد فيما اذا كان الغاز المنطلق يحوى أكاسيد النتروجين (وجود الايونات NO_2^- فى المحلول) وثانى اكسيد الكبريت (وجود الايونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ فى المحلول) وكبريتيد الهيدروجين (وجود الايونات S^{2-} فى المحلول) .

١ ـ يتم الكشف عن أكاسيد النتروجين على النحو التالى* : أغمس ساقا زجاجية (ذات نهاية كروية) فى مخلوط من محلولى KI والنشا ثم عرض نهايتها الكروية لأبخرة الغاز المنطلق . فإذا تلون مخلوط المحلولين الكائن على النهاية الكروية باللون الأزرق ، دل ذلك على وجود أكاسيد النتروجين .

٢ ـ للكشف عن ثانى أكسيد الكبريت تغمس النهاية الكروية للساق الزجاجية فى محلول مخفف من اليود مخلوط مع محلول النشا ، ثم تعرض لأبخرة الغاز المنطلق فى حال وجود الأيونات SO_3^{2-} و$S_2O_3^{2-}$ أو S^{2-} يختفى اللون الأزرق من على السطح الكروى للساق الزجاجية .

ويمكن أيضا وضع نقطة من مخلوط نتروبروسيد الصوديوم مع محلول مشبع من أسيتات الخارصين فى عروة سلك من البلاتين ثم تعريضها لأبخرة الغاز المنطلق . فإذا تلونت هذه النقطة باللون الأحمر دل ذلك على وجود SO_2 فى الغاز .

٣ ـ للكشف عن كبريتيد الهيدروجين توضع فى عروة سلك من البلاتين نقطة من محلول نشادرى لنتروبروسيد الصوديوم وتعرض لأبخرة الغاز المنطلق . فى حال وجود كبريتيد الهيدروجين تتلون النقطة بلون بنفسجى محمر .

ومن الممكن أيضا وضع نقطة من محلول أسيتات الرصاص فى عروة هذا السلك . فى وجود H_2S يتلون المحلول بلون أسود .

---

* يمكن أن يستخدم لاجراء هذه التجربة الجهاز المبين على الشكل ٤٨ ، ب (ص ٤٦٠) .

الكشف عن الأيونات CO_3^{--} : قبل البدء بالكشف عن الأيونات CO_3^{--} تؤكسد أنيونات الكبريتوز والثيوكبريتيك التى تعرقل الكشف عن الأيونات CO_3^{--} . ولهذا الغرض تضاف إلى ٣ ـ ٥ نقاط من المحلول المدروس عند pH=7 ٥ ـ ٦ نقاط من فوق أكسيد الهيدروجين ذى التركيز ٣٪ . وعندما ينتهى التفاعل يشرع فى الكشف عن الأيونات CO_3^{--} .

يحمض المحلول المدروس بـ ٣ ـ ٤ نقاط من محلول H_2SO_4 ذى التركيز ٢ ع ثم تدخل فورا النهاية الكروية للساق الزجاجية المبللة بماء الجير فى الأنبوب دون أن تمس جدرانه . فيدل تعكر ماء الجير عندئذ على وجود الأيونات CO_3^{--} . وعندما تبقى نقطة من المحلول فترة طويلة فى جو ثانى أكسيد الكربون ، فإن التعكر الناشئ (راسب من $CaCO_3$) يزول فى آخر الأمر نظرا لتكون الملح الحمضى $Ca(HCO_3)_2$ الذواب فى الماء .

الكشف عن الأيونات BO_3^{---} : الطريقة الأولى . بخر حتى الجفاف فى بوتقة صغيرة ٣ ـ ٤ نقاط من المحلول المدروس . وبعد التبريد اخلط جيدا المتبقى الجاف مع كمية قليلة من CaF_2 . بلل المخلوط الناتج بـ ٢ ـ ٤ نقاط من H_2SO_4 المركز . فيتكون عندئذ مركب طيار للبورون هو BF_3 .

ضع المخلوط الناتج فى عروة سلك من البلاتين وقرّب العروة من لهب المصباح دون أن يمسها اللهب . فى وجود BF_3 يتلون طرف اللهب بعد فترة قصيرة بلون أخضر .

الطريقة الثانية . بخر فى بوتقة صغيرة ٣ ـ ٤ نقاط من المحلول المدروس . بلل المتبقى الجاف بحمض الكبريتيك وعالجه أثناء التسخين بخمس نقاط من الاثير الاثيلى لحمض السليسيك أو من مخلوط مؤلف من حجوم متساوية من الكحول الميثيلى و H_2SO_4 المركز . أشعل الأبخرة المنطلقة فى حال وجود البورات تتكون اثيرات حمض البوريك الطيارة ويتلون اللهب بلون أخضر .

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : أضف إلى ٥ ـ ١٠ نقاط من المحلول المدروس عند pH = 7، نقطة فنقطة ، محلول $AgNO_3$ إلى أن يتوقف تشكل الراسب . افصل الراسب فى آلة الطرد المركزى . استخدم الراشح لاجراء تفاعلات

تأكيدية على الأيونات CH_3COO^- . ولهذا الغرض تضاف إلى الراشح ٥ ـ ٦ نقاط من محلول $FeCl_3$ أو $Fe(NO_3)_3$. فى حال وجود الأيونات CH_3COO^- يظهر لون بنى محمر . ولدى تسخين المخلوط على حمام مائى يترسب راسب بنى محمر من ثنائى أكسى أسيتات الحديد .

افصل الراسب بالطرد المركزى ثم جففه . اسحق قسما من الراسب مع $KHSO_4$ على زجاجة ساعة أو فى بوتقة صغيرة . فى حال وجود أيونات الأسيتات تنتشر رائحة حمض الخليك المميزة .

السير المنتظم لعملية التحليل : أضف إلى عينة مستقلة من المحلول المدروس (pH=9–10) ، نقطة فنقطة ، محلولا مشبعا من أسيتات الكالسيوم حتى ينتهى ترسيب الراسب الأبيض . ويساعد التسخين ، وكذلك حك جدران الأنبوب بساق ، على الإسراع فى عملية الترسيب .

افصل الراسب بالطرد المركزى :

المحلول ١	الراسب ١
SO_4^{--} ، CrO_4^{--} ، S^{--} ، $S_2O_3^{--}$ ، I^- ، $CaCO_3$ ، $CaSO_3$ ، $CaSiO_3$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ ، Cl^- ، Br^- ، NO_3^- ، NO_2^- ، CH_3COO^-	$Ca_3(AsO_4)_2$ ، $Ca_3(AsO_3)_2$ ، $Ca(BO_2)_2$

الكشف عن الأيونات SO_3^{--} و SiO_3^{--} : اغسل الراسب ١ مرتين أو ثلاث مرات بالماء المقطر ثم أذبه أثناء التسخين فى محلول من HCl تركيزه ٢ ع . فى حال وجود الأيونات SO_3^{--} يتصاعد غاز SO_2 (اجر التفاعلات التأكيدية ، أنظر بند ١٥ ، ص ٤٥٣) . واذا لم يذب الراسب ١ بأكمله فى حمض الهيدروكلوريك ، دل ذلك على وجود حمض السليسيك (الراسب ٢) . افصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزى واغسله بالماء المقطر ثم اجر عليه التفاعلات التأكيدية (أنظر بند ٢٤ ، ص ٤٧١) .

المحلول ٢	الراسب ٢
Ca^{++} ، PO_4^{---} ، AsO_4^{---} ، AsO_3^{---} ، BO_3^{---}	H_2SiO_3 (تفاعلات تأكيدية : بند ٢٤ ، ص ٤٧١)

فصل الأيونات Ca^{2+} : لفصل الأيونات Ca^{2+} التى تعرقل فيما بعد تحليل المحلول ٢ ، أضف إلى هذا المحلول أسيتات الصوديوم ، وذلك بغية تعديل حمض الهيدروكلوريك وأكسالات الأمونيوم . فيترسب عندئذ CaC_2O_4 :

المحلول ٣	الراسب ٣
BO_3^{3-} ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	CaC_2O_4

حلل المحلول ٣ كما هو وارد فى بند ٢٦ ، ص ٤٧٩ .

الكشف عن الأيونات CrO_4^{2-} وSO_4^{2-} وفصلها : تحقق فى المحلول ١ من وجود الأيونات CrO_4^{2-} وSO_4^{2-} وذلك بالطريقة المذكورة فى بند ٢٦ ، ص ٤٨٩ .

تعرقل الأيونات CrO_4^{2-} الكشف عن الأيونات S^{2-} و$S_2O_3^{2-}$. ولفصلها (أى الأيونات CrO_4^{2-}) عن بقية الأيونات الأخرى الموجودة فى المحلول يضاف إلى المحلول ١ ، نقطة فنقطة ، محلول $Ba(NO_3)_2$ ذو التركيز ١ ع إلى أن ينتهى ترسيب الراسب الأصفر $BaCrO_4$. وينبغى تفادى وجود كمية زائدة من أيونات الباريوم كى لا يترسب BaS_2O_3 . يفصل الراسب فى آلة الطرد المركزى .

المحلول ٥	الراسب ٥
S^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، I^- ، Cl^- ، Br^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- ، NO_3^-	$Ba\,SO_4$ ، $Ba\,CrO_4$

الكشف عن الأيونات S^{2-} وفصلها : ضع فى أنبوب اختبار ميكروئى نقطة من المحلول ٥ ونقطة من محلول نشادرى لملح ما من الخارصين ، فيدل ظهور راسب أبيض عندئذ على وجود الأيونات S^{2-} فى المحلول . وعندما يكشف وجود الأيونات S^{2-} يضاف إلى المحلول ٥ بأكمله ، نقطة فنقطة ، محلول يحوى الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ إلى أن ينتهى تشكل الراسب .

المحلول ٦	الراسب ٦
$S_2O_3^{2-}$ ، I^- ، Cl^- ، Br^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- ، NO_3^-	ZnS

الجدول ٢٤

مخطط تحليل مخلوط من الأيونات المجموعتين الأولى والثانية (تحليل الراسب ١)

العمليات	الكواشف	الراسب ١			
		$Ca(BO_2)_2$ ، $Ca_3(AsO_3)_2$ ، $Ca_3(AsO_4)_2$ ، $Ca_3(PO_4)_2$ ، $CaSiO_3$ ، $CaSO_3$ ، $CaCO_3$			
الكشف عن SO_3^{2-} و SiO_3^{2-}	HCl (عمول تركيزه ٢ ع مع التسخين)	انطلاق الغازين CO_2 و SO_2 (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٥ ص ٤٥٣)	الراسب ٢ H_2SiO_3 (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٤ ، ص ٤٧١)	الفلول ٢ Ca^{2+} ، BO_3^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	
فصل Ca^{2+}	CH_3COONa $(NH_4)_2C_2O_4$	—	—	الفلول ٣ PO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، BO_3^-	الراسب ٣ CaC_2O_4
فصل PO_4^{3-} و AsO_4^{3-}	$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$	—	—	الفلول ٤ Mg^{2+} ، BO_3^- ، AsO_3^{3-}	—
الكشف عن AsO_3^{3-} و BO_3^-	H_2O_2	—	—	الراسب ٤ أ $MgNH_4PO_4$ $MgNH_4AsO_4$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ، ص ٤٧٩)	—
				الراسب ٤ أ $MgNH_4AsO_4$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢١ ، ص ٤٦٨)	الفلول ٤ أ BO_3^- (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٣ ، ص ٤٧٠)

العمليات	الكواشف	المحلول ١ CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}			
١	٢	٣			
الكشف عن CrO_4^{2-} و SO_4^{2-} وفصلها	$Ba(NO_3)_2$	الراسب ٥ **$BaCrO_4$, $BaSO_4$** (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ، ص ٤٨٩ و ٤٩٠)	المحلول ٥ CH_3COO^- , NO_3^- NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}		
الكشف عن S^{2-} وفصلها	$[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	—	الراسب ٦ **ZnS** (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٩ ، ص٤٣٤)	المحلول ٦ $S_2O_3^{2-}$ ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_3^- CH_3COO^- ، NO_3^-	
الكشف عن $S_2O_3^{2-}$ (قسم من المحلول ٦)	(أ) HCl (محلول تركيزه ٦ ع) (ب) $AgNO_3$ (محلول فى حمض النتريك)	—	—	(أ) انطلاق الغاز SO_2 (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٦ ، ص ٤٥٧) (ب) راسب أسود من Ag_2S	الراسب S

١	٢	٣			
الكشف عن I^- (قسم من المحلول ٦)	$NaNO_2$ + CH_3COOH + CCl_4 +	—	انفصال I_2 تتلون طبقة CCl_4 بلون بنفسجى		
عزل $S_2O_3^{2-}$ و I^- (المحلول ٦)	HNO_3 (محلول تركيزه ٣ ع) و $NaNO_2$ (أثناء التسخين)	—	انفصال $I_2\uparrow$	المحلول ٦ أ SO_4^{2-} , Br^- , Cl^- $(S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-})$ CH_3COO^-, NO_3^-	الراسب S↓
فصل Br^- و Cl (المحلول ٦ ، بعد فصل الكبريت)	$AgNO_3$	—	—	الراسب ٧ **AgBr ، AgCl** (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٤ ، ص٤٤٣)	المحلول ٧ CH_3COO^- , NO_3^-

تأكد ، بعد فصل الراسب فى آلة الطرد المركزى ، من تمام الترسيب . أذب الراسب ٦ فى أربع نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٦ ع ، ثم تأكد فى هذا المحلول من وجود الأيونات S^{2-} (أنظر بند ٩ ، ص ٤٣٤) .

الكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$: حمض ٢ ــ ٣ نقاط من المحلول بيضع نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٦ ع وسخن المخلوط على حمام مائى مدة ٢ ــ ٣ دقائق . فيدل عندئذ انفصال الكبريت وتصاعد SO_2 على وجود الأيونات $S_2O_3^{2-}$.

ومن الممكن أيضا الكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$ بالطريقة التالية : أضف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول ٦ نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول HNO_3 ذى التركيز ٢ ع وكمية مماثلة من محلول $AgNO_3$. فى حال وجود الأيونات $S_2O_3^{2-}$ يتكون راسب أبيض من $Ag_2S_2O_3$ يسود تدريجيا فى الهواء .

الكشف عن الأيونات I^- : للكشف عن الأيونات I^- يضاف إلى ١ ــ ٢ نقطة من المحلول ٦ ثلاث أو أربع نقاط من محلول مشبع من $NaNO_2$ و ٥ ــ ٦ نقاط من رابع كلوريد الكربون و ٢ ــ ٣ نقاط من محلول حمض الخليك ذى التركيز ٢ ع . فى حال وجود اليوديدات ينفصل اليود I_2 الذى يلون رابع كلوريد الكربون بلون بنفسجى .

فصل الأيونات $S_2O_3^{2-}$ وI^- : إذا تم اكتشاف الأنيونات $S_2O_3^{2-}$ و I^- وجب فصلها من المحلول . ولهذا الغرض يضاف إلى المحلول ٦ خمس أو ست نقاط من محلول HNO_3 ذى التركيز ٣ ع ثم يضاف ، نقطة فنقطة ، محلول مشبع من $NaNO_2$. عندئذ تتأكسد اليوديدات والنتريتات والثيوكبريتات . يسخن المحلول بلطف بغية فصل اليود ثم يجرى التأكد بواسطة النشا من فصله كليا . أما الكبريت المتحرر فيفصل بآلة الطرد المركزى .

فصل الأيونات Cl^- و Br^- : يضاف إلى الراشح (المحلول ٦ أ) الناتج بعد فصل الكبريت محلول $AgNO_3$ نقطة فنقطة إلى أن ينتهى ظهور الراسب .

المحلول ٧	الراسب ٧
CH_3COO^- ، NO_3^-	AgBr ، AgCl

أفصل الراسب ٧ بآلة الطرد المركزى واغسله مرتين بالماء المقطر ثم اجر التحليل عليه (انظر بند ١٤ ، ص ٤٤٣) .

الكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- و CH_3COO^- وفصلها : ضع فى أنبوب اختبار ميكروى عينة جديدة (١٠ ــ ١٥ نقطة) من المحلول المدروس الأصلى وأضف إليها محلول حمض الخليك ذا التركيز ٦ ع إلى أن ينقطع انطلاق فقاعات من ثانى أكسيد الكربون ثم أضف ، نقطة فنقطة ، محلول Ag_2SO_4 إلى أن ينتهى تشكل الراسب . عندئذ تترسب جميع الأنيونات على هيئة أملاح الفضة باستثناء الأنيونات NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- . افصل الراسب بآلة الطرد المركزى واستخدم الراشح (المحلول ٩) للكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- . اعزل الكمية الزائدة من الأيونات Ag^+ بإضافة بضع نقاط من محلول NaOH ذى التركيز ٢ ع إلى المحلول ٩ . عندئذ يتكون الراسب Ag_2O (الراسب ١٠) الذى يفصل ويسلم مع الراسب ٩ إلى المسؤول عن المخبر بينما يستخدم الراشح (المحلول ٩ أ) فى التحليل اللاحق .

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : يجرى التفاعل فى عينات مستقلة من المحلول الأصلى (أنظر بند ١٢ ، ص ٤٤٢) .

هذا ويمثل الجدولان ٢٤ و ٢٥ مخطط التحليل لمخلوط من أنيونات المجموعتين الأولى والثانية .

الباب التاسع

تحليل مادة مجهولة

بند ١ ـ تحضير المادة لعملية التحليل

ان تحضير المادة المدروسة لعملية التحليل جزء هام جدا من العملية كلها .

وتعتمد طرائق تحضير المادة لعملية التحليل على طبيعة هذه المادة وأهداف التحليل نفسه . فالمادة الخاضعة للتحليل يمكن أن تكون صلبة (أملاح ، فلزات ، سبائك ، خامات ، معادن وغيرها) أو سائلة (مواد سائلة ومحاليل) أو غازية (غازات مستقلة أو مخاليط منها) .

تطحن المادة الصلبة فى مطاحن خاصة وتسحق فى هاون (جرن) من الخزف أو العقيق اليمانى . ويغربل المنتج المسحوق ثم يخلط جيدا وتؤخذ منه عينة متوسطة يوافق تركيبها الكيميائى وخواصها تركيب وخواص كتلة المادة المسحوقة بأكملها (توجد معلومات مفصلة حول كيفية أخذ عينة متوسطة فى الكتاب الثانى) .

تحوّل عينة صغيرة من العينة المتوسطة للمادة الصلبة إلى محلول ويخصص قسم من هذا المحلول لعملية التحليل .

وعندما يستخدم محلول جاهز فى عملية التحليل ، يخلط جيدا ويحلل قسم منه .

ولن نتطرق فى هذا الكتاب لتحليل الغازات .

ولفصل الأنيونات ، التى تعيق تحليل الكاتيونات ، يغلى المحلول الخاضع للتحليل مع محلول مركز من Na_2CO_3 . عندئذ تترسب الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية والهيدروكسيدات غير الذوابة وتتحول الأنيونات والكربونات الذوابة إلى محلول الصودا .

يحتفظ براسب الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية والهيدروكسيدات من أجل تحليل الكاتيونات . أما محلول الصودا فيستعمل لتحليل الأنيونات . وتسمى هذه الطريقة فى معالجة المادة المحللة بمحلول الكربونات بالسحب الصودى .

ولفصل الأنيونات التى تعرقل تحليل الكاتيونات ، تستخدم أحيانا طريقة الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيونى (أنظر أدناه) .

اذن ، فتهيئة المادة المجهولة لعملية التحليل تقوم أساسا على العمليات التالية :

١ ـ سحق المادة وخلطها جيدا ؛

٢ ـ أخذ العينة المتوسطة ؛

٣ ـ تحويل المادة الصلبة الى محلول ؛

٤ ـ فصل الأنيونات التى تعرقل تحليل الكاتيونات .

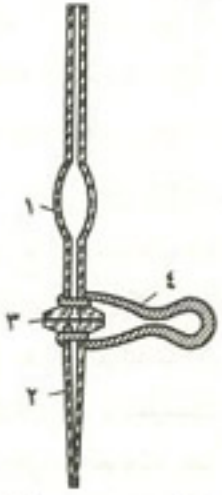
وبعد أن يحضر المحلول بهذه الطريقة يشرع فى عملية التحليل .

بند ٢ ـ طرائق تحويل مادة صلبة إلى محلول

من الممكن تحويل المادة الصلبة إلى محلول بطرائق مختلفة . أما اختيار هذه الطريقة أو تلك فيتعلق بطبيعة وخواص المادة الأصلية .

إذابة المادة المدروسة فى الماء والأحماض والقلويات

ينبغى ، قبل كل شئ ، أن نحاول إذابة المادة الصلبة فى الماء (الماء البارد أولاً ثم الساخن) ، ثم يوضع قسم من المستخلص المائى على زجاجة ساعة ويبخر على حمام مائى فإذا ذابت المادة ولو جزئياً ، بقى بعد التبخير راسب على زجاجة الساعة . وعندما لا تذوب المادة فى الماء ينبغى فصل الراسب بآلة الطرد المركزى أو بواسطة الماصة الميكروئية (شكل ٥٢) . وبعد ذلك نحاول إذابة المادة المدروسة فى حمض



الشكل ٥٢ . ماصة ميكروئية لفصل الرواسب الميكروئية :
١ ، ٢ ـ أنابيب زجاجية .
٣ ـ موضع ورقة الترشيح .
٤ ـ كلاب

يدروكلوريك المخفف . فإذا لم تذب فى الحمض المخفف تذاب فى حمض يدروكلوريك المركز . ويدرس أيضاً سلوك المواد نحو أحماض النتريك والكبريتيك لفلوريك والبيركلوريك والماء الملكى ومحلول النشادر والقلويات الكاوية المذيبات العضوية (كالأحماض العضوية والكحولات والكيتونات والاثيرات غيرها) . وتستخدم المذيبات العضوية فى أكثر الأحيان لإذابة المركبات العضوية لتى لا تذوب فى الماء والأحماض والقواعد اللاعضوية .

