

أكرشكون أ. رانوسلافيتسيف



أ. كرشكوف
أ. ياروسلافتسيف

الكيمياء التحليلية

الجزء الأول

التحليل الكيفي

ترجمة

الدكتور عيسى مسوح

А.П. Крешков, А.А. Ярославцев

КУРС АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Книга первая

КАЧЕСТВЕННЫЙ
АНАЛИЗ

Под общей редакцией А.П. Крешкова

دار « مير » للطباعة والنشر
الاتحاد السوفيتي - موسكو

تمهيد

بند ١ - التحليل والتخليق

تشألف جميع الأجسام من مواد بسيطة ومعقدة. وتتكون المادة البسيطة من ذرات عنصر كيميائي واحد. أما المادة المعقدة فهي مركب كيميائي مؤلف من ذرات عناصر مختلفة.

وغالبا ما تكون الأجسام المحيطة بنا عبارة عن خلطات من مواد بسيطة ومعقدة. فالجو المحيط بالأرض (الهواء) مثلا هو خليط من الغازات التالية: النيتروجين (٧٨,٠٩٪) والأكسجين (٢٠,٩٥٪) والأوزون (١ × ١٠٪) والأرجون (٠,٩٣٪) والنيون (١,٨ × ١٠٪) والهليوم (٥,٢٤ × ١٠٪) والكريبتون (١ × ١٠٪) والزينون (xenon) (٨ × ١٠٪) والرادون (٦ × ١٠٪) والهيدروجين (٥ × ١٠٪) وأكسيد النيتروز (N₂O, nitrous oxide) (٥ × ١٠٪) وثاني أكسيد الكربون (٠,٠٣٪) والماء (٠,١ - ٢,٨٪). وفي المدن والمناطق الصناعية المكتظة بالسكان يتلوث الهواء بأكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والهيدروكربونات ومركبات العناصر الأخرى.

ويحوى غلاف الأرض المائي (hydrosphere) إلى جانب الماء أملاح الفلزات الذائبة في الماء (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Zn, Fe, Mn وغيرها) ومركبات لعناصر مختلفة (F, Cl, S, Si وغيرها) وأحماضا حرة ومواد عضوية وغازات (O₂, H₂S, NH₃, CO₂ وغيرها).

إن وجود كمية كبيرة من الشوائب الغريبة في الماء والهواء بشكل خطرا كبيرا على حياة الناس والحيوانات والنباتات. لذا ينبغي اجراء مراقبة منتظمة على تركيب الماء والهواء وكذلك تقدير كمية الشوائب الغريبة في كل منها.

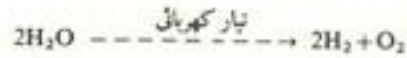
На арабском языке

© حقوق الترجمة الى اللغة العربية محفوظة لدار «مير»

في الهواء ، الذي يعتبر تركيبه معروفا ، يجب تقدير كمية الماء (الرطوبة النسبية) والشوائب الصارة والقابلة للاشتعال المذابة من مواد صلبة. وكذلك كمية أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وكبريتيد الهيدروجين والهيدروكربونات وغيرها .

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

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



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



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

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

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

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

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

1- عندما تكون المادة المدروسة مركبا مستقلا (حمض ، قاعدة ، ملح) فإنه تعيين صيغتها الكيميائية (مثل ذلك SO_2 ، SO_3 ، H_2SO_4 ، $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ، Na_2CO_3 ، CuO ، NaHCO_3 ، ZnS وغيرها) .

2- عندما تكون الصيغة الكيميائية للمادة المدروسة معروفة (Na_2CO_3 مثلا) فإنه لا يعين المكون (component) الرئيسي فيها فحسب ، بل وتعين الشوائب المرافقة له أيضا (NaCl ، CaCO_3 ، NaHCO_3 وغيرها) . وعندئذ تكون المهمة الرئيسية هي تحديد نقاوة المادة المدروسة .

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

٥- الكشف في المركب المعني عن عناصر تركيبية معينة ومن ثم تحديد بناء هذا المركب (كالكشف في 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 هي نظرية وتطبيق طرق التحليل المختلفة . أما مهامها فهي التالية :

- ١- التطوير المتعدد الجوانب لنظرية طرق التحليل ؛
- ٢- تحسين طرق التحليل الحالية وتعليلها علميا ؛
- ٣- وضع طرق جديدة في التحليل تتفق ومتطلبات العلم المتطور والصناعة الحديثة ؛
- ٤- تحليل المواد الطبيعية والوسط المحيط (الجو وغلاف الأرض المائي واليابسة) وكذلك المواد التكنيكية ؛
- ٥- تأمين رقابة كيميائية تحليلية على الصناعة والأبحاث العلمية في مجال الكيمياء والصناعة الكيميائية والكيمياء الحيوية والكيمياء الزراعية والكيمياء الجيولوجية والميتالورجيا والبيولوجيا والطب وغيرها .

بند ٣- 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 فهي تتطور نفسها عند تطور الصناعة والعلوم المذكورة .

تلعب الكيمياء التحليلية دورا هاما في التقدم العلمي والتقني ، فهي تساعد ، إلى حد كبير ، على تطور العلوم ومختلف فروع الصناعة . وللكيمياء التحليلية دور

الماء للتأكد نهائيا من أن هذا الأخير هو مادة معقدة حقا تتألف من هذين العنصرين . إذن ، فواسطه التخليق والتحليل تم تعيين التركيب الكيميائي للماء . هذا وتؤكد الفلسفة الماركسية اللينينية العلاقة الوثيقة بين التحليل والتخليق . « فبدون تحليل لا يوجد تخليق » (انجلز ، « ضد دوهرينج ») .

بند ٢- موضوع الكيمياء التحليلية ومهامها

إن طرق التحليل الكيفي والتحليل الكمي متنوعة جدا . ولهذا يمكن أن تتم دراسة مادة ما بطرق مختلفة . ويطلق اسم الكيمياء التحليلية على العلم الذي 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 التي نستطيع مراقبتها .

وتساعد الكيمياء التحليلية على حل العديد من المسائل ، منها :

- ١- إيضاح طبيعة العينة المدروسة ، أي إثبات ما إذا كانت المادة المعنية من منشأ عضوي أو لا عضوي ؛
- ٢- تحديد أشكال وجود المكونات المستقلة في العينة (مثل 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- تعيين تركيب وكمية كل من المكون الرئيسي (الذهب على هيئة فلز فطري مثلا) والشوائب الغريبة فيه (النحاس والفضة في عينة الذهب مثلا) وكذلك كمية الشوائب الدقيقة (أي الموجودة بكميات ضئيلة جدا) وتوزعها المحلي في عينات تكنيكية عالية النقاوة (كالبورون في الجرافيت والحديد في أشباه الموصلات وغيرها) ؛

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

كانت بعض الأساليب والطرق في التحليل الكيميائي معروفة منذ القدم. فلقد كان بالإمكان في ذلك الوقت إجراء التحاليل على المستحضرات الطبية (الأدوية) والفلزات والحفامات والمعادن وغيرها. إلا أن الكيمياء التحليلية كعلم مستقل بدأت تتكون بعد ذلك بزمان طويل، أي عند تطور الصناعة.



د. بويل (1627-1690) : كيميائي وفيزيائي م. ف. لومونوسوف (1711-1765) : عالم إنكليزي مشهور. مؤسس التحليل الكيميائي الكيفي روسي عظيم. مؤسس علم الكيمياء في روسيا. مؤسس التحليل الكيميائي الكمي

وضعت المفاهيم العامة للتحليل الكيفي في القرن السابع عشر من قبل العالم الانكليزي روبرت بويل (1627-1691). وفي روسيا يعتبر ميخائيل فاسيليفيتش لومونوسوف (1711-1765) مؤسس علم الكيمياء. فإلى جانب أبحاثه الضخمة في فروع الفيزياء والكيمياء والعلوم الأخرى قام لومونوسوف بأعمال جمة في مجال الكيمياء التحليلية. ولقد ساهم ف. سيفيرجين (1765-1826) مساهمة كبرى في تطور الكيمياء التحليلية حيث وضع أسس تحليل الحفامات والمعادن والفلزات. وكان العالم السويدي ت. بيرجمان (1735-1784) والعالم الفرنسي ل. تينار (1777-1857) والكيميائي الألماني ك. فرزينيوس (1818-1897) من الكيميائيين الأوائل الذين استخدموا وطوروا الخط العام للتحليل. كما وضع العالم الفرنسي ج. جي - لوساك (1778-1850) أساس ما يسمى بالتحليل الحجمي.

خاص في تطور علم الكيمياء الذي يعتبر واحدا من أهم فروع العلوم الطبيعية. إن الرقابة الدقيقة والمستمرة على الانتاج، أي مراقبة التركيب الكيميائي للمادة الأولية والمنتجات الجاهزة ونصف الجاهزة تعتمد أساسا على نجاحات الكيمياء التحليلية.

وأخيراً تساهم الكيمياء التحليلية مساهمة كبرى في 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 كيميائي أساسي في المعاهد الفنية الكيميائية والمعاهد الكيميائية التكنولوجية. ويتكون المحلل الكيميائي عند دراسة الكيمياء التحليلية، فهي، مع غيرها من المقررات الأخرى، تشكل بالنسبة له أساس التفكير المادي والقاعدة المتينة للمعارف الخاصة.

وتسمى دراسة الكيمياء التحليلية عند الطلاب الذهن الكيميائي وتغرس فيهم الخبرة في مجال التجربة الكيميائية كما تعودهم على الدقة والضببط في العمل وتساعدهم على تنمية قدراتهم على البحث العلمي بصورة مستقلة وتكسيهم الخبرة في المراقبة والتعميم والمعالجة الرياضية للمعطيات التجريبية.

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

بند 4 - نبذة موجزة عن تطور الكيمياء التحليلية

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

الكيمياء التحليلية كإداة علمية مستقلة وأوجد طريقة علمية أصيلة لتدريسها .
تطور الكيمياء التحليلية في الاتحاد السوفيتي في عدة اتجاهات ، ونورد فيما يلي
بعضاً 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 في مجال تحليل المواد النقية جداً والمستعملة في 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 التي تحتل الآن مكانة عملية كبيرة
في مختلف فروع العلم والصناعة والتكنيك الحديث ؛
 - ٨- التوسع في استخدام طرق التحليل الفيزيائية والكيميائية الفيزيائية (الآلية) :
كالطرق الكيميائية الكهربائية والكروماتوجرافية وطرق التحليل الطيفي والتحليل
الإشعاعي وطريقة التحليل الطيفي الكتلي .
- وستعرض بالتفصيل في أبواب هذا الكتاب إلى الأبحاث والاكتشافات التي
ساهمت مساهمة كبرى في تطوير الكيمياء التحليلية .

بند ٥ - الرقابة الكيميائية على الصناعة

ترتبط الكيمياء التحليلية ، كعلم ، ارتباطاً وثيقاً بالصناعة ، إذ يمكن الحكم
من خلال نتائج التحليل على سير العملية التكنولوجية وعلى جودة المنتجات
الصناعية .

وفما بعد تطورت باستمرار طرق التحليل الكيميائي وظهرت طرق جديدة
لا تسمح بتحديد تركيب المواد المعقدة فحسب بل وتساعد أيضاً على اكتشاف
عناصر جديدة وتعيين أوزانها الذرية . ومن بين العلماء الذين ساهموا مساهمة كبيرة
في إيجاد طرق تحليل جديدة ، الكيميائي السويدي البارز ي . برزيلوس (١٧٧٩ -
١٨٤٨) والعمالمان الألمانيان ر . بنصين (١٨١١ - ١٨٩٩) وج . كيرشوف
(١٨٢٤ - ١٨٨٧) والبروفسور في جامعة قازان ك . كلاوس (١٧٩٧ - ١٨٦٤)
والعالم الروسي م . تسفيت (١٨٧٢ - ١٩١٩) والعالم السوفيتي ن . كورناكوف
(١٨٦٠ - ١٩٤١) والكثيرون غيرهم .



ج . ل . جي - لوساك (١٧٧٨ - ١٨٥٠) : عالم
من العلماء الفرنسيين المشهورين في الكيمياء والفيزياء
وهو أول من وضع مبدأ التحليل الحجمي

ف . م . سيفيرجين (١٧٦٥ - ١٨٢٦) : عالم
روسي في الكيمياء وعلم المعادن . وهو أول من وضع
مبادئ تحليل الخامات والمعادن والفلزات

بدأت الكيمياء التحليلية بالظهور كفروع مستقل في علم الكيمياء منذ أن اكتشف
د . مندلييف (١٨٣٤ - ١٩٠٧) القانون الدوري ، الذي ساهم مساهمة كبرى في
تطوير جميع فروع الكيمياء بما في ذلك الكيمياء التحليلية . ولقد كانت أعمال
مندلييف هي الأساس المتين الذي استندت إليه نظرية الكيمياء التحليلية .

وعمل ن . مينشوتكين (١٨٤٢ - ١٩٠٧) ، وهو أحد مؤسسي الجمعية
الكيميائية الروسية ، على تطوير أفكار مندلييف ونتيجة ذلك كان أول من فرز

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

ولولا طرق التحليل الحديثة لما كان بالإمكان تخليق مركبات كيميائية جديدة. ومن ناحية أخرى ، فإن الطرق الجديدة في الصناعة تساعد على تطوير طرق تحليل أكثر اتقاناً .

بند ٦ - التحليل الكيفي والكمي

يجرى تحليل مادة ما بغية تحديد تركيبها الكيميائي كما وكيفاً . ووفقاً لذلك يميز بين التحليل الكيفي والكمي .

وقد تكون مهات التحليل الكيفي متباينة الا أنها تنحصر جميعها في الكشف كيفياً عن :

١- العناصر الكيميائية الداخلة في تركيب المادة المراد تحليلها . فمثلاً يمكن بطرق التحليل الكيفي اثبات أن عنصرى الحديد والكبريت يدخلان في تركيب كبريتيد الحديدوز FeS .

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

٣- مجموعات الذرات أو الايونات المعقدة المكونة للمواد المدروسة ، فمثلاً يمكن بطرق التحليل الكيفي 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 في تركيب المادة المدروسة .

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

وبتعبير آخر ، فإنه بواسطة التحليل الكيفي يتم تعيين العناصر الكيميائية والايونات ومجموعات الذرات والجزيئات التي تتألف منها المادة الخاضعة للتحليل .

أما التحليل الكمي فيسمح بتحديد النسب الكمية للأجزاء المركبة في مادة واحدة أو خليط من المواد .

وعند دراسة تركيب مادة مجهولة يسبق التحليل الكيفي دائماً التحليل الكمي ،

يتم الاشراف على العمليات الكيميائية المتنوعة وفروع الصناعة المختلفة المرتبطة بهذه العمليات بواسطة جهاز الرقابة الكيميائية المصمم بشكل صحيح وفعال . وهذه الرقابة تغطي مراحل معينة من العمليات التكنولوجية أو العملية الصناعية بأكملها . فبدون الرقابة الكيميائية المنتظمة المأمونة ، والتي 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 دوراً كبيراً في مجال التعليل العلمى وايجاد طرق حديثة للرقابة الآلية تؤمن اشرافاً آلياً على العمليات الكيميائية التكنولوجية حيث يتم هذا الاشراف بعيداً عن العملية نفسها .

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

وتستخدم على نطاق واسع في رقابة وضبط العمليات الصناعية آلات قياس اوتوماتية ومنظمات وأجهزة توجيه واشارة . وتعتمد هذه الآلات على استعمال النظائر المشعة وأمواج ما بعد السمعات والحلايا الكهربائية الضوئية والحللات الغازية والأجهزة الالكترونية والطيفية والكيميائية الكهربائية ... الخ . هذا وتساعد الأتمتة الكلية لورشات مستقلة أو أتمتة المصنع بأكمله على انجاز العمليات الصناعية بدون الاشراف المباشر للانسان .

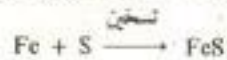
ان تأمين نظام صحيح للتوجيه الاوتوماتى في الصناعة يعتمد على استخدام

الكيميائية (التأثر بالاحماض والقلويات والأملاح والمؤكسدات وعوامل الاختزال والملكات الأخرى)

وهكذا يمكن بسهولة تمييز الكبريت عن المواد البسيطة الأخرى استنادا الى خواصه الفيزيائية : اللون المائل للصفار والمهوشة وقابليته للانصهار والغليان والتفتطير أثناء التسخين والقدرة على الذوبان في كبريتيد الهيدروجين وموصلية الحرارة والكهربائية الرديئة جدا وعدم ذوبانه في الماء. كما يمكن التعرف بسهولة على الكبريت انطلاقا من خواصه الكيميائية. فعند تسخينه يتفاعل مع الأكسجين مكونا غاز ثنائي أكسيد الكبريت الذي يتصف برائحة خاصة :



وعند تسخين الكبريت مع برادة الحديد يتكون كبريتيد الحديد



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



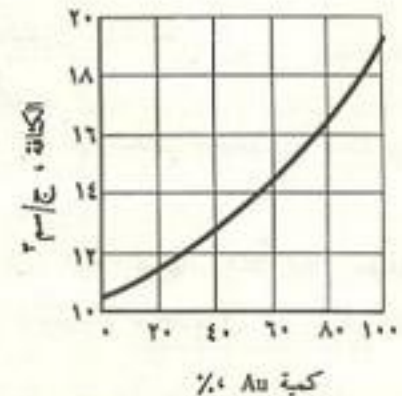
وهذا كله يعطى الكيميائي أسسا واضحة لتمييز الكبريت عن الكربون والألمنيوم والرصاص وغيرها من المواد البسيطة ، التي لا تملك الخواص المذكورة .
الا أنه لا يمكن في أغلب الحالات تعيين المادة انطلاقا من خواصها الفيزيائية .
لذا يستعان بالطرق الكيميائية بغية التعرف على المادة المدروسة .

بند ٨ - طرق التحليل الكيميائية

في التحليل الكيفي 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 في الماء

وذلك لأن اختيار طريقة التعيين الكمي للأجزاء المركبة في المادة المدروسة مرتبط بالمعطيات الناتجة من التحليل الكيفي .

هناك أسطورة تقول بأن الملك هيرون حاكم سيراغوز كلف العالم أرسيمدس الخبير في الفيزياء والمتنم (٢٨٧ - ٢١٢ قبل الميلاد) بأن يبت ما اذا كان تاجه مصنوعاً من الذهب الخالص أو من سبيكة من الذهب والفضة . ولقد أثبت أرسيمدس أن كثافة فلز التاج أقل من كثافة الذهب الخالص وأكبر من كثافة الفضة . واستنتج من ذلك أن التاج صنع من سبيكة من الذهب والفضة .