ومن المستحسن اختيار مذيب معين تذوب فيه المادة المدروسة دون أن يتبقى منها شئ . أما إذا بقى بعد المعالجة المقترحة جزء من المادة غير ذواب ، فإنه يحلل على حدة .

هذا وتحول المواد غير الذوابة فى الماء والأحماض إلى محلول بطرائق أخرى .

إذابة الأملاح والمركبات الأخرى : تتبع القواعد المذكورة أعلاه عند إذابة ملح أو مركب آخر . فإذا تم التأكد مسبقاً من أن المادة المدروسة تذوب جزئياً فى الماء ، وجب فى أول الأمر أن يستخلص بالماء ذلك القسم منها الذى يذوب فى الماء . أما القسم غير الذواب فيحاولون كالعادة إذابته فى الأحماض . وعندما تذوب المادة المدروسة جزئياً يفضل فى كل مرة أن يستخلص منها كل شئ يذوب فى المذيب المعنى .

ينتمى إلى المركبات غير الذوابة فى الماء عدد كبير من أملاح وهيدروكسيدات جميع الكاتيونات (باستثناء هيدروكسيدات الفلزات القلوية والقلوية الأرضية والأمونيوم)وأكاسيد الفلزات الثقيلة والعديد من النواتج الطبيعية وغيرها . ويدخل فى عداد المركبات غير الذوابة فى الأحماض الكثير من الأملاح وكذلك أحماض التنجستين والسليسيك والقصديريك والأنتيمونيك وأكاسيد الحديد والألومنيوم والكروم المحمصة جداً .

وعندما نريد أن نذيب فى الأحماض مركبات غير ذوابة فى الماء ، ينبغى الانتباه إلى أن بعض الكاتيونات تعطى لدى تفاعلها مع حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك راسباً من الكلوريدات والكبريتات الضعيفة الذوبان ، وقد تحدث عند تفاعلها مع حمض النتريك عمليات الأكسدة غير المرغوب فيها . وكقاعدة

عامة يجب تفادى وجود كمية زائدة من الأحماض .

إذابة الفلزات : لا تتفاعل الفلزات (باستثناء الفلزات القلوية والقلوية الأرضية) مع الماء ولا تتحول إلى محلول . أما ذوبان الفلزات فى حمضى الهيدروكلوريك والكبريتيك ، فيرافقه عادة انطلاق غاز الهيدروجين :

$$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \uparrow$$

غير أن انطلاق الهيدروجين لا يحدث دائماً عند إذابة الفلز فى الحمض . فمثلاً ، تنطلق أكاسيد النتروجين ، بدلاً من الهيدروجين ، عند إذابة الفلزات فى حمض النتريك :

$$Fe + 4H^+ + NO_3^- \longrightarrow Fe^{3+} + NO \uparrow + 2H_2O$$

وينطلق ثانى أكسيد الكبريت من جراء تأثير حمض الكبريتيك المركز على بعض الفلزات :

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuO + H_2O + SO_2 \uparrow$$

$$CuO + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_2O$$

ان قدرة الفلزات على الدخول فى تفاعل مع الماء والأحماض مكونة هذه المنتجات أو تلك ، تتعلق بقيم جهود الأكسدة والاختزال العادية للمواد المتفاعلة .

فكلما انخفض جهد الأكسدة والاختزال العادى ذاب الفلز بسهولة أكبر فى الماء والأحماض .

ولننظر مثلاً إلى سلسلة جهود الأكسدة والاختزال :

الفلز	Au	Hg	Cu	Zn	Ca
جهد الأكسدة والاختزال مقدراً بالفلط	+1.50	+0.854	+0.3448	−0.762	−2.87

ان جهد الأكسدة والاختزال الأصغر فى هذه السلسلة يعود إلى الكالسيوم (2.87V−) والجهد الأكبر يعود الى الذهب (1.50V+) . وبالفعل ، فإن الكالسيوم لايـــذوب فى الأحماض فـحسب ، بـل وفى الماء أيضـا ، فى حين لا يذوب الذهب فى الماء ولا فى الأحماض . أما الخارصين ، الذى يتمتع بجهد سالب لكنه أكبر من جهد الكالسيوم ، فلا يذوب فى الماء ولكنه يذوب فى أحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنتريك . ولا يذوب النحاس والزئبق ، اللذان يتمتعان بجهد أكسدة واختزال موجب ، فى هذه الأحماض مطلقة الهيدروجين . ويفسر ذلك بأن ايونات الهيدروجين لا تؤكسد الفلزات التى تتمتع بجهد موجب . ففلزات مثل النحاس والزئبق تستطيع بتأكسدها بحمضى النتريك والكبريتيك أن تختزل هذين الحمضين محولة اياهما إلى أكاسيد النتروجين وثانى أكسيد الكبريت .

تتكون الأحماض الموافقة عند إذابة السبائك الحاوية على الأنتيمون والقصدير والزرنيخ والفوسفور والتنجستن والكبريت وغيرها فى حمض النتريك .

وعند إذابة الفلزات أو السبائك فى الماء الملكى تتكون كلوريدات من هذه الفلزات أو تتكون مركبات معقدة .

ان بعض الفلزات واللافلزات (Sn و Zn و Al و Si وغيرها) يذوب فى القلويات . ولهذا تذاب بعض السبائك (السبائك الألومنيومية مثلاً) عند تحليلها فى محلول من NaOH تركيزه ٢٥٪ . عندئذ يذوب الألومنيوم والخارصين والقصدير والسليكون فى حين يبقى على هيئة راسب كل من الحديد والمغنسيوم والمنجنيز والنحاس وغيرها من مكونات السبائك المدروسة غير الذوابة فى القلويات .

إذابة السبائك : تقسم السبائك إلى مجموعات (سبائك حديدية وغير حديدية وخفيفة وغيرها) وذلك حسب العناصر الرئيسية الداخلة فى تركيبها .

يمكن تمييز بعض الخلائط من شكلها الخارجى . فمن السهل مثلاً تمييز سبيكة من حديد الصلب عن مثيلتها من البرونز أو البابيت . وهذا يسهل كثيراً اختيار مخططات التحليل .

تذاب السبائك فى الأحماض أو القلويات أو تصهر مع Na_2CO_3 و $NaNO_3$ و $KHSO_4$ وغيرها . ويجرى تكسير السبائك قبل إذابتها ، فيحصل بواسطة المثقب على نحاتة منها ويحصل بواسطة المنشار أو المبرد على برادة أو نثارة . وتسحق السبائك الهشة فى هاون من الفولاذ . وعندما لا تذوب السبيكة فى أحماض الكبريتيك والهيدروكلوريك والنتريك ، فإنها تعالج بالماء الملكى . وتتفاعل السبائك الحاوية على الألومنيوم والخارصين مع القلويات الكاوية حيث ينطلق عندئذ الهيدروجين وتتكون الألومينات والخارصينات .

وعند إذابة سبيكة حاوية على القصدير والأنتيمون فى حمض النتريك تتكون رواسب من حمضى الميتاقصديريك والأنتيمونيك . وتصهر هذه الرواسب مع Na_2CO_3 والفحم فيختزل عندئذ كل من الأنتيمون والقصدير إلى فلز ، فيفصلان ، ثم يذابان فى مخلوط من حمضى الهيدروكلوريك والنتريك ، ويحلل المحلول الناتج بعد ذلك .

وعندما تحتوى السبيكة على الكربون أو الجرافيت يبقى بعد ذوبانها فى الحمض راسب أسود قد يحتوى كذلك على حمض السليسيك .

وفى عملية تحليل السبائك تعين بصورة رئيسية الفلزات الداخلة فى تركيبه ، وعلاوة على ذلك ، فإنه يتم التأكد من وجود الكربون والسليكون والفوسفور والزرنيخ وغيرها فى السبيكة . ولهذا الغرض تؤكسد عينة من السبيكة ، فيتحول من جراء ذلك الكربون الى CO_2 ويتحول Si إلى H_2SiO_3 و P إلى H_3PO_4 و S إلى H_2SO_4 و As إلى H_3AsO_4 وما شابه ذلك ، أى أن العناصر المذكورة تتحول إلى مركبات يسهل كشفها بواسطة التفاعلات الكيفية .

ان أفضل مذيبين للسبائك هما حمضا الكبريتيك والنتريك ، فعند إذابة الفلزات فيهما تتكون مركبات غير متطايرة . وبالإضافة لذلك تذوب فى هذين الحمضين الفلزات التى لا تتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك .

ولتعجيل ذوبان الفلز فى حمض الكبريتيك يضاف أحياناً إلى هذا الأخير فوق أكسيد الهيدروجين المركز .

وعندما تذاب السبيكة فى القلويات فإن الألومنيوم والخارصين ينتقلان

بأكملها إلى المحلول كما تنتقل جزئياً فلزات أخرى . أما القسم المتبقى غير الذواب ، فيذاب فى الأحماض بعد غسله جيداً بالماء الساخن . هذا ويحلل المحلولان القلوى والحمضى كل على حدة .

تحويل المواد غير الذوابة فى الماء والأحماض والقلويات إلى حالة ذوابة

ان الوسائل العامة المتبعة فى تحويل المركبات الضعيفة الذوبان فى الماء والأحماض والقلويات إلى حالة ذوابة هى :

١ ـ الحصول على السحب الصودى ؛

٢ ـ الصهر مع بيروكبريتات البوتاسيوم $K_2S_2O_7$ أو مع كبريتات البوتاسيوم الحمضية $KHSO_4$ ؛

٣ ـ الصهر مع Na_2CO_3 أو مع المخاليط : Na_2CO_3 مع $NaHCO_3$ و Na_2CO_3 مع K_2CO_3 ، و Na_2CO_3 مع $KClO_3$ ، و Na_2CO_3 مع KNO_3 ، و Na_2CO_3 مع Na_2O_2 ، و Na_2CO_3 مع $NaBiO_3$ ، و Na_2CO_3 مع S ، و Na_2CO_3 مع SiO_2 .

فلإذابة Fe_2P الذى لا يذوب فى الماء والأحماض والقلويات تصهر هذه المادة من مخلوط من Na_2CO_3 و Na_2O_2 . فيجرى عندئذ التفاعل التالى :

$$2Fe_2P + 11Na_2O_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} 2Fe_2O_3 + 2Na_3PO_4 + 8Na_2O$$

تعالج الصهارة الناتجة بالماء الساخن : فيذوب كل من Na_3PO_4 و Na_2O ، أما Fe_2O_3 فيبقى على هيئة راسب . ويذاب أكسيد الحديديك فى الحمض . ويحلل الراشح المتكون بعد فصل Fe_2O_3 وكذلك المحلول الناتج من إذابة Fe_2O_3 كل على حدة .

تصهر المركبات غير الذوابة فى الأحماض (أكسيد الحديديك الطبيعى وأكاسيد الألومنيوم والتيتانوم والكروم وغيرها) مع $KHSO_4$ أو $K_2S_2O_7$. وتتحول بيكبريتات البوتاسيوم أثناء التسخين إلى $K_2S_2O_7$ التى تتفكك بعد ذلك مطلقة SO_3 :

$$2KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_7 + H_2O$$

$$K_2S_2O_7 \longrightarrow K_2SO_4 + SO_3$$

أما SO_3 المنطلق ، فيعطى مع أكاسيد الفلزات أملاحاً ذوابة فى الماء :

$$Al_2O_3 + 3SO_3 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3$$

تجرى عملية الصهر مع $K_2S_2O_7$ فى بوتقات من البورسلين أو الكوارتز ذات غطاء . يؤخذ مخلوط من مسحوق دقيق من المادة المدروسة مع كمية من المادة الصاهرة تفوق كتلتها عشر مرات كتلة المادة المدروسة ويسخن حتى درجة حرارة تزيد قليلاً عن درجة حرارة انصهار البيروكبريتات . ويراعى أثناء التسخين ألا تتسرب أبخرة SO_3 من تحت غطاء البوتقة . وبعد نصف ساعة من بدء الانصهار ترفع درجة الحرارة حتى درجة التوهج . يتابع التسخين حتى الحصول على كتلة شفافة . وتترك الصهارة لتبرد ثم تذاب فى الماء .

تصهر السليكات والألومينوسليكات الضعيفة الذوبان فى الأحماض وكذلك الأكاسيد المقاومة للنار مع مواد صاهرة قلوية .

ويقوم فعل Na_2CO_3 على تحويل المركبات غير الذوابة إلى كربونات تذوب فى الأحماض المعدنية :

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaCO_3 + 2HCl \longrightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2$$

ان وجود مواد إضافية (مضافات) فى المركبات المراد صهرها يخفض درجة انصهار الكتل المنصهرة ويساعد على حدوث تفاعلات الأكسدة والاختزال . فهنا ، مثلاً ، تتأكسد مركبات الكروميك إلى كرومات وتتأكسد الفوسفيدات إلى فوسفاتات وهلم جرا .

يجرى الصهر مع Na_2CO_3 فى بوتقات من البلاتين . أما الصهر مع مخلوط من Na_2CO_3 و Na_2O_2 فيتم فى بوتقات من الفولاذ أو النيكل .

وعند الصهر مع Na_2CO_3 أو K_2CO_3 (أو مخلوط منهما) يخلط مسحوق دقيق من المادة المدروسة مع كمية من المادة الصاهرة تفوق ثمانى مرات كمية المادة

الأولى . يوضع المخلوط فى بوتقة وترش عليه بصورة منتظمة كمية من Na_2CO_3 تعادل ضعف كميته . تسخن البوتقة فى الدقائق الخمس عشرة الأولى وهى مكشوفة ، أى بدون غطاء ، ثم تسخن ٢٠ ـ ٣٠ دقيقة وهى مغطاة . وبعد ذلك تبرد بسرعة حيث يغطس أسفلها فى كأس من الماء البارد كى يتم نزع الصهارة عن جدران البوتقة بسهولة . وإذا لم تنفصل الصهارة عن البوتقة أثناء قلبها أو الطرق بلطف على جدرانها بساق زجاجية فإنه يصب الماء فى هذه البوتقة الباردة وتسخن إلى أن تنفصل الصهارة عن جدرانها .

تغلى الصهارة بالماء الساخن ويرشح الراسب المتبقى ثم يغسل جيداً بالماء الساخن وهو على ورقة الترشيح إلى أن تعزل كلياً الأنيونات التى تكون رواسب مع الايونات Ag^+ و Ba^{2+} .

تنتقل أغلبية الأنيونات وبعض الكاتيونات إلى الراشح . فايونات العناصر الأمفوتيرية (Al ، Zn ، Sn وغيرها) تنتقل على هيئة AlO_2^- و ZnO_2^{2-} و SnO_3^{2-} وما شابهها . وعندما يعادل بحذر المحلول القلوى الناتج بحمض الهيدركلوريك تترسب هيدروكسيدات الألومنيوم والخارصين والقصدير وغيرها . وتضاف رواسب الهيدروكسيدات إلى المتبقى غير الذواب فى الماء ثم تذاب جميعاً فى حمض الخليك أو الهيدروكلوريك أو النتريك .

يستخدم محلول الكربونات القلوى لتحليل الأنيونات ، أما المحلول الحمضى فيخصص لتحليل الكاتيونات .

بند ٣ ـ تعيين تركيب مادة مجهولة مستقلة

تجرى تجارب تمهيدية على المادة المجهولة قبل الشروع فى تحليلها بصورة منتظمة .

تجارب تمهيدية : تسمح التجارب التمهيدية بالتأكد من وجود بعض الايونات التى يتعذر الكشف عنها أثناء التحليل المنتظم . فبعض الايونات مثلاً لا يترسب كلياً فى أية مجموعة من المجموعات التحليلية والبعض الآخر يبقى فى الراسب أثناء

عملية ترسيب الكاتيونات والأنيونات بصورة منفردة وهناك فئة ثالثة من الايونات تتفكك أو تتعرض لتغيرات جذرية أثناء التحميض أو التسخين وما شابه ذلك . وأخيراً نضطر إلى ادخال عدد من الايونات إلى المخلوط المدروس أثناء عملية التحليل المنتظمة . ولهذا كله يكشف مسبقاً عن الايونات المذكورة بالطريقة الجزئية وفى عينات خاصة من المحلول الأصلى .

وفيما يلى عدد من التجارب التمهيدية :

١ ـ التسخين فى أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار (انظر الباب الأول ، بند ٧ ، ص ٥٧) ؛

٢ ـ تلوين اللهب (انظر الباب الأول ، بند ٨ ، ص ٥٩) ؛

٣ ـ الحصول على خرزات ملونة (انظر الباب الأول ، بند ٩ ، ص ٦٠) ؛

٤ ـ إذابة المادة (إذا كانت صلبة) فى الماء والأحماض والقلويات وغيرها (انظر بند ٢ ، ص ٥٠١) ؛

٥ ـ اختبار وسط المحاليل المائية ؛

٦ ـ فعل حمض الكبريتيك المخفف (انظر الباب الثامن ، البندان ٣و٤) ؛

٧ ـ فعل حمض الكبريتيك المركز (انظر الباب الثالث ، البندان ٣ و ٤) ؛

٨ ـ فعل المؤكسدات والمختزلات (انظر الباب الثامن ، بنود ٢ و ٣ و ٤) ؛

٩ ـ الكشف عن بعض الكاتيونات : NH_4^+ (انظر الباب الثانى ، بند ٢٦ ، ص ١١٠) و Fe^{3+} (انظر الباب الرابع ، بند ٢٥ ، ص ٢٨٣) و Fe^{2+} (انظر الباب الرابع ، بند ٢٦ ، ص ٢٨٧) .

وبما أن التجارب التمهيدية المذكورة أعلاه قد تمت دراستها فى أبواب هذا الكتاب ، لذا فلا داعى للتوقف عندها ودراستها مجدداً .

وبعد الانتهاء من التجارب التمهيدية يشرع فى عملية التحليل المنتظمة .

التحليل المنتظم : يتم فى أول الأمر الكشف عن الكاتيونات مفترضين أن تركيب المادة المدروسة لا يتميز بوجود كاتيونات من نوع واحد فقط تكوّن أملاحاً

بسيطة وانما تدخل فيه كاتيونات من مجموعات مختلفة قد تكوّن أملاحاً ثنائية أو معقدة . والمادة المدروسة بحد ذاتها قد لا تكون ملحاً ، وانما يمكن أن تكون عبارة عن حمض أو قاعدة أو أكسيد أو هيدريد أو فلز أو لافلز أو غيرها .

تجرى عملية التحليل المنتظم للكاتيونات كما هو مبين أعلاه (انظر الباب السادس ، بند ١١) .

وبعد الكشف عن الكاتيونات يشرع فى تحليل الأنيونات (انظر الباب الثامن ، بنود ١٤ و ٢٦ و ٢٧) .

ولنستعرض الآن بعض الأمثلة على ذلك .

مثال التعرف على مركب مستقل مكون من عدد محدود من الكاتيونات والأنيونات

لندرس مثالاً على كيفية التعرف على مركب مستقل مجهول مكون من عدد محدود من الكاتيونات (كأيونات الهيدروجين مثلاً وكاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية) وعدد محدود آخر من الأنيونات (ولتكن Cl^- ، SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، $C_2O_4^{2-}$ ، OH^-).

يتم التعرف على مركبات من هذا النوع حسب الترتيب التالى : تجارب تمهيدية ، تحليل منتظم للكاتيونات وتحليل الانيونات .

فإذا دلت الدراسة على أن كاتيونات الفلزات لا تدخل فى تركيب المادة المدروسة ، وأن وسط المحلول المائى حمضى ، كانت هذه المادة ، على ما يبدو ، حمضاً يمكن الحكم على تركيبه من خلال الأنيون .

وإذا لم تكتشف فى المحلول المائى للمادة المراد التعرف عليها أنيونات أخرى باستثناء الايونات OH^- التى تجعل هذا المحلول قلوياً ، أمكن اعتبار هذه المادة ، على ما يبدو ، هيدروكسيدا أو أكسيدا لفلز قلوى أو قلوى أرضى .

واستناداً إلى التجارب التمهيدية ومعطيات التحليل المنتظم يمكن الحكم على تركيب المادة المدروسة كما تستخرج صيغتها المحتملة .

ولنفرض أنه يراد تحليل مادة بيضاء اللون ذات بنية بلورية ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ مثلاً) . ومن الطبيعى أن المحلل الكيميائى الذى يقوم بتنفيذ هذه المهمة لا يعرف صيغة هذه المادة .

ان الشكل الخارجى لهذه المادة يدفعنا إلى الافتراض بكل تأكيد بأن تركيبها يخلو من الايونات الملونة . فهذه المادة إذن ليست كرومات (صفراء) أو بيكرومات (برتقالية) أو كوبلتى نتريت (صفراء) أو غيرها من المركبات التى تكون معها كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية مركبات ملونة .

تجارب تمهيدية : ١ ـ التسخين فى أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار . تنطلق أثناء التسخين فى أنبوب كهذا أبخرة الماء ، التى تتكاثف على جدران الأنبوب الباردة . فانطلاق أبخرة الماء يدل على وجود ماء متبلور فى المادة الأصلية ، كما يدل أيضاً على أن المادة الأصلية قد تكون حمضاً أو قاعدة أو ملحاً حمضياً أو قاعدياً .

٢ ـ تلوين اللهب . تلون المادة المدروسة لهب المصباح العديم اللون بلون أصفر مميز . فيمكن الافتراض عندئذ أن الصوديوم يدخل فى تركيب هذه المادة .

ملحوظة . ان هذه النتيجة ليست قطعية . فاللون الاصفر للهب قد يحجب الألوان الناجمة عن وجود عناصر أخرى . ومن ناحية أخرى ، فإن اللون الأصفر قد ينجم عن شوائب مركبات الصوديوم الموجودة فى المادة الرئيسية . ولهذا فإن الحكم النهائى على وجود الصوديوم والعناصر الأخرى لا يمكن تثبيته إلا استناداً إلى التحليل الكيميائى الكامل ومعطيات التحليل الطيفى .

٣ ـ الحصول على خرزات ملونة . لا تلون المادة المدروسة خرزة البورق . إذن ، فلا تدخل فى تركيبها مركبات تكون خرزات ملونة (انظر الباب الأول ، بند ٩) .