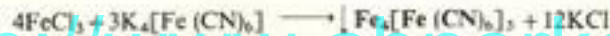
الشكل ١ - تغير كثافة سبيكة من الفضة والذهب تبعا لتركيبها

أما في الوقت الحاضر ، فيجرى تحديد نسبة الذهب والفضة في سبيكة ما ، استنادا الى كثافة هذه السبيكة ، عل النحو التالي : تعين في البداية كثافة كل من الذهب والفضة ، كما تعين كثافة عدة سبائك منها ذات تركيب معلوم . وتنظم المعطيات الناتجة في جدول يعبر عن علاقة كثافة السبيكة بكمية الذهب والفضة فيها ، ثم تمثل معطيات الجدول بيانيا حيث تدرج مثلا على محور السينات نسبة الذهب في السبيكة وعلى محور الصادات كثافة السبيكة . والمخطط البياني الناتج (الشكل ١) يسمح بتبع تغير كثافة السبيكة تبعا لكمية الذهب والفضة فيها . وبعد تعيين كثافة السبيكة المدروسة نستطيع بواسطة المخطط البياني إيجاد تركيبها ، أي نسبة كل من الذهب والفضة فيها . هذا ويمكن حل المشكلة الآتية الذكر بطرق آخر ، أي بالاعتماد على التحليل الكمي .

ان طرق التحليل الكيفي متنوعة جدا . فهي تمكننا ليس فقط من تعيين العناصر التي تتألف منها المواد المعروفة على الأرض ، وانما تسمح أيضا بتعيين تركيب الأجرام السماوية البعيدة جدا عن الأرض .

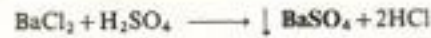
بند ٧ - طرق التحليل

يمكن الكشف عن مختلف العناصر الكيميائية ومركباتها استنادا الى صفاتها الفيزيائية (الحالة الفيزيائية ، اللون ، اللعنان ، الرائحة ، القدرة على الانصهار والتسامي ، التآلق وتلويح اللهب أثناء التسخين ، الصلادة والمهوشة ، والحالة البلورية أو اللابلورية ، الذوبانية في الماء والمذيبات الأخرى وغيرها) ، وخواصها

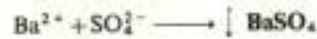


اذن يمكن الكشف عن مركبات الحديد (III) بواسطة محلول $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

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



أو بالشكل الايوني



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

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

بند ٩ - طرق التحليل الفيزيائية

ان وجود هذه العناصر الكيميائية أو تلك في 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 تتلون لهب المصباح الغازي العديم اللون بألوان مميزة .

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

ونورد فيما يلي بعض طرق التحليل الفيزيائية الأكثر انتشارا :

١ - التحليل الطيفي (spectrum analysis) ، ويعتمد على دراسة أطراف الاشعاع والامتصاص للمواد المدروسة ؛

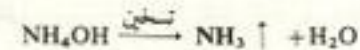
والأحماض والقلويات وغيرها من المذيبات الكيميائية ، ولون مميز ، وبنية بلورية أو لابلورية ، ورائحة وما شابه ذلك .

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

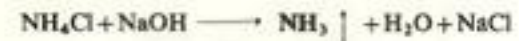
مثال ١ : ان أحد التفاعلات الكيفية المميزة والمعروفة منذ القدم هو تغير لون بعض المواد الناجم عن تأثير الأحماض والقلويات . صب في أربعة أنابيب اختبار ماء مقطرا . أضف الى الماء في أحد الأنابيب حمضا والى أنبوب آخر قاعدة . ثم أضف الى المحلول الحمضي بضع قطرات من محلول عباد الشمس الأزرق فتلاحظ بأن المحلول يتلون باللون الأحمر . أضف الى المحلول القاعدي بضع قطرات من عباد الشمس الأحمر فيتلون هذا المحلول عندئذ باللون الأزرق . واذا أضفت الى الأنبوبين الآخرين الحاويز 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 كيميا وجود الحمض أو القاعدة في المحلول .

مثال ٢ : نورد مثلا آخر على التفاعلات الكيفية ألا وهو تفاعل الكشف عن ايونات الأمونيوم . اذا أضفنا في انبوب اختبار يحوى ملحاً من أملاح الأمونيوم بضع قطرات من محلول قاعدي ثم قمنا بتسخينه قليلاً على نار المصباح الغازي أو في حمام مائي ، لاحظنا انطلاق غاز النشادر ، الذي يمكن التعرف عليه من رائحته الخاصة أو من تغير لون الدليل (عباد الشمس الأحمر أو الفينول فتالين) .

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



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



أو على شكل أيوني :



مثال ٣ : صب في انبوب اختبار أو على صفحة من الخرف قطرة أو قطرتين من محلول ملح ما للحديد (III) . حمض المحلول قليلاً بقطرة أو قطرتين من حمض الهيدروكلوريك ثم أضف ٢-٣ قطرات من محلول هيدروسيانيد (II) البوتاسيوم $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. فيتكون عندئذ راسب أزرق غامق هو زرقه بروسيا :

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

٣- التحليل النيوى بأشعة اكس (أشعة رونتجن) : ويستند الى استخدام أشعة اكس في دراسة بناء المواد ؛

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

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

تتميز طرق التحليل الفيزيائية عن الطرق الكيميائية بعدد من المزايا. فهي تساعد في بعض الحالات على حل المشاكل التي 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 بنوعها في آن واحد ذو أهمية خاصة عند تعيين كمية الشوائب القليلة جدا (آثار من الشوائب) في العينات المدروسة .

بند ١٠- طرق التحليل الفيزيائية الكيميائية

كان لتطور طرق البحث الفيزيائية تأثير قوى على الطرق التي يستخدمها المحلل

الكيميائى . وفي 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 التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية حيث يرافق هذه التفاعلات تغير في لون المحلول وفي شدة التلون (colorimetry) والموصلية الكهربائية



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

(conductometry) وغيرها (انظر الكتاب الثانى «التحليل الكمي»)

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

وسائل العمل المخبرى

بند ١١- الأواني الكيميائية وكيفية استخدامها

ان العمليات الأساسية التي يقوم بها المحلل الكيميائى هي :

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

٢- فصل الرواسب عن المحاليل اما بالترشيح أو بالطرد المركزي ؛

٣- غسل الرواسب بهدف فصل الشوائب الغريبة منها ؛

٤- اذابة الرواسب .

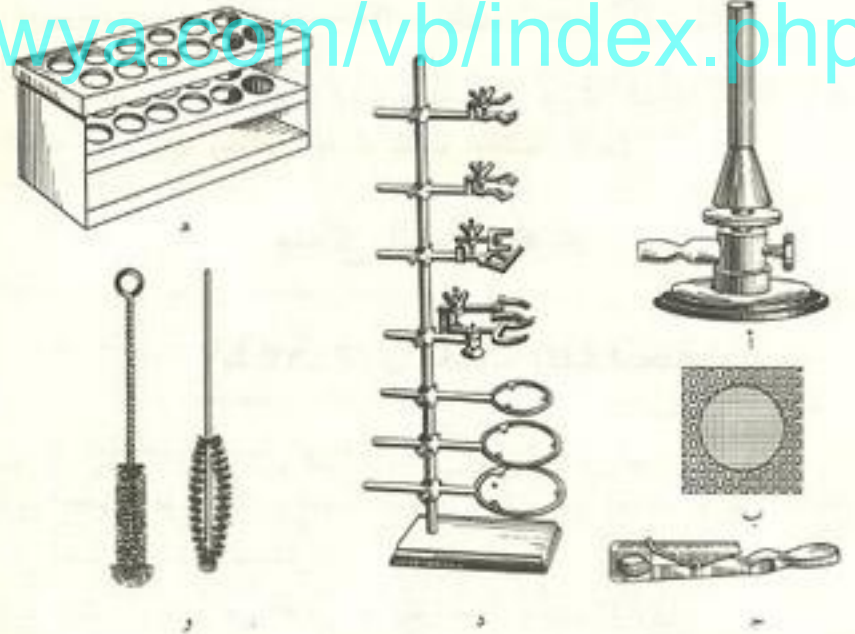
وغالبا ما يلجأ عند اجراء هذه العمليات الى تسخين أو تبريد المحاليل . ويستعان بعملية الاستخلاص (extraction) من أجل استخراج بعض المواد بالماء أو بالمذيبات العضوية . ولاذابة عدد من المركبات الضعيفة الذوبان في الماء يلجأ الى اذابتها في الأحماض أو القلويات أو الى صهرها مع كربونات أو نترات الصوديوم أو غيرها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

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

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>



الشكل ٤. كأس «بيكر» ودورق مخروطي

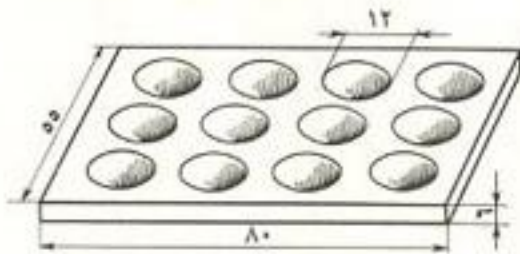


الشكل ٢. الأدوات القياسية العامة :

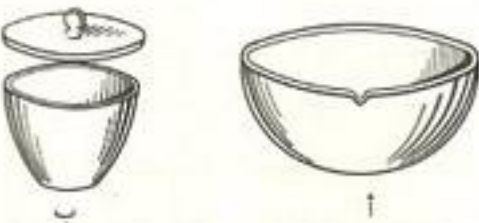
أ- مصباح الغاز ، ب- شبك بالاسبستوس ، ج- ملقط لأنابيب الاختبار ، د- حامل للكلايات والحلقات ، هـ- حامل أنابيب الاختبار ، و- فرشاة لتنظيف الأدوات والأواني



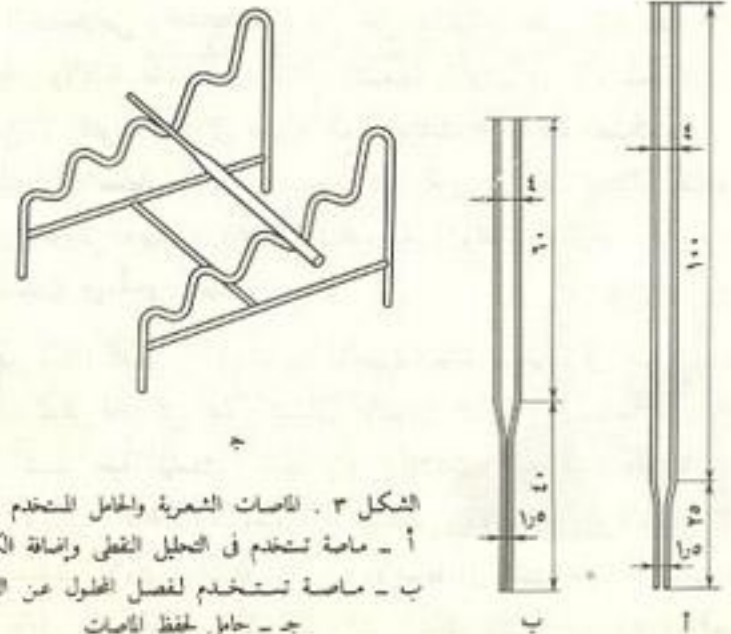
الشكل ٥. زجاجة ساعة (أ) وصفيحة زجاجية (ب)



الشكل ٦. لوحة خزفية ذات تجاويف

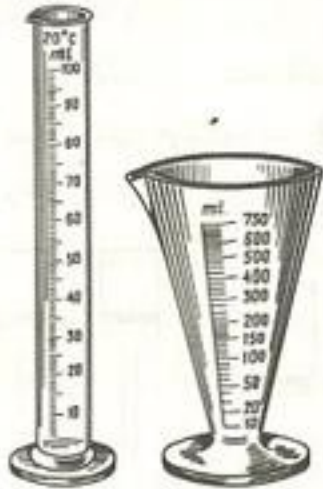


الشكل ٧. جفة بورسلين (أ) وبوتقة (ب)



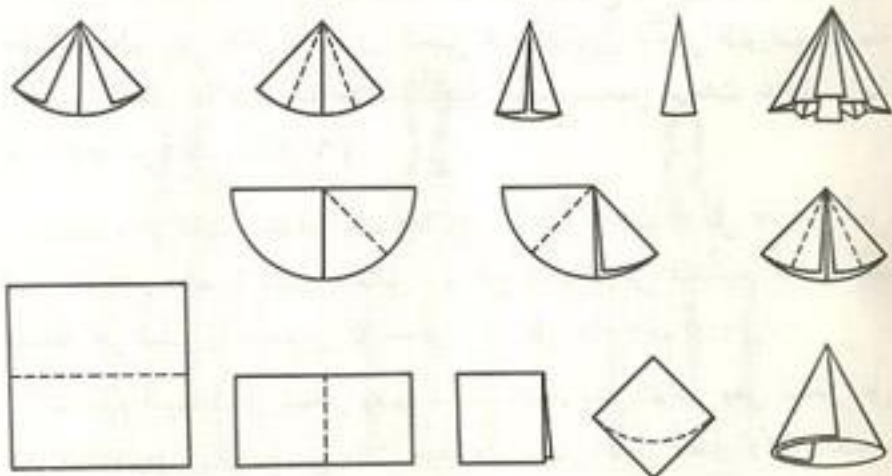
الشكل ٣. لاصات الشعرية والحامل المستخدم لحفظها :
 أ - ماصة تستخدم في التحليل القطبي وإضافة الكواشف ،
 ب - ماصة تستخدم لفصل المحلول عن الراسب ،
 ج - حامل لحفظ لاصات

كؤوس بيكر من الزجاج أو البورسلين (الخزف). وغالبا ما تستخدم كؤوس زجاجية ورقية الجدران. وعندما تسخن الكؤوس الحاوية على المحاليل على المصباح الغازي، فإنه يجب وضع شبك معدني مغطى بطبقة من الامستوس على المثلث أو المسند الدائري المثبت بالحامل والذي توضع فوقه الكؤوس.



الشكل ٩ - أسطوانة مدرجة ووعاء مدرج

ورقة ترشيح توضع في قمع زجاجي. وتثنى ورقة الترشيح كما هو مبين في الشكل ١٠. ويجب أن تكون نهاية ورقة الترشيح أخفض بـ ٥ ملليمتر من نهاية



الشكل ١٠ - كيفية طي ورقة الترشيح

ولقياس حجم معينة من المحاليل تستخدم في المخبر الاسطوانات المدرجة (الشكل ٩). وهي عبارة عن أوان سميكة الجدران وعليها تدريج يشير الى الحجم بالمليتر. وهذه الاسطوانات مختلفة الحجم حيث يتراوح حجمها من ٥ مليلتر إلى ١٠٠٠ مليلتر وأكثر.

تفصل الرواسب من المحاليل بطرق تختلف تبعا لطبيعة وحجم هذه الرواسب. فإذا كانت كميات الرواسب كبيرة فأنها ترشح من المحلول عن طريق

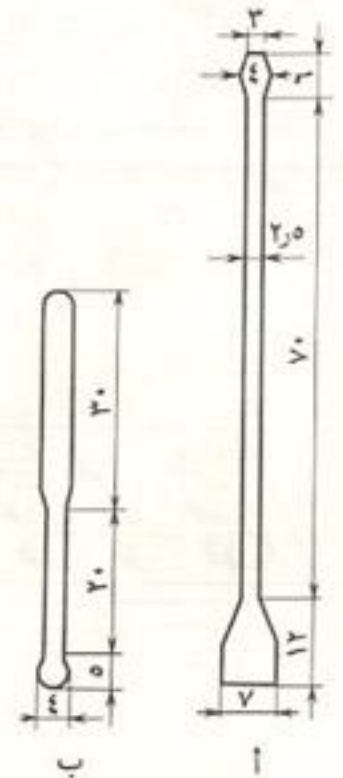
(انظر الشكل ٢٣ ، ص ٤٨) وماصات شعرية موضوعة على حامل (الشكل ٣) ودورق مخروطي (Erlenmeyer flask) صغير أو كأس بيكر (beaker) (الشكل ٤) وزجاجة ساعة وصفائح زجاجية (الشكل ٥) ولوحة خزفية ذات تجاويف (الشكل ٦) وجفنة من البورسلين ويوتفة من البورسلين أو البلاطين (الشكل ٧) ودورق الغسيل (انظر الشكل ٢٤ ، ص ٤٩) وقضيب زجاجي أو ملوق (spatula) من البورسلين أو المعدن (الشكل ٨) وجهاز للترشيح الميكروني السريع (انظر الشكل ٢٥ ، ص ٤٩) وغيرها.

الأواني والأدوات المستخدمة في مخبر

التحليل الكيفي : غالبا ما تستخدم في مخبر التحليل الكيفي أنابيب الاختبار التي 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 ذي معامل تمدد غير كبير.

يمكن تسخين أنبوب الاختبار على النار مباشرة. وعند التسخين يمسك الأنبوب بملقط (الشكل ٢ ، ص ٤) ويدخل في اللهب أو يغمس في حمام مائي. ولا يجوز تسخين الأنابيب المخروطية على النار مباشرة، فهي تستخدم في التحليل شبه الميكروني، أي أثناء التعامل بكميات ضئيلة من المحلول، وتسخن في حمام مائي صغير.

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



الشكل ٨. ملوق معدني من الألمنيوم أو البكل (أ) وملوق زجاجي (ب)

وفي بعض التجارب المخبرية الخاصة تستعمل ، بالإضافة الى البوتقات والجفتات المصنوعة من البورسلين ، بوتقات وجفتات مصنوعة من الكوارتز والبلاتين والفولاذ والنيكل والفضة .

يتميز زجاج الكوارتز بمعامل تمدد صغير جدا . كما أن السلع المصنوعة منه لا تصدع أثناء التسخين أو التبريد السريع . وهي ، بالإضافة لذلك ، مقاومة جدا للعديد من الكواشف الكيميائية التي تحترق الزجاج العادي .

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

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

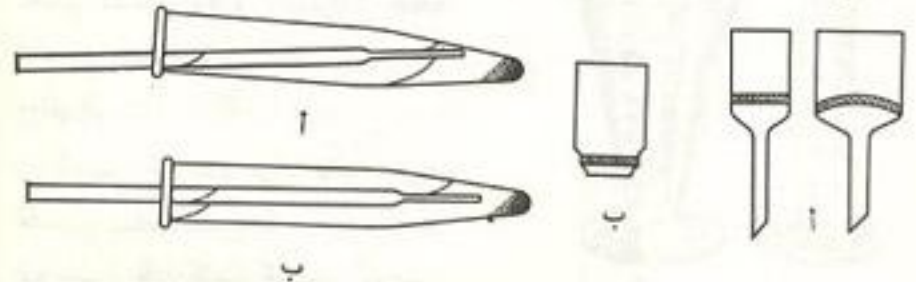
تخفظ محاليل الكواشف التي تستعمل بكيات قليلة ، في زجاجات قطارة (الشكل ١٣) .



الشكل ١٣ - أوعية ذات قطارات لحفظ الكواشف

القمع . وعندما تكون زاوية مخروط القمع مساوية 90° فإن ورقة الترشيح المثنية تنتشق جيدا بمجرد أن القمع . وإذا لم يتحقق ذلك بقيت فقاعات الهواء بين ورقة الترشيح والقمع ، الأمر الذي يبطئ عملية الترشيح . هذا وتستخدم أحيانا في عملية الترشيح أفاع خاصة أو بوتقات ذات صفائح زجاجية مسامية (الشكل ١١) .

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



الشكل ١١ - أفاع (أ) وبوتقة (ب) ذات صفائح مسامية من الزجاج

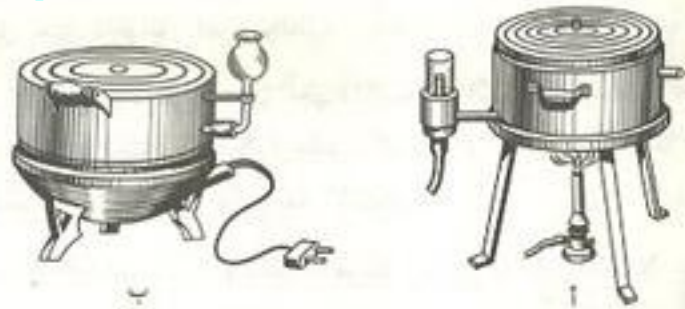
الشكل ١٢ - فصل رشح آلة الطرد المركزي عن الراسب : أ - وضع صحيح ، ب - وضع خاطئ

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

تستخدم البوتقات والجفتات المصنوعة من البورسلين (انظر الشكل ٧) من أجل فصل الأملاح المتطايرة وتبخير المحاليل . ويمكن تسخينها على المصابيح الغازية بعد وضعها على شبك بالأسبتوس كما تسخن أيضا على حمام مائي أو رملي .

تستخدم البوتقات في تسخين وصهر وتبخير وحرق وشي المواد . وهي تسخن على النار مباشرة بعد أن توضع على مثلث خزفي مثبت على الحامل المعدني (انظر الكتاب الثاني « التحليل الكمي » الشكل ١٢) .

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

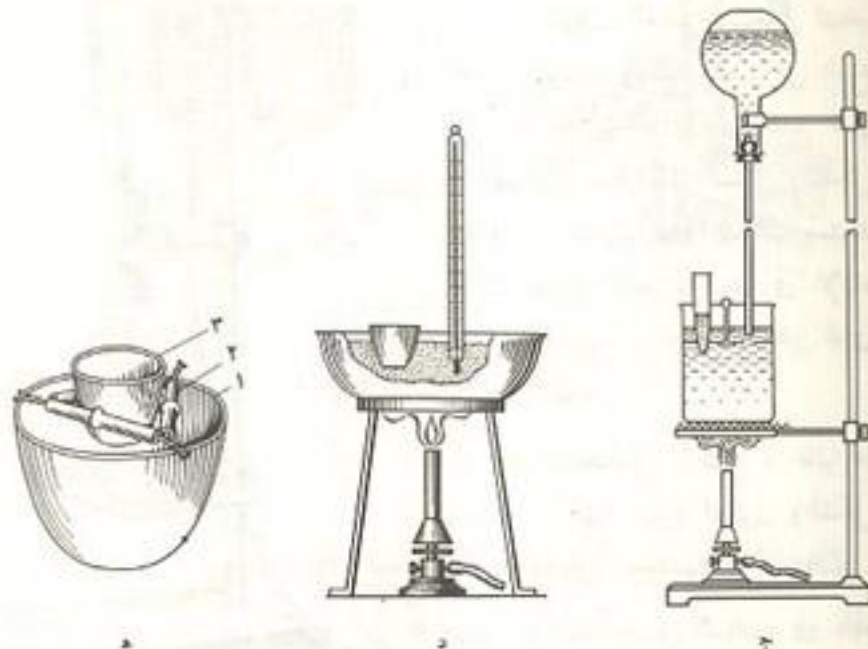


وتستخدم الملوقات المصنوعة من البوسلين أو الفولاذ (الشكل ٨) لأخذ عينات من المساحيق، كما تستخدم ملاعق خاصة لهذا الغرض أيضا.

ولخلط المحاليل وصها على ورقة الترشيح تستعمل قصبان زجاجية ذات نهايات ملساء.

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

تغسل الأواني الزجاجية أولا بالماء العادى باستخدام الفرشاة (الشكل ٢ ، و) . وإذا بقيت على جدران الاناء بعد صب الماء بقع غير مغسولة وجب غسل الاناء بكية 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 الماء ونحضر قطع الورق مع الماء . وهذا يساعد على فصل الأوساخ التى يصعب تنظيفها بالماء . وأخيرا يغسل الاناء التنظيف بقليل من الماء المقطر .

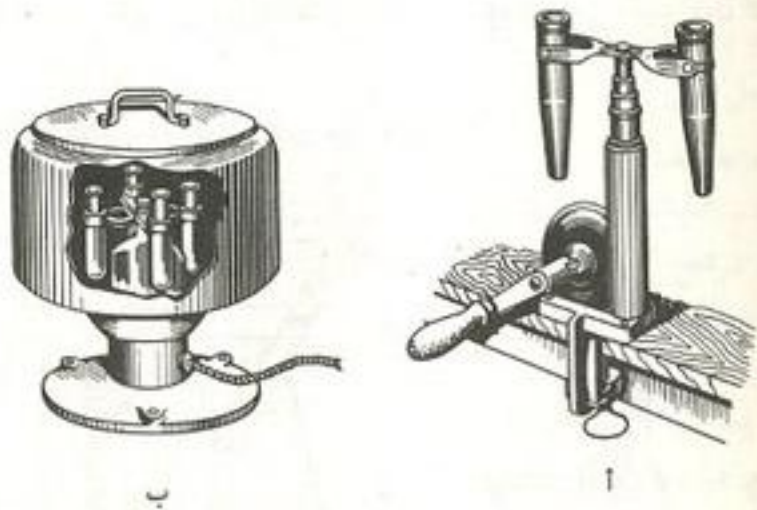


بند ١٢ - بعض الأجهزة المستعملة فى محابر التحليل الكيفى

إن محابر التحليل الكيفى مجهزة بأجهزة بسيطة نسبيا . فمن بين أجهزة التسخين تستخدم فى المخبر مصابيح غازية وكحولية وسخانات كهربائية وحمامات رمليّة ومائية (بسيطة أو كهربائية) وأفران لافعة (muffle furnaces) وأفران بوتائق (crucible furnaces) .

الشكل ١٤ . أ - حمام مائى مع التسخين بمصباح غازى ، ب - حمام مائى مع تسخين كهربائى ، ج - حمام مائى مزود بأداة للمحافظة على مستوى ثابت للماء ، د - حمام رمل ، هـ - حمام مائى صغير : ١ - بوتيقة ، ٢ - مثل خرزق ، ٣ - بوتيقة تحوى المحلول المراد تسخينه

تستعمل في المخبر أجهزة طرد مركزي كهربائية وبدوية على حد سواء. توضع في حوامل الجهاز المعدنية أنابيب مخروطية صغيرة أو كؤوس تحتوي على السائل المراد تحليله ، ثم يغطى الجهاز بغطائه الخاص ويعدنذ يوصل الجهاز بالتيار الكهربائي (يمنع منعا باتا ترك الجهاز وهو يدور بدون مراقبة) . وبعد ٣ - ٥ دقائق يوقف الجهاز ثم يفصل سائل الطرد المركزي عن الراسب بواسطة المصاصات الشعرية وكما هو مبين على الشكل ١٢ .



الشكل ١٢ . أجهزة الطرد المركزي :

أ - جهاز يدوي ، ب - جهاز كهربائي

الاحتياطات الواجب اتباعها أثناء عمل جهاز الطرد المركزي : لما كان القسم الدوار من جهاز الطرد المركزي يدور بسرعة هائلة ، لذا ينبغي ، حرصا على الأمن والسلامة ، مراعاة مايلي :

أ) توضع في الحوامل أنابيب متساوية الوزن ومملوءة بالتساوي بالملحوظ المراد فصله . وإذا كان من الضروري فصل السائل الموجود في انبوب واحد فقط وجب أن توضع في الحوامل الفارغة أنابيب مملوءة بالماء ومساوية للانبوب الأول حجماً ووزناً ،

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

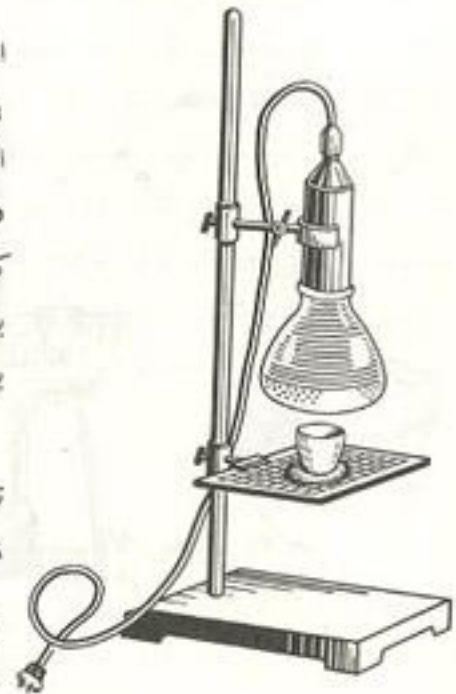
ومن الأسهل والأبسط استعمال أجهزة التسخين الكهربائية وخاصة عندما يكون استخدام المصباح مصحوبا بإمكانية حدوث انفجار أو حريق ، وهذا ما يحدث مثلا أثناء التعامل بالمواد المتطايرة والسريعة الاشتعال .

تستخدم الحمامات المائية والرملية والهوائية (شكل ١٤) عندما لا يجوز تسخين الأواني التي تجري فيها التفاعلات الكيميائية ، تسخيننا مباشرا . وتسخن هذه الحمامات على الغاز أو بالكهرباء

وفي الوقت الحاضر تستعمل لتبخير المحاليل لمبات (مصابيح) من النوع 3C - 5500 B أو MTC ٧ توضع فوق الأواني التي يتبخر منها السائل (الشكل ١٥) . واستعمال هذه اللمبات يستعد كليا تبعثر المادة الموجودة في الإناء بالإضافة إلى أن عملية التبخير تجري بسرعة وسهولة .

وفي التحليل الكيفي ، غالبا ما تستخدم أجهزة الطرد المركزي (الشكل ١٦) لفصل الرواسب من المحاليل .

ويقوم مبدأ فصل الراسب في هذه الأجهزة على تأثير قوة الطرد المركزي التي تنشأ أثناء دوران الأنابيب الموضوعة في الجهاز ، مما يؤدي إلى تجمع جسيمات الراسب في عمير الأنابيب . هذا ويجب التقيد بالقواعد الأمنية واتخاذ الاحتياطات اللازمة أثناء عمل جهاز الطرد المركزي .



الشكل ١٥ . تبخير المحاليل بواسطة اللبة الكهربائية

ب) قبل البدء بعملية الطرد المركزي ينبغي وضع الغطاء على الجهاز ولا يجوز أبداً تدوير الجهاز بدون تغطية ؛

ج) يجب أن يكون الدوران سلساً ويستعمل لهذا الغرض مقاوم مشغير (rheostat) ، كما ينبغي التدرج في سرعة الدوران حتى تصل إلى السرعة المطلوبة ؛

د) عند انتهاء عملية الطرد المركزي (وهي تستغرق من ٣٠ ثانية إلى عدة دقائق) يقلل التيار الكهربائي ويترك القسم الدائر من الجهاز ليوقف وحده دون تدخل من الخارج ؛

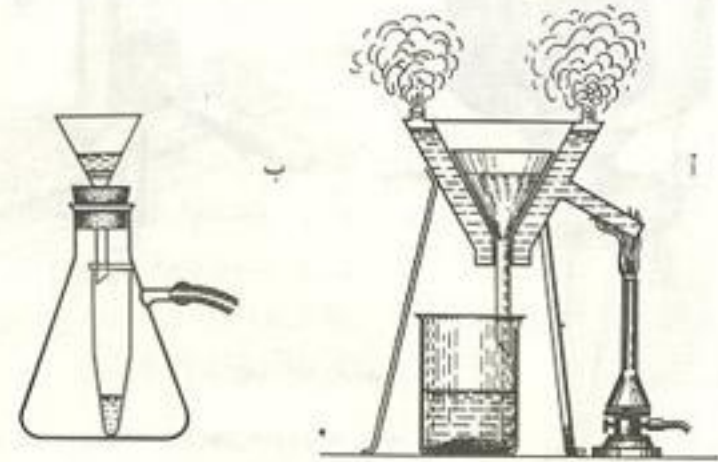
هـ) لا يجوز استعمال آلة طرد مركزي فيها خلل ما ؛

ب) قبل البدء بعملية الطرد المركزي ينبغي وضع الغطاء على الجهاز ولا يجوز أبداً تدوير الجهاز بدون تغطية ؛

ج) يجب أن يكون الدوران سلساً ويستعمل لهذا الغرض مقاوم مشغير (rheostat) ، كما ينبغي التدرج في سرعة الدوران حتى تصل إلى السرعة المطلوبة ؛

د) عند انتهاء عملية الطرد المركزي (وهي تستغرق من ٣٠ ثانية إلى عدة دقائق) يقلل التيار الكهربائي ويترك القسم الدائر من الجهاز ليوقف وحده دون تدخل من الخارج ؛

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



الشكل ١٧ . الترشيح :

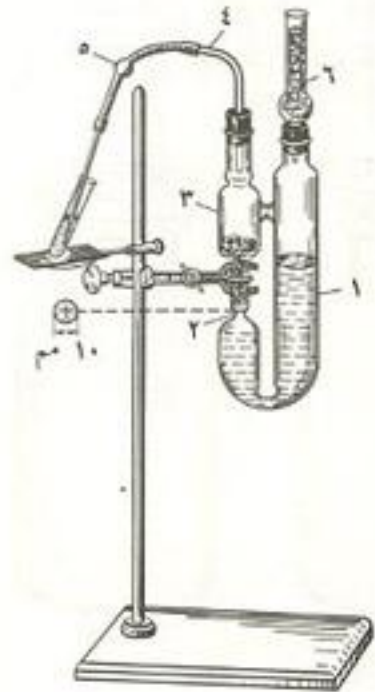
أ- بواسطة قمع للترشيح الساخن . ب- الترشيح تحت التفريغ .

و) عند وضع عدة أنابيب في مواشير آلة الطرد المركزي يجب ترقيم الحوامل والأنابيب كي يسهل تمييزها بعد العملية . وتكتب الأرقام بصباغ ثابت سريع الجفاف أو بقلم خاص .

يستعان بدواير الغسيل (انظر الشكل ٢٤ ، ص ٤٩ ، والكتاب الثاني «التحليل الكمي» (الشكل ٤٦) عندما تخصص عملية الترشيح لغسل ونقل الرواسب من الكأس إلى ورقة الترشيح .

ولتعجيل الترشيح ، وخاصة في الحالات التي يجري فيها الترشيح العادي ببطء شديد ، تستعمل أقعاق خاصة بالترشيح الساخن أو أقعاق ذات أنبوية قصيرة أو قد يستعمل المص تحت التفريغ (الشكل ١٧) .

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



ويستخدم للحصول على كبريتيد الهيدروجين ، الجهاز المبين بالشكل ١٨ . يعتبر الميكروسكوب (المجهر) واحداً من الأجهزة الأكثر تعقيداً المستخدمة في

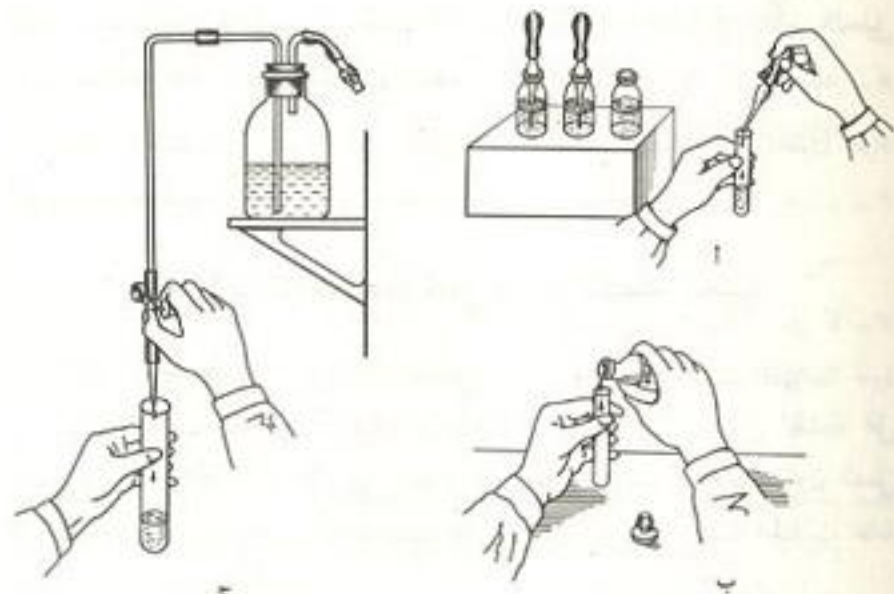
الشكل ١٨ . جهاز صغير لتحضير كبريتيد الهيدروجين :

١- أنبوية على شكل U مملوءة بمحلول الهيدروكلوريك ، ٢- فتحة ضيقة مغطاة بشبك من النحاس ، ٣- مستودع يحوي كبريتيد الحديد ، ٤- أنبوية توصيل ، ٥- كرة زجاجية

السائلة أو الصلبة أو الغازية ، وقد تستخدم المحاليل المائية للكواشف أو محاليلها في 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 . وينبغي أن نتذكر دائما أن إضافة كمية فائضة من المادة (وهذا ما يلجأ إليه في أغلب الأحيان الباحثون بالعمل في مخبر الكيمياء التحليلية) ، دون أن يكون ذلك أمرا ضروريا ، يؤدي إلى نتائج خاطئة في عملية التحليل .



الشكل ٢٠ . كيفية صب الكواشف :

أ - بواسطة اللاعة ، ب - من زجاجة الكاشف ، ج - بواسطة الثعب (السيفون)

وفي الطريقة شبه الميكروية تستخدم القطارات لصب الكواشف .