٤ ـ ذوبان المادة . المادة المدروسة تذوب فى الماء . وهذا يعنى أنها ليست من ضمن فوسفاتات وكربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية التى لا تذوب فى الماء أو فوسفات وكربونات المغنسيوم أو كبريتات وأكسالات كاتيونات المجموعة الثانية .

٥ ـ اختبار الوسط . تذاب المادة فى الماء ، ويعين pH الوسط (انظر الباب

الرابع ، بند ٧) . فيظهر أن المحلول المائى للمادة المدروسة ذو pH=7 . إذن ، فهذه المادة ليست حمضاً أو قاعدة أو ملحًا محلماً .

٦ ـ تأثير حمض الكبريتيك المخفف . لا تطرأ على المادة أية تغيرات من جراء فعل حمض الكبريتيك المخفف . إذن ، فهذه المادة ليست من الكربونات وذلك لأنه بين العدد المحدود من الأنيونات لا تتفكك سوى الكربونات بفعل الأحماض المخففة مطلقة CO_2 .

٧ ـ تأثير حمض الكبريتيك المركز . لا تطرأ أية تغيرات على المادة بفعل حمض الكبريتيك المركز . وهذا يعنى أن المادة الأصلية لا تتفكك بحمض الكبريتيك .

٨ ـ تأثير المؤكسدات والمختزلات . تضاف إلى عينات منفردة من محلول المادة المدروسة نقطة أو نقطتان من :

(أ) مخلوط من H_2SO_4+KI المخفف ؛

(ب) مخلوط من $H_2SO_4+KMnO_4$ المخفف .

لا ينفصل اليود عندئذ . وهذا يعنى أن المؤكسدات غير موجودة . ولا يزول لون البرمنجنات ، وهذا بدوره يدل على أن المختزلات ، مثل الايونات Cl^- و $C_2O_4^{2-}$ ، غير موجودة أيضاً .

٩ ـ الكشف عن بعض الكاتيونات (الأمونيوم) . لا يوجد الأمونيوم .

السير المنتظم لعملية التحليل : يجرى التحليل المنتظم لكاتيونات المجموعتين الأولى والثانية ويكتشف عن ايونات الصوديوم بتفاعل تشكل البلورات مع خلات اليورانيل تحت الميكرسكوب .

وبعد الكشف عن الكاتيونات يشرع بتحليل الأنيونات ، ولهذا الغرض يعالج المحلول المائى للمادة المدروسة بمحلول كلوريد الباريوم . فيتكون راسب أبيض لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك وهذا يعنى أن ايونات الكبريتات تدخل فى تركيب المادة وأن المادة نفسها عبارة عن $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$.

والحقيقة أن المادة المتعرف عليها ـ $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ ـ بيضاء اللون وبلورية ،

تذوب فى الماء وعديمة الرائحة وتلون لهب المصباح بلون أصفر وتتفكك أثناء تحميصها مطلقة الماء . ومحلولها المائى ذو تفاعل محايد ويكون مع كلوريد الباريوم راسباً أبيض لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك . ويتفاعل محلولها مع خلات اليورانيل مكوناً راسباً أصفر من خلات يورانيل الصوديوم .

أمثلة على التعرف على مادة صلبة مجهولة

مثال ١ : يراد تحليل مادة بلورية ذات لون أخضر باهت [ولنفرض أنها $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] . ويطلب تعيين العناصر الداخلة فى تركيبها .

ان الشكل الخارجى للمادة يدعو إلى الافتراض بأن تركيبها يخلو من الايونات الملونة تلويناً شديداً مثل الكرومات والبيكرومات والمنجنات والبرمنجنات وكوبلتى نتريت وايونات الكوبلت وغيرها .

تجارب تمهيدية : ١ ـ التسخين فى انبوب من الزجاج الصعب الانصهار . تتسامى المادة جزئياً لدى تسخينها فى هذا الأنبوب ويتكون عندئذ منتج أبيض اللون كما تظهر قطرات من الماء . اذن تتفكك المادة المدروسة أثناء التسخين مكونة منتجات طيارة وغير طيارة على حد سواء ، أى يمكن أن تكون ملحاً للأمونيوم والزئبق وقد يدخل فى تركيبها الزرنيخ والأنتيمون . ويدل انطلاق أبخرة الماء على وجود ماء متبلور فى المادة الأصلية . ولكن يجب أن نتذكر أن الماء يتحرر أيضاً أثناء تسخين المركبات العضوية والهيدروكسيدات والأملاح القاعدية والحمضية .

٢ ـ تلوين اللهب . لا تلون المادة المدروسة لهب المصباح العديم اللون بلون مميز ، وهذا يعنى أن المادة لا تحتوى على أملاح البوتاسيوم والكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم والنحاس والرصاص والأنتيمون والزرنيخ والبورون وبعض المركبات الأخرى التى تلون اللهب (انظر الباب الأول ، بند ٨ ، ص ٥٩) .

٣ ـ الحصول على خرزات ملونة . تلون المادة المدروسة خرزة البورق فى لهب المصباح المؤكسد بلون أصفر بنى وتلونها فى اللهب المختزل بلون أخضر . ومن هنا ينتج أن المادة المدروسة تحوى مركبات الحديد .

٤ ـ ذوبان المادة . تذوب المادة المدروسة فى الماء . وهذا يعنى أنها ليست من المواد

غير الذوابة فى الماء كالفوسفات والزرنيخات والسليكات والأكسالات والكربونات والهيدروكسيدات والكبريتيدات (باستثناء الأملاح الموافقة للفلزات القلوية والقلوية الأرضية والأمونيوم) ، وكلوريدات الفضة والزئبقوز والرصاص ، وكبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم والرصاص والزئبقوز وغيرها .

٥ ـ اختبار الوسط . تذاب المادة فى الماء ويعين pH الوسط . فإذا كان الوسط حمضياً دل ذلك على أن المادة المدروسة قد تكون حمضاً أو ملحاً لقاعدة ضعيفة وحمض قوى . أما إذا كان الوسط قلوياً ، فإن المادة قد تكون قاعدة أو أكسيداً قاعديا أو ملحاً لقاعدة قوية وحمض ضعيف .

وطالما يكون المحلول المائى للمادة المدروسة ذا تفاعل حمضى فهذا يعنى أن المادة قد تكون إما حمضاً حراً أو أكسيداً حمضياً أو ملحاً مكوناً من كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض القوية .

٦ ـ تأثير حمض الكبريتيك المخفف . نضيف H_2SO_4 المخفف إلى عينة مستقلة من محلول المادة المدروسة ، فلا نلاحظ أى تأثير لهذا الحمض على المادة . هذا يعنى أن تركيب المادة يخلو من الكربونات والكبريتيتات والثيوكبريتات والنتريتات التى تتفكك بفعل حمض الكبريتيك المخفف مطلقة ثانى أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكبريت وثانى أكسيد النتروجين على الترتيب .

٧ ـ تأثير حمض الكبريتيك المركز . بعد التأثير بـ H_2SO_4 المخفف على المادة المدروسة (المحلول المدروس) يضاف إلى العينة نفسها حمض الكبريتيك المركز . ولا داعى هنا لأخذ عينة جديدة من المادة المدروسة لإجراء هذه التجربة . فإذا كانت المادة تتفاعل مع حمض الكبريتيك المخفف فإن إضافة H_2SO_4 المركز إلى المادة المدروسة مباشرة تجعل التفاعل يسير بسرعة كبيرة ، الامر الذى يؤدى إلى ترذذ محتويات الانبوب . (انتبه ! قد يسبب حمض الكبريتيك حروقاً فى الوجه واليدين) .

لا يؤثر حمض الكبريتيك المركز تأثيراً ملحوظاً على المادة المدروسة . هذا يعنى أن تركيب هذه المادة يخلو من الكلوريدات والثيوسيانات والأكسالات

والكلورات والبروميدات واليوديدات والنترات وفوق الأكاسيد والكرومات والبرمنجنات وغيرها من المركبات التى تتفكك بفعل حمض الكبريتيك المركز مطلقة على التوالى : Cl_2 و HCl أو SO_2 أو CO و CO_2 أو ClO_2 أو HBr و Br_2 أو I_2 أو NO_2 أو O_2 .

٨ ـ تأثير المؤكسدات والمختزلات . تضاف إلى عينات مستقلة من محلول المادة المدروسة نقطة أو نقطتان من :

(أ) محلول من H_2SO_4 المخفف + KI ؛

(ب) محلول من H_2SO_4 المخفف + $KMnO_4$.

لا يلاحظ فى الحالة الأولى انفصال اليود الحر . يعنى ذلك أن تركيب المادة المعينة يخلو من المؤكسدات .

يلاحظ فى الحالة الثانية زوال لون البرمنجنات مما يدل على أن تركيب المادة المدروسة يتضمن المختزلات .

الكشف عن بعض الكاتيونات .

(أ) يكشف عن الايونات NH_4^+ بتسخين كمية صغيرة من المحلول المدروس مع الصودا الكاوية . فانطلاق غاز النشادر عندئذ يعتبر برهاناً على وجود الايونات NH_4^+ فى المادة المدروسة .

(ب) فى عينة مستقلة يكشف عن ايونات الحديديك بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$ ويدل عدم تكوين الراسب على أن المحلول لا يحوى الايونات Fe^{3+} .

(جـ) يجرى فى عينة مستقلة تفاعل على ايونات الحديدوز بواسطة $K_3[Fe(CN)_6]$. فتشكل راسب من أزرق تيرنبل يدل على أن المحلول يحتوى على الايونات Fe^{2+} .

السير المنتظم لعملية التحليل : ترسب كلوريدات فئة الفضة (المجموعة التحليلية الرابعة) . فلا يتكون الراسب ، مما يدل على عدم وجود الايونات Ag^+ و $[Hg_2]^{2+}$ و Pb^{2+} .

يمرر فى محلول حمضى كبريتيد الهيدروجين فلا يتشكل راسب ، ويدل ذلك على عدم وجود ايونات المجموعتين الرابعة والخامسة .

يعالج المحلول الحمضى المشبع بكبريتيد الهيدروجين بـ NH_3 . فيتكون عندئذ راسب أسود هو ، على ما يبدو ، FeS . يرشح الراسب ويدرس للتأكد من وجود الايونات Fe^{2+} فيه .

يضاف إلى الراشح بعد فصل FeS وتفكيك الكمية الزائدة من $(NH_4)_2S$ محلول كربونات الأمونيوم . فلا يتكون راسب ، مما يدل على عدم وجود الايونات Ba^{2+} وSr^{2+} وCa^{2+}.

تجرى فى عينات مستقلة من الراشح تفاعلات للتأكد من وجود الايونات Mg^{2+} و Na^+ وK^+ . وتدل النتائج السلبية لهذه التفاعلات على عدم وجود هذه الايونات فى الراشح .

يمكن التوصل من التجارب المذكورة إلى نتيجة مفادها أن تركيب المادة المدروسة يشمل الايونات NH_4^+ و Fe^{2+} .

ويؤكد تفاعل زوال لون برمنجنات البوتاسيوم أن الايونات Fe^{2+} (المختزلات) موجودة فى المحلول .

وبعد الكشف عن الكاتيونات يشرع بالكشف عن الأنيونات :

(أ) يعالج المحلول المدروس بنترات الباريوم ، فيتكون راسب لا يذوب فى الأحماض . وهذا يعنى أن الايونات SO_4^{2-} موجودة فى المحلول .

(ب) يضاف محلول من $AgNO_3$ إلى المحلول المدروس المعدل مسبقاً بمحلول Na_2CO_3 . لا يتكون راسب . هذا يعنى أن الانيونات التى تترسب على هيئة أملاح الفضة غير موجودة .

يمكن التوصل من التجارب السابقة إلى نتيجة مفادها أن تركيب المادة المدروسة يشمل الايونات SO_4^{2-}و NH_4^+ و Fe^{2+} والماء المتبلور ، وصيغتها هى : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

وفى الواقع فإن $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ مادة بلورية ذات لون أخضر

باهت ، تذوب فى الماء ، وعديمة الرائحة ولا تلون لهب المصباح وتتسامى جزئياً مطلقة الماء . والمحلول المائى لهذا الملح ذو تفاعل حمضى . وتتفاعل هذه المادة مع الصودا الكاوية حيث ينطلق النشادر وتترسب $Fe(OH)_2$. وتتفاعل مع حديدوسيانيد البوتاسيوم مكونة أزرق تيرنبل . وتعطى مع نترات الباريوم راسباً من $BaSO_4$ لا يذوب فى الأحماض . ولا تتفاعل مع نترات الفضة ويوديد البوتاسيوم والأحماض . وتزيل لون محلول البرمنجنات وغير ذلك .

مثال ٢ : لنفرض أنه يراد تحليل مادة صلبة مجهولة سوداء اللون . ويطلب تعيين تركيبها .

المظهر الخارجى للمادة المدروسة : مادة صلبة ، لا تتمتع ببنية بلورية معينة ، لونها أسود ، وعديمة الرائحة .

ان اللون الاسود للمادة يدفع إلى الافتراض بأن هذه المادة إما أن تكون كبريتيداً ما (Ag_2S ، HgS ، PbS ، Bi_2S_3 ، CuS ، NiS ، CoS ، FeS ، Fe_2S_3 وغيرها) أو أكسيداً أو هيدروكسيداً للكوبلت الثلاثى التكافؤ أو النيكل أو المنجنيز الرباعى التكافؤ (Co_2O_3 ، $Co(OH)_3$ ، Ni_2O_3 ، $Ni(OH)_3$ ، MnO_2 وغيرها) أو أحد المركبين التاليين : Ag_2O و BiI_3 وغيرها .

تجارب تمهيدية : ينفصل الماء أثناء التسخين فى أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار . ولا يلون هذا المركب لهب المصباح العديم اللون . وتتلون خرزة البورق فى اللهب المؤكسد بلون بنى محمر وتتلون فى اللهب المختزل بلون رمادى مائل إلى البنفسجى .

يدل الماء المنطلق أثناء التسخين على أن المادة المدروسة قد تحتوى على ماء متبلور أو مركبات عضوية أو هيدروكسيدات أو أملاح قاعدية أو حمضية . وعلى ما يبدو ، فإن المادة لا تحوى أملاحاً تلون اللهب بألوان مميزة . أما تلوين خرزة البورق ، فيؤكد وجود مركبات النيكل .

لا تذوب المادة المدروسة فى الماء وحمض الهيدروكلوريك المخفف ولكنها تذوب فى حمض الهيدروكلوريك المركز حيث ينطلق عندئذ غاز الكلور . ويكون المحلول الناتج ملوناً باللون الأخضر . ولا تطرأ على المحلول أية تغيرات واضحة

عندما يضاف اليه حمض الكبريتيك المركز أو المخفف .

وبناء على لون المحلول يمكن الافتراض بأن المادة المدروسة تحوى مركبات لنيكل أو النحاس أو الكروميك . أما انطلاق غاز الكلور فيدفع الى الاستنتاج بأن المادة المدروسة هى مؤكسد يؤكسد الايونات Cl^- الى كلور حر .

ولا حاجة هنا الى اجراء تجارب لاحقة للتأكد من وجود المؤكسدات (KI + H_2SO_4) .

وتعطى تجربة الكشف عن المختزلات نتائج سلبية ($H_2SO_4 + KMnO_4$) كما تعطى التجارب التمهيدية للكشف عن الايونات NH_4^+ وFe^{3+} وFe^{2+} نتائج سلبية أيضا .

السير المنتظم لعملية التحليل : ١ ـ الكشف عن الكاتيونات . (أ) يمكن التوصل الى نتيجة مفادها أن المادة المدروسة لا تحوى كاتيونات فئة الفضة وذلك لأنه لا يتكون راسب عند معالجتها بحمض الهيدروكلوريك . يخفف قسم من محلول المادة فى حمض الهيدروكلوريك بالماء ، ويلاحظ تشكل الراسب المحتمل (تفكك المركبات المعقدة) . فاذا لم يتكون الراسب اعتبر ذلك برهانا نهائيا على أن المادة المدروسة لا تحوى كاتيونات فئة الفضة .

(ب)لا يتكون راسب أثناء التأثير على المحلول الحمضى بكبريتيد الهيدروجين . اذن ، فكاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة غير موجودة .

(جـ)يقلى المحلول الحمضى المشبع بكبريتيد الهيدروجين بمحلول من NH_3 . يتكون عندئذ راسب أسود ، مما يدل على أن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة موجودة فى المحلول . ترسب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة بمحلول $(NH_4)_2S$. يفصل الراسب الناتج ويحلل (انظر الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص ٣١٢) . فيثبت من نتيجة التحليل وجود ايونات النيكل .

(د)يحاول فى المحلول الناتج بعد فصل كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة الكشف عن وجود كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية كما هو مبين فى المثال ١ . فتدل نتيجة التحليل

على عدم وجود كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية .

٢ ـ الكشف عن الأنيونات . يغلى القسم المتبقى بعد تحليل الكاتيونات والعائد لمحلول المادة فى حمض الهيدروكلوريك ، مع Na_2CO_3 . فيترسب النيكل عندئذ ويفصل بالترشيح . يعادل الراشح ثم يستخدم المحلول الصودى المحضر بهذه الطريقة من أجل الكشف عن الأنيونات .

وبمقارنة نتائج هذه الدراسة نصل الى نتيجة مفادها أنه لا توجد فى المحلول ، باستثناء الايونات Cl^- ، أية أنيونات أخرى . ولكن الايونات Cl^- قد أدخلت الى المحلول عند اضافة حمض الهيدروكلوريك . لذا فمن الضرورى التأكد من أن المادة الأصلية تحتوى فعلا على ايونات الكلوريد (انظر الباب الثامن ، بند ٦ ، ص ٤٢٥) . فنتائج التحليل تؤكد أن المادة الأصلية لا تحتوى على الايونات Cl^-.

اذن ، فالمادة المدروسة هى أكسيد أو هيدروكسيد النيكل . ويذوب كل من أكسيد وهيدروكسيد النيكلوز فى حمض الهيدروكلوريك المخفف الا أن لونهما أخضر وليس أسود .

وبناء على هذا ، نصل الى نتيجة تقول بأن المادة المدروسة هى أكسيد أو هيدروكسيد النيكل الثلاثى التكافؤ . والحقيقة أن Ni_2O_3 و $Ni(OH)_3$ لا يذوبان فى حمض الهيدروكلوريك المخفف ، ويشبه لون كل منهما لون المادة المدروسة . والبرهان الأساسى على هذه النتيجة هو أن كلا من أكسيد وهيدروكسيد النيكل الثلاثى التكافؤ يؤكسد بالفعل ايونات الكلور مكونا غاز الكلور .

أما ظهور قطرات من الماء على جدران انبوب الاختبار فيقنع المحلل الكيميائى بأن المركب المدروس هو $Ni(OH)_3$.

مثال على تحليل محلول مادة مستقلة

ان تحليل محلول من مادة مستقلة أبسط من تحليل هذه المادة وهى صلبة ، وذلك لأنه يستغنى هنا عن عملية تحويل المادة المدروسة الى محلول .

فمثلا ، يراد تحليل محلول أخضر اللون لمادة مستقلة ، ويطلب تعيين تركيب المادة المذابة .

يمكن الافتراض ، بناء على المظهر الخارجي للمحلول ، بأن ايونات النحاس أو النيكل أو الكروميك تدخل فى تركيب المادة المدروسة .

تجارب تمهيدية : ١ ـ تلوين اللهب . تلون المادة المدروسة لهب المصباح العديم اللون بلون بنفسجي . اذن يحتمل وجود ايونات البوتاسيوم فى المحلول .

٢ ـ الحصول على خرزات ملونة . تلون المادة المدروسة خرزة البورق بلون أخضر . اذن ، فمن المحتمل وجود ايونات الكروم والنحاس والمولبدنوم والفاناديوم .

٣ ـ تعيين pH المحلول . لنفرض أن pH الوسط تساوى 13 . فهذا يعنى أن الوسط شديد القلوية . عندئذ لا يلاحظ انطلاق NH_3 . ولا توجد فى محلول قلوى الكاتيونات التى تكون أكاسيد وهيدروكسيدات ($[Hg_2]^{2+}$ و Bi^{3+} و Hg^{2+} و Fe^{2+} و Ti^{4+} و Mg^{2+} وغيرها) . كما يحتمل وجود الكاتيونات التى لاتعطى فى محلول قلوى أكاسيد وهيدروكسيدات صعبة الذوبان (Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} ، As^{5+} ، As^{3+}) ، وكذلك الكاتيونات التى تذوب هيدروكسيداتها فى كمية زائدة من المادة القلوية (Sn^{2+} ، Sn^{4+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Al^{3+} ، Zn^{2+} ، Cr^{3+}) .

٤ ـ تأثير حمض الكبريتيك . لا تطرأ أية تغيرات ملحوظة على المحلول أثناء التأثير عليه بحمض الكبريتيك المخفف والمركز .

٥ ـ تأثير المؤكسدات والمختزلات . تحمض عينة مستقلة بالحمض ويضاف اليها محلول KI . فلا ينفصل اليود . اذن لا توجد مؤكسدات فى المحلول . تحمض عينة أخرى بـ H_2SO_4 وتضاف اليها بضع نقاط من محلول $KMnO_4$ ويسخن المخلوط . فيزول لون محلول $KMnO_4$ مما يدل على وجود المختزلات فيه ، كما يتلون المحلول بلون برتقالى ، الأمر الذى يؤكد وجود الايونات Cr^{3+} التى تتأكسد متحولة الى الايونات $Cr_2O_7^{2-}$.

٦ ـ الكشف عن بعض الكاتيونات . يبدأ عادة تحليل الكاتيونات بالكشف عن الايونات NH_4^+ و Fe^{2+} و Fe^{3+}. ولا حاجة هنا لمثل هذا الكشف نظرا لأن وسط المحلول المدروس شديد القلوية ، ولأن هذا المحلول لا يحتوى على راسب ، ولا تنتشر منه رائحة النشادر .