ينبغي أثناء العمل في المخبر مراعاة الدقة الكافية وتفادي 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

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

بند ١٣ - كيفية استعمال الكواشف

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

وإذا كانت المادة ذوابة في الماء ، وظهر عند استقرار محاليلها المائية عكر أو راسب ناشيء عن حلماة المادة المذابة ، فإنه يضاف إلى المحلول حمض موافق (HCl إلى الكلوريدات و HNO₃ إلى النترات وهكذا) .

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

وفي مخابر التحليل الكيفي توجد كواشف للاستعمالات الخاصة وأخرى للإستعمال العام . وتوضع الكواشف المخصصة للإستعمالات الخاصة على طاولة العمل ، أما الكواشف المخصصة للإستعمال العام ، فتوضع على الرفوف أو في خزائن مكشوفة في المخبر . وتحفظ محاليل الكواشف في زجاجات ذات عنق ضيق وتغطي بسدادات من الزجاج أو غيره بسينا تحفظ الكواشف الصلبة والمساحيق في



الشكل ١٩ . زجاجات لحفظ الكواشف

زجاجات ذات فتحة عريضة (الشكل ١٩) .

وتبعا لهدف الدراسة وخواص المواد المدروسة ، تستخدم الكواشف في الحالة

٣- يجب تنظيم العمل بحيث يكون بالإمكان أثناء العمليات المخبرية الطويلة الأمد - كالأستقرار (settling) والإيائة (أو الترويق أو التصفيق decantation) والترشيح وغلى وتبخير المحاليل والشئ وغيرها - إنجاز عمل آخر فى نفس الوقت .

٤- لا يجوز تسخين أنابيب الاختبار الحاوية على محاليل المواد المتفاعلة على لىب قوى وذلك لأن السائل يترذذ عندئذ من الأنبوب ، الأمر الذى يؤدى إلى ضياع المادة المدروسة . ولذا 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- عندما تريد شم المواد ينبغى بحركة خفيفة من راحة اليد توجيه تيار الهواء من الأناة إلى أنفك .

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

٧- 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- 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 .

ينمى منعاً باتاً العمل بالمواد المذكورة أعلاه فى أماكن غير مزودة بجهاز خاص لسحب الهواء والغازات .

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

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

يجب إعادة زجاجاة الكاشف بعد أخذ الكمية المطلوبة منها إلى المكان المخصص لها حالاً . وينمى منعاً باتاً ارجاع أية كمية من الكاشف تم أخذها مسبقاً ولم تستخدم ، إلى زجاجاة الكاشف ، وذلك تلافياً 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 - القواعد العامة للعمل فى مخبر الكيمياء التحليلية

عند اجراء الأعمال المخبرية فى التحليل الكيفى والكمى يكتب الطلاب خبرة أساسية فى تكتيك 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- قبل البدء بالعمل فى المخبر يجب توضيح هدف التجربة والتعرف على الأسس النظرية للمشكلة ومن ثم الشروع فى التحليل بعد وضع خطة للعمل .

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

غالباً ما تؤدى القوضى والإهمال أثناء القيام بالعمليات التحليلية الى ضرورة إعادة العمل من جديد .

٣- يراعى مايلي عند سكب كميات كبيرة من الأحماض والقلويات
 ارتداء قفازات (أكف) مطاطية طويلة (بحيث تغطي أكمال اليد) و فوطه
 مشمعة (مطاطية) ووضع نظارات واقية تغطي 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 الفس أو الخرق أو غيرها أدى
 ذلك الى اشتعالها .

ج) 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 ، ج .



الشكل ٢١ . نقل الأحماض المركزة بواسطة السيفونات :

أ - من زجاجات كبيرة ، ب - نقل كميات صغيرة ، ج - السحب بالمصاصات

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

١٠- يجب أن تكون المصاييح الغازية صالحة للاستعمال ، وإلا فقد يتسرب الغاز
 من المصاييح ويتسرب في المخبر . كما ينبغي أيضا تنظيم هب المصاييح الغازية
 بدقة . اذ عندما يكون ضغط الغاز ضعيفا وتيار الهواء شديدا يشتعل الغاز
 أحيانا داخل المصاييح ويضعف عندئذ هب المصاييح . وتسمى هذه الظاهرة
 بتسلس اللهب . ففي هذه الحالة لا يستطيع الغاز الاختلاط بالهواء اختلاطاً
 جيداً مما ينجم عن ذلك انخفاض درجة حرارة اللهب واحترق الغاز احتراقاً
 غير كامل حيث يتسم عندئذ جو المخبر .

١١- يجب تنفيذ التجارب في الموعد المحدد أو قبله ويتوعية جيدة . ومن الضروري
 توفير الوقت والسعى نحو صرف أقل جهد ممكن وهذا يتم عن طريق التنظيم
 العلمي للعمل .

١٢- لا يجوز أن نوضع على الطاولة أدوات لا نتمت للعمل بصله (كالخفائب
 والحافظ والأجهزة غير الضرورية وغيرها) . ولا يجوز حشو أدراج الطاولة
 بقصاصات الورق وأوراق الترشيح المستعملة والأواني المكسرة وما شابه ذلك .

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

بند ١٥ - قواعد الأمن المخبري

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

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

• يدخل أكسيد الكربون السام جداً في تركيب الغاز ، ويعد السم عندما تتجاوز كمية أكسيد الكربون
 في الهواء ٠,٠٣ ملليجرام/لتر .

العمل ، ومن ثم الشروع في فك الاجهزة المحتوية (أو التي كانت تحتوي) على المواد السهلة الاشتعال.

٣- لا يجوز حفظ المحروقات والمواد السهلة الاشتعال والمتطايرة بالقرب من اللهب وأجهزة التسخين (كالثرموستات والمقاوم ألتغير والفرن الكهربائي وغيرها).

٤- من الضروري حفظ الفلزات القلوية تحت طبقة من الكيروسين الجاف. وعند التعامل بفلزي الصوديوم والبوتاسيوم يجب تفادي تلامسها مع الماء. أما قطع هذين الفلزين المتبقية بعد الانتهاء من العمل فتوضع في زجاجات كبيرة خاصة تحتوي على الكيروسين. يمنع رمي فلزي الصوديوم والبوتاسيوم في المغسلة أو في زجاجات مخصصة لجمع السوائل المختلفة.

التعامل بمواد تكوّن مخاليط متفجرة : ١- عندما تبخر بعض الغازات (كالهيدروجين والأسيتيلين وأكسيد الكربون والميثان وغيرها) والكحولات (الكحول المثيل والكحول الايثيل والكحول الأميل وغيرها) والانيرات (اثير ثنائي الاثيل واثير ثنائي المثيل والاثيل أسيتات وغيرها) والهيدروكربونات السائلة السهلة الغليان (كالبنزول والهكسان وغيرها) والاسيتون وزيت التربنتينا وثاني كبريتيد الكربون وغيرها ، فإنها تكوّن مع الهواء أو الأكسجين النقي مخاليط متفجرة. لذا يجب التعامل بمواد كهذه تحت نافذة سحب الغازات كي لا تتجمع أبخرتها في هواء الغرفة بكميات خطيرة.

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

التعامل بالغازات المضغوطة : تحفظ الغازات المضغوطة (كالنيتروجين وثاني أكسيد الكربون والأكسجين والهيدروجين والأسيتيلين والكلور وغيرها) في اسطوانات فولاذية مقللة بصمامات خاصة تحميها أغطية فولاذية. وقبل التعامل بالغازات المضغوطة ينبغي الحصول من الأستاذ المشرف على الإرشادات والتعليقات العملية.

يضع جميع العاملين المتواجدين في الغرفة نظارات واقية على أعينهم. هذا وتوضع فوراً القطع المنفثة في زجاجات ذات سدادة مغطاة.

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

١- يجب تحاشي دخول أملاح الباريوم والنحاس والرصاص والزرنيخ والزرنيخ إلى الجسم. ويمنع منعا باتا تناول الطعام في المخبر. ويجب غسل اليدين غسلًا جيدًا بعد انتهاء العمل.

٢- يجب وضع زجاجات الزئبق أو الأجهزة المملوءة به على أطباق خاصة لكي لا يساقط الزئبق على الطاولة أو الأرض في حال تحطم هذه الأجهزة. ويجب جمع الزئبق المساقط بدقة فائقة وبواسطة مجراف من النحاس أو الفضة أو بواسطة خرطوم تفريغ.

يسمح بالتعامل بالزئبق في غرف خاصة فقط وبعد التعرف على التعليلات الخاصة بذلك.

٣- يجب الحذر الشديد عند التعامل بسيانيد البوتاسيوم وعدم السماح بتساقطه أو سكب مخاليطه. وينبغي اجراء جميع العمليات الخاصة به في نافذة سحب الغازات. ومن الضروري الحذر بنوع خاص عندما تتطلب العملية إضافة الأحماض إلى محاليل تحوي سيانيد البوتاسيوم (ولو بكميات ضئيلة). ولدى انتهاء التعامل بسيانيد البوتاسيوم يجب سكب المحاليل المستعملة في زجاجات خاصة وتحت نافذة سحب الغازات.

التعامل بالمحروقات والمواد السريعة الاشتعال : ١- تستعمل لتسخين البترين واثير ثنائي الاثيل والكحول والبتزول والأسيتون وثاني كبريتيد الكربون وغيرها من الوسائل السهلة الاشتعال ، دوارق مزودة بمكثف مرجع وموضوعة على حمام مائي أو حمام كهربائي هوائي ذي أسلاك كهربائية معزولة وعناصر تسخين مغطاة.

٢- لدى الانتهاء من العمل ينبغي أولاً إطفاء جميع المصابيح القريبة من مكان

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

٦- عند حدوث جروح بعالج الجرح بمحلول كحولى من اليود ثم يضمّد.

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

اطفاء الحرائق : ١- عند نشوء الحريق يقفل حالاً الغاز وتفصل جميع الاجهزة الكهربائية وتبعد المواد المشتعلة عن التيار. يغير مصدر الحريق بالرمل أو يغطى ببطانية من الصوف (أو اللباد) أو يطفأ اللهب بغطايات الحريق الموجودة في المخبر. ان اطفاء الحريق بالماء يؤدي في حالات كثيرة إلى انتشار النار بدلاً من القضاء عليها (عند اشتعال الكيروسين وغيره من السوائل اللتهية). وعندما يزداد خطر الحريق ينبغى استدعاء فرقة الاطفاء فوراً.

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

بند ١٦ - كيفية استعمال دفتر المخبر

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

ولا يسمح بتدوين أى شئ في دفاتر أخرى أو مسودات أو على أوراق منفصلة. وعلى الطالب أن يسجل المعلومات في الدفتر أثناء العمل في 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 في المخبر ولا يجوز تأجيل ذلك إلى اليوم التالي. ومن المستحسن تسجيل نتائج التجربة والملاحظات الخاصة بها بعد إنجاز العملية التحليلية مباشرة. ولا يجوز البدء بتجربة جديدة طالما

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

ومن الضروري وقاية الاسطوانات الحاوية على غازات مضغوطة من الصدمات والهزات وغيرها من المؤثرات الميكانيكية الشديدة، ويجب عدم تعريضها للتسخين. ويتوجب أخذ احتياطات خاصة أثناء التعامل بالحروقات أو الغازات المتفجرة (الهيدروجين والاسيتيلين) أو الأكسجين وذلك لتفادي 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) في المخبر هي نتيجة لعدم التعرف بشكل كاف على التعليلات الخاصة بالأمن المخبري وقواعد العمل في المخبر. هذا وتقدم الإسعافات الأولية للمصاب على النحو التالي:

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

٢- في حال سقوط مادة قلوية كاوية على الجلد تغسل المنطقة المصابة غسلًا جيداً بالماء ثم تعدل بقايا القلوي بحمض الخليك أو الستريك المخفف.

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

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

الاستنتاج	الاشارة	معاداة الضام	الشرط	الكاشف	العملية
وجود الأيونات NH_4^+	يسقط NH_4^+ و NH_3 رائحة عذبة (عذبة الفلز) بخير قوي (رائحة)	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$	أثناء التسخين	KOH أو NaOH	الكشف عن الأيونات NH_4^+
وجود الأيونات Fe^{2+}	يستكون راسب أزرق غامق من زرقه بروسيا	$4Fe^{2+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow$ $\downarrow [Fe_4[Fe(CN)_6]_3]$	وسط حامضي	$K_4[Fe(CN)_6]$	الكشف عن الأيونات Fe^{2+}
عدم وجود الأيونات Ba^{2+}	لا يكون راسب	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaSO_4$	وسط حامضي	أو Na_2SO_4 H_2SO_4	الكشف عن الأيونات Ba^{2+}
وجود الأيونات SO_4^{2-}	يكون راسب أبيض	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow \downarrow BaSO_4$	وسط حامضي (HCl)	BaCl ₂	الكشف عن الأيونات SO_4^{2-}
وجود الأيونات Mg^{2+}	يكون راسب أبيض	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow$ $\downarrow MgNH_4PO_4$	وسط قوي تبادلي	$Na_2HPO_4 +$ $NH_3 + NH_4Cl$	الكشف عن الأيونات Mg^{2+}
عدم وجود الأيونات HPO_4^{2-} و $H_2PO_4^-$ و PO_4^{3-}	لا يكون راسب	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 \rightarrow$ $\downarrow MgNH_4PO_4$	وسط قوي تبادلي (محلول ملحي)	MgCl ₂	الكشف عن الأيونات $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} 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 - استعمال المراجع والنشرات الدورية الخاصة بالكيمياء التحليلية

غالباً ما يحتاج المحلل الكيميائي إلى الاستعانة بالمراجع المحلية 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 هاماً جداً. وعلى الطالب أن يتعلم استعمال الفهارس والنشرات الدورية المحلية والأجنبية في الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية وأن يتعرف تحت إشراف الاساتذة على طرق تحضير وكتابة التقارير العملية والمعلومات والمقالات والملخصات وغيرها من الوثائق التكنيكية.

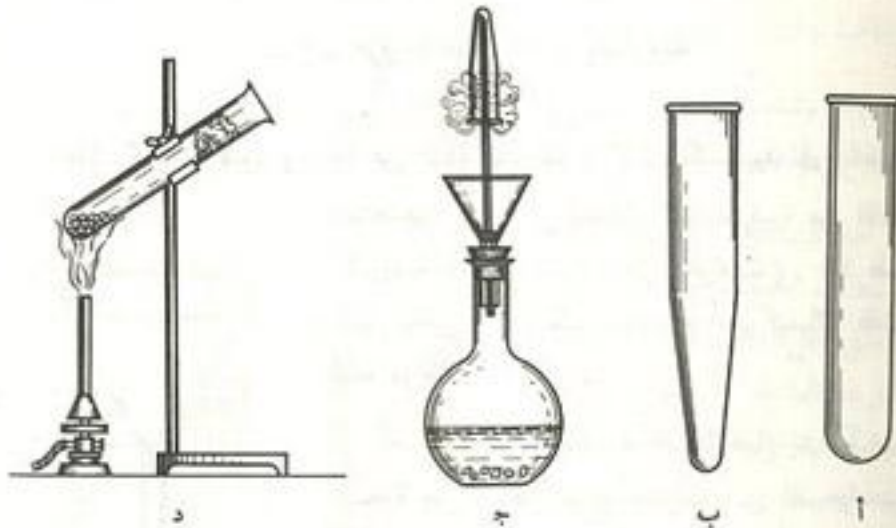
وكثيراً ما يحتاج العمل المخبري إلى الاستعانة بالكتب والمجلات والفهارس والموسوعات العلمية وغيرها. لذا ينبغي على الطالب أن يتعلم التفتيش بنفسه عن المادة العلمية الضرورية وأن يتقن استعمالها وتحليلها بدون أية مساعدة خارجية.

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 المساعدون الأقربون في هذا المجال.

أما وجود أيونات الحديد (II) في محلول $FeCl_2$ الحاصل فيمكن التأكيد منته 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 - التحليل بالطريقة الرطبة

غالباً ما تجرى التفاعلات المستخدمة في التحليل الكيميائي الكيفي في 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 الملكي (aqua regia) ومحلول النشادر المائي والمذيبات العضوية وغيرها . وتعتبر نقاوة المذيبات المستخدمة شرطاً هاماً للحصول على نتائج صحيحة .



الشكل ٢٢ . أنابيب الاختبار :

أ - أنبوب لسطواني . ب - أنبوب مخروطي . ج - جهاز لتطهير الأنابيب بالبخار . د - وضع أنبوب الاختبار أثناء التسخين

تخضع المادة المذابة لتحليل كيميائي منظم يتألف من عدد من التجارب المسبقة التي تتبعها عمليات التحليل .

الباب الأول

أسس التحليل الكيفي

وصف موجز لطرق التحليل الكيفي

من الممكن في التحليل الكيفي الاستفادة من مختلف السمات المميزة للمادة المدروسة وذلك بغية تعيين تركيبها الكيميائي .

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

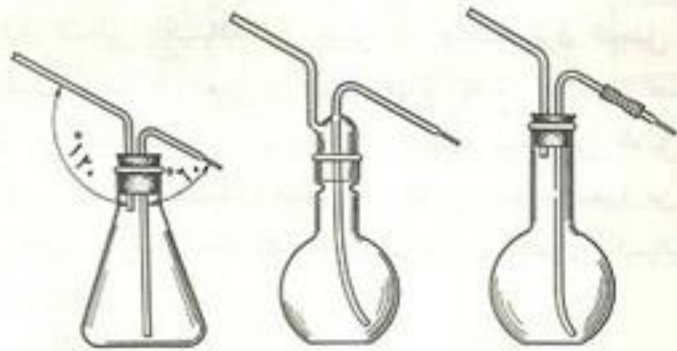
ويكشف عن كبريتيد الهيدروجين بسهولة من رائحته بينما يكشف عن بعض أملاح حمض الهيدروكبريتيك (الكبريتيدات) من انطلاق كبريتيد الهيدروجين ، الذي يتكون من جراء التأثير عليها بحمض الهيدروكلوريك .

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

إن طريقة فصل الفلزات والالافلزات بشكل حر يمكن بوجه عام تطبيقها في التحليل الكيفي أحياناً . بيد أن طريق التحليل هذا يصطدم في أكثر الأحيان بصعوبات جدية . ولهذا فإن الكيميائيين غالباً ما يلجأون إلى طرق أسهل وأبسط في التحليل تستند إلى التفاعلات التي تتصف بها أيونات العناصر المعنية .

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

عند إجراء التحليل بالطريقة العادية يؤخذ ١ - ٢ مليلتر من محلول يحوي ١٠ جرام من المادة على الأقل ثم يضاف ١ مليلتر على الأقل من محلول الكاشف إلى

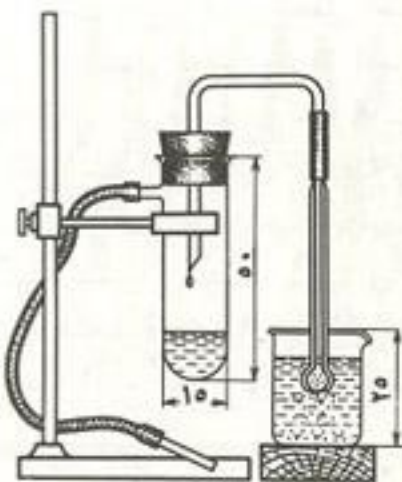


الشكل ٢٤. دوارق الغسل

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

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

أما التحليل بالطريقة الميكروية، فيتطلب حجماً من المحلول الخاضع للتحليل أقل بمئة مرة منه عند التحليل بالطريقة العادية أو يحتاج إلى وزن من عينة المادة المحللة الحافة أقل أيضاً بمئة مرة منه عند التحليل بالطريقة العادية. ولهذا فإن الأواني والأجهزة المستعملة في طريقة التحليل الميكروكيميائية تختلف اختلافاً كبيراً بمجموعها عن تلك المستعملة في التحليل الكيميائي العادي. ففي الترشيح الميكروى، مثلاً يستعمل الجهاز



الشكل ٢٥. جهاز للترشيح الميكروى

وتطلق تسمية التحليل بالطريقة الرطبة على التحليل الكيميائي للمواد المدروسة في المحاليل.

يجرى التحليل بالطريقة الرطبة أساساً في أنابيب اختبار اسطوانية أو مخروطية مغسولة غسلاً جيداً وقد تنظف بالبخار في بعض الحالات (الشكل ٢٢). ولإجراء التحليل توضع كمية قليلة من المحلول المدروس في 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 - طرق التحليل العادية والميكروية

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

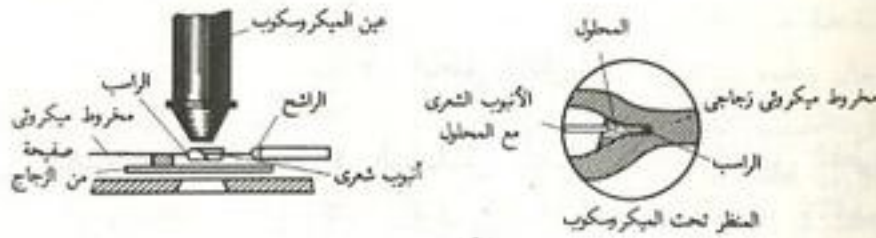
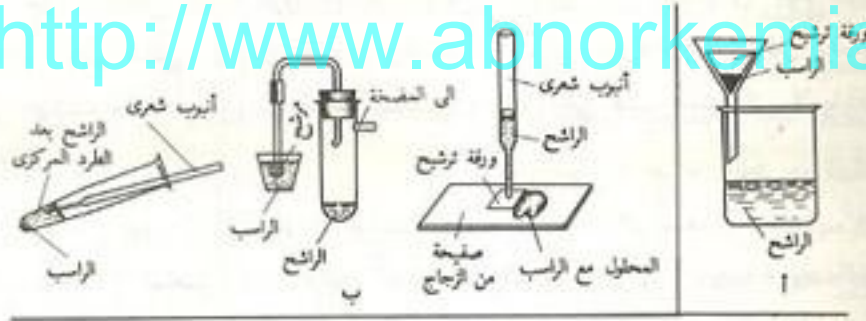
أما في الوقت الحاضر، فإن التحليل يتم بكميات صغيرة من المواد (بضع عشرات من المليجرامات أو أقل من ذلك).

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



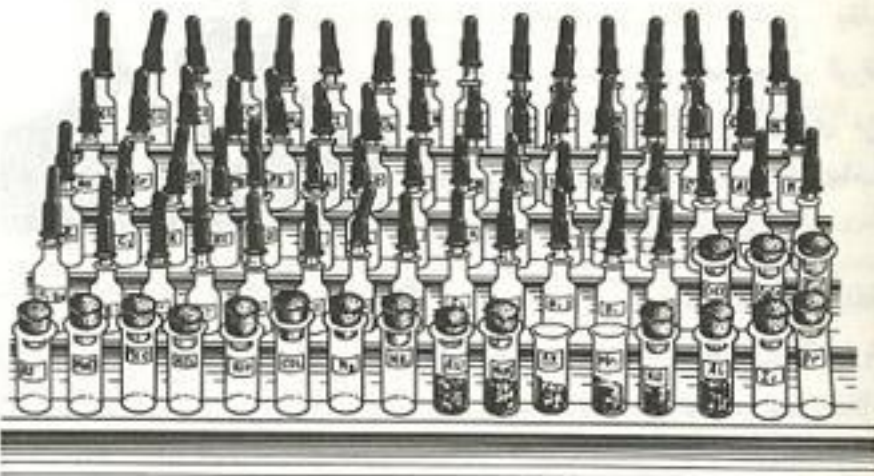
الشكل ٢٣. قمع ترشيح زجاجى

<http://www.abnorkentiahanwya.com/vb/index.php>



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

أ - التحليل العادي ، ب - التحليل الميكروني وشبه الميكروني ، ج - التحليل فوق الميكروني



الشكل ٢٧. حامل يحوي مجموعة من الكواشف المستخدمة في التحليل شبه الميكروني

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 الميكرونية . وتعتمد طرق التحليل هذه على
اتباع أساليب خاصة في العمل واستعمال أجهزة مناسبة . فلإجراء العملية تؤخذ
كميات قليلة جداً من المادة (١٠ - ١٠٠ ج) وحجوم صغيرة من المحاليل (١٠ -
١٠٠ مليلتر) . وعند إذابة كميات قليلة من المادة في حجوم صغيرة من المذيبات
يحصل على محاليل مركزة إلى حد كاف بحيث تتم دراستها بالطرق الكيميائية والطرق
الكيميائية الفيزيائية .

وعند التعامل بحجوم من رتبة ١٠ مليلتر تستخدم وسائل ميكانيكية وتم
المشاهدة بالعين المجردة أو من خلال عدسة مكبرة . أما عندما يكون العمل بحجوم
أقل من ١٠ مليلتر فتجرى جميع العمليات التحليلية الأساسية تحت الميكروسكوب .

تحتل الطريقة الكيميائية شبه الميكرونية مكاناً وسطاً بين طريقتي التحليل العادية
والميكرونية . وهي تمتاز عن غيرها في أن التحليل يحتاج فيها إلى كمية من المادة أقل
بـ ١٠ - ٢٠ مرة (حتى ٠,٠١ جرام) من الكمية التي يتطلبها التحليل بالطريقة
العادية .

تسرى مبادئ طريقة التحليل العادية أساساً على طريقة التحليل شبه الميكرونية .
إلا أن أجهزة التحليل وطريقة العمل هنا مختلفة نظراً لأن التحليل بهذه الطريقة
يتطلب كميات صغيرة من المادة (١ - ١٠ مليلتر) . فبدلاً من الدوايق أو الأنابيب
الكبيرة تستعمل هنا أنابيب ميكرونية (صغيرة) . وعند الترسيب بكميات الهيدروجين
تستعمل لتحضير هذا الأخير أجهزة صغيرة بدلاً من جهاز كيب . ويمرر الغاز خلال
أنبوبة شعرية إلى المحلول الموجود في أنبوب صغير . وتفصل الرواسب عن المحاليل
الأم تستخدم في التحليل شبه الميكروني آلة الطرد المركزي أو طريقة الترشيح الميكروني
(تحت التفريغ عادة) بواسطة أقفاص صغيرة .

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

وفي التحليل شبه الميكروني يسخن الأنبوب الحاوي على المحلول في حمام مائي تغادياً لتبعض السائل. ويتم التبخير في بوتقات أو حفات صغيرة من البورسلين وتوضع في حمامات مائية أو على شبكة بالأسبستوس وتسخن على طب هادئ كى لا يتردد المحلول.

تستعمل عادة للكشف عن الايونات المستقلة أنابيب اختبار صغيرة سعتها ٢ - ٥ مليلتر، كما تستعمل لهذا الغرض أيضاً زجاجات ساعة والأواح الزجاجية وصفائح تنقيط من البورسلين. هذا وتوضع جميع الكواشف اللازمة لإجراء التحليل شبه الميكروني على حامل واحد (الشكل ٢٧).

بند ٣ - التحليل النقطي

كيفية اجراء التفاعل في التحليل النقطي : حاز التحليل النقطي (spot analysis) على مكانة كبيرة في الكيمياء التحليلية . وكان ن . تانانايڤ

(١٨٧٨ - ١٩٥٩) أول من أدخله في مجال العمل التحليلي .

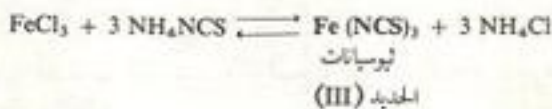
وفي التحليل النقطي تجرى التفاعلات على صفائح من البورسلين أو الزجاج أو على ورقة الترشيح . ولهذا الغرض تنقل إلى الصفيحة أو الورقة نقطة من المحلول المدروس وأخرى من الكاشف الذي يسبب تلويهاً خاصاً أو ظهور بلورات بعد إضافته .



ن . أ . تانانايڤ (١٨٧٨ - ١٩٥٩) : محلل كيميائي سوفييتي . أول من وضع طرائق التحليل النقطي والمجزئ وبدون تارة

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

فالكشف ، 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 في مركز البقعة الرطبة المتكونة وبواسطة انبوبة زجاجية شعرية نقطة من المحلول المدروس . ففي حال وجود أيونات الحديد (III) في المحلول المدروس تظهر على الورقة حلقة حمراء من ثيوسيانات الحديد (III) :



أو بالشكل الأيوني :



وهذا التفاعل حساس جداً .

تحليل محاليل الايونات : يمكن بطريقة التحليل النقطي الكشف عن مركبات عناصر معينة في وجود عناصر أخرى دون اللجوء إلى عمليات الترسيب والترشيح والغسل والاذابة ، التي تستغرق وقتاً طويلاً . ويشقق ذلك باختيار كواشف مناسبة واتباع بعض الأساليب التي تسمح بتركيز الايونات المطلوبة في مركز البقعة أو ، بالعكس ، على محيطها .

ويم الكشف عن مركبات الألومنيوم بواسطة الأليزارين في وجود مركبات الحديد (III) على النحو التالي : ترسب مركبات الحديد (III) على ورقة ترشيح وضعت عليها مسبقاً نقطة من محلول حديدوسيانيد البوتاسيوم $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ عندئذ تتكون في المركز بقعة زرقاء من راسب زرقاء بروسيا $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ في حين تبقى مركبات الألومنيوم في المحلول دون أن يطرأ عليها أي تغيير حيث تنتشر في المنطقة الخارجية المحيطة بالراسب . ويكشف عن مركبات الألومنيوم في هذه المنطقة بواسطة الأليزارين حيث تنقط نقطة منه على الورقة

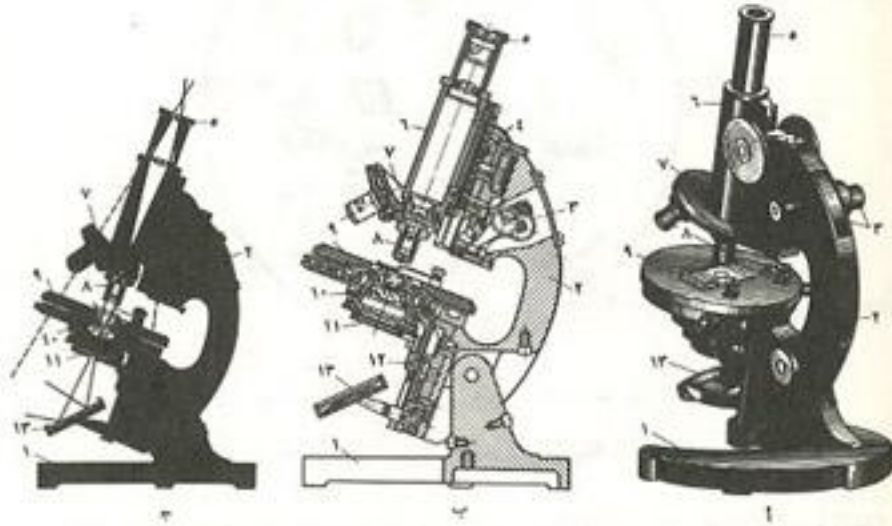


الشكل ٢٨ . كيفية اجراء التفاعل النقطي على ورقة الترشيح

بند ٥ - طريقة تحليل البلورات تحت الميكروسكوب

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

ولقد كانت هذه الطريقة تستخدم في الماضي في التحليل الميكروكيميائي الكيفي بينما تطبق الآن في التحليل النقطي أيضاً .



الشكل ٢٩ . ميكروسكوب من طراز M-9 :

أ - منظر عام . ب - مقطع . ج - محفظ مرور الأشعة . ١ - قاعدة . ٢ - حامل الأنبوبة ، ٣ - آية ميكرومتري . ٤ - جريدة . ٥ - العدسة العينية . ٦ - الأنبوبة . ٧ - الأظفة . ٨ - العدسة الشيئية . ٩ - المنصة . ١٠ - العدسة المكثفة . ١١ - مرشح الضوء . ١٢ - جريدة . ١٣ - مرآة

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

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 .

ثم تعرض الورقة للأشعة الشاذة . في حال وجود مركبات الألوينيوم يظهر حول بقعة زرقة بروسيا لون وردي أو أحمر ناتج من تفاعل هيدروكسيد الألوينيوم مع الأليزارين وتشكل لك الأليزارين الألوينيومي .

وكمثال آخر على استخدام طريقة التحليل النقطي نذكر تفاعل الكشف عن الأيونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ و NCS^- ، إذ عندما تتواجد هذه الأيونات مع بعضها البعض يستحيل الكشف عنها بطريقة التحليل العادية دون اللجوء إلى فصلها . ولكن إذا نقلت نقطة من المحلول المدروس الحاوي على $K_4[Fe(CN)_6]$ و $KNCS$ إلى ورقة ترشيح مبللة مسبقاً بمحلول $FeCl_3$ ظهرت في مركز النقطة بقعة زرقة بروسيا تحيط بها منطقة حمراء ناتجة عن تكوين $Fe(NCS)_2$. وتدل البقعة الزرقاء على وجود الأيونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، أما ظهور المنطقة الحمراء الخارجية فيدل على وجود الأيونات NCS^- .

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

بند ٤ - طريقة تانايف في التحليل بدون نثارة

لتعيين التركيب الكيميائي للفلزات الحديدية واللاحديدية والنجية 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 ، التي تتطلب وقتاً طويلاً .

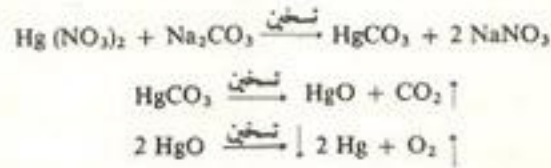
بيد أن أخذ النثارة أمر غير مسموح به في العديد من الحالات وبخاصة عندما يراد تحليل تركيب قطع الآلات والأجهزة والمجوهرات وما شابه ذلك .

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

إن الحصول على محلول من المادة المدروسة وتحضيره للتحليل بهذه الطريقة يكفلان سلامة العينات والحفاظة على شكلها الخارجي . وتتلخص طريقة التحليل بدون نثارة في تنقيط نقطة من المذيب على سطح الفلز أو السبيكة المدروسة ثم يسحب المحلول المتكون من سطح الفلز بواسطة أنبوب شعري توجد في نهايته نقطة من الماء . وتجري بعد ذلك التفاعلات المناسبة على المحلول الحاصل .

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

وهناك دلالات تشير إلى التركيب الكيفي لبعض المواد وهي التطايرية والقدرة على التسامي أو التفكك أثناء التسخين. فمثلاً، عند تسخين مخلوط من ملح الزئبق مع كربونات الصوديوم في أنبوب اختبار مصنوع من زجاج صعب الانصهار، يتفكك ملح الزئبق وتشكل على جدران الأنبوب الباردة مرآة رمادية مؤلفة من قطرات من فلز الزئبق :



هذا وتنتمي إلى عمليات التحليل بالطريقة الجافة كذلك التفاعلات التي تجري أثناء سحق مساحيق المواد المدروسة مع المواد الصلبة.

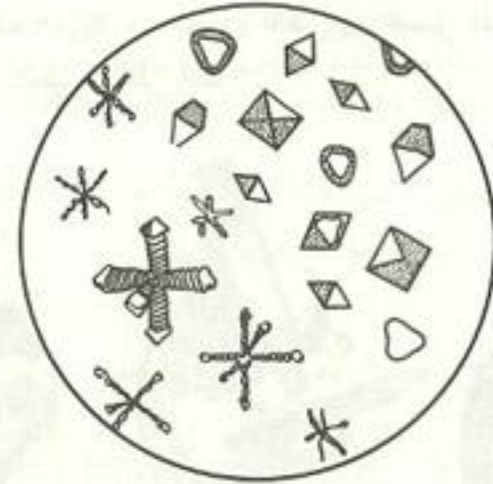
بند ٧ - طرق التحليل المعتمدة على تسخين وصهر وتحميص المواد

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

تجرى عند تسخين المادة الخاضعة للتحليل في مخلوط مع مواد موافقة تفاعلات. يراقبها تغير في اللون وانطلاق غازات وتكوين مواد بسيطة.

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

فمثلاً يستدل على وجود مركبات البوتاسيوم بمجرد تشكل بلورات من سداسي كلوروبلاتينات (II) البوتاسيوم $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ويظهر هذا الأخير على هيئة مجسمات ثمانية (octahedrons) ومجموعات من مكعبات ومجسمات ثمانية (الشكل ٣٠) صفراء اللون وتكسر جيداً الضوء.



الشكل ٣٠ - بلورات الملح البوتاسيوم لحمض بلاتينو الهيدروكلوريك (سداسي

كلوروبلاتينات البوتاسيوم) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

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

بند ٦ - التحليل بالطريقة الجافة

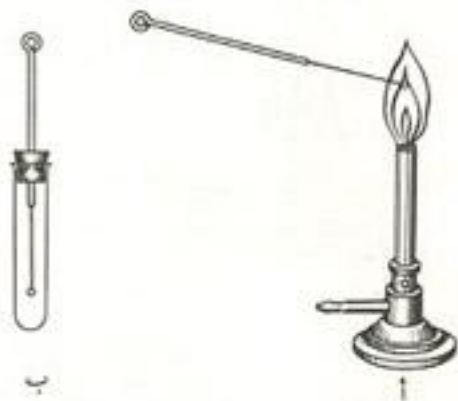
تحلل المواد في بعض الحالات بالطريقة الجافة أي بدون تحويلها إلى محلول (إذابتها). ويتلخص هذا التحليل عادة في اختبار قدرة المادة على تلوين لهب عديم اللون بلون مميز أو اصفاء لون معين على الصهارة (خرزة bead أو زجاج) الناتجة

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

بند ٨ - 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 بنفسجي في حين تعطى مركبات الكالسيوم لوناً أحمر طويلاً (آجريباً) ومركبات الباريوم لوناً أخضر مائلاً إلى الصفرة وتعطى مركبات النحاس لوناً أخضر في اللهب .