فلو كانت الايونات NH_4^+ موجودة فى وسط شديد القلوية لا نفصل النشادر . ولتشكل راسب فيما لو كانت الايونات Fe^{2+} و Fe^{3+} موجودة فى وسط قلوى . اذن ، فهذه الكاتيونات ليست موجودة فى محلول المادة المدروسة .

التحليل المنتظم : ١ ـ يضاف الى عينة صغيرة من المحلول المدروس ، نقطة فنقطة ، حمض الهيدروكلوريك وذلك بهدف ترسيب كلوريدات فئة الفضة (كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة) . ولدى تحميض المحلول بحذر يظهر تعكر يختفى عند اضافة HCl . اذن توجد فى المحلول المدروس كاتيونات تكوّن اما هيدروكسيدات تذوب فى كمية زائدة من المادة القلوية أو مركبات معقدة تتفكك بالحمض . ويبدو أنه لا توجد فى المحلول كاتيونات فئة الفضة ، التى ترسب بحمض الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات ، وأملاح كبريتية تتفكك بفعل الحمض مكونة رواسب من الثيوأنهيدريدات ، وأملاح ذوابة لحمض السيليسك (السليكات) تتفكك مكونة حمض السليسيك .

٢ ـ يمرر فى المحلول الحمضى كبريتيد الهيدروجين . لا يتكون راسب ، مما يدل على عدم وجود ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة .

٣ ـ يعادل بالنشادر المحلول الحمضى المشبع بكبريتيد الهيدروجين . فيظهر عندئذ راسب أخضر مائل الى الرمادى . يرشح هذا الراسب ويدرس فيتبين وجود الايونات Cr^{3+} فيه .

٤ ـ يحمض الراشح ويغلى لفصل H_2S منه . يضاف الى المحلول الخالى من الايونات S^{2-} مخلوط من محاليل NH_4Cl و NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$. لا يتكون راسب ، الأمر الذى يؤكد عدم وجود الايونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} فى المحلول .

٥ ـ تجرى على عينات مستقلة من الراشح تفاعلات لاكتشاف كاتيونات الفلزات القلوية ، فيتأكد وجود الايونات K^+ .

الكشف عن الأنيونات : (أ) يعادل المحلول المدروس ويضاف اليه محلول $Ba(NO_3)_2$. لا يتكون راسب . اذن فالأنيونات التى تترسب بالايون Ba^{2+} غير موجودة .

(ب) يحمض المحلول الاصلى بحمض النتريك ويضاف اليه محلول من $AgNO_3$. فلا يتكون راسب . ولا يتكون راسب عند تعديل المحلول أيضا . اذن لا توجد الأنيونات التى تترسب بالايون Ag^+.

(جـ) تجرى تفاعلات خاصة على الأنيونات التى لا تترسب بالايونات Ba^{2+} و Ag^+ . وتكون النتائج سلبية .

يمكن التوصل من التجارب السابقة الى نتيجة مفادها أن الايونات K^+ و Cr^{3+} تدخل فى تركيب المادة المدروسة . وعلى ما يبدو ، فانه توجد فى المحلول المدروس أورثوكروميت البوتاسيوم K_3CrO_3 أو ميتاكروميت البوتاسيوم $KCrO_2$.

والحقيقة أن كروميت البوتاسيوم مادة تذوب فى الماء ولونها أخضر . والمحلول المائى لكروميت البوتاسيوم ذو تفاعل شديد القلوية . وتلون الأملاح البوتاسيومية لهب المصباح العديم اللون بلون بنفسجى ، كما تلون مركبات الكروم خرزة البورق بلون أخضر . ولا تدخل فى تركيب كروميت البوتاسيوم أية أنيونات باستثناء الأنيونات CrO_4^{--} و CrO_3^-. ولا تفصل مركبات الكروميك I_2 من محلول KI وهى تزيل لون محلول $KMnO_4$ مكونة مركبات الكروم السداسى التكافؤ .

بند ٤ ـ تحليل السبائك

يتميز تحليل السبائك بعدد من الخصائص . وتتلخص الخاصة الأولى (الناجمة عن توزيع العناصر الكيميائية فى السبائك بشكل غير منتظم) فى أنه عند تحليل السبائك يوجه اهتمام خاص الى قضية أخذ عينة وسطية من المادة الخاضعة للدراسة والموجودة على هيئة كتل مصبوبة أو أقراص أو قطع مسبوكة أو مصنوعات معينة . وتؤخذ العينات من السطح ومن أعماق مختلفة حيث تثقب المادة فى اتجاهات مختلفة .

والخاصة الثانية (الناجمة عن طريقة أخذ العينة الوسطية) تتلخص فى أن العينة المأخوذة عن طريق الثقب الآلى والسحق فى بوتقة من الفولاذ ، يجب ألا

تحتوى على شوائب غريبة . ولهذا تغسل العينة المسحوقة بالاثير وتجفف قبل البدء بعملية التحليل .

أما الخاصة الثالثة (الناجمة عن مواصفات تتمتع بها بعض السلع المعدنية) ، فتتلخص فى أن العينة المأخوذة من المادة المراد تحليلها (قطعة من آلة أو جهاز ما) يجب أن تبقى فى حالتها الأصلية وغير تالفة . وأحيانا تكون القطع المعدنية صغيرة جدا لدرجة أنه من المتعذر أخذ نثارة منها . فيجرى التحليل عندئذ بطريقة التحليل بدون نثارة (انظر الباب الأول ، بند ٤ ، ص ٥٤) كى لا تتلف القطعة .

التعرف على نوع السبيكة : يجرى الكشف عن العناصر الكيميائية الموجودة فى السبائك بالطريقة الجزئية غالبا وبواسطة التفاعلات النقطية وتفاعلات تشكل البلورات تحت الميكروسكوب .

الا أنه من المفضل أن يعين ، قبل كل شئ ، نوع السبيكة . فالتعرف على نوع السبيكة لا يحتاج ، كقاعدة عامة ، الى سحقها مسبقا ويتم بطريقة التحليل بدون نثارة .

ان انتماء السبيكة المعنية الى نوع معين ، يمكننا من التنبؤ بتركيبها المحتمل ، وذلك بدرجة كبيرة من التأكد . فالسبائك الألومنيومية تحوى المغنسيوم والحديد والسليكون والتيتانيوم والنحاس والخارصين والمنجنيز والنيكل وغيرها ، أما السبائك النحاسية فتحوى القصدير والخارصين والرصاص والأنتيمون والبزموت والحديد والنيكل والسليكون والفوسفور وغيرها .

وقبل البدء بتحليل السبيكة يوجه انتباه خاص الى لونها والى تأثير الأحماض والقلويات عليها .

فانواع الفولاذ وحديد الزهر تحتوى على عنصر أساسى هو الحديد ولونها رمادى أو فضى ، وتذوب فى حمضى الكبريتيك والهيدروكلوريك . وللكشف عن الحديد تذاب السبيكة أثناء التسخين فى عدة نقاط من حمض الهيدروكلوريك المركز . وقبل انتهاء الذوبان تضاف نقطة من HNO_3 ويترك المحلول ليبرد ثم تضاف بعد ذلك نقطة من محلول NH_4NCS . فيظهر لون أحمر دموى فى حال وجود الايونات Fe^{3+} .

الشبه (brass) والبرونز (bronze) تحتوى على عنصر أساسى هو النحاس ، وتتميز بلون أصفر أو ذهبى ، وتذوب فى HNO_3 . وللكشف عن النحاس تذاب كمية قليلة من السبيكة فى بضع نقاط من HNO_3 المركز ثم يضاف اليها محلول مركز من النشادر . فى وجود الايونات Cu^{2+} يظهر لون أزرق شديد .

السبائك الخفيفة تحتوى على عنصر أساسى هو الألومنيوم ولونها أبيض ـ فضى ، وتذوب فى NaOH . وللكشف عن الألومنيوم تعالج كمية قليلة من السبيكة ببضع نقاط من محلول NaOH المركز . فينطلق الهيدروجين فى حال وجود الألومنيوم . هذا ولا تتفاعل القلويات مع السبائك المغنسيومية .

تستخدم طرائق مختلفة لاذابة السبائك وذلك تبعا لتركيبها . فللكشف مثلا عن المغنسيوم فى السبائك المغنسيومية تعالج العينة بنقطة من محلول حمضى من $Fe_2(SO_4)_3$. فاذا ظهر راسب بنى محمر من $Fe(OH)_3$ دل ذلك على وجود المغنسيوم . هذا وان السبائك الألومنيومية لا تتفاعل على هذا النحو .

بعد تعيين نوع السبيكة تذاب كمية قليلة منها فى الأحماض أو القلويات أو تصهر مع صهارات مناسبة .

وبعد ذوبان السبيكة يكشف عن ايونات العناصر المنفردة بتفاعلات خاصة أو يجرى تحليل منتظم لهذا الغرض .

تحليل الفولاذ : يمكن أن توجد فى أنواع الفولاذ ، بالاضافة الى الحديد ، العناصر التالية : المنجنيز والكروم والنيكل والكوبلت والفاناديوم والمولبدنوم والتنجستن والتيتانيوم والزركونيوم والكربون والسليكون والفوسفور والكبريت وغيرها . وعادة لا يكشف عن الفوسفور والكبريت والكربون وغيرها . وعادة لا يكشف عن الفوسفور والكبريت والكربون فى أنواع الفولاذ وانما يتم تعيينها كميا .

يؤخذ ٠,١ جرام من مسحوق ناعم من الفولاذ ويذاب مع التسخين فى ١ ـ ٢ مل من H_2SO_4 المخفف فى جفنة من البورسلين . وبعد انتهاء التفاعل تضاف بضع نقاط من HNO_3 المركز بغية أكسدة الكربون والكربيدات الموجودة فى المادة السوداء التى تكونت من جراء التفاعل .

فى حال وجود التنجستن يتكون راسب أصفر من حمض التنجستنيك مع شائبة من H_2SiO_3 :

$$W + 2HNO_3 \longrightarrow \downarrow H_2WO_4 + 2NO$$

انقل المخلوط إلى أنبوب اختبار وافصله بآلة الطرد المركزى :

المحلول ١	الراسب ١
$Ti^{4+}, Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, V_4O_{12}^{4-}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$	$H_2SiO_3 + H_2WO_4$

الكشف عن التنجستن : اغسل الراسب ١ بحمض الهيدروكلوريك المخفف وتأكد من وجود التنجستن . ولهذا الغرض يختزل قسم من الراسب فى محلول حمض الهيدروكلوريك القوى بواسطة الخارصين أو $SnCl_2$. فيظهر لون أزرق فى حال وجود التنجستن (أنظر الباب السابع ، بند ٤ ، ص ٤١٣) .

الكشف عن السليكون : تستخدم عينة أخرى من الراسب ١ للكشف عن H_2SiO_3 (أنظر الباب الثامن ، بند ٢٤ ، ص ٤٧٢) .

أضف إلى المحلول ١ كمية زائدة من محلول من NaOH تركيزه ٦ ع وسخن المخلوط .

المحلول ٢	الراسب ٢
MoO_4^{2-} , VO_3^-	$Mn(OH)_2, Ti(OH)_4, Cr(OH)_3, Fe(OH)_3, Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$

افصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزى واغسله

الكشف عن Ti^{4+} : أذب قسما من الراسب ٢ ، المغسول جيدا ، فى حمض الهيدروكلوريك المخفف واكشف عن Ti^{4+} بواسطة H_2O_2 وفى وجود H_3PO_4 (أنظر الباب الرابع ، بند ٣١ ، ص ٣٠٣) .

الكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة : يكشف عن كاتيونات المجموعة الثالثة كما هو مبين سابقا (أنظر الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص ٣١٢) .

الكشف عن الفاناديوم : اكشف عن V^{5+} حيث أن وجوده يعطى لونا أحمر

ناجما عن التأثير الذى يحدثه H_2O_2 على الأيون VO_3^- (أنظر الباب السابع ، بند ٢ ، ص ٤١٠) .

الكشف عن المولبدنوم : اكشف عن Mo^{5+} حيث يتكون فى وجوده مركب معقد من Mo^{5+} مع الأيونات NCS^- ملون بلون أحمر (أنظر الباب السابع ، بند ٣ ، ص ٤١٢) .

بند ٥ ـ تحليل مخلوط من المواد اللاعضوية

خلافا لدراسة المواد وهى على انفراد ، فانه يفضل عند تحليل مخلوط من المواد اللاعضوية أن تعين فقط الكاتيونات أو الأنيونات التى يحتوى عليها المخلوط المعنى .

وعلى هذا الأساس ، فان المهمة هنا تنحصر فى القيام بتحليل منتظم لمخلوط من الكاتيونات والأنيونات .

يخضع المخلوط لتجارب تمهيدية (أنظر بند ٣ ، ص ٥٠٨) ثم يقسم إلى ثلاث عينات يكشف فى إحداها عن الكاتيونات ويكشف فى العينة الثانية عن الأنيونات بعد أن تحضر بصورة موافقة ، أما العينة الثالثة فتترك كعينة احتياطية تستخدم فى حال ما إذا اقتضى الأمر القيام بتفاعلات تأكيدية للكشفين السابقين . وتسبق دراسةَ الأنيونات عملية الكشف عن الكاتيونات وذلك لأن وجود بعض الكاتيونات فى المحلول يحتم عدم وجود عدد من الأنيونات .

وهكذا ، فإذا طلب منا تحليل مادة تذوب فى الماء ودل التحليل على أن كاتيونات الباريوم والفضة تدخل فى تركيبها فانه من العبث عندئذ التفتيش فى محلول هذه المادة عن الأيونات SO_4^{2-} و Cl^- .

وإذا كانت المادة المدروسة عبارة عن محلول محايد شفاف وعديم اللون ، فإنه من الطبيعى أن نتوقع عدم وجود أيونات ملونة فيها ، وأن الكاتيونات والأنيونات التى تتحد مكونة رواسب فى محلول محايد غير موجودة أيضا . فمثلا ، ان وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ينفى وجود الفوسفات والكربونات والكبريتيدات وما شابهها ، كما أن وجود كاتيون الكالسيوم ينفى وجود الكربونات والفوسفات والأكسالات وغيرها .

تدل طبيعة وسط المحلول المدروس على احتمال وجود أو عدم وجود بعض الكاتيونات والأنيونات فيه . فمثلا ، إذا كان وسط المخلوط المدروس قلويا شديدا ، وكان محلوله عديم اللون ، ولا تفوح منه رائحة النشادر ، دل ذلك كله على أنه لا توجد فيه الأيونات NH_4^+ والكاتيونات التى تكوّن فى محلول قلوى راسبا من الهيدروكسيدات (مثل Bi^{3+} و Hg^{2+} وغيرها) وكذلك جميع الأنيونات الملونة والكاتيونات التى تكوّن مركبات تذوب فى محلول قلوى (مثل Cr^{3+} و Cu^{2+} وغيرها) . ففى هذه الحالة يمكن افتراض وجود أملاح الفلزات القلوية المتكونة من الأحماض الضعيفة : كالسيانيدات والألومينات والكربونات والكبريتيتات والثيوزرنيخات والقصدبريتات والقصديرات والفوسفات والزرنيخات والرصاصيتات والرصاصات والخارصينات والأنتيمونات والفاندات والتنجستنات والمولبدات وغيرها .

وإذا كان المحلول المدروس ملونا وتفوح منه رائحة النشادر ولا يحتوى على راسب دل ذلك على خلوه من الكاتيونات التى تترسب بمحلول NH_3 على هيئة هيدروكسيدات (مثل الأيونات Fe^{3+} و Bi^{3+} وغيرها) والأنيونات التى تعطى فى محلول قلوى رواسب مع بعض الكاتيونات الموجودة فى المحلول المدروس (مثل الأيونات $C_2O_4^{2-}$ و PO_4^{3-} التى تكون رواسب مع أيونات الكالسيوم) . ومن المحتمل فى هذه الحالة أن توجد فى المحلول المدروس الكاتيونات التى تكوّن مع NH_3 مركبات معقدة ملونة (Cu^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} وغيرها) .

ان الملاحظات والمشاهدات الأولية يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار أثناء التحليل المنتظم للكاتيونات (أنظر الباب السابع ، بند ١١) والأنيونات (أنظر الباب الثامن ، بند ٢٧) أما النتائج النهائية فتوضع بناء على التجارب التمهيدية والمشاهدات والتحليل المنتظم . وأخيرا تدون نتائج التحليل فى دفتر المخبر .

الطرائق الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية فى التعرف على المواد . طرائق فصل المواد

تعرف، بالإضافة إلى الطرائق الكيميائية فى التحليل الكيفى ، طرائق أخرى للتعرف على العناصر الكيميائية ومركباتها . فمثلا ، يمكن الكشف عن هذه المادة أو تلك بطرائق التحليل الفيزيائية دون اللجوء إلى التفاعلات الكيميائية (أنظر «التمهيد» بند ٩) أو بالطرائق الفيزيائية الكيميائية وذلك بدراسة وملاحظة الظواهر الفيزيائية التى تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية (أنظر «التمهيد» بند ١٠).

ونورد فيما يلى طرائق التحليل الكيفى التى تنتمى إلى هذه الفئة من الطرائق المسماة غالبا بالطرائق الآلية :

١ ـ الطريقة الطيفية ؛

٢ ـ الطريقة الاشعاعية ؛

٣ ـ الطريقة الكروماتوغرافية ؛

٤ ـ الطريقة الاستقطابية وغيرها .

وغالبا ما تجمع الطرائق الكيميائية مع طرائق التحليل الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية مما يؤمن حساسية أكبر ويعطى نتائج أدق . فازدياد كل من حساسية وانتقائية الطرائق يلعب دورا هاما فى تحليل المواد النقية جدا التى تحوى كميات قليلة جدا من الشوائب . ولتعيين الكميات القليلة (آثار) من الشوائب تستخدم طرائق الفصل المسبق وتركيز (اغناء) الشوائب الميكروئية . ومن بين هذه الطرائق :

١ ـ الطرائق الكروماتوغرافية ؛

٢ ـ الاستخلاص ؛

٣ ـ الترسيب المشترك ؛

٤ ـ تقطير المركبات المتطايرة وبعض الطرائق الأخرى .

وبجمع طرائق التركيز هذه أو تلك مع طرائق التحليل الفيزيائية أو الفيزيائية الكيميائية ، يمكن بلوغ درجة عالية من الحساسية تفوق عدة مرات حساسية كل طريقة على حدة . فمثلا إذا طبقت طريقة الاستخلاص المسبق للشوائب المراد تعيينها ثم تلى ذلك استخدام التحليل الطيفى ازدادت دقة تعيين هذه الشوائب من 10^{-4} ـ 10^{-5}٪ إلى 10^{-6} ـ 10^{-7}٪ .

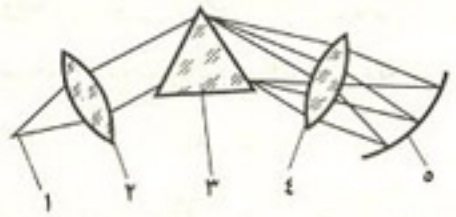
بند ١ ـ معلومات موجزة حول طرائق التحليل الطيفية

كما هو معروف ، فإنه عند غمس سلك من البلاتين فى مركب كيميائى طيار بحيث يلتصق قليل منه على السلك ثم تعريض هذا السلك للهب المصباح العديم اللون ، فان اللهب يتلون بلون مميز . فمركبات الصوديوم ، مثلا، تلون اللهب بلون أصفر وتلونه مركبات البوتاسيوم بلون بنفسجى ومركبات النحاس بلون أخضر وهكذا (أنظر الباب الأول ، بند ٨ ، ص ٥٩) .

ويتوقف لون اللهب هذا على أن المادة المعرضة للهب المصباح تتفكك حراريا عند درجة حرارة مرتفعة (٢٠٠٠ ـ ٣٠٠٠° مطلقة) وتعطى ذرات حرة تشع ضوءا يتألف من مجموعة معينة من أطوال الموجات خاصة بكل عنصر . ويتعلق لون الضوء بطول الموجة . فاللون الأحمر يوافق طول الموجة الأكبر فى الضوء المرئى فى حين يوافق اللون البنفسجى طول الموجة الأصغر . وتسمى الطريقة التى تعتمد على دراسة طيف أبخرة المادة المدروسة بالتحليل الطيفى . ففى التحليل الطيفى الكيفى يوزع الاشعاع الاجمالى لكل عنصر فى الفراغ حسب أطوال الموجات وذلك فى أجهزة ضوئية خاصة . ويسمى اشعاع مصدر الضوء المتكون فيها والموزع حسب أطوال الموجات بالطيف الخطى .

يبين الشكل ٥٣ مخطط جهاز الطيف الموشورى الذى يسمى براسم الطيف (spectrograph) أو المطياف . يمر الضوء القادم من المصدر خلال الفتحة أو الشق ١ ويسقط على العدسة المجمعة ٢ التى توجه حزمة متوازية من الضوء نحو الموشور

٣ . ويحلل موشور الجهاز الطيفى الضوء حسب أطوال الأمواج . وتخرج الحزم الضوئية ذات أطوال الأمواج المختلفة من الموشور وتسقط على العدسة المقربة ٤ ثم تتجمع على السطح البؤرى ٥ حيث يظهر عليه عدد من الأشكال الوحيدة اللون تمثل الفتحة ١ ، أى نحصل عندئذ على مجموعة من الخطوط .



الشكل ٥٣ . مخطط راسم الطيف الموشورى :

١ ـ الشق ، ٢ ـ العدسة المجمعة ، ٣ ـ الموشور ، ٤ ـ العدسة المقربة ، ٥ ـ السطح البؤرى

ان الطيف الذرى لأى عنصر هو طيف خاص بذلك العنصر ، أى أن ذرات هذا العنصر تعطى دوما فى ظروف معينة عددا ثابتا من الخطوط ذات أطوال الموجات المعروفة بدقة . ولهذا ، فانه عندما تكتشف فى طيف مادة مدروسة عدة خطوط (خطان أو ثلاثة عادة) خاصة بعنصر معين فانه يمكن القول بأن هذا العنصر موجود فى المادة . وتسمى مثل هذه الطريقة بالتحليل الكيفى الانبعاثى أو التحليل الطيفى الذرى الانبعاثى . وتنتمى هذه الطريقة إلى طرق التحليل الفيزيائية وتستخدم فى التحليل الكيفى والكمى على حد سواء . هذا ويستعان بجداول الخطوط الطيفية من أجل دراسة وتحليل الأطياف .