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



وعندما يغمس السلك البلاتيني المسخن حتى درجة الاحمرار في المادة المراد تحليلها ، تلتصق هذه الأخيرة به ثم تنصهر في لهب المصباح مكونة خرزة . وتغمس

الشكل ٣١ . الكشف عن بعض العناصر بتلوين لهب المصباح :
أ - إجراء التجربة ، ب - حفظ السلك البلاتيني

الخرزة بسرعة في حمض الهيدروكلوريك المركز حيث تتكون عندئذ مركبات كلورية تمتنع بتطايرية كبيرة وتلون اللهب بلون خاص بالعنصر المدروس .

توضع كمية صغيرة (حوالي ٠.١ جرام) من المادة المراد تحليلها في قعر أنبوب التحميص (وهو أنبوب مصنوع من زجاج صعب الانصهار يبلغ طوله حوالي ٥ - ٦ سم وقطره ٠.٥ سم) ، ويمسك الأنبوب وهو في وضع أفقي ويسخن ببطء على لهب مصباح غازي حيث تراقب بانتباه التغيرات التي 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 في تركيب المادة ، وعندما لا تتسامى المادة أبداً نقول بأنها لا تحتوي على مركبات متطايرة .

ويمكن انطلاقاً من لون الجزء المتسامى استنتاج ما يلي :

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

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

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

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

يدل انطلاق الأكسجين على وجود مركبات بيروكسيدية ونترات وكلورات وبرمنجانات وغيرها من المركبات الغنية بالأكسجين . ويدل انطلاق ثاني أكسيد الكربون على وجود الكربونات والمركبات العضوية . أما ظهور أكسيد الكربون ، فيدل على وجود الأكسالات ومركبات عضوية أخرى . وانطلاق أكاسيد النتروجين

اختبار تلوين الخزرة يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار درجة حرارة هب المصباح الغازي (الشكل ٣٢).

وعلاوة على ذلك فإن احتواء المادة المدروسة على بعض العناصر التي تكون مركبات ملونة قد يؤدي إلى ظهور خرزات ذات لون مختلط يصعب تمييزه.

بند ١٠ - طريقة السحق

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

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

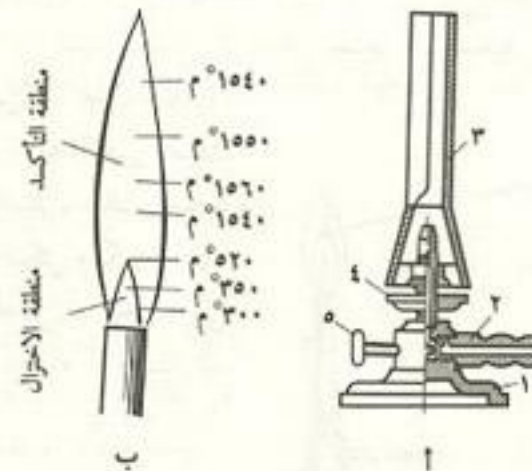
وعندما يسحق في هاون من البورسلين أو على صفيحة من البورسلين مخلوط الأسيئات مع بيكربونات الصوديوم يتكون حمض الخليك الذي يتمتع برائحة مميزة. وعندما يراد تحليل مادة ما وهي في المحلول وليست جافة، تؤخذ بضع نقاط من هذا المحلول وتحمض قليلاً بنقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف ثم تبخر حتى الجفاف. ويبرد الجزء المتبقى الجاف ويسحق مع كاشف صلب.

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

بند ٩ - طريقة تكوين خرزات ملونة

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

ونذكر على سبيل المثال أن مركبات الكروم تلون خزرة البورق أو فوسفات الصوديوم بلون أخضر زمردى وتلونها مركبات الكوبلت باللون الأزرق ومركبات النيكل باللون البنفسجي ومركبات الحديد باللون الأخضر ومركبات النحاس باللون الأحمر البني ... الخ.

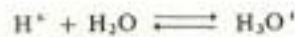


الشكل ٣٢. المصباح الغازي (مصباح بزن) :

أ- الشكل العام. ب- هب المصباح. ١- القاعدة. ٢- أنبوبة دخول الغاز. ٣- أنبوبة خروج الغاز. ٤- قرص لولبي لتنظيم دخول الهواء. ٥- 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 يحرق

وتدل الدراسات العديدة على أن الأيونات تكون ممية (hydrated) (أي مرتبطة بجزيئات الماء) في المحاليل المائية. فترى مثلاً أن كل أيون من الصوديوم مرتبط (ممي) بـ ٧٠ جزيئاً من الماء ويرتبط أيون النترات بـ ٢٥ جزيئاً من الماء ، وأيون البوتاسيوم بـ ٢٠ والأيون OH^- بـ ١٠ والأيونات H^+ بـ ١ - ٤ جزيئات من الماء :



أو



وتسمى أيونات الهيدروجين المميهة بأيونات الهيدرونيوم (hydronium ions) . تختلف أيونات الهيدروجين عن جزيئات الهيدروجين الغازي . وتنص نظرية أرينيوس على أن أيونات الهيدروجين هي الجزء الضروري المكون للحمض ، فهي تحمل الخواص الحامضية وتلون عباد الشمس باللون الأحمر وتتفاعل مع العديد من الفلزات مكونة غاز الهيدروجين :



وتعادل أيونات الهيدروجين أيونات الهيدروكسيل (حوامل الخواص القلوية) :



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

وبصورة مماثلة ، فإن أيونات الكلور ، التي تتكون أثناء التفكك الكهربائي لحمض الهيدروكلوريك أو أملاحه ، الكلوريدات ، تختلف أيضاً عن جزيئات الكلور . فهي لا تتمتع بتلك الرائحة وذلك اللون اللذين يتصف بهما غاز الكلور .

عندما يمر تيار كهربائي ثابت خلال محاليل الألكتروليتات تتحرك الأيونات المشحونة بشحنة موجبة نحو الألكترود السالب أو الكاثود ، ولهذا تسمى بالكاتيونات . أما الأيونات السالبة ، فتتجه نحو الألكترود الموجب ، أو الأنود ، ولهذا تسمى بالأنيونات .

الكشف عن الكاتيونات

الباب الثاني

المجموعة التحليلية الأولى من الكاتيونات

أ - القسم النظري

بند ١ - مفهوم التفاعلات التحليلية كتفاعلات تجري بين الأيونات . الكواشف

بالرغم من أن طرق التحليل المعروفة متنوعة جداً إلا أن الغالبية العظمى من التفاعلات التحليلية تجري في المحاليل المائية . فالمحاليل المائية للأملاح والأحماض والقواعد توصل التيار الكهربائي ، ولهذا تنتمي إلى فصيلة الألكتروليتات (electrolytes) . أما المحاليل المائية للسكر والكحول والعديد من المواد العضوية الأخرى ، فلا توصل التيار الكهربائي ولهذا تنتمي إلى فصيلة اللاألكتروليتات .



س . أ . أرينيوس (١٨٥٩ - ١٩٢٧) : عالم سويدي . وهو أول من اقترح نظرية التحلل (التفكك) الألكتروليتي

تفكك جزيئات الألكتروليتات أثناء الذوبان إلى جسيمات تحمل شحنات موجبة أو سالبة . وتسمى الجسيمات المشحونة التي تتكون عندئذ ، بالأيونات .

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

التحليلية . وقد يؤدي 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 «حررة» . ويقصد بالتجربة الحررة هنا تلك التي تجرى على الكاشف المعنى
بغياب المادة المراد تعيينها وبإضافة جميع المكونات الأخرى . فإذا كانت الكواشف
نقية إلى حد كاف فإنه لن تطرأ في التجربة الحررة أية تغيرات على هذه الكواشف .

بند ٢ - الظواهر الناشئة أثناء سير التفاعلات التحليلية

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

١ - غالباً ما تنتج من بين الكواشف تلك التي تشكل نواتج غير ذوابة أي
رواسب .

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

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

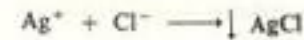
ب) يمكن التوصل إلى استنتاجات معينة انطلاقاً من الشكل الخارجى
للراسب . فالراسب Ag_2S ، مثلاً ، ذو لون أسود ، والراسب Ag_2CrO_4
ذو لون أحمر طوى ، والراسب Ag_3AsO_4 ذو لون شوكولاتى وهكذا .

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

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 $AgCl$:



أو قد تكتب هذه المعادلة بالشكل الأيونى على النحو التالى :



إذن ، فالتفاعلات النوعية في الكيمياء التحليلية ، والتي تحدث عندما تضاف
إلى محلول المادة الخاضعة للتحليل مواد أخرى ويرافقها ظهور رواسب أو غازات
أو مركبات ملونة مميزة ، هي تفاعلات بين الأيونات . وتسمى المواد التي تحدث
تغيرات مميزة في المواد المدروسة بالكواشف (reagents) .

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

لا يجوز أن تحتوي الكواشف المستعملة في المخبر التحليل على شوائب غريبة .
فإنجاز عملية التحليل بنجاح يعتمد إلى حد كبير على نقاوة الكواشف والتي ترتبط
بنوعية المواد الأصلية المستخدمة في إنتاجها ، وبطرق تحضيرها ، وببراعة استخدام
الكواشف وظروف حفظها .

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

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

هذه التفاعلات يمكن المحلل الكيميائي من الحكم على وجود أو عدم وجود مجموعة كاملة من الأيونات .
أما التفاعلات الخاصة ، فهي التفاعلات التي تكون فيها مختلف الكواشف مركبات مميزة مع أيونات من نوع واحد .

بند ٥ - تفاعلات كشف وفصل الأيونات

بفرق في التحليل الكيفي بين تفاعلات الكشف أو التعرف على الأيونات وتفاعلات فصل الأيونات . فالتفاعل المذكور أعلاه أي تفاعل أيونات Fe^{2+} مع $K_3[Fe(CN)_6]$ هو مثال على تفاعلات الكشف . أما التفاعلات التي يمكن بواسطتها فصل أيونات عن أخرى ، فتسمى بتفاعلات الفصل . وغالباً ما تكون تفاعلات الكشف عبارة عن تفاعلات فصل أيضاً .

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

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

بند ٦ - الكشف عن عناصر مستقلة

تتألف الأغلبية الساحقة من المواد الطبيعية والصناعية من مركبات كيميائية مستقلة أو مختلطة من مركبات كيميائية . ووفقاً لذلك ، فإن إنجاز التحليل الكيفي للعينة المدروسة نادراً ما يتطلب إجراء كشف عن الفلزات أو اللافلزات الحرة .

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

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

٣- وفي حالات أخرى تستخدم الكواشف التي تتفاعل مع المادة المحللة حيث تنطلق عندئذ غازات معينة . وهذا ما يحدث مثلاً أثناء الكشف عن أملاح الأمونيوم ، التي يتأكد وجودها من انطلاق النشادر ، أو الكشف عن الكربونات ، التي يتكون في حال وجودها ثاني أكسيد الكربون ، أو تحليل بعض الكبريتيدات بالاعتماد على انطلاق كبريتيد الهيدروجين ... الخ . هذا وتستعمل أيضاً طرق أخرى في التحليل .

بند ٣ - الشروط التي يجب أن تتوفر في التفاعلات النوعية

لا يمكن لكل تفاعل أن يستخدم كتفاعل تحليلي نوعي . فالتفاعل المراد استخدامه في التحليل النوعي يجب أن يحقق الشروط التالية :

- ١- أن يجرى بسرعة حتى يكون لحظياً في الواقع ؛
- ٢- أن يرافقه تكوين راسب أو غاز مميز أو ظهور لون معين ؛
- ٣- أن يكون لا عكوساً عملياً أي أنه يجرى على الأغلب في اتجاه واحد ؛
- ٤- أن يكون مميزاً بقدر الامكان ، وأن يمتاز بحساسية عالية .

بند ٤ - التفاعلات التحليلية العامة والخاصة

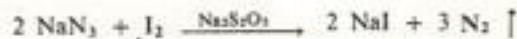
هناك بين التفاعلات التحليلية ما هو خاص وعام . فالتفاعلات العامة هي التفاعلات التي يتفاعل فيها الكاشف مع عدة أيونات . ونذكر على سبيل المثال أن التفاعل العام للأيونات Ca^{2+} ، Ba^{2+} و Sr^{2+} هو تفاعلها مع الأيونات SO_4^{2-} التي تكون معها رواسب بلورية بيضاء من $CaSO_4$ و $BaSO_4$ و $SrSO_4$. فاستخدام

طريقة اجراء التجربة : تحضير الكاشف تحلط عدة نقاط من محلول كلوريد الحديدك $FeCl_3$ ذى تركيز 10% مع عدة نقاط من محلول كبريتيد الصوديوم $K_2[Fe(CN)_6]$ وتوضع في عدة الدريوسية التي يراد الكشف فيها عن الفلز الحر ، في فتوة صفيحة البورسلين وتعالج بنقطة من محلول حديث التحضير للكاشف . ولدى الخك بقصيب زجاجي يظهر في حال وجود الفلز الحر لون أزرق غامق .

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



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

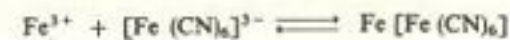


وينجم عن هذا التفاعل ، كما نرى ، انطلاق كمية كبيرة من غاز النيتروجين .

طريقة اجراء التجربة : يوضع حوالى 6 - 8 مليلتر من ثاني كبريتيد الكربون ذى النوع والنقى كيميائياً ، في انبوب اختبار زجاجي توجد فيه مسبقاً نقطة من فتر الزئبق . يغمس المحلول جيداً ثم يفصل ثاني كبريتيد الكربون بالترويق . وتجري هذه العملية بنقطة ثانياً كبريتيد الكربون من آثار الكبريت ، الذى غالباً ما يوجد فيه . ويكون الكبريت مع الزئبق HgS . تعالج بثاني كبريتيد الكربون النقى بالصورة المذكورة أعلاه ، كمية قليلة من المادة المدروسة . فانما كان الكبريت موجوداً في هذه الأخيرة ، ذاب بسهولة في ثاني كبريتيد الكربون . وعند تبخير محلول ثاني كبريتيد الكربون على صفيحة من البورسلين بين الكبريت الحر ، الذى يتحول الى $Na_2S_2O_3$ بعد تسخينه مع محلول Na_2SO_3 . ولدى اضافة كمية قليلة من المحلول $NaNO_3 + I_2$ الى $Na_2S_2O_3$ يلاحظ انطلاق فقاعات من غاز النيتروجين ، الأمر الذى يؤكد وجود الكبريت الحر في المادة المدروسة .

هذا ويمكن بطرق أخرى أيضاً البرهان على تشكل الثيوكبريتات وبالتالي التأكد من وجود الكبريت الحر .

الكشف عن الفلزات الحرة : هناك عدد من الطرق للكشف عن الفلزات الحرة وتلخص اجراءها في بلى : عند خلط محاليل $FeCl_3$ و $K_4[Fe(CN)_6]$ يتكون مركب جديد ذو لون بني صيغته $Fe[Fe(CN)_6]$:



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

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

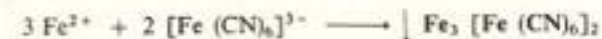
١ - تختزل ايونات الحديد (III) (الحديديك) إلى ايونات الحديد (II) (الحديدوز) :



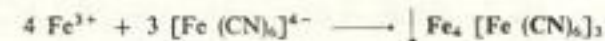
٢ - تختزل الايونات $[Fe(CN)_6]^{3-}$ إلى الايونات $[Fe(CN)_6]^{4-}$:



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



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



وبتعبير آخر ، فإن ناتج تفاعل الأكسدة والاختزال يؤديان إلى تكوين راسب زرقة اللون . وتعطى هذه التجربة أثراً ايجابياً جداً حيث يسمح هذا الأخير بالكشف ليس فقط عن الفلزات اللاثمينية الحرة التى تتأكسد بسهولة وانما عن الفلزات نصف الثمينية أيضاً كفلز الفضة مثلاً .

بند ٧ - خاصية وحساسية التفاعلات التحليلية

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

التفاعلات الخاصة : تطلق تسمية التفاعلات الخاصة (أو الكواشف النوعية) على التفاعلات (أو الكواشف) التي تسمح في ظروف معينة بالكشف عن بعض الأيونات بوجود البعض الآخر وذلك انطلاقاً من تغير اللون تغيراً خاصاً 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 شديداً . ومن المميز أن هذا اللون يزول أثناء غليان المحلول ويظهر من جديد عند تبريده .

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

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

حساسية التفاعل : تحدّد حساسية التفاعل بأقل كمية من المادة المدروسة يمكن الكشف عنها بالكشف المعنى وذلك في نقطة من المحلول (١ مم^٣) .

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

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

الكمية الصغرى المكتشفة من الأيونات K^+ التي تترسب بواسطة حمض كلورو البلاستيك على هيئة $K_2[PtCl_6]$ في نقطة واحدة من المحلول المائي المدروس والمخفف جداً (حجمه ١ مم^٣) تساوى ٠,١ ميكروجرام .

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

والتركيز الحدى من الناحية العددية هو نسبة ، وتعنى أنه في محلول مخفف جداً ويحوى في حجم معين جراماً واحداً من الأيونات المراد الكشف عنها ، يمكن الكشف عن هذه الأيونات بواسطة كاشف متنى وفي نقطة واحدة من المحلول المدروس .

فمثلاً ، التركيز الحدى للأيونات K^+ التي تترسب على هيئة $K_2[PtCl_6]$ من نقطة واحدة من المحلول الخاضع للتحليل (الذي يبلغ حجمه ١ مم^٣) يساوى : ١٠٠٠٠٠٠ . وهذا يعنى أنه لا يزال ممكناً الكشف عن الأيونات K^+ على هيئة $K_2[PtCl_6]$ في محلول مائى يحوى ١ جرام من الأيونات K^+ في ١٠٠٠٠٠ مليلتر . إلا أنه عندما يكون تركيز الأيونات K^+ أقل من ١ : ١٠٠٠٠٠ فإن الكشف عن الأيون K^+ على هيئة $K_2[PtCl_6]$ وفي نقطة واحدة من المحلول المدروس يعتبر أمراً غير ممكن .

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

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

ترداد 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 (١٠٠٠٠٠ و ١٠٠٠٠٠٠٠) نقول أن لوغاريتم قيمة التخفيف الحدى لها يساوى بالترتيب ٤ و ٦ . وهذا يعنى أن التفاعل الثانى أكثر حساسية من الأول .

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 شديداً الزرقاء ناجماً عن تكوين الأيون المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ($m = 0.2 \mu g$ ، $C_{min} = 1:250000$) . احسب الحجم الأصغرى بالمليتر 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 (١٠ ميكروجرام) من أيونات النحاس إذا كانت هذه الكمية مذابة فى حجم (V_{lim}) لا يتجاوز ٢٥٠٠٠٠٠٠ ملىلتر (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) :

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

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

تتبع حساسية التفاعل أيضاً 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 $MgNH_4PO_4$ الناشئ من التفاعل مع الكاشف الأول فى وسط نشادرى يتكون بسرعة أكبر من سرعة تكوين الراسب $Mg_2(OH)_2CO_3$

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 : ٥٠٠٠٠٠٠٠ أى فى حالة التخفيف الحدى لجرام واحد من المادة المراد الكشف عنها فى حجم يتراوح من ١٠٠٠ إلى ٥٠٠٠٠٠٠٠ ملىلتر .

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 فبساوى ١ : ١٠٠٠٠٠ بينما يبلغ التخفيف الحدى ١٠٠٠٠٠ . وبالنسبة إلى الأيونات Fe^{3+} التى تكشف بواسطة ثيوسيانات البوتاسيوم على هيئة $Fe(NCS)_6$ ، فإن الكمية الصغرى المكتشفة تبلغ حوالى ٠,٢٥ ميكروجرام وبساوى التركيز الأصغرى (الحدى) ١ : ٢٠٠٠٠٠ والتخفيف الحدى ٢٠٠٠٠٠ وهلم جرا .

وتحسب جميع هذه القيم من العلاقات التالية :

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

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

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

حيث m - الكمية الصغرى المكتشفة مقدرة بالميكروجرام ،

C_{min} - التركيز الأصغرى (الحدى) مقدراً بالجرام/ملىلتر ،

$V_{lim} = 1/C_{min}$ - التخفيف الحدى مقدراً بالملىلتر/جرام ،

V_{min} - حجم المحلول الأصغرى اللازم للكشف عن الأيون المطلوب مقدراً

بالملىلتر .

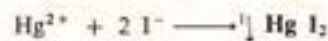
المذيبات العضوية (انظر الباب العاشر، بند ٣) والترسيب المشترك (انظر الباب العاشر، بند ٤) والتقطير (انظر الباب العاشر، بند ٥) وغيرها من الطرق الخاصة.

العوامل التي تخفض حساسية التفاعلات: يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أنه عندما تتغير العوامل التي تؤثر تأثيراً ملموساً على التفاعلات فإن حساسية التفاعل قد لا تزداد فحسب بل وقد تنخفض أيضاً.

فالتسخين، مثلاً، يساعد على زيادة سرعة التفاعل وبالتالي يؤدي إلى رفع ذوبانية المركب المترسب، الأمر الذي ينجم عنه انخفاض حساسية التفاعل.

وهكذا، فإن ترسيب الأيونات Na^+ بواسطة أنيونات أحادي البوتاسيوم الميدروجينية KH_2SbO_4 على هيئة NaH_2SbO_4 يتم بصورة أفضل في 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 يؤدي أحياناً إلى إذابة الراسب (نظراً لتكون أيون معقد) مما يخفض حساسية التفاعل في هذه الحالة. وهكذا نرى أن ترسيب الأيونات Hg^{2+} على هيئة راسب بلوري أحمر من HgI_2 وبوجود فائض من البوريد المضاف يؤدي إلى إذابة HgI_2 وتكوين أيون معقد عديم اللون هو $[HgI_4]^{2-}$.



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

حصر الأيونات الضارة: كثيراً ما يصطدم المحلولون الكيميائيون أثناء تنفيذهم للعمليات التحليلية بتفاعلات ثانوية تعقد سير التحليل حيث يتفاعل الكاشف في آن واحد مع المكون المراد الكشف عنه ومع الأيونات الغريبة الموجودة في المحلول المخل. وقد بسبب هذا الأمر عدداً من الظواهر غير المرغوب فيها: كالتخاض

الناجم عن التفاعل مع الكاشف الثاني. 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 كويلى نترت الصوديوم. غير أن حمض كلورو البلاتينيك لا يرسب كلوروبلاتينات البوتاسيوم من ١ مليلتر من محلول KCl ذي التركيز ٠,٠٢ عيارى حتى ولو بعد مرور ٣ دقائق، في حين أن التأثير بحمض الطرطريك عند نفس الظروف السابقة يجعل الراسب $KHC_4H_4O_6$ يترسب خلال دقيقتين. أما كويلى نترت الصوديوم، فيتفاعل حالاً مكوناً راسباً أصفر من $K_3[Co(NO_2)_6]$. إذن فالتفاعل الأخير أكثر حساسية من التفاعلين الأول والثاني.

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

ولما كانت حساسية التفاعل تتأثر بعوامل مختلفة لذا فإن طرق رفعها مهمة جداً بالنسبة للمحلل الكيميائي.

بند ٨ - طرق رفع حساسية التفاعلات

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

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

تركيز الأيونات الغريبة تركيز الأيونات المراد كشفها .
 ولتحليل مخلوط من عدة مواد متقاربة بخواصها الكيميائية ينبغي فصل هذه

المواد أولا ومن ثم إجراء تفاعلات خاصة على الأيونات بمفردها . ولهذا فإن التحليل الكيفي لا يتضمن تفاعلات الكشف عن الأيونات فحسب بل وطرق فصلها أيضا .
 وتأتي بعد طرق الفصل قضية التعرف (تعيين هوية) على أيونات العناصر المستقلة (أى تعيين هويتها) .

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

ولقد أعد طريقة التحليل الجزئي بالتفصيل العالم ن . تانايايف . وهي تتلخص في معالجة عينات مستقلة صغيرة من المحلول المدروس بكواشف (أو مخاليط من عدة كواشف) تزيل تأثير الأيونات الغريبة التي 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 في طريقة التحليل الجزئي ، قبل كل شيء ، كواشف انتقائية عالية الحساسية تسمح بالكشف عن الأيون المطلوب مع حضور أيونات أخرى . ولا تتطلب هذه الطريقة وقتا طويلا وهي تسمح بالكشف عن هذه الأيونات أو تلك دون التقيد بالعمليات الطويلة للفصل المتتابع للأيونات عن بعضها البعض .

ويمكن التحليل الجزئي من الكشف بسرعة عن العدد المحدد (من واحد إلى خمسة) للأيونات الموجودة في مخلوط ذي تركيب معروف تقريبا . وليس من الضروري هنا إجراء تحليل كيفي كامل على العينة المدروسة بل يحتاج الأمر فقط إلى التأكد من وجود أو غياب بعض المكونات في هذه العينة .

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

يمكن وقف تأثير الأيونات الغريبة باستخدام مكونات المعقدات والمواد المؤكسدة والمختزلة وغيرها . وتسمى هذه الطريقة بحصر أو تسيير 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 . وتتبنى إليها كل من الثيوكرباميد وحمض الطرطريك وحمض الستريك وحمض الأكساليك وحمض الساليسيليك ، وكذلك الكومبليكسونات .

هذا وتطبق وسائل الحصر على نطاق واسع في التحليل الكيميائي .

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



وتعرقل أيونات الحديدك هذا التفاعل نظرا لتشكيل ثيوسيانات الحديد ذات اللون الأحمر الدموي 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 الحديدك في وسط شديد الحمضية مركبات معقدة ثابتة لا تعيق الكشف عن أيونات الكوبلت .

بند ٩ - مفهوم الطريقتين الجزئية والمنظمة في التحليل الكيفي

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

مقال : ان الكشف عن ايونات الرصاص في محلول مدرّوس يتم بالطريقة الجزئية عن طريق ترسيبها بكمومات البوتاسيوم عندئذ تكون الايونات Pb^{2+} اب اصغر قليل الثوبان هو كمومات الرصاص $PbClO_4$ وبما ان الايونات الأخرى (Ag^+ ، $[Hg_2]^{2+}$ ، Hg^{2+} ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، بالإضافة إلى ايونات الرصاص ، تكون أثناء التأثير عليها بكمومات البوتاسيوم راسب قليلة الثوبان من الكمومات أيضا ، لذا فانه من أجل ازالة تأثير الايونات المعيقة ترسب الايونات Pb^{2+} مسبقا على هيئة كبريتات وذلك بالتأثير عليها بـ H_2SO_4 المخفف. وبذال الراسب المتكون $PbSO_4$ في محلول أسيتات الأمونيوم. عندئذ تنقل ايونات الرصاص الى المحلول على هيئة اسيتات الأمونيوم القاعدى في حين لا تذوب الكبريتات الأخرى المترسبة مع $PbSO_4$ في محلول أسيتات الأمونيوم. وبعد ذلك تضاف كمومات البوتاسيوم الى المحلول الحاوى على ايونات الرصاص. في حال وجود ايونات الرصاص يتكون راسب أصفر من كمومات الرصاص مما يدل على وجود الايونات Pb^{2+} في 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 المشابهة 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 - التصنيف التحليلي للكاثيونات

تصنف الأيونات ضمن مجموعات تحليلية . ويعتمد تصنيف الكاثيونات في مجموعات تحليلية على ذوبانية بعض الأملاح التي تكونها هذه الكاثيونات .

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

(الكاثيونات) إلى مجموعتين كبيرتين :

(أ) الأيونات التي ترسب من تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد الأمونيوم ؛

(ب) الأيونات التي لا ترسب بتأثير الكاشفين المذكورين .

أما أيونات الفلزات التي تذوب كبريتيداتها في الماء ، فتقسم بدورها إلى أيونات ترسب أو لا ترسب في 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 . ميشوتكين لتصنيفه هذا . وخلال هذه الفترة ، اقترح علماء آخرون أكثر من مرة نظما مختلفة لتصنيف الكاثيونات . بيد أن التصنيف الأكثر انتشارا والمعتمد حتى الآن هو التصنيف القائم على المبادئ ، التي اقترحها ن . ميشوتكين .



ن . أ . ميشوتكين (١٨٤٢ - ١٩٠٧) : عالم روسي مشهور ألف في عام ١٨٧٠ كتابا في الكيمياء التحليلية شرح وعرض فيه من الوجهة العلمية هذا الفرع من علم الكيمياء

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

المجموعة التحليلية الأولى وتتضمن كاثيونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم والمغنسيوم وغيرها ؛

المجموعة التحليلية الثانية وتشمل كاثيونات الكالسيوم والامسترنشيوم والباريوم (الراديوم) ؛

المجموعة التحليلية الثالثة وتتألف من كاثيونات النيكل والكوبلت والمنجنيز

وتدخل في المجموعتين الرابعة والخامسة الأيونات التي ترسب من محلول حمض
بواسطة كبريتيد الهيدروجين وذلك على هيئة مركبات كبريتية (كبريتيدات
وثيو أنيدريدات) لا تذوب في الماء والأحماض المخففة .

وخلافا لكبريتيدات المجموعة التحليلية الرابعة التي لا تذوب في محاليل كبريتيد
الأمونيوم المتعدد ، فإن المركبات الكبريتية لأيونات المجموعة التحليلية الخامسة تذوب
في 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 بمحضر الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات ، ولهذا تسمى الفئة
الأولى من المجموعة الرابعة بفئة حمض الهيدروكلوريك أو فئة الفضة وتتألف من
كاتيونات الفضة والزئبق والرصاص . وتنتمي إلى الفئة الثانية من المجموعة الرابعة
أيونات العناصر التي تذوب كلوريداتها في الماء ، وهي كاتيونات النحاس والزئبق
والكادميوم والزرنيخ .

إن تصنيف الكاتيونات المذكور أعلاه إلى خمس مجموعات تحليلية يسهل كثيرا
عمل المحلل الكيميائي . 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 الذي يعتمد على استعمال كاشف عام
هو كبريتيد الهيدروجين هناك أنواع أخرى من التصنيف تعتمد على طرق تحليل
لا يستخدم فيها كبريتيد الهيدروجين وهي :

- ١ - طريقة التحليل النشارية - الفوسفاتية ؛
- ٢ - طريقة التحليل القلوية الحمضية ؛
- ٣ - طريقة التحليل القلوية الكبريتيدية ؛
- ٤ - طريقة التحليل بالثيوسيتاميد ؛
- ٥ - الطريقة الكروماتوجرافية وغيرها .

والخارصين والحديد الثنائية التكافؤ وكاتيونات الألومنيوم والكروم والحديد وغيرها
الثلاثية التكافؤ ،
المجموعة التحليلية الرابعة وتشتمل على كاتيونات الفضة الأحادية التكافؤ
وكاتيونات الزئبقوز ، وكاتيونات الرصاص والنحاس والكادميوم الثنائية التكافؤ
وكاتيونات الزئبق ، وكاتيونات الزرنيخ وغيرها ؛

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

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

تنتمي إلى المجموعة التحليلية الأولى الكاتيونات التي لا يوجد لها كاشف عام
يستطيع أن يرسب في آن واحد كاتيونات هذه المجموعة وهي موجودة معا .

وتنتمي إلى المجموعة التحليلية الثانية الكاتيونات التي ترسب في وسط محايد أو
قلوي بكاشف عام هو كربونات الأمونيوم ، وبوجود NH_4Cl . وتتكون هذه
الرواسب على هيئة مركبات غير ذوابة في الماء ألا وهي الكربونات .

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

وتنتمي إلى المجموعة التحليلية الثالثة الكاتيونات التي ترسب من وسط محايد
وقلوي 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 ترسب بكبريتيد الهيدروجين من محلول شديد الحمضية على
هيئة كبريتيدات .

http://www.abnorkomiathany.com/wp/index.php

٢- هيدروكسيدات الفلزات القلوية الأرضية (المجموعة II A) أقل ذوبانية من هيدروكسيدات الفلزات القلوية علماً بأن ذوبانيتها تتضائل ابتداءً 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 .



د . إ . مندليف (١٨٣٤ - ١٩٠٧) : عالم روسي

عظيم . أول من اكتشف القانون الدوري ووضع

الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

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

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

ونشير أيضاً إلى تأكيد هام جداً للوضع المذكور آنفاً . إذ أن جميع كاتيونات العناصر p و d التى تتميز بنيتها الإلكترونية الخارجية بوجود ١٨ أو ١٨+ إلكترونات مثل Cu^{2+} ، Ag^+ ، Au^3+ ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Hg^{2+} ، Sn^{2+} ، Sn^{4+} ، Pb^{2+} ، As^{III} ، As^V ، Sb^{III} ، Sb^V ، Bi^{III} ، تكوّن عند تفاعلها مع أيونات الكبريتيد كبريتيدات قليلة الذوبان في الماء (مركبات كبريتية) . وترسب هذه الكبريتيدات في المحاليل الحامضية بتأثير الكبريتيد .

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

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

بند ١١ - قانون مندليف الدوري كأساس لدراسة

الخواص الكيميائية التحليلية للعناصر

يعتبر قانون د . مندليف الدوري الأساس النظرى لعلم الكيمياء عامة والكيمياء التحليلية خاصة . ولهذا فهو يحتل مكانة كبرى عند المختل الكيميائي . فبناءً على وضع العناصر في الجدول الدوري يمكن التنبؤ بخواص هذه العناصر والأيونات المتكونة منها وتعيين مدى تأثير هذه الكواشف الكيميائية أو تلك على الأيونات البسيطة والمعقدة . وعندما نعرف وضع العنصر في الجدول الدوري نستطيع التنبؤ بدرجة أكسده العلياً والدنيا ونوع المركبات المكونة من العناصر الكيميائية وخواصها وطبيعة التفكك الالكتروني والذوبانية في الماء والأحماض والقلويات وخواص الأكسدة والاختزال وغيرها . وتسمى دراسة القانون الدوري الحاكمة الكيميائية عند المختل الجدد وتعودهم على الاستقلال في العمل وتسهل البحث عن تفاعلات تحليلية جديدة وتساعد على وضع محظطات لتحليل الكاتيونات والأيونات وغير ذلك . هذا ويعمل تطبيق القانون الدوري في الكيمياء التحليلية على تطوير هذا الفرع من العلم من الناحيتين النظرية والعملية .

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

فتلاً ، عندما نقارن ذوبانية هيدروكسيدات كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية من الجدول الدوري نلاحظ أن :

١- هيدروكسيدات الفلزات القلوية (المجموعة I A) ذوابة في الماء علماً بأن هيدروكسيد الليثيوم ، الذى يتمتع أيونه بأصغر نصف قطر ، أقل ذوباناً من هيدروكسيدات الفلزات القلوية الأخرى .

المجموعة II B تنخفض من الحارصين حتى الزئبق أى كلما ازداد نصف قطر الأيونات $\text{Zn}^{2+} = 0.87 \text{ \AA}$ و $\text{Cd}^{2+} = 1.07 \text{ \AA}$ و $\text{Hg}^{2+} = 1.12 \text{ \AA}$ و $\text{Sn}^{2+} = 1.17 \text{ \AA}$ و ارتفعت شحنة التواة (العدد الذرى) . $\text{A} = 1.86$

ان كبريتيدات الأيونات الثنائية الشحنة مثل : المنجنيز ($r_i = 0.91 \text{ \AA}$) والحديد ($r_i = 0.83 \text{ \AA}$) والكوبلت ($r_i = 0.82 \text{ \AA}$) والنيكل ($r_i = 0.78 \text{ \AA}$) (المجموعتين VIII B و VII B) لا ترسب في محلول حمضى ولكنها ترسب بواسطة كبريتيد الأمونيوم من محلول قلوئى - نشادرى . أما أيونات العناصر الثلاثية والرابعة الشحنة ذات الطبقة الخارجية الالكترونية $8 + 3, 8 + 4$ و $8 + 5$ مثل Be^{2+} و Cr^{3+} (Ti^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+}) فتتعطى بتفاعلها مع $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ هيدروكسيدات قليلة الذوبان وذلك بدلا من الكبريتيدات .