اذن ، فالمخطط الأساسى للتحليل الطيفى يتضمن ثلاث مراحل رئيسية هى :

١ ـ تبخير المادة المدروسة واثارة ذراتها ؛

٢ ـ تحليل الاشعاع الاجمالى إلى طيف بواسطة جهاز الطيف ؛

٣ ـ تسجيل الاشعاع والتعرف على مكونات الطيف .

ان كل مرحلة من المراحل المذكورة يمكن تنفيذها بعدة طرق مختلفة اختلافا مبدئيا ، مما يؤدى إلى وجود عدد كبير من أساليب التحليل الصالحة للتطبيق .

ونذكر على سبيل المثال أن عمليتى التبخير والاثارة يمكن تحقيقها ليس فقط فى اللهب من مختلف الأنواع (الغاز المضىء ـ الهواء ؛ الأسيتيلين ـ الهواء ؛ الأسيتيلين ـ الأكسيجين) وإنما فى عدد كبير من مصادر الضوء الكهربائية كالأقواس الكهربائية (٤٠٠٠ ـ ٧٠٠٠ درجة مطلقة) أو الشرارات (٥٠٠٠ ـ ١٠٠٠٠ درجة مطلقة) . هذا ويمكن بواسطة المولدات الكهربائية الحصول على تفريغات كهربائية بالمواصفات المطلوبة .

ان الحصول على الأطياف وتسجيلها يتم أيضا فى أجهزة طيفية متنوعة التصميم ، ولكن لا بد من أن تدخل فى تركيبها جميعا العدسات والفتحات والمواشير أو شبكات الانعكاس وأجهزة للتسجيل .

ولدى ادخال مركبات من عناصر مختلفة فى لهب المصباح يلاحظ بالعين المجردة أن هذا اللهب قد تلون بألوان مختلفة كالأصفر والأزرق والأخضر والأحمر وغيرها . فتلوّن لهب المصباح باللون الأصفر من جراء مركبات الصوديوم وتلونه باللون البنفسجى من جراء مركبات البوتاسيوم وباللون الأخضر من جراء مركبات النحاس يعود إلى أن خط اللون الأصفر هو الغالب فى طيف الصوديوم وخط اللون البنفسجى هو الغالب فى طيف البوتاسيوم وخط اللون الأخضر هو الغالب فى طيف النحاس وهكذا .

ولقد دلت دراسة الأطياف الضوئية على أنها لا تقتصر على المجال المرئى (٤٠٠٠ ـ ٧٦٠٠ أ) بل تتعداه إلى مجال الأمواج القصيرة (أقل من ٤٠٠٠ أ ، أطياف ما فوق البنفسجى) ومجال الأمواج الأطول (أكبر من ٧٦٠٠ أ ، الأطياف تحت الحمراء) . ولهذا ، فإن دراسة الخواص الضوئية لمختلف المركبات تغطى ليس فقط المجال المرئى وانما مجالى الطيف ما فوق البنفسجى وتحت الأحمر أيضا .

ان إجراء التحليل الطيفى فى كل مجال من هذه المجالات يتطلب استخدام أجهزة ضوئية خاصة تختلف على وجه الخصوص بالمادة التى تصنع منها المواشير والعدسات . كما أن تسجيل الضوء المفكك فى الجو يمكن أن يتم فى أجهزة مختلفة النوع أيضا . أما أجهزة الطيف الأكثر انتشارا ، فهى :

١ ـ أجهزة التسجيل البصرى : الستيلومتر والسبكتروسكوب والستيلوسكوب ؛

٢ ـ أجهزة التسجيل التصويرى : راسم الأطياف ؛

٣ ـ أجهزة التسجيل الضوئى الكهربائى : مقاييس الكوانتا .

فى المجال المرئى يمكن اجراء التحليل الطيفى بواسطة الأجهزة من الأنواع الثلاثة المذكورة . ويمكن التعرف على خطوط الطيف التى نشاهدها على عينية جهاز لطيف ذى التسجيل البصرى وذلك بقياس أطوال الموجات ثم مقارنة نتائج القياسات مع الجداول الموافقة .

ويسمح التحليل الطيفى بتعيين التركيب العنصرى للمادة فقط .

وندرج فى الجدول ٢٦ أطوال أمواج أكثر الخطوط وضوحا عند بعض العناصر القلوية والقلوية الأرضية . وتظهر هذه الخطوط فى المجال المرئى للطيف وذلك عند تعريض مركب من هذا العنصر أو ذاك للهب .

ويدخل التحليل الطيفى ضمن الطرائق الفيزيائية الأكثر استعمالا فى التحليلين الكيفى والكمى للمواد . فبواسطته يمكن اكتشاف آثار ضئيلة جدا من العناصر نظرا لأنه يمتاز بحساسية عالية . وهو يسمح باكتشاف كثير من العناصر فى حال وجودها معا . والتحليل الطيفى يعطى نتائج دقيقة ويتميز عن طرائق التحليل الكيميائية فى أنه لا يحتاج الى فصل المواد مسبقا . وعلاوة على ذلك فان التحليل الطيفى لا يتطلب وقتا طويلا كما تكفى كمية صغيرة من المادة المدروسة (عدة مليجرامات) للقيام بمثل هذا التحليل .

وفى الوقت الحاضر يستعمل التحليل الطيفى بشكل واسع فى الصناعات الكيميائية والميتالورجية وفى أعمال التنقيب الجيولوجى، وفى الفيزياء الفلكية بهدف تعيين تركيب الأجرام السماوية ، وفى غيرها من فروع العلم والتكنيك . ونذكر على سبيل المثال أنه بواسطة التحليل الطيفى تم تعيين تركيب الشمس والعديد من النجوم .

وكان الكيميائى الالمانى ر . بنزن (١٨١١ ـ ١٨٩٩) أول من وضع أسس

التحليل الطيفى فى عام ١٨٥٩ ، وذلك بالاشتراك مع العالم الفيزيائى النظرى الألمانى ج . كيرشوف (١٨٢٤ ـ ١٨٨٧) . فبواسطة التحليل الطيفى استطاع هذان العالمان اكتشاف عنصرى السيزيوم والروبيديوم . ولقد تم فيما بعد بهذه الطريقة اكتشاف الثاليوم والاندبوم وعناصر كيميائية أخرى .

الجدول ٢٦

أطوال أمواج أكثر الخطوط وضوحًا عند بعض العناصر*

العنصر	طول الموجة ، Å	لون اللهب
الليثيوم	٧٦٩٩,٠ ٧٦٦٤,٩ ٦٧٠٧,٨ ٦١٠٣,٦ ٤٦٠٢,٩	أحمر قرمزى
الصوديوم	٥٨٩٥,٩ ٥٨٨٩,٩	أصفر
البوتاسيوم	٤٠٤٧,٢ ٤٠٤٤,١	بنفسجى
الكالسيوم	٤٦٣٩,١ ٤٤٥٤,٨ ٤٤٣٥,٠ ٤٢٢٦,٧	أحمر طوبى
الباريوم	٦٥٩٦,٩ ٥٥٣٥,٥ ٤٩٣١,٤	أخضر مصفر

* يقاس طول موجة الاهتزاز الضوئى بالنانومتر nm (1 nm = 10^{-9}m) أو بالأنجستروم (1 Å = 10^{-8}cm = 10^{-1}nm) وتتصف بتردد اهتزاز يقاس بالهرتز ، Hz . وهناك علاقة تربط بين طول الموجة والتردد هى : $\lambda\nu = c$ ، حيث λ طول الموجة و ν تردد الاهتزاز و c سرعة الضوء .

بند ٢ ـ معلومات موجزة حول طرائق التحليل الكروماتوغرافية

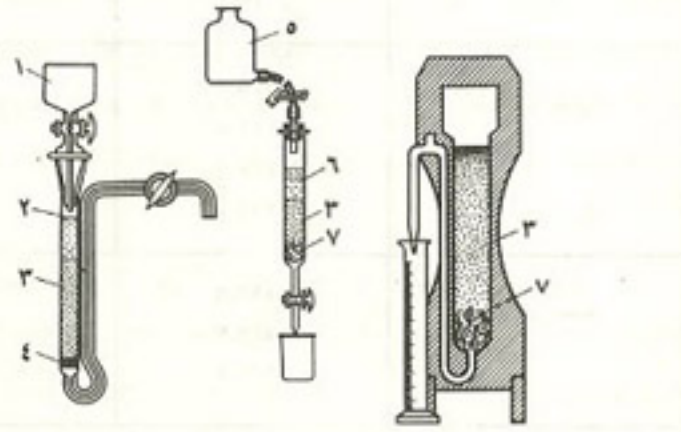
يستخدم على نطاق واسع فى العمليات التحليلية ما يسمى بطرائق التحليل الكروماتوغرافية .



م . س . تسفيت (١٨٧٢ ـ ١٩١٩) : عالم روسى مشهور فى الفسيولوجيا والنبات والكيمياء الحيوية . أول من اقترح طريقة التحليل الكروماتوغرافية

وكان العالم الروسى م . تسفيت أول من اقترح طريقة التحليل الكروماتوغرافية فى عام ١٩٠٣ .

ويتلخص بايجاز مبدأ طريقة التحليل الكروماتوغرافية فيما يلى : يمرر محلول من مخلوط المواد التى يراد فصلها فى انبوبة زجاجية مملوءة بمادة مازة صلبة . وتسمى المواد الصلبة ، التى يحدث على سطحها امتصاص (امتزاز) مكونات منفردة من المخلوط المدروس بالمازات . أما الأنبوبة الزجاجية المملوءة بالماز ، فتسمى بعمود الامتزاز (الشكل ٥٤) .



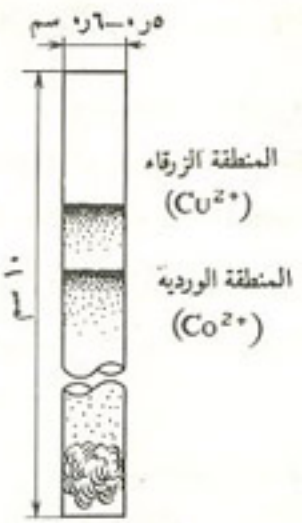
الشكل ٥٤ . أعمدة الامتزاز :

١ ـ قع ، ٢ ـ مستوى السائل النهائى ، ٣ ـ الماز ، ٤ ـ مرشح مسامى ، ٥ ـ وعاء ضخ ، ٦ ـ المحلول ، ٧ ـ قطن زجاجى

وبالنظر الى اختلاف القابلية على الامتزاز والى تفاوت سرعة انتقال المواد الموجودة فى المحلول المدروس ، فان مكونات المخلوط تستقر فى مواضع مختلفة على طول عمود الامتزاز وتشكل مناطق مستقلة (طبقات) . وتمتز المواد التى تتمتع بقدرة أكبر على الامتزاز فى القسم العلوى من عمود الامتزاز ، فى حين تتجمع المواد الأقل قدرة على الامتزاز فى القسم الأسفل . أما المواد غير القادرة على الامتزاز بالماز المعنى فتمر بحرية عبر العمود وتتجمع فى الراشح .

المخطط الكروماتوغرافى : عندما يستمر مرور عينات جديدة من المحلول خلال طبقة الماز فان المواد الأكثر امتزازا تبقى فى القسم العلوى من العمود ، أما المواد الأقل امتزازا ، فتنتقل من سطح الماز الى الطبقات الأدنى . وبالنتيجة تتكون على عمود الماز طبقتان أو أكثر . ولدى غسل العمود بمذيب مناسب تنفصل هذه المناطق عن بعضها البعض بشكل أوضح وتنتقل الى أسفل العمود .

واذا كان الماز عديم اللون وكانت المواد الممتزة ملونة ، ظهرت على عمود الماز مناطق ملونة تشكل ما يسمى بالمخطط الكروماتوغرافى .



الشكل ٥٥ . المخطط الكروماتوغرافى للأيونات Cu^{2+} و Co^{2+} على أكسيد الألومنيوم

فمثلا ، عند امرار محلول مائى لأملاح النحاس والكوبلت خلال طبقة من ماز يتألف من اكسيد الألومنيوم ، يلاحظ ظهور طبقتين ملونتين . فالطبقة العليا الملونة بلون أزرق تحتوى على الايونات Cu^{2+} ، أما الطبقة السفلى الملونة بلون وردى فتحتوى على الايونات Co^{2+} . فانطلاقا من هذه الطبقات الملونة يتم الحكم على وجود كاتيونات النحاس والكوبلت فى المحلول المدروس (الشكل ٥٥) .

وبنفس الطريقة يتم فصل مخاليط من مواد ملونة أخرى . وعندما تكون المواد الممتزة عديمة اللون فان المناطق التى تتشكل منها تكون عديمة اللون أيضا . فلاظهار هذه الطبقات يمرر خلال العمود كاشف يكوّن مع الايونات أو المواد الممتزة

مركبات ملونة . عندئذ تتلون المناطق العديمة اللون بالألوان الموافقة . فمثلا ، عندما يمرر خلال عمود يحوى منطقة من الايونات Fe^{3+} محلول من $K_3[Fe(CN)_6]$ تتلون طبقة الماز بلون أزرق غامق .

وتتلخص أفضلية الطريقة الكروماتوغرافية على طرائق التحليل الفيزيائية الكيميائية الأخرى فى أنها تطبق فى عدد من الحالات التى لا يصلح فيها تطبيق الطرائق الأخرى فى فصل المخاليط . وتسمح هذه الطريقة بفصل كميات صغيرة من مواد ذات خواص كيميائية متقاربة جدا . وهى سهلة التطبيق ، لذا تستخدم بشكل واسع فى فصل مخاليط متنوعة جدا من المواد اللاعضوية والعضوية .

التحليل الكروماتوغرافى : يميز حسب آلية الفصل بين الأنواع التالية لطريقة التحليل الكروماتوغرافية : الكروماتوغرافيا الامتزازية والتوزعية والكروماتوغرافيا بالتبادل الايونى والكروماتوغرافيا الترسيبية والكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال والكروماتوغرافيا بالامتزاز وتشكل المعقدات .

الكروماتوغرافيا الامتزازية تعتمد على الامتزاز الانتقالى للمكونات المستقلة فى المخلوط المدروس وذلك بواسطة مازات مناسبة . ويجرى تنفيذ هذه الطريقة بامرار المحلول المدروس خلال عمود مملوء بحبيبات دقيقة من الماز .

وتتأثر طبيعة المخططات الكروماتوغرافية الناتجة تأثيرا قويا بطبيعة وبنية الماز وبخواص المذيب وتركيب وبناء المادة المدروسة وسرعة انتقال المحلول ودرجة الحرارة وغيرها .

وتطبق الكروماتوغرافيا الامتزازية على الأغلب من أجل فصل اللاالكتروليتات والأبخرة والغازات .

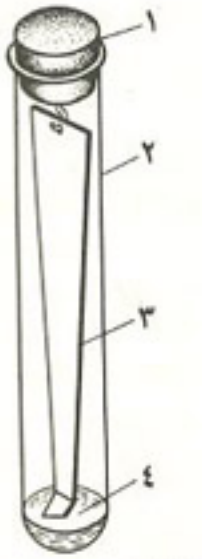
والكروماتوغرافيا التوزعية تعتمد على استخدام التباين فى معاملات توزع المكونات المستقلة للمخلوط المدروس بين سائلين لا يمتزجان . فأحد السائلين (الساكن) يكون موزعا على مادة مسامية (الحامل) ، والآخر (المتحرك) هو مذيب لا يمتزج مع السائل الأول . ويمرر هذا المذيب خلال العمود بسرعة معتدلة .

ان الاختلاف فى قيم معاملى التوزع يجعل سرعة انتقال السائل غير متساوية كما يؤمن فصل مكونات المخلوط .

ويعرّف معامل توزع المادة بين مذيبين لا يمتزجان بأنه النسبة بين تركيز المادة فى أحد المذيبين (المذيب المتحرك فى حالتنا هذه) وتركيزها فى المذيب الآخر (الساكن) :

$$K = \frac{C_{mob}}{C_{immov}}$$

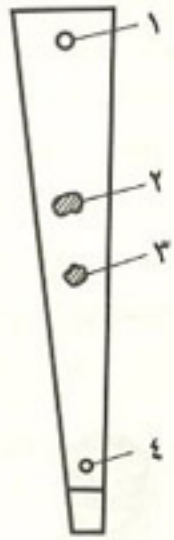
ويلعب الماء عادة دور أحد المذيبين فى الكروماتوغرافيا التوزعية . فهو يستخدم كمذيب ساكن ويكون موجودا فى مسام الحامل كالنشا والسليكاجل . ويتم الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا التوزعية على الشكل التالى : يدخل مخلوط المواد الذى يراد تحليله والمذاب فى الماء فى العمود . وبعد أن يتشرب القسم العلوى من الحامل بهذا المحلول يغسل العمود بمذيب متحرك (كالكحول البيوتيلى أو مخلوط من المذيبات) . وتتم فى عملية الغسل اعادة توزع مستمرة لمواد المخلوط بين السائلين اللامتمازجين (ماء ـ مذيب) . ولما كانت مكونات المخلوط المختلفة تتمتع بمعاملات توزع مختلفة فان سرعة انتقال المكونات المستقلة متباينة أيضا . فالسرعة العظمى تكون عند المادة التى تتمتع بمعامل توزع أكبر من غيرها . هذا وتتكون أثناء الغسل مناطق مستقلة من المواد النقية .



الشكل ٥٦ . حجرة للكروماتوغرافيا على الورق :
١ ـ سدادة مع كلاب لتثبيت الورقة . ٢ ـ أنبوب اختبار . ٣ ـ قطعة من ورقة ترشيح عديمة الرماد . ٤ ـ المذيب

وفى الفترة الأخيرة تستخدم كحوامل للمذيب الساكن ، بدلا من العمود ، أوراق ترشيح لا تحتوى على شوائب معدنية . ففى هذه الحالة تنقط نقطة من المحلول المدروس المائى ، وليكن مثلا مخلوط من محاليل أملاح الحديديك والكوبلت ، على طرف ورقة الترشيح . وتعلق الورقة فى حجرة مغلقة (الشكل ٥٦) على أن يغمس طرفها المبلل بالمحلول المدروس فى

المذيب ، وليكن الكحول n ـ البيوتيلى مثلا . يتسرب المذيب الى ورقة الترشيح ويبللها . وعندئذ تتحرك كل مادة من مواد المخلوط المدروس بسرعتها الخاصة فى الاتجاه الذى ينتشر فيه المذيب . وبعد انتهاء فصل الايونات تجفف الورقة ويرش عليها الكاشف ($K_4[Fe(CN)_6]$ مثلا) الذى يكون مركبا ملونا مع الايونات Fe^{3+} و Co^{2+} وغيرها . وتسمح المناطق المتكونة عندئذ على هيئة بقع ملونة بتعيين تركيب المخلوط (الشكل ٥٧) . ويسمى هذا النوع من الكروماتوغرافيا التوزعية بالكروماتوغرافيا على الورق .



الشكل ٥٧ . منظر المخطط الكروماتوغرافى على الورقة بعد الاظهار :
١ ـ فتحة الكلاب . ٢ ـ منطقة المكون الأول . ٣ ـ منطقة المكون الثانى . ٤ ـ مكان التوضع الأولى للمواد المراد فصلها .

ان الكروماتوغرافيا على الورق باستخدامها للكواشف العضوية تسمح باجراء التحليل الكيفى على مخاليط معقدة من الكاتيونات والأنيونات . ويمكن الكشف عن عدد من المواد على مخطط كروماتوغرافى واحد وبواسطة كاشف واحد ، ويعود ذلك الى أن كل مادة تتصف ليس فقط بلون موافق لها وانما بمكان تجمع معين على المخطط الكروماتوغرافى .

وتستخدم الكروماتوغرافيا على الورق بنجاح فى فصل مكونات تتشابه كثيرا فى خواصها الكيميائية حيث يكون من المتعذر تعيين هذه المكونات بالطرق الكيميائية العادية .

ومن بين أنواع الكروماتوغرافيا التوزعية هناك أيضا الكروماتوغرافيا فى الطبقات الرقيقة . فالفصل هنا يتم على صفائح مغطاة بطبقة رقيقة من الحامل (اكسيد الألومنيوم والكيزلجور والسليكاجل وغيرها) الذى يحمل المذيب الساكن .

تعتبر الكروماتوغرافيا السائلية ـ الغازية نوعا هاما من أنواع الكروماتوغرافيا التوزعية . وهى تستخدم على نطاق واسع فى مختلف مجالات العلم والصناعة وذلك من أجل تحليل الغازات وأبخرة السوائل السهلة الغليان . وتقوم هنا بدور الطور الساكن مذيبات مختلفة ضعيفة التطاير فى حين تستخدم غازات النتروجين

والهيدروجين والهيليوم وغيرها بمثابة طور متحرك .

وتجرى الكروماتوغرافيا السائلية الغازية فى أجهزة تسمى بالكروماتوغرافات .

وتعتمد الكروماتوغرافيا بالتبادل الايونى على قدرة مكونات المخلوط المدروس على الدخول فى تفاعلات تبادل مع ايونات الماز المتحركة . ففى هذه الحالة يمرر المحلول المدروس خلال عمود كروماتوغرافى مملوء بحبيبات دقيقة من مادة ذات تبادل ايونى (ايونيت) : كاتيونيت أو أنيونيت .

والايونيتات هى مركبات بوليمرية عضوية ولاعضوية غير ذوابة وتحتوى على مجموعات فعالة (ايونوجينية) . وتستطيع الايونات المتحركة فى هذه المجموعات عند التلامس بمحاليل الالكتروليتات أن تدخل فى تبادل مع كاتيونات أو أنيونات المادة المذابة .

ويستخدم كايونيتات كل من أكسيد الألومنيوم (فى الكروماتوغرافيا) والكربون السولفونى والراتينجات العضوية الصنعية ذات التبادل الايونى .

تقسم الايونيتات الى كاتيونيتات قادرة على التبادل الكاتيونى وأنيونيتات قادرة على التبادل الأنيونى والى مواد ذات تبادل ايونى وتتمتع بخواص أمفوتيرية أى أنها قادرة على التبادل الأنيونى والكاتيونى معا .

تحتوى الكاتيونيتات على المجموعات الفعالة التالية : $-SO_3H$ و $-COOH$ و $-OH$. وهذه المجموعات مرتبطة بنيويا بهيكل الايونيت ولا تستطيع الانتقال الى المحلول . ولا يبقى فيها من الايونات المتحركة سوى ايونات الهيدروجين أو الكاتيونات التى تحل محلها . وتوجد فى الأنيونيتات مجموعات فعالة مثل $-NH_2$ و $=NH$ و $\equiv N$. أما أنيونات التبادل ، فهى ايونات الهيدروكسيل التى تتكون على سطح الايونيت أثناء اماهته .

تتناوب عملية التبادل مع عملية تجديد الايونيت . ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية .

التبادل الكاتيونى :

$$2RH + CuSO_4 \longrightarrow R_2Cu + H_2SO_4$$

أو بشكل عام :

$$RH + KtAn \rightleftharpoons RKt + HAn$$

حيث R شق معقد .

ولتجديد الكاتيونيت يمرر الحمض خلال العمود :

$$R_2Cu + 2HCl \longrightarrow 2RH + CuCl_2$$

التبادل الأنيونى :

$$2ROH + H_2SO_4 \longrightarrow R_2SO_4 + 2H_2O$$

أو بشكل عام :

$$ROH + HAn \rightleftharpoons RAn + H_2O$$

ولتجديد الأنيونيت تمرر مادة قلوية خلال العمود :

$$R_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2ROH + Na_2SO_4$$

تستخدم الكروماتوغرافيا بالتبادل الايونى فى الكيمياء التحليلية من أجل فصل الايونات وتركيزها ولفرز الكاتيونات والانيونات عن بعضها البعض .

تعتمد الكروماتوغرافيا الترسيبية على التباين فى ذوبانية الرواسب التى تتكون من جراء تفاعل مكونات المخلوط المدروس مع كواشف خاصة محمولة على مادة شديدة التبعثر . تمرر المحاليل المدروسة خلال عمود مملوء بمادة مسامية (الحامل) ويكون الحامل مشبعا بالكاشف ـ المرسب الذى يكّون مع ايونات المحلول رواسب ذات ذوبانية مختلفة .

ويتم تحضير المرسّب على الحامل اما عن طريق تشريب الحامل بمحلول المرسب أو بسحق الحامل مع المرسب .

وتتوضع الرواسب المتكونة فى تسلسل معين على طول العمود وذلك تبعا لذوبانيتها .

فمثلا ، عند امرار محلول من مخلوط أملاح الزئبقيك والرصاص خلال عمود يحتوى على حامل مشرب سلفا بمحلول يوديد البوتاسيوم تتكون طبقتان ملونتان : العليا ملونة بلون أحمر برتقالى (HgI_2) والسفلى ملونة بلون أصفر (PbI_2).

وتلتصق الرواسب على العمود من جراء توقفها فى مسام الحامل والتأثير المتبادل السطحى بين بلورات الراسب وحبيبات الحامل ومن جراء امتزاز الحامل لكمية المرسب التى اشتركت فى التفاعل .

الكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال : يعود فصل المواد فى الكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال الى اختلاف سرعات تفاعلات الأكسدة والاختزال التى تجرى بين المؤكسد والمختزل الموجودين فى العمود من جهة وايونات المحلول المدروس من جهة أخرى .

فمثلا ، عند اجراء التحليل الكروماتوغرافى على مخلوط من الايونات I^- وBr^- وCl^- فى عمود يحوى ، بالاضافة الى الحامل ، مؤكسدا هو فوق يودات البوتاسيوم ، تتوزع المناطق من أعلى العمود الى أسفله حسب ازدياد جهود الأكسدة والاختزال :

فى الأعلى ـ منطقة اليود ($E^0_{I_2/2I^-} = 0.5345$ V) ؛

فى الوسط ـ منطقة البروم ($E^0_{Br_2/2Br^-} = 1.087$ V) ؛

فى الأسفل ـ منطقة الكلور ($E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1.358$ V) .

الكروماتوغرافيا بالامتزاز وتشكل المعقدات : يتوقف فصل المواد فى هذا النوع على الاختلاف فى ثوابت عدم استقرار مركباتها المعقدة . والحوامل المستخدمة فى هذه الطريقة هى ماجات تستطيع مج المادة المكونة للمعقد ونواتج تفاعلها مع كاتيونات الفلزات .

بند ٣ ـ طريقة الاستخلاص

بالاضافة الى طريقة التحليل الكروماتوغرافى ، فانه تستخدم طريقة أخرى لفصل المخاليط الحاوية على مواد تذوب فى المذيبات العضوية بشكل أفضل منه فى الماء . وتقوم هذه الطريقة على استخلاص المادة المذابة من المحلول المائى بواسطة مذيب عضوى لا يمتزج مع الماء . وتسمى هذه العملية بالاستخلاص . وتتوزع المادة الذوابة فى الماء والمذيب العضوى بين طبقتين لا تمتزجان من السائل . وعندئذ

تكون النسبة بين التركيزين (C) فى السائلين ثابتة عند درجة حرارة معينة . وتسمى هذه النسبة بمعامل التوزع

$$K = \frac{C_{org}}{C_{H_2O}}$$

فمثلا ، عندما يساوى معامل التوزع ١٠٠ فهذا يعنى أن ذوبانية المركب المراد استخلاصه فى المذيب العضوى أكبر من ذوبانيته فى الماء بمئة مرة .

ينتقى المذيب العضوى بحيث تذوب فيه المادة المدروسة جيدا وتذوب فيه مكونات الناتج المدروس الأخرى بشكل سيىء أو لا تذوب البتة .

ويستعمل الاستخلاص أيضا من أجل فصل الشوائب غير المرغوب فيها .

ولفصل المادة فى حالة نقية يبخر ناتج الاستخلاص ويجفف ثم يقطر أو تبلور المادة نفسها .

تتمتع طريقة الاستخلاص بالمذيبات العضوية بعدد من المزايا وذلك بالمقارنة مع طرائق الفصل الأخرى :

١ ـ يمكن استخلاص المادة المدروسة من محلول مخفف جدا ، الأمر الذى يرفع حساسية هذه الطريقة ؛

٢ ـ تفصل المادة المستخلصة فى حالة نقية ؛

٣ ـ يمكن فصل وعزل المواد التى من الصعب أو المستحيل عزلها بالطرائق الأخرى ؛

٤ ـ من الممكن هنا أن تجرى بسرعة ودقة ليس فقط عمليات الفصل بل وعمليات تركيز بقايا العناصر وفصل المادة الرئيسية والشوائب عن بعضها البعض ، وذلك فى مواد نقية جدا (كالمواد شبه الموصلة مثلا) ؛

٥ ـ تصلح هذه الطريقة للتعامل سواء مع المركبات اللاعضوية أو العضوية .

ان جمع طريقة استخلاص آثار الشوائب مع طرائق التحليل الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية (كالطرائق الطيفية الانبعاثية والضوئية والضيائية والاستقطابية

ومعايرة المحاليل اللامائية وغيرها) يرفع دقة التعيين بما يتراوح بين ١٠٠ ـ ١٠٠٠ مرة . وهكذا فانه عند جمع طريقة التحليل الطيفى مع طريقة التركيز المسبق بواسطة استخلاص الشوائب المدروسة نحصل على طريقة جديدة تعتبر من أكثر طرائق التحليل انتشارا وأكثرها مستقبلية فى الكيمياء التحليلية . وهى تختص فى تحليل المواد النقية جدا والحاوية على شوائب بنسبة 10^{-5} ـ 10^{-7} ٪ .

وكمثال آخر نذكر عملية الاستخلاص بالكحول الايسوأميلى لمركب معقد من الجاليوم يتكون مع اللوموجاليون : اذ يسمح جمع طريقة الاستخلاص مع طريقة التحليل الضيائية ببلوغ دقة عالية جدا فى تعيين الجاليوم تبلغ 10^{-2} µg/5ml .

وتستخدم طريقة الاستخلاص بجمعها مع الطرائق الأخرى فى التحليل الكيفى والتحليل الكمى للفلزات والسبائك والخامات المعدنية والمياه الطبيعية والكواشف النقية كيميائيا وغيرها .

فمثلا ، تستخلص ايونات الحديديك بالاثير على هيئة $HFeCl_4$ وذلك من محلول حمض الهيدروكلوريك . وتفصل ايونات الليثيوم عن الفلزات القلوية الأخرى على هيئة LiCl وذلك باستخلاصها بالأسيتون الذى لا تذوب فيه كلوريدات الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها . وتستخلص المعقدات الثيوسياناتية للحديد والكوبلت والمولبدنوم بمخلوط من الكحول الايسوأميلى والاثير . أما مركبات الفلزات الأخرى مع الكواشف العضوية كالكوبفيرون والأوكسى كينولين وثنائى ثيوكربامات والديتيزون (ثنائى فنيل ثيوكربازون) وغيرها ، فتستخلص بالاثير والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون وغيرها . فمثلا ، تستخلص ايونات الفضة والنحاس والزئبقيك والرصاص والقصديروز وغيرها على هيئة ديتيزونات (ثنائى فنيل ثيوكربازونات) بالكلوروفورم أو رابع كلوريد الكربون . وتتلون المحاليل الناتجة عندئذ بألوان مختلفة :

$AgHDz^*$	أصفر
$Cu(HDz)_2$	أحمر بنفسجى
$Hg(HDz)_2$	أصفر برتقالى

* Dz هو الرمز المختصر لايون الديتيزون .

Hg_2Dz أحمر ارجوانى

$Pb(HDz)_2$ أحمر زنجفرى

$Sn(HDz)_2$ أحمر

وبالنظر الى أن هذه المركبات المعقدة للايونات ملونة بألوان مختلفة ، فان الايونات المدروسة لا يمكن فصلها عن بعضها فحسب بل ويمكن تعيين نسبتها بدقة عالية أيضًا .

بند ٤ ـ طريقة الترسيب المشترك

عندما يكون تركيز الايونات المراد كشفها قليلا (يحوى المحلول آثارًا من الايونات المطلوبة) ، فانه من المتعذر الكشف عن هذه الايونات أو ترسيبها بالكواشف العادية . ففى هذه الحالات تضاف الى المحلول المدروس كمية قليلة من مادة غريبة وترسب بكاشف مناسب على هيئة مركب معين صعب الذوبان . عندئذ تمتز (تتجمع) الايونات المراد كشفها على الراسب أثناء تشكله . ويسمى هذا الراسب بالمجمع (collector) .

اذن ، فالمجمعات هى مواد تدفع الكميات القليلة من الايونات الموجودة فى المحلول المدروس الى الترسب عليها .

فمثلا ، اذا أضفنا ايونات الألومنيوم الى محلول يحتوى على كمية قليلة من ايونات التيتانيوم ، التى لا تترسب بواسطة الكواشف العادية ، ثم أضفنا محلولا مائيا من النشادر فانه يتكون عندئذ راسب من هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$ الذى تتجمع حوله ايونات التيتانيوم .

هذا وتستخدم طريقة الترسيب المشترك على المجمع بشكل واسع فى المجال التحليلى .

ونذكر على سبيل المثال أن كمية اليورانيوم التى يحتوى عليها ماء البحر ضئيلة جدا لدرجة أنه من المتعذر تعيين هذه الكمية مباشرة سواء فى الماء أو فى المادة الجافة المتبقية بعد تبخير الماء . وتستخدم وسائل مختلفة لتركيز كمية اليورانيوم . فمن الممكن فصل كميات ضئيلة من اليورانيوم بترسيبه المشترك مع هيدروكسيد أو فوسفات

الحديد أو الألومنيوم . ومن السهل أيضا ترسيبه مع المركبات العضوية . فعند التأثير بكمية زائدة من الثيوسيانات فى وسط حمضى يكوّن اليورانيوم أنيونا من الثيوسيانات الضعيف التحلل $[UO_2(NCS)_3]^-$. وهذا الأنيون يمكن ترسيبه مع رواسب من ثيوسيانات الكاتيونات العضوية الثقيلة الصعبة الذوبان مثل ثيوسيانات الأدلة الملونة (كالميثيل البنفسجى وغيره) .

تنفصل مع اليورانيوم جميع العناصر التى تكون أنيونات ثيوسيانائية معقدة أو ثيوسيانات غير ذوابة أى Zn^{2+} ، Fe^{2+} ، Ag^+ ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Bi^{3+} ، Mo^{6+} وغيرها . ويتناقص عدد هذه العناصر التى تترسب مع اليورانيوم فى وجود EDTA (الملح الصوديومى الثنائى لاثيلين ثنائى أمين رباعى حمض الخليك ، والمعقد III والتريلون B) . يرشح الراسب ويصول . فيبقى اليورانيوم المفصول عن أملاح ماء البحر فى الصول . ومن ثم فان تعيينه فيما بعد ليس بالأمر الصعب . هذا ومن الممكن اجراء الترسيب المشترك الكمى لليورانيوم بهذه الطريقة من محلول تركيزه ١ : 10^{10} (٠,١ مكغ من اليورانيوم فى ١ لتر) .

بند ٥ ـ طريقة التقطير

تستخدم طريقة التقطير بشكل واسع فى الحالات التى يتقطر فيها أثناء التسخين الجزء المراد تعيينه من المادة أو المخلوط المدروس . ولهذا الغرض تسخن المادة أو مخلوط المواد المدروس فى وعاء مناسب ويلتقط أو يمتص المركب الطيار المتقطر . فمثلا ، يفصل الجرمانيوم عن مركبات العديد من العناصر الكيميائية بتقطيره على هيئة $GeCl_4$ (تبلغ نقطة غليانه ٨٦°م) .

وإذا كانت المادة المدروسة غير طيارة فانها تحول إلى مركب طيار . فمثلا ، يحول SiO_2 تحت تأثير HF إلى المركب الطيار SiF_4 . ولهذا ، فإنه عندما يعالج الراسب H_2SiO_3 أو SiO_2 فى بوتقة من البلاتين بحمض فلوريد الهيدروجين يتحول SiO_2 أثناء تبخير المخلوط حتى الجفاف إلى SiF_4 ويتطاير . وعندئذ لا تكوّن أكاسيد العناصر الأخرى ، مثل TiO_2 ، مركبات طيارة .

وللكشف كيفيا عن المنتجات الطيارة ، يستعان بالتفاعلات التحليلية

العادية : وهى فى حالة CO_2 تفاعل تشكل راسب أبيض من $BaCO_3$ عند مرور هذا الغاز فى ماء الباريتا ، وفى حالة H_2O تفاعل امتصاص كبريتات النحاس المحمصة للماء وتشكل بلورات زرقاء من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، وفى حالة H_2S تفاعل تشكل راسب بنى مسود من PbS مع أسيتات الرصاص ... الخ .

وأخيرا تستعمل طريقة التقطير بشكل واسع فى التحليل الكمى من أجل تعيين الكربونات التى تتفكك بالأحماض مطلقة CO_2 وفى تعيين نسبة الماء فى المواد المدروسة وتقدير نسبة الماء المتبلور فى البلورات المائية وكذلك الخسارة الناجمة عن تحميص المعادن الطبيعية وغير ذلك .

بند ٦ ـ توجيهات عامة حول طرائق التحليل

تدل الخبرة الطويلة على أن تطوير العمل المستقل واتقان فن التجربة الكيميائية والمنطلق الواعى والمنطقى (وليس الآلى) نحو حل المسائل المطروحة أمام الطلاب يعتمد على المبادئ العشرة التالية :

١ ـ التمرن بشكل واسع على التجارب المتعلقة بعناصر البحث العلمى . وهذه التجارب هى دراسة مختلف المواد ذات التركيب المجهول : كالأملاح والأحماض والقواعد واللافلزات والسبائك والصخور والخامات والمعادن والمياه المعدنية والمخصبات (الأسمدة) والكواشف الكيميائية ومواد البناء وخبث الأفران والمواد شبه الموصلة والمواد الأولية الصناعية والسلع نصف المصنعة وغيرها .

وفيما يلى قائمة موجزة بالمواد المقترحة والتى تلعب دوراً هاماً من وجهة النظر التدريسية : البيريت (FeS_2) والأنتيمونيت (Sb_2S_3) والملخيت ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$) والبوكسيت ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) والدولوميت ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$) والزنكبلند (ZnS) والزنجفر (HgS) والفليوريت (CaF_2) والسيلفين (KCl) والكوارتز والمغنيسيت ($MgCO_3$) والكالسيت ($CaCO_3$) والباريت ($BaSO_4$) والأنهيدريت ($CaSO_4$) والجص ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) والأباتيت $[Ca_5(F,Cl)(PO_4)_3$ أو $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2]$

والتلك ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) وحجر جهنم (الكى) ونترات البوتاسيوم والسوبرفوسفات والكرنليت والبوركلسيت والبوراسيت والفولاستانيت والفولاذ والبرونز والشبه والبابيت والنيكروم والفضة الألمانية والكونستانتان والمنجنين والألوميل والجير والرمل السليكانى والأسمنت والزجاج والخزف والبلورات المائية لأملاح الكوبلت والنحاس والحديد والصوديوم والبوتاسيوم والباريوم والكالسيوم والمغنسيوم والألومنيوم والبزموت والخارصين وغيرها .

٢ ـ وضع مخططات التحليل الكيفى للمخاليط البسيطة والمعقدة والمركبات الطبيعية والمواد التكنيكية والسبائك وما شابهها دون اللجوء إلى التجربة .

٣ ـ اكتشاف أسماء المواد المدروسة استنادا إلى نتائج التحليل .

٤ ـ حل المسائل التالية :

(أ) تحضير المادة المعنية لعملية التحليل فيما اذا كانت تذوب أو لا تذوب فى الماء والأحماض والقلويات ؛

(ب) تحويل المواد التى لا تذوب فى الماء والمذيبات الأخرى الى حالة ذوابة ؛

(جـ) اجراء عملية «السحب الصودى» ؛

(د) فصل مخاليط الكاتيونات أو الأنيونات بعدة طرائق (طريقتان أو ثلاث) ؛

(هـ) التأثير على جميع الكاتيونات أو الأنيونات بالكواشف التالية : HCl ، H_2SO_4 ، $NaOH$ ، Na_2CO_3 ، NH_3 ، Na_2HPO_4 ، H_2S ، $(NH_4)_2S$ ، $H_2O_2 + H_2SO_4$ ، Na_2O_2 ، $KI + H_2SO_4$ ، $KMnO_4 + H_2SO_4$ وغيرها .

٥ ـ معرفة كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال وتفاعلات الترسيب والذوبان وتشكل المعقدات والتبادل الأيونى .

٦ ـ التنبؤ باحتمال وجود أو عدم وجود هذه الكاتيونات (أو الأنيونات) أو تلك فى الظروف المعطاة (اللون ، الوسط ، المحلول ، الراسب ، وجود الأيونات NH_3 ، Cl^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، وغيرها) .

٧ ـ معرفة طرائق الكشف ليس فقط عن المكونات الأساسية فحسب ، بل وعن الشوائب الموجودة فى المادة أيضا .

٨ ـ التقيد بشروط اجراء التفاعلات ومعرفة العواقب الناجمة عن الاخلال بهذه الشروط .

٩ ـ الاطلاع على مراجع مدرسية اضافية وعلى مؤلفات حديثة فى الكيمياء التحليلية .

١٠ ـ وأخيرا يستحسن تنفيذ العمل المطلوب ومن ثم كتابة ملخص عن الموضوع المقدم من قبل الاستاذ .

دليل الموضوعات

(أ)

أجهزة الكروماتوغرافيا ٥٢٩
ارتاج ١٥٦
اماهة ٢٤١
امتزاز ١٥٦ ، ٥٢٤
أمونيوم ٩٩
فاندات ١٠
كربونات ٧٩ ، ١٧٤ ، ٢٨٠ ، ٢٩١ ، ٢٩٥
مولبدات ٢٨١ ، ٦٢
الكشف عنه ١١٠ ، ١١٨ ، ٢٠٠ ، ٣٢٨
أكسالات ١٧٧
فوق كبريتيد ٣٧٥
تفاعلاته ١١٠
ثيوسيانات ٢٨٤ ، ٣٠٠
أملاحه ـ تفككها وفصلها ١١٢
أنتيمونيرية ٢٢٦
أملاح : اذابة ٥٠٢
أملاح ثنائية ٢٥٨
أنابيب اختبار ١٠ ، ٧
أنتيمون
الكشف عنه ٢٨٤ ، ٣٤٧
تفاعلات ٢٨٤
المركبات الكبريتية ٣٧٣
أنهيدريد الكروميك ٢٢٤
أنهيدريدات ٣٧٣
أنهيدريدات كبريتية ٣٧٣
أنود ٦٣
أنيونات ٦٣
تحليل مخلوط من AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-} ٧٩
- - - Cl^- ، Br^- ، I^- ٤٣
- - - Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، S^{2-} ،
CH_3COO^- ٤٧
- - - NO_2^- ، NO_3^- ٤٥
- - - CO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، SO_3^{2-} ٨١
- - - أنيونات المجموعة الأولى ٤٣
- - - - - الثانية ٨٣
- - - - المجموعتين الأولى والثانية ٩٠
الكواشف العامة ١٦
تصنيف ١٦
طرق الكشف عنها ١٧
صفات ١٥ ، ٤١٩ ، ٤٢٢
تفاعلات المجموعة الأولى ١٩ ، ٤١٩ ، ٤٢٥
المجموعة الثانية ٢٢
تفاعلات المجموعة الثانية ٢٢ ، ٤٢٢ ، ٤٧٣
أنيونيتات ٥٢٩
اورتوريحن ١١٤
أوانى كيميائية ٢١
تنظيف ٢٨
ايون الهيدرونيوم ٦٣

ايونات غروية ٢٥٥
ايونات الهيدروجين ٦٣
تركيزها ٢١٢
- في المحاليل المنظمة ٢٢١
-، حساب ١٦٩، ٢٦٧
ايونيت ٦٣
تحليل مخلوط منها ٥٣
اماهة ٢٤١
امارة ٧٥
الكشف عنها ٦٧
حركيتها ١٤٨
فصلها ٦٧
الهيدروكسيل ٦٣
- تركيزها ٢١٢
- - في المحاليل المنظمة ٢٢٢
انونيتات ٥٣٩

(ب)

باريوم
الكشف عنه ٢٠١
ترسيبه ١٨٨
فصله ١٨٦، ١٨٩
تفاعلاته ١٨٣
- مع أنيونات المجموعة الأولى ٤١٩
- - - - الثانية ٤٢٢
رود بزونات ٤٦٠
كلوريد ٤٦٠
بنزة ٢٥٧
برونز
تحليله ٥٢٤
بزموت
الكشف عنه ٢٥٥، ٢٦٧
تفاعلاته ٢٥٥
أملاحه ٤٣٣
بزموثيل ٢٥٧
بلورات مائية ٨٥
بنزيدين ٤٦٤
بوتاسيوم ٩٩
بيكربونات ١٨٣
كبلتي نتريت ٤٤٠، ٤٤٦
سداسي كلوروبلاتينات ٥٦
حديد وسيانيد ١٧٨، ١٨٩، ٢٨٣، ٢٨٧، ٣٥٣
هيدروكسيد ٢٧٩، ٢٨٥، ٢٩١، ٣٠٣
نتريت ٢٩٩
الكشف عنه ١٠٥، ١١٨، ١٢٤، ١٣٤، ٢٠٠
برمنجنات ٤٣٢، ٤٣٥، ٤٤٠
تفاعلاته ١٠٥
ثيوسيانات ٣٥٣
كربونات ١٨٣، ٣٤٤، ٣٤٩
بوتقات ٢٤، ٢٧
ذات صفائح مسامية ٢٦
بورات
الكشف عنها ٤٧٠، ٤٩٢
تفاعلاتها ٤٧٠
البورق (رابع بورات الصوديوم) ٥٧
بيكربونات
كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠
- - الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها وفصلها ٤٦٥، ٤٩٠

(ت)

تانانايف
طريقة بدون نثارة ٥٤
طريقة جزئية ٧٧
تحليل نقطي ٥٢
تأثير منظم ٢٢٠
تبخير ٢٦، ٣٠
تجمع ٩٦، ٢٥٨
تحلل (تفكك) الكتروليتي ٦٢، ٩٣
حساب الثوابت ١٦٨
ثابت ١٦٨
درجة ٩٣، ١٦٩

متدرج ٩٤
أنواعه ٢٢٦
تحليل
ذرى انبعاثي ٥٣٠
جزئي ٧٦
آلي ٥٢٨
نقطي ٥٢
كيفي ١١، ١٥، ٤٦
كي ١١، ١٥
عادي ٤٨
طيفي كتلي ٢٠
طرائق ١٦
طريقة التحليل الميكروئي ٤٨
بالطريقة الرطبة ٤٧
مادة مجهولة ٥٠٠
- - في المحلول ٥١٩
- - صلبة ٥٠٨
حجبي ١١
كيميائي شبه ميكروئي ٤٨
مخلوط من الايونات ٥٣
المواد اللاعضوية ٥٢٦
طيفي ٥٢٨
السبائك ٥٢٢
الفولاذ ٥٢٤
بالطريقة الجافة ٥٦
كيميائي فوق ميكروئي ٤٨
كروماتوغرافي ٥٢٨، ٥٣٤
انبعاثي ٥٣٠
الطرق الكيميائية الفيزيائية ٥٢٨
- الفيزيائية ٥٢٨
- الكيميائية ١٧
تحميض ٥٧
تخثر (تجمع) ٢٥٦
تخفيف
تأثيره على التجاذب بين الايونات ١٤٧
قانون ١٤٢
الحدي ٧١
ترسيب ٩٦
بالطريقة الجزئية ١٨٦
مع مجمع ٥٤٤
تراقي ١٥٦
ترشيح ٢٥، ٣٢
ميكروئي ٤٩
تركيز
أصغري ٧١
أعظمي (حدي) ٧١
توازني ١٦٩
المحاليل ٨٧، ٩٧
ثمالة ١٥٠
جزيئي وزني للمحلول ٨٨
ثنائي (تصعد) ٥٧
ثيم - اسعافات أولية ٤٢
تكوين المعقدات ٢٦٥
تعادل ٩٦
تفاعل ايلينسكي ٢٠١
تفاعل تشوجايف ٢٩٧
تفاعل نقطي
الألومنيوم ٢٧٨
الباريوم ١٨٧
البريوم ٤٣٠
البزموث ٢٥٦
الكادميوم ٢٥٥
الكوبلت ٣٠٠
النحاس ٢٥٤
النيكل ٢٩٧
الفضة ٢٤٥
الاسترنشيوم ١٨٢
الكربونات ٤٥٩
تفاعلات
تحليلية ٦٢
الحلمأة ٩٦، ٢٢٨
جزئية ٧٧

انتقالية ٧٠
توصية ٦٤
ثوابت التوازن ١٢٧
اتجاه ١٥٠، ٢٠٢
التبادل ١٥٢
الكشف عن الايونات ٦٧
ـ عن العناصر ٦٧
عكوسة ولاعكوسة ٩٤
الأكسدة والاختزال ٢٢٣، ٢٥٢، ٢٦٩، ٢٣٧، ٤٢٤
عند سحق المساحيق ٥٧
نوعية ٧٠
بالطريقة الجافة ٥٦
كتابة معادلات ٩٨
خاصة ٧٠
حساسية ٧٠
تفاعلات تشكل البلورات تحت المجهر
البوتاسيوم ١٠٩
الكالسيوم ١٧٨
المغنسيوم ١١٥
الزرنيخ ٣٨١
الصوديوم ١٠٤
الخارصين ٢٩٠
تقطير ٥٢٩، ٥٤٥
تلوين اللهب ٥٦
بالباريوم ١٨٧
بالبور ٤٧١
بالبوتاسيوم ١٠٩
بالكالسيوم ١٨٣
بالصوديوم ١٠٩
بالفضة ٢٨٧
بالاسترنشيوم ١٨٣
تلوين المحلول ٦٦
تنجستن ٤٠٧
الكشف عنه ٥٢٥
ترسيبه ٤٠٩
تفاعلاته ٤١١
تنجستات ٤١٣
توازن
ديناميكي ١٢٧
ثابت ١٢٧
كيميائي ١٢٧
في الجمل اللامتجانسة ١٥٤
ـ ـ المتجانسة ١٣٩
ثيانيوم
الكشف عنه ٣٠٣، ٣١٢
الكشف عنه في الفولاذ ٥٢٥
فصله ٣١١، ٣١٢
تفاعلاته ٣٠٣
(ث)
ثابت
عدم استقرار المعقدات ٢٦٣
التوازن ١٢٧
التفكك الالكتروليتي ١٣٩، ١٦٨
ثاني أكسيد الكربون ٤٦٠
ثنائي فانديل ٤٠٧
ثنائي فنيل أمين ٤٣٨
ثنائي ميثيل جليوكسيم ٢٨٨، ٢٩٧
ثيوكرباميد ٧٦
ثيوسيانات
كائيونات المجموعة الثانية ١٧٤
ـ ـ الثالثة ٢٧١
(ج)
الجدول الدوري لمندليف ٨٢
جروح ـ اسعافات أولية ٤٢
جفنة بورسلين ٢٤
جمل لامتجانسة ١٣٦
توازن كيميائي ١٥٤
جمل متجانسة ١٣٦
توازن كيميائي ١٣٩
جهاز كيب ٣٤٢
جهود
عادية ٢٤٣
الأكسدة والاختزال ٢٣٩
فرق الجهود ٢٤٢
الالكترودات القياسية ٢٤٤
جو اوني ١٤٨
(ح)
حامل أنابيب اختبار ٢١
حاصل (جداء)
الفاعلية ١٦٧
ايوني ٢١٢
الذوبان ١٥٧
حجرة
غازية ١١٠
كروماتوغرافية ٥٣٧
حديد
ثنائي التكافؤ ٢٧٠
كشفه ٢٨٧
أكسدته ٢٨٨، ٣١٥
فصله ٣٢٥
تفاعلاته ٢٨٧
ثلاثي التكافؤ ٢٧٠
الكشف عنه ٢٨٣
كبريتاته ٤٣٨
كلوريداته ٤٤٢
حديدي سيانيدات
كائيونات المجموعة الأولى ١٠٠
ـ ـ الثانية ١٧٤
ـ ـ الثالثة ٢٧١
حرائق
اطفاء ٤٣
حروق ـ اسعافات أولية ٤٢
حساسية التفاعلات ٧٠
ارتفاع ٧٤
حلمأة ٢٢٨
درجتها ٢٣١
أنواعها ٢٢٨
حمام
مائي ٢٨
هوائي ٣٠
رملي ٣٠
كهربائي ٢٨
حمض الأكساليك ٧٦
حمض الايونات ٧٥
حمض بروميد الهيدروجين ٤٢٨
حمض الستريك ٧٦
حمض السليسيليك ٧٦
حمض السليسيك ٤٧٢
حمض الفاندريك ٤٠٧
حمض الفوسفوموليبدنيك ٤٦٤
حمض الكبريتوز ٤٥٤
حمض الكبريتيك
تفاعله مع أنيونات المجموعة الأولى ٤٢٠
ـ ـ ـ ـ الثانية ٤٢٢
ـ ـ كائيونات المجموعة الثانية ١٧٨
حمض النتروز ٤٣٢، ٤٤١
حمض بلاتينو الهيدروكلوريك ٥٦
حمض يوديد الهيدروجين ٤٣١
حوامل ٥٤٠
(خ)
خارصين
فلز ٤٣٧، ٤٤١
الكشف عنه ٢٨٩، ٣١٤
فصله ٣١٤
تفاعلاته ٢٨٩
أملاحه ٢٧١
بورانيل ١٠٤
خلية جلفانية ٤٤٠
(د)
دفتر المخبر ٤٣
دوارق كيميائية ٢٣
دورق مخروطي
(بقاعدة مسطحة) ٢٤

(ذ)
ذوبانية ١٥٧
حساب ١٧٣
رواسب ١٥٩، ١٦٣
جداء (حاصل) ١٥٧
تطبيقات ١٦٦
(ر)
رصاص
أسيتات ٣٤٤
الكشف عنه ٣٤٩، ٣٦٥
فصله ٣٦٥
تفاعلاته ٣٤٩
الرقم الهيدروجيني ٢١٤
الرقم الهيدروكسيلي ٢١٤
رواسب
لابلورية ١٥٥
بلورية ١٥٥
تلوث ١٥٦
تكوين ١٥٩
فصل ٢٥، ٥٠
ذوبانية ١٥٩، ١٦٣
بنية ١٥٥
أنواع ١٥٥
(ز)
زرقة بروسيا ٢٨٣
زرنيخ
الكشف عنه ٣٨٠، ٣٩٨
خماسي التكافؤ ٣٧٩
تفاعلاته ٣٨٠
ثيوأنهيدريدات ٣٧٣
ثلاثي التكافؤ ٣٨٠
زرنيخات ٤١٩
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٥٣، ٤٦٨، ٤٧٨
تفاعلاتها ٤٥٣، ٤٦٨
زرنيخيتات ٤١٩
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٦٨، ٤٧٨، ٤٩٠
تفاعلاتها ٤٦٨
زئبق
الكشف عنه ٣٤٦، ٣٥٩
تفاعلاته ٣٤٦
أملاحه ٣٣٤
كلوريده ٢٩٠
(س)
ساق زجاجية ٢٤، ٢٨
سيانك
تحليلها ٥٢٢
التعرف على نوعها ٥٢٣
ازايتها ٥٠٤
سحق المساحيق - طريقة تحليل ٦١
سليكات
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٧١، ٤٨٥
فصلها ٤٨٥
ازايتها ٥٠٧
تفاعلاتها ٤٧١
سليكون
الكشف عنه في الفولاذ ٥٢٥
فلوريده ٤٧٢
سعة منظمة ٢٢١
(ش)
شبك من الأسبستوس ٢١
(ص)
صفيحة من البورسلين ٢٤
صوديوم
طرطرات مائية ١٠٧
كربونات ١١٦، ٢٨٠، ٢٩١، ٢٩٥، ٢٩٩، ٣٠٣

فوسفات أحادية الحمضية ١١٤، ١٨٣، ٢٨٣، ٢٨٥، ٢٩٦
نتروبروسيد ٤٣٦، ٤٥٦
الكشف عنه ١٢٩، ١٣٥، ٢٠٠
أسيتات ٢٨١، ٢٨٣، ٢٨٦
كوبلتي نتريت ١٠٥
هيدروكسيد ٢٧٩، ٢٨٥، ٢٩١، ٣٠٣
تفاعلاته ١٠١
فلوريد ١٨٢
صولات ٢٥٤
(ط)
طرائق
التحليل بدون كبريتيد الهيدروجين ٨١
شبه ميكروئية ٤٨
عادية ٤٨
فوق ميكروئية ٤٨
ميكروئية ٤٨
تحليل الملوثات تحت المجهر ٥٥
قياس الكثافة ٢٠
طريقة كوريناكوف ٢٠
(ع)
عباد الشمس ٢١٨
عناصر
نادرة ٤٠٧
الكشف عنها ٦٧
عيارية المحلول ٨٩
(غ)
غازات
مخاليط متفجرة ٤١
انطلاقها ٦٦
مضغوطة ٤١
غمامة ايونية ١٤٧
(ف)
فاطية
معامل ١٤٩
حاصل ١٦٧
فاندات ٤٠٩
خواصها ٤٠٩
فاندبل ٤١٠
فاندیوم ٤٠٧
الكشف عنه ٤٠٩
تفاعلاته ٤٠٩
ترسيبه المشترك ٤٠٨
فرشاة لغسل الأوانى ٢١
فضة
نترات ٣٨٠، ٤١٧، ٤٢٥، ٤٢٨، ٤٣١
الكشف عنها ٣٤٣، ٣٥٨، ٣٦٦
فصلها ٣٦٦
تفاعلاتها ٣٤٣
- مع أنيونات المجموعة الأولى ٤١٩
- - - - الثانية ٤٢٢
فلزات
الكشف عنها ٦٨
ازايتها ٥٠٣
فلوريدات كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
فورمالدهيد ٣٤٥
فوسفات
فصلها ٤٩٠
تفاعلاتها ٤١٢، ٤٦٢
الكشف عنها ٤٧٩، ٤٨٣
- - في وجود AsO_3^{3-} و AsO_4^{3-} ٤٩٠
فوق أكسيد الهيدروجين ٢٩٢، ٣٠٣، ٤١٠، ٤٦٥
فولاذ
تحليل ٥٢٤
فينولفثالين ٢١٨
(ق)
قانون
التخفيف ١٤٣
برتوليه ١٥٠
فعل الكتل ١٣٦
- - تطبيقه ١٤٦

التفكك المتبادل ١٥٠
اوستفالد ١٤٣
قصدير
شاني التكافؤ ٣٨٧
الكشف عنه ٣٧٥، ٣٩٧
تفاعلاته ٣٧٥، ٣٨٦
مركبات كبريتية ٣٧٣
كلوريد ٣٤٧
رباعي التكافؤ ٣٨٧
قواعد
ثابت التحلل (التفكك) ١٤٠
قوة دافعة كهربائية ٢٤٢، ٢٤٤
قوى بين الايونات ١٤٦
(ك)
كاتيونات
المجموعة الخامسة ٣٧٣
- - كاشفها العام ٣٧٣
- - تفاعلاتها ٣٨٠
- الرابعة ٣٣١
- - كلوريداتها ٣٤٢
- - فصلها ٣٦٤
- - كواشفها ٣٥٨
- - تفاعلاتها ٣٣٧
المجموعة الثالثة ٢٧٠
- - كواشفها ٣٠٤
- - تفاعلاتها ٢٧٦
- - صفاتها ٢٧٠
- الثانية ٧٨، ١٧٤
- - ترسيبها بالكربونات ٢٠٠
- - فصلها ٢٠٠
- - تجزئتها ١٩٥
- - تفاعلاتها ٢٠٦
- - صفاتها ١٧٤
- الأولى ٦٢، ٧٨
- - تأثير الكواشف عليها ١١٧
- - تفاعلاتها ١٠١
- - صفاتها ٩٨
كاتيونيات ٥٣٩
كاثود ٦٣
كادميوم
الكشف عنه ٣٥٤، ٣٧١
تفاعلاته ٣٥٤
كاشف جريس ٤٤١
نسلر ١١١
كالسيوم
الكشف عنه ١٧٧، ٢٠٢
ترسيبه ٢٠١
فصله ٩٤
تفاعلاته ١٧٧
كبريت
الكشف عنه ٦
كبريتات ٤١٩
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٥٩
فصلها ٥٩
تفاعلاتها ٥٩
كبريتيتات
الكشف عنها ٥٣
تفاعلاتها ٥٣
كبريتيد الهيدروجين ٢٨٩، ٣٣١، ٣٥٤، ٣٧٩
تحضيره ٣٣، ٣٤٢
كبريتيدات ٤١٧
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
- - الرابعة ٣٣١، ٣٦٦
- - - والخامسة، تجزئتها ٣٨٩، ٤٠٢
الكشف عنها ٤٣٤، ٤٩٣
فصلها ٤٤٩، ٤٩٣
ذوبانيتها ٢٧٢، ٣٣٥، ٣٣٨
تفاعلاتها ٤٣٤

كحولات ٤٧٠
كلوريدات ٤١٩
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
- - الرابعة ٣٤٣
الكشف عنها ٤٢٥
فصلها ٤٤٩، ٤٩٨
تفاعلاتها ٤٢٥
كربونات
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤، ٢٠٠، ٢٠٦
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٦٠، ٤٩٠، ٤٧٩
تفاعلاتها ٤٦٠
كروم ٢٧٠
الكشف عنه ٢٨٠، ٣٣٣
فصله ٣٠٥
تفاعلاته ٢٨١
أملاحه ٢٧١
كروبات ٤١٩
كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠
- - الثانية ١٧٤
- - - ، ترسيب جزئي ١٨٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٣١٥، ٣٣٣، ٤٩٤
فصلها ٣١٥، ٤٩٤
تفاعلاتها ٤٦٥
كروماتوغرافيا
امتزازية ٥٣٦
- مع تكوين المعقدات ٥٤١
على الورق ٥٣٧
غازية سائلة ٥٣٨
بالتبادل الايوني ٥٣٩
بالأكسدة والاختزال ٥٤١
بالترسيب ٥٤٠
بالتوزيع ٥٣٦
بالطبقة الرقيقة ٥٣٨
كلورات ٤١٩
كلوريت ٤١٩
كواشف
عامة ٧٩
خاصة ٧٠
درجة نقاوتها ٦٤
طريقة استخدامها ٣٤
حفظها ٢٧، ٣٤
الأنيونات ٤١٦
كواشف
كاتيونات الفئة الأولى من المجموعة الأولى ٩٨
- المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٨٠، ٢٧١
- - الرابعة ٨٠، ٢٧١، ٣٣١، ٣٤٠
- - الخامسة ٨٠، ٣٧٣، ٣٧٩
كوبلت ٢٧٠
الكشف عنه ٣٠٥، ٣١٣
فصله ٣١٠، ٣١٣
تفاعلاته ٢٩٩
أملاحه ٢٧١
كولش نترنت ١٠٠، ١٧٤
كيمياء تحليلية
تطورها ١٠
(ل)
لا الكتروليتات ٦٢
لنثانوم
أملاحه ٤٤٣
ليثيوم ٩٩
(م)
مادة متسامية ٥٨
مازات ٥٣٤
ماء
رقمه الهيدروجيني ٢١٤
تحلله ٢١١

حاصله الايوني ٢١٢
التبلور ٨٥
البريم ٢٩٦
الجص ١٨٠
الكبير ٢٩٦، ٤٢٨، ٤٣١
متذاوبات ٨٥
مجمع الايونات ٥٤٤
مجموعات تحليلية ٧٩، ٨٤، ٤١٨
مجهر ٥٥
محاليل
مولية وجزيئية جرامية ٨٨
مشبعة ٨٦
غير مشبعة ٨٦
عبارية ٨٩
مغرفة التشبع ٨٦
مخففة ٨٧
حقيقية ١٤٩
عبارها ٩١
منظمة ٢٢٠
تصنيفها ٨٦
فروية ٢٥٤
تركيزها ٨٧، ٩٧
محروقات ٤٠
مخاليط متفجرة ٤٠
مغير كيميائي
قواعد العمل فيه ٣٦
مختزلات ٢٤٥
تأثيرها على أنيونات المجموعة الأولى ٤٢
- - - - الثانية ٤٢٤
- - كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠
- - - - الثالثة ٢٣٣
- - - - الرابعة ٣٥٩
- - - - الخامسة ٣٨٨
مخطط كروماتوغرافي ٥٣٥
مخلوط المغنسيا ٣٨١، ٤١٧، ٤٦٢
مخطط راسم الطيف ٥٣٠، ٥٣٢
مرشحات ٢٥
مركبات السبان ٤٠
مصابيح للتسخين ٣٠
مصباح
غازي ٢١، ٢٨
كحولي ٢٨
معامل
الفاعلية ١٤٩
التوزع ٥٣٧
معقدات
كاتيونات المجموعة الثالثة ٢٥٨
- - الخامسة ٣٣٧، ٣٣٩
ثابت عدم استقرارها ٢٦٣
تشكلها ٢٦٢، ٢٦٥
تفككها ٢٦٢، ٢٦٥
بناؤها ٢٦٢
مغنسيوم ٩٩
الكشف عنه ١١٤، ١١٨، ١٣٤
فصله ١١٨
تفاعلاته ١١٤
أملاحه ٩٩
مقاييس (اسطوانات) مدرجة ٢٥
مكافئ جرامي ٩٠
مكونات المعقدات ٢٦٢
ملح كبريتي ٢٧٣
ملوق ٢٤
منجنات
كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠
- - الثانية ١٧٤
منجنيز
الكشف عنه ٢٩٢، ٣١٤، ٣٢٣
فصله ٣٢٥
تفاعلاته ٢٩٢
أملاحه ٢٧١
مواد سريعة الاشتعال ٤٠
مواد ضارة ٤٠
موشور النيلة ١٠٩
موليبدات ٤١١
موليبدنوم ٤٠٧
الكشف عنه ٥٢٦
ترسيبه ٤٠٨
تفاعلاته ٤١١
مؤكسدات ١٠٠، ٢٣٣، ٢٧٦، ٤٢١، ٤٢٤
الميثيل الأحمر ٢١٨
البرتقالي ٢١٨
البنفسجي ٢١٨، ٢٨٥
(ن)
نترات ٤١٨
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٣٦، ٤٤٥
فصلها ٤٩٩
تفاعلاتها ٤٣٦، ٤٩٩
α-نتروزو - β- نافثول ٣٠١
نتريت ٤١٨
كاتيونات المجموعة الثالثة ٢٧١
الكشف عنها ٤٣٩، ٤٤٥، ٤٩٩
فصلها ٤٩٩
تفاعلاتها ٤٣٩
نتريت ثلاثي ١٠٨
نحاس ٤٣٩، ٤٤١
الكشف عنه ٦٠، ٣٥٢، ٣٥٩، ٢٧١
فصله ٢٧١
تفاعلاته ٣٥٢
أملاحه ٤٣٣
نشادر
الكشف عنه ١١٠
تفاعلاته ٢٧٦، ٢٨٥، ٢٩٩، ٣٥٢،
٣٥٦
نظرية أرينيوس ٦٢
التنسيق ٢٦٢
نيبداي - هيوكل ١٤٧
نيكل ٢٧٠
الكشف عنه ٢٩٦، ٣٠٥، ٣١٤
فصله ٣١٠، ٣١٢، ٣٢٥
تفاعلاته ٢٩٦
أملاحه ٢٧١
(هـ)
هيدرات ٨٥
هيدروصولات ٢٥٤
هيدروكسيدات
أمفوتيرية ٢٢٦
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٢٦، ٢٧١، ٣١٣
- - الرابعة ٣٧٧
هيبوكلوريتات كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
(و)
ورقة دليل عام ٢١٩
(ى)
يود
الكشف عنه ٧٠
مؤكسد ٣٨٠، ٤٥٤، ٤٥٧
يوديدات ٤١٨
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
- - الثالثة ٢٧٠
الكشف عنها ٤٣٠، ٤٩٨
فصلها ٤٤٧، ٤٤٩، ٤٩٨
تفاعلاتها ٤٣٠

المحتويـــــات

ص

تمهيد ٥

بند ١ ـ التحليل والتخليق ٥
بند ٢ ـ موضوع الكيمياء التحليلية ومهامها ٨
بند ٣ ـ أهمية الكيمياء التحليلية وارتباطها بفروع العلم الأخرى ٩
بند ٤ ـ نبذة موجزة عن تطور الكيمياء التحليلية ١٠
بند ٥ ـ الرقابة الكيميائية على الصناعة ١٣
بند ٦ ـ التحليل الكيفي والكمي ١٥
بند ٧ ـ طرق التحليل ١٦
بند ٨ ـ طرق التحليل الكيميائية ١٧
بند ٩ ـ طرق التحليل الفيزيائية ١٩
بند ١٠ ـ طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية ٢٠

وسائل العمل المخبرى ٢١

بند ١١ ـ الأوانى الكيميائية وكيفية استخدامها ٢١
بند ١٢ ـ بعض الأجهزة المستعملة فى معابر التحليل الكيفى ٢٨
بند ١٣ ـ كيفية استعمال الكواشف ٣٤
بند ١٤ ـ القواعد العامة للعمل فى مخبر الكيمياء التحليلية ٣٦
بند ١٥ ـ قواعد الأمن المخبرى ٣٨
بند ١٦ ـ كيفية استعمال دفتر المخبر ٤٣
بند ١٧ ـ استعمال المراجع والنشرات الدورية الخاصة بالكيمياء التحليلية ٤٥

الباب الأول . **أسس التحليل الكيفى** ٤٦

وصف موجز لطرق التحليل الكيفى ٤٦

بند ١ ـ التحليل بالطريقة الرطبة ٤٧
بند ٢ ـ طرق التحليل العادية والميكروية ٤٨

بند ٣ ـ التحليل النقطى ٥٢
بند ٤ ـ طريقة تاناناييف فى التحليل بدون نثارة ٥٤
بند ٥ ـ طريقة تحليل البلورات تحت الميكروسكوب ٥٥
بند ٦ ـ التحليل بالطريقة الجافة ٥٦
بند ٧ ـ طرق التحليل المعتمدة على تسخين وصهر وتحميص المواد ٥٧
بند ٨ ـ طريقة تلوين اللهب ٥٩
بند ٩ ـ طريقة تكوين خرزات ملونة ٦٠
بند ١٠ ـ طريقة السحق ٦١

الكشف عن الكاتيونات

الباب الثانى . **المجموعة التحليلية الأولى من الكاتيونات** ٦٢

أ ـ القسم النظرى ٦٢

بند ١ ـ مفهوم التفاعلات التحليلية كتفاعلات تجرى بين الأيونات . الكواشف ٦٢
بند ٢ ـ الظواهر الناشئة أثناء سير التفاعلات التحليلية ٦٥
بند ٣ ـ الشروط التى يجب أن تتوفر فى التفاعلات النوعية ٦٦
بند ٤ ـ التفاعلات التحليلية العامة والخاصة ٦٦
بند ٥ ـ تفاعلات كشف وفصل الأيونات ٦٧
بند ٦ ـ الكشف عن عناصر مستقلة ٦٧
بند ٧ ـ خاصية وحساسية التفاعلات التحليلية ٧٠
بند ٨ ـ طرق رفع حساسية التفاعلات ٧٤
بند ٩ ـ مفهوم الطريقتين الجزئية والمنتظمة فى التحليل الكيفى ٧٦
بند ١٠ ـ التصنيف التحليلى للكاتيونات ٧٨
بند ١١ ـ قانون مندييف الدورى كأساس لدراسة الخواص الكيميائية التحليلية للعناصر .. ٨٢
بند ١٢ ـ المجموعات التحليلية وجدول د. مندييف الدورى ٨٤
بند ١٣ ـ المحلول كوسط لإجراء التفاعلات التحليلية ٨٥
بند ١٤ ـ تصنيف المحاليل ٨٦
بند ١٥ ـ تأثير المذيب على خواص المادة المذابة ٨٧
بند ١٦ ـ الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز المحاليل ٨٧
بند ١٧ ـ الالكتروليتات القوية والضعيفة ٩٢
بند ١٨ ـ درجة التفكك الالكتروليتى ٩٣
بند ١٩ ـ التفكك المتدرج ٩٤
بند ٢٠ ـ التفاعلات العكوسة واللاعكوسة ٩٤

ب ـ القسم العملى ٩٧

بند ٢١ ـ التعبير عن تراكيز المحاليل ٩٧
بند ٢٢ ـ كتابة معادلات التفاعلات ٩٨

جـ ـ الأعمال المخبرية ٩٨

بند ٢٣ ـ السمة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الأولى ٩٨
بند ٢٤ ـ تفاعلات الايونات Na^+ ١٠١
بند ٢٥ ـ تفاعلات الايونات K^+ ١٠٥
بند ٢٦ ـ تفاعلات الايونات NH_4^+ ١١٠
بند ٢٧ ـ تفاعلات الايونات Mg^{2+} ١١٤
بند ٢٨ ـ عرض لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى ١١٧
بند ٢٩ ـ الكشف عن كل كاتيون من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى ١٢٣
بند ٣٠ ـ تحليل محلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى (تجربة استطلاعية) .. ١٢٥

الباب الثالث . **المجموعة التحليلية الثانية من الكاتيونات** ١٣٦

أ ـ القسم النظرى ١٣٦
بند ١ ـ تطبيق قانون فعل الكتل على التفاعلات التحليلية ١٣٦
بند ٢ ـ ثابت التوازن ١٣٧
بند ٣ ـ التوازن فى جملة متجانسة . ثابت التفكك الالكتروليتى ١٣٩
بند ٤ ـ المقارنة بين ثوابت تفكك الأحماض والقواعد . مفهوم الـ pK_A والـ pK_B .. ١٤٠
بند ٥ ـ قانون التخفيف ١٤٢
بند ٦ ـ تأثير الالكتروليتات القوية على درجة تفكك الالكتروليتات الضعيفة
التى تملك هى والأولى أيونات واحدة ١٤٥
بند ٧ ـ حدود تطبيق قانون فعل الكتل ١٤٦
بند ٨ ـ اتجاه التفاعلات التحليلية . قوانين التحلل (decomposition) المتبادل ١٥٠
بند ٩ ـ التوازن فى جملة لا متجانسة ١٥٤
بند ١٠ ـ حاصل الاذابة أو الذوبان (solubility product) ١٥٧
بند ١١ ـ علاقة تشكل الرواسب وذوبانها بقيمة حاصل الاذابة ١٥٩
بند ١٢ ـ ذوبانية الرواسب فى محاليل تحوى ايونات مشتركة لا تشكل
مع الرواسب مركبات معقدة ١٦٣
بند ١٣ ـ حدود تطبيق قاعدة حاصل الاذابة ١٦٦

ب ـ القسم العملى ١٦٨

بند ١٤ ـ حساب ثوابت التفكك الالكتروليتى بالاعتماد على درجة التفكك
وتركيز الالكتروليت ١٦٨

بند ١٥ ـ حساب التراكيز المتوازنة للايونات ودرجة التفكك الالكتروليتى
لالكتروليت ضعيف بالاعتماد على قيمة ثابت التفكك الالكتروليتى ١٦٩
بند ١٦ ـ كتابة معادلات تفاعلات التحلل المتبادل ١٧١
بند ١٧ ـ حساب كل من ذوبانية وحاصل الإذابة للالكتروليتات الضعيفة الذوبان فى الماء
والمحاليل المائية الحاوية على أيونات مشتركة مع الراسب ١٧٣

جـ ـ الأعمال المخبرية ١٧٤

بند ١٨ ـ الصفة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ١٧٤
بند ١٩ ـ تأثير كاشف المجموعة العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ١٧٤
بند ٢٠ ـ تفاعلات الايونات Ca^{2+} ١٧٧
بند ٢١ ـ تفاعلات الايونات Sr^{2+} ١٨٠
بند ٢٢ ـ تفاعلات الايونات Ba^{2+} ١٨٣
بند ٢٣ ـ عرض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ١٩٠
بند ٢٤ ـ الكشف عن كل كاتيون على حدة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية . .. ١٩٥
بند ٢٥ ـ تحليل محلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ١٩٧
بند ٢٦ ـ تحليل محلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الاولى والثانية ١٩٩
بند ٢٧ ـ تحليل محلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية فى وجود ايونات الكبريتات ٢٠٦

الباب الرابع . **المجموعة التحليلية الثالثة من الكاتيونات** ٢١١

أ ـ القسم النظرى ٢١١

بند ١ ـ التفكك الالكتروليتى للماء ٢١١
بند ٢ ـ مفهوم تركيز ايونات الهيدروجين والهيدروكسيل فى محلول مائى ٢١٢
بند ٣ ـ الحاصل الايونى للماء ٢١٢
بند ٤ ـ الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلى ٢١٤
بند ٥ ـ سلم الـ pH ٢١٦
بند ٦ ـ الـ pH كأهم العوامل التى يتوقف عليها سير
التفاعلات التحليلية فى الاتجاه المطلوب ٢١٧
بند ٧ ـ تعيين pH الوسط أثناء عملية التحليل الكيفى ٢١٨
بند ٨ ـ المحاليل المنظمة واستعمالها فى الكيمياء التحليلية ٢٢٠
بند ٩ ـ تنظيم الـ pH بواسطة المحاليل المنظمة ٢٢٤
بند ١٠ ـ الهيدروكسيدات الحمضية القلوية ومكانتها وأهميتها فى تحليل كاتيونات
المجموعة التحليلية الثالثة ٢٢٦
بند ١١ ـ حلماة الأملاح وانواعها ٢٢٨
بند ١٢ ـ تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٢٣٣
بند ١٣ ـ أمثلة على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال ٢٣٤

بند ١٤ ـ جهود الأكسدة والاختزال ٢٣٩
بند ١٥ ـ مفهوم المحاليل الغروية (الغروانية) ٢٥٤
بند ١٦ ـ الأملاح الثنائية والمركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٢٥٨
بند ١٧ ـ بنية الايونات المعقدة وطرق تشكلها وتفككها ٢٦٢

ب ـ القسم العملي ٢٦٧

بند ١٨ ـ حساب الدليل الهيدروجيني (pH) إنطلاقا من قيمة تركيز ايونات الهيدروجين .. ٢٦٧
بند ١٩ ـ حساب تركيز ايونات الهيدروجين ٢٦٨
بند ٢٠ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال ٢٦٩

جـ ـ الأعمال المخبرية ٢٧٠

بند ٢١ ـ الخواص العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٢٧٠
بند ٢٢ ـ تأثير الكاشف العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٢٧٢
بند ٢٣ ـ تفاعلات الايون Al^{3+} ٢٧٦
بند ٢٤ ـ تفاعلات الايون Cr^{3+} ٢٨١
بند ٢٥ ـ تفاعلات الايون Fe^{3+} ٢٨٣
بند ٢٦ ـ تفاعلات الايون Fe^{2+} ٢٨٧
بند ٢٧ ـ تفاعلات الايون Zn^{2+} ٢٨٩
بند ٢٨ ـ تفاعلات الايون Mn^{2+} ٢٩٢
بند ٢٩ ـ تفاعلات الايون Ni^{2+} ٢٩٦
بند ٣٠ ـ تفاعلات الايون Co^{2+} ٢٩٩
بند ٣١ ـ تفاعلات ايونات التيتانيوم (IV) ٣٠٣
بند ٣٢ ـ عرض حول تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٣٠٤
بند ٣٣ ـ تحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ٣١٢
بند ٣٤ ـ تحليل محلول من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية والثالثة ٣٢٨

الباب الخامس . **المجموعة التحليلية الرابعة من الكاتيونات** ٣٣١

أ ـ القسم النظري ٣٣١

بند ١ ـ مبادئ نظرية ترسيب الكبريتيدات بكبريتيد الهيدروجين ٣٣١
بند ٢ ـ المركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ٣٣٧
بند ٣ ـ تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة الرابعة ٣٣٧

ب ـ القسم العملي ٣٣٨

بند ٤ ـ حساب ذوبانية الكبريتيدات ونسبة ترسيب المركبات الكبريتية
بالاعتماد على نظرية الترسيب ٣٣٨

بند ٥ ـ الحسابات المتعلقة بتشكيل المركبات المعقدة وتفككها ٣٣٩

جـ ـ الأعمال المخبرية ٣٤٠

بند ٦ ـ تأثير كاشف المجموعة العام (H_2S) على كاتيونات
المجموعة التحليلية الرابعة ٣٤٠
بند ٧ ـ تفاعل كاتيونات فئة الفضة من المجموعة التحليلية الرابعة
مع حمض الهيدروكلوريك ٣٤٢
بند ٨ ـ تفاعلات الايونات Ag^{+} ٣٤٣
بند ٩ ـ تفاعلات الايونات $[Hg_2^{2+}]$ ٣٤٦
بند ١٠ ـ تفاعلات الايونات Hg^{2+} ٣٤٧
بند ١١ ـ تفاعلات الايونات Pb^{2+} ٣٤٩
بند ١٢ ـ تفاعلات الايونات Cu^{2+} ٣٥٢
بند ١٣ ـ تفاعلات الايونات Cd^{2+} ٣٥٤
بند ١٤ ـ تفاعلات الايونات Bi^{3+} ٣٥٥
بند ١٥ ـ ملخص لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ٣٥٨
بند ١٦ ـ تحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ٣٦٤

الباب السادس . **المجموعة التحليلية الخامسة من الكاتيونات** ٣٧٣

أ ـ القسم النظري ٣٧٣

بند ١ ـ الأنهيدريدات الكبريتية والأحماض الكبريتية والأملاح الكبريتية
للزرنيخ والأنتيمون والقصدير ٣٧٣
بند ٢ ـ الخواص المؤكسدة لفوق الكبريتيدات ٣٧٥
بند ٣ ـ تفاعلات ثيوانهيدريدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير. ٣٧٥

ب ـ القسم العملي ٣٧٨

بند ٤ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال لمركبات الزرنيخ
والأنتيمون والقصدير ٣٧٨

جـ ـ الأعمال المخبرية ٣٧٩

بند ٥ ـ تأثير H_2S على ايونات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير. ٣٧٩
بند ٦ ـ تفاعلات ايونات الزرنيخ ٣٨٠
بند ٧ ـ تفاعلات ايونات الانتيمون ٣٨٤
بند ٨ ـ تفاعلات ايونات القصدير ٣٨٦
بند ٩ ـ ملخص لتأثير الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة ٣٨٨

بند ١٠ ـ تحليل محلوط من ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة ٣٨٨
بند ١١ ـ تحليل محلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية
والثالثة والرابعة والخامسة ٣٩٨
بند ١٢ ـ تعميمات عامة حول كيفية تحليل الكاتيونات ٤٠٤

الباب السابع . **معلومات موجزة عن التفاعلات التحليلية لبعض العناصر النادرة** ٤٠٧

بند ١ ـ المميزات التحليلية العامة لايونات الفاناديوم والموليبدنوم والتنجستن.. .. .. ٤٠٧
بند ٢ ـ تفاعلات ايونات الفاناديوم ٤٠٩
بند ٣ ـ تفاعلات ايونات الموليبدنوم ٤١١
بند ٤ ـ تفاعلات ايونات التنجستن ٤١٢

الكشف عن الأنيونات

الباب الثامن . **الخواص العامة للأنيونات** ٤١٥
أ ـ القسم النظرى ٤١٥
بند ١ ـ ذوبانية أملاح الفضة والباريوم لأهم الانيونات. ٤١٥
بند ٢ ـ التصنيف التحليلى للأنيونات ٤١٦
بند ٣ ـ خواص المجموعة التحليلية الأولى للأنيونات ٤١٩
بند ٤ ـ خواص المجموعة التحليلية الثانية للأنيونات ٤٢٢
ب ـ القسم العملى ٤٢٤
بند ٥ ـ كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال ٤٢٤
جـ ـ الأعمال المخبرية ٤٢٥
التفاعلات المميزة لأنيونات المجموعة التحليلية الأولى ٤٢٥
بند ٦ ـ تفاعلات الايونات Cl^- ٤٢٥
بند ٧ ـ تفاعلات الايونات Br^- ٤٢٨
بند ٨ ـ تفاعلات الأيونات I^- ٤٣٠
بند ٩ ـ تفاعلات الايونات S^{2-} ٤٣٤
بند ١٠ ـ تفاعلات الايونات NO_2^- ٤٣٦
بند ١١ ـ تفاعلات الايونات NO_3^- ٣٣٩
بند ١٢ ـ تفاعلات الايونات CH_3COO^- ٤٤٢
بند ١٣ ـ عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الأولى ٤٤٣
بند ١٤ ـ تحليل بعض المخاليط من أنيونات المجموعة التحليلية الأولى ٤٤٣

التفاعلات المميزة لانيونات المجموعة التحليلية الثانية ٤٥٣
بند ١٥ ـ تفاعلات الايونات SO_3^{2-} ٤٥٣
بند ١٦ ـ تفاعلات الايونات $S_2O_3^{2-}$ ٤٥٧
بند ١٧ ـ تفاعلات الايونات SO_4^{2-} ٤٥٩
بند ١٨ ـ تفاعلات الايونات CO_3^{2-} ٤٦٠
بند ١٩ ـ تفاعلات الايونات PO_4^{3-} ٤٦٢
بند ٢٠ ـ تفاعلات الايونات CrO_4^{2-} ٤٦٥
بند ٢١ ـ تفاعلات الايونات AsO_3^{3-} ٤٦٨
بند ٢٢ ـ تفاعلات الايونات AsO_4^{3-} ٤٦٩
بند ٢٣ ـ تفاعلات الايونات BO_2^- ٤٧٠
بند ٢٤ ـ تفاعلات الايونات SiO_3^{2-} ٤٧١
بند ٢٥ ـ عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الثانية ٤٧٣
بند ٢٦ ـ تحليل بعض المخاليط من أنيونات المجموعة التحليلية الثانية ٤٧٨
بند ٢٧ ـ تحليل محلوط من أنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية ٤٩٠

الباب التاسع . **تحليل مادة مجهولة** ٥٠٠
بند ١ ـ تحضير المادة لعملية التحليل ٥٠٠
بند ٢ ـ طرائق تحويل مادة صلبة إلى محلول ٥٠١
بند ٣ ـ تعيين تركيب مادة مجهولة مستقلة ٥٠٨
بند ٤ ـ تحليل السبائك.. .. .. ٥٢٢
بند ٥ ـ تحليل محلوط من المواد اللاعضوية. ٥٢٦

الباب العاشر . **الطرائق الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية فى التعرف على المواد . طرائق فصل المواد** .. ٥٢٨
بند ١ ـ معلومات موجزة حول طرائق التحليل الطيفية ٥٢٩
بند ٢ ـ معلومات موجزة حول طرائق التحليل الكروماتوغرافية ٥٣٤
بند ٣ ـ طريقة الاستخلاص ٥٤١
بند ٤ ـ طريقة الترسيب المشترك ٥٤٤
بند ٥ ـ طريقة التقطير ٥٤٥
بند ٦ ـ توجيهات عامة حول طرائق التحليل ٥٤٦
دليل الموضوعات ٥٤٩