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

بند ١٢ - المجموعات التحليلية وجدول د . مندبلييف الدورى

عند تقسيم الكاتيونات إلى مجموعات تحليلية يبدو وكأنه من الطبيعى توزيعها حسب مجموعات جدول مندبلييف 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 المسمى 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 الأيونات) تتميز بخواص مختلفة مثال ذلك Cr^{2+} ، Cr^{3+} ، CrO_2 ، VO_2 ، VO^{2+} ، V^{3+} ، V^{2+} ، MnO ، MnO_2 ، MnO_3 ، Mn^{2+} ، Mn^{3+} ، Cr_2O_3 ،

، $\text{V}_2\text{O}_4^{2+}$ ، VO_3^- ، VO_2^- ، $\text{V}_2\text{O}_4^{2-}$ وغيرها . وفى الجدول الدورى تقسم 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 التحليلي للأيونات وجدول مندبلييف الدورى . بيد أن التصنيف التحليلي للأيونات يختلف من حيث المبدأ عن توزيع العناصر الكيميائية داخل مجموعات جدول مندبلييف الدورى .

بند ١٣ - 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 محاليل ميكانيكية . فأبحاث د . مندبلييف تؤكد بأن المحاليل تذكرنا من حيث خواصها بالمركبات الكيميائية . ووفق عملية الذوبان دوما امتصاص أو انتشار الحرارة كما ينجم عنها تغير فى الحجم .

لقد أثبتت دراسة المحاليل أنه يوجد فى العديد منها ما يسمى بالمتداويات (solvates) ، وهى مركبات غير ثابتة مؤلفة من أيونات وجزيئات المواد المذابة وجزيئات المذيبات . فى المحاليل المائية تسمى مركبات أيونات وجزيئات المواد المذابة مع جزيئات الماء بالهيدرات . وعند تبلور بعض المواد فى المحاليل المائية يكون الماء مع جزيئات المادة مركبات ثابتة تسمى بالهيدرات البلورية . وهكذا تعطى جزيئات كبريتات النحاس مع جزيئات الماء الهيدرات البلورية $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. 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

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

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

بند ١٥ - تأثير المذيب على خواص المادة المذابة

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

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

وعلى هذا الأساس، يصبح من الواضح أن التفكك الألكتروني الكامل وعدم القدرة على التفكك الألكتروني هما حالتان حديتان تحضنان فقط وضع الألكتروليات في المحاليل المائية.

بند ١٦ - الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز المحاليل

يعبر عن تركيز المحاليل بالطرق التالية:

كل مادة تتميز بذوبانية معينة في كل مذيب (وفي ظروف معينة). ولقد اتفق على أن يعبر عن ذوبانية المواد الجيدة الذوبان (انظر أدناه) بعدد الأجزاء الوزنية من المادة الموجودة في ١٠٠ جزء وزني من محلول مشبع عند درجة حرارة معينة. وهكذا فإن التعبير «ذوبانية NH_4NO_3 عند الدرجة ٢٠ مئوية هي ٦٦,١٪» يعني أن المحلول المشبع من NH_4NO_3 يحوي عند الدرجة ٢٠ مئوية ٦٦,١ جراما من NH_4NO_3 في ١٠٠ جرام من المحلول.

أما ذوبانية المواد القليلة الذوبان، فيعبر عنها بعدد الجزيئات الجرامية (المولات) من المادة التي توجد في لتر واحد من محلول مشبع (عند درجة الحرارة المعطاة). فمثلا، ذوبانية كبريتات الكالسيوم عند الدرجة ٢٠ مئوية تساوي 8×10^{-3} مول/لتر (٠,٠٠٨ مول/لتر).

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

بند ١٤ - تصنيف المحاليل

تقسم المحاليل إلى محاليل مشبعة وغير مشبعة ومفرطة التشبع. ويعرف المحلول المشبع بأنه المحلول الحاوي على الكمية العظمى من المادة التي يمكن أن تذوب في 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، فالظوران الصلب والسائل يكونان في حالة توازن.

إن أي محلول يحوي 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

١ - بالنسب المئوية ($C\%$) أى بعدد الجرامات من المادة المذابة في ١٠٠ جرام من المحلول :

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

حيث a_1 - كمية المادة المذابة مقدره بالجرام ؛

a_2 - كمية المذيب مقدره بالجرام ؛

q - كتلة المحلول مقدره بالجرام وتساوى $a_1 + a_2$

ويكلمة أخرى يعبر عن التركيز المئوى للمحلول بالعدد الدال على جرامات المادة المذابة في 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 في ٢٥٠ مليلتر من الماء .

الحل . في هذه الحالة $a_1 = 25 \text{ g}$ و $a_2 = V\rho$ ، حيث V - الحجم و ρ - كثافة المذيب ، أى أن $a_2 = 250 \times 1 = 250 \text{ g}$ و $q = 25 + 250 = 275 \text{ g}$

لتضع قيمي a_1 و a_2 في العلاقة (١) :

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

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

$$C_M = \frac{m}{V} = \frac{a}{M_{SS} \cdot V} \quad (2)$$

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

a - كمية المادة المذابة مقدره بالجرام ؛

V - حجم المحلول باللتر ؛

M_{SS} - كتلة جزيء حرامى واحد من المادة المذابة (مقدره بالجرام) .

وعندما $V = 1$ تأخذ العلاقة (٢) الشكل التالى :

$$C_M = \frac{a}{M_{SS}} \quad (2a)$$

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 ٠.١ بالرمز ٠.١ M .

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

مثال ٢ : احسب التركيز الجزيئى الجرامى (C_M) لمحلول حمض الكبريتيك اذا علمت أنه في ٥٠٠ مليلتر

(٠.٥ ل) من المحلول يوجد ٤٩.٠٤ جرام من H_2SO_4

الحل . في هذه الحالة ($m = \frac{a}{M_{SS}} = \frac{49.04}{98.08} = 0.5$) حيث يدل الرقم ٩٨.٠٨ على كتلة جزيئى جرامى واحد من

لتضع قيمي m و V في العلاقة (٢) :

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

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

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

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

T - عدد الألواف من الجرامات من المذيب .

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

الكثافة ρ هى نسبة كتلة الجسم الى حجمه وتقدر بالجرام/سم^٣ أو الجرام/مليلتر .

حيث 32.66 - المكافئ الجرامى لحمض الفوسفوريك والذي يساوى
 $\frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{97.98}{3}$ لتضع قيمتي n و V في العلاقة (3a):

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

٤ - بكمية المادة المقطرة بالجرامات في وحدة حجم المحلول . مثال ذلك
 ٠.٠١ جرام/مليتر أو ٠.١ جرام/لتر .

٥ - بعدد جرامات المادة المذابة في ١ مليتر من المحلول أى بالعبارة الحجمية
 T (titre) :

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

حيث a - وزن المادة المذابة بالجرام ؛

V - حجم المحلول بالمليتر ؛

E - مكافئ المادة الأصلية بالجرام ؛

M_{SS} - كتلة جزيء جرامى واحد من المادة المذابة بالجرام .

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

(١) معادلة حساب العيارية :

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

حيث N - تركيز المحلول معبراً عنه بوحدات العيارية ،

a - وزن المادة بالجرام ؛

V - حجم المحلول بالمليتر ؛

E - مكافئ المادة الأصلية بالجرام ؛

T - العيار الحجمى للمحلول بالجرام/مليتر .

(٢) علاقة الانتقال من العيارية إلى العيار الحجمى :

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

من المادة المذابة في لتر واحد من المحلول

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

حيث n - عدد المكافئات الجرامية ؛

a - كمية المادة المذابة مقطرة بالجرام ؛

V - حجم المحلول باللتر ؛

E - مكافئ المادة المذابة .

وأحياناً يكتب 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 في لتر من المحلول

($V = 1$) تأخذ المعادلة (3) الشكل التالى :

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

وعندما تكون العينة (a) من المادة الأصلية مذابة في V مليتر نجد :

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

حيث V - حجم المحلول بالمليتر .

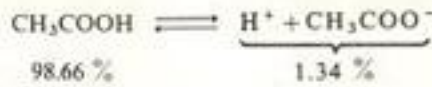
وبتعبير آخر ، فإن تركيز المحلول المعبر عنه بوحدات العيارية يدل على عدد
 المكافئات الجرامية من المادة المذابة الموجودة في ١ لتر من هذا المحلول .

مثال ٣ : احسب عيارية (C_N) محلول حمض الفوسفوريك اذا علمت أنه يوجد ٣٢.٦٦ جرام من
 H_3PO_4 في ٢٥٠ مليتر من المحلول .

الحل . نكتب في هذه الحالة أن :

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

هذه الجملة بأن عدد جزئيات الألكتروليت التي تنفكك إلى أيونات في وحدة الزمن يساوى عدد الجزئيات التي تتكون من الأيونات. وهكذا نرى، مثلاً، أن محلول حمض الخليك ذا التركيز 0.1M يمثل جملة متوازنة من الشكل التالى :



وهذا يعنى أنه في محلول مائى من حمض الخليك تركيزه 0.1 M يوجد 98.66 % من الجزئيات في حالة غير متفككة و 1.34 % على هيئة جزئيات متفككة .

تنفكك كلاً الألكتروليتات القوية في المحاليل إلى أيونات . وتسمى إلى هذه الفئة من الألكتروليتات جميع الأملاح تقريباً والأحماض والقواعد القوية .

بند ١٨ - درجة التفكك الألكتروليتى

درجة التفكك الألكتروليتى هي النسبة بين عدد الجزئيات الجرامية من الألكتروليت التي تفككت إلى أيونات والعدد الكلى للجزئيات الجرامية من الألكتروليت المذاب . ويرمز إليها بالحرف ألفا (α) :

$$\alpha = \frac{C_{\text{diss}}}{C_{\text{tot}}}$$

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

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

ويتغير آخر ، فالعيار الحجمى هو عدد الجرامات من المادة المذابة الموجود في مليمتر واحد من المحلول المائى .

ويعبر عن العيار الحجمى بالجرامات في المليمتر (ج/مل) .

مثال ٤ : احسب العيار الحجمى (أى كمية المادة بالجرامات في مليمتر واحد) لمحلول H₂SO₄ تركيزه الجزئى الجرامى 1M والمحلول H₃PO₄ ذى التركيز العيارى 4N (انظر للتالين ٢ و ٣) .
الحل . نحصل بعد وضع قيمى a و v لكل من H₂SO₄ و H₃PO₄ في المعادلة 4 على مايلى :

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{a}{V} = 49.04500 = 0.09808 \text{ g/ml}$$

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{C_M \cdot M_{SS}}{1000} = \frac{1 \times 98.08}{1000} = 0.09808 \text{ g/ml}$$

أو

$$T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{a}{V} = \frac{32.66}{250} = 0.13046 \text{ g/ml}$$

أو

$$T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{C_N \cdot E_{SS}}{1000} = \frac{4 \times 32.66}{1000} = 0.13064 \text{ g/ml}$$

٦ - 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 .

بند ١٧ - الألكتروليتات القوية والضعيفة

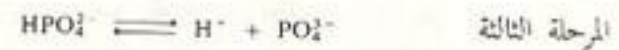
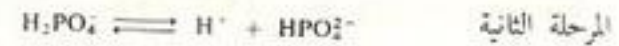
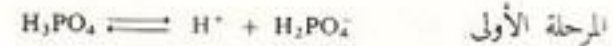
يجرى أثناء عملية التفكك الألكتروليتى تفاعلان في آن واحد ، هما تفكك الجزئيات إلى أيونات واتحاد الأيونات في جزئيات . ويرمز إلى حالة التوازن الدينامى في المحلول بإشارة العكسية « ⇌ » .

ولا تكون دائماً جزئيات الألكتروليت الموجودة في المحلول متفككة إلى أيونات كلياً . فهناك الألكتروليتات القوية التي تنفكك جيداً إلى أيونات ، وهناك الألكتروليتات الضعيفة التي تنفكك قليلاً إلى أيونات . وتوجد الأيونات والجزئيات غير المتفككة في حركة دائمة حيث تكوّن مجموعها جملة متوازنة دينامية . وتنصف

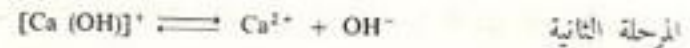
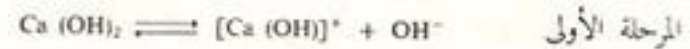
بند ١٩ - التفكك المتدرج

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

ويتم تفكك الأحماض العديدة القاعدية بصورة متدرجة ، مثال ذلك :



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



وتكون المرحلة الأولى من التفكك الألكتروليتي للألكتروليات أقوى بكثير من المرحلة الثانية وما يشعها من مراحل أخرى . ولهذا يوجد في محلول مائي 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 يعني ، 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 .

بند ٢٠ - التفاعلات العكوسة واللاعكوسة

يشير المغنيتيت Fe_3O_4 بين مركبات الحديد الأوكسجينية المختلفة . وهو مركب

ثنائي من FeO و Fe_2O_3 . ويصادف في الطبيعة بكميات كبيرة على هيئة حجر المغنيس (الوردستون lodestone) ويعتبر من خامات الحديد الخام .
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 :



وبواسطة هذا التفاعل برهن العالم الفرنسي لوفوازيه في عام ١٧٨٣ ولأول مرة على أن الهيدروجين والأوكسجين يدخلان في تركيب الماء .

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



فلمو نظرنا بانتباه إلى معادلتى التفاعلين المذكورين (1) و (2) للاحتظنا بسهولة أن المعادلة (2) ترمز إلى تفاعل هو عكس التفاعل الذى تمثله المعادلة (1) .

أ . ل . لوفوازيه (١٧٤٣ - ١٧٩٤) : كيميائى فرنسى مشهور . وهو أول من برهن على أن الماء مركب من الهيدروجين والأوكسجين

تسمى التفاعلات المشابهة للتفاعلين (1) و (2) بالتفاعلات العكوسة (reversible reactions) وتمثل على النحو التالى :

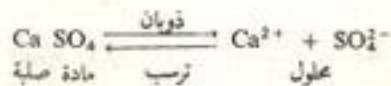


وبدلاً من إشارة المساواة يوضع بين التفاعلين سهان متعاكسان بالاتجاه .

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



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



عندما يكون محلول مادة ما غير مشبع فإن عملية ذوبان كميات جديدة من هذه المادة تغلب على عملية ترسيبها من المحلول. وتلاحظ في المحلول المفرط التشبع ظاهرة معاكسة، أي أن عملية انفصال المادة المذابة من المحلول هي العملية الغالبة. وفي المحلول المشبع الموجود فوق راسب من المادة المذابة تنشأ حالة توازن دينامي، وتكون سرعة الذوبان في هذه الحالة مساوية لسرعة الترسيب.

إذن فالعكسية ظاهرة عامة عند العديد من العمليات.

وفي عدد من الحالات تجري التفاعلات بصفة غالبية في اتجاه واحد بحيث نعتبرها تفاعلات لا عكوسة عملياً.

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

فالعمليات التي تظهر وكأنها عمليات لاعكوسة هي في الحقيقة عمليات عكوسة.

ب - القسم العملي

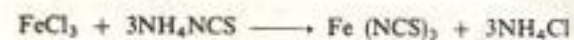
بند ٢١ - التعبير عن تراكيز المحاليل

إن استخراج نتائج التحليل والحسابات المتعلقة بتحضير محاليل ذات تركيز معين وحل جميع المسائل التحليلية الممكنة التي تصادفها أثناء تنفيذ المهام العملية والنظرية وغيرها من الأعمال التي تحتاج إلى معالجة رياضية للمعطيات التجريبية، تشكل جميعها العنصر الأساسي في العمل اليومي للمحلل الكيميائي.

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

وهناك في الكيمياء التحليلية الكثير جداً من هذه التفاعلات العكوسة. إن سير التفاعلات في اتجاهين متعاكسين في آن واحد يحدث في العديد من العمليات: كالتفكك والعملية المعاكسة لها وهي التجمع، والترسيب والعملية المعاكسة لها وهي الذوبان، والتعادل والعنئية المعاكسة لها وهي الحلمأة، والأكسدة والعملية المعاكسة لها وهي الاختزال وهلم جرا.

فمثلاً، عندما يضاف محلول ثيوسيانات الأمونيوم إلى محلول كلوريد الحديدك يحدث التفاعل التالي:



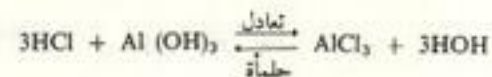
ويتفاعل ناتجا التفاعل مع بعضها وهما متواجدان في المحلول بحيث أن التفاعل يجري في الاتجاه العكسي أيضاً:



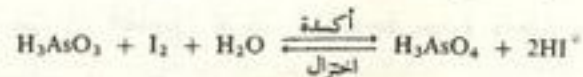
ويسمى التفاعل الأول بالتفاعل المباشر بينما يسمى التفاعل الثاني بالتفاعل العكسي.

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

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



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



من أهمية العمل التجريبي كله ومعطيات التحليل التي تتطلب غالبا جهدا كبيرا ووقتا طويلا .

وينصح التلاميذ في الفترة الأولى من اكتساب الخبرات الضرورية بالاستعانة بكتاب يحتوي على مجموعة من الثارين والمسائل المحلولة في الكيمياء التحليلية والتعرف على كيفية اجراء الحسابات ، كما يطلب منهم أن يقوموا بناء على توجيهات الأستاذ بكل عدد من المسائل النموذجية المتعلقة بتحضير محاليل ذات تراكيز معينة (C_M و C_N و C_X وغيرها) .

بند ٢٢ - كتابة معادلات التفاعلات

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

وتتطلب كتابة معادلة التفاعل بسرعة إلماما جيدا بالنواحي النظرية والعملية من المناهج . فلتشيت الأسس النظرية الرئيسية والاستنتاجات الحاصلة من الأعمال المخبرية ينبغي على الطالب أن يثمر بصورة منتظمة على كتابة معادلات التفاعلات .

ج - الأعمال المخبرية

بند ٢٣ - السمة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

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

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

ولهذا تقسم كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى إلى فئتين :

الفئة الأولى NH_4^+ و K^+ وترسب بكواشف عامة مثل $Na_2[Co(NO_2)_6]$ 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 في أن غالبية أملاحها تذوب جيدا في الماء . فأكثرها ذوبانا مركبات الصوديوم والبوتاسيوم حيث تذوب جيدا في الماء كلوريدات وفلوريدات وكبريتيدات وكربونات وكبريتات وفوسفات وهيدروكسيدات الصوديوم والبوتاسيوم وغيرها من مركبات هذين العنصرين . وأقلها ذوبانا مركبات الليثيوم والمغنسيوم حيث تذوب في الماء الكلوريدات والكبريتيدات والكبريتات وبعض المركبات الأخرى هذين العنصرين أما فلوريدات وكربونات وفوسفات الليثيوم والمغنسيوم وبعض أملاحها الأخرى ، فلا تذوب في الماء بعكس أملاح البوتاسيوم والصوديوم الموافقة .

ويفسر هذا التباين بين مركبات الليثيوم والمغنسيوم من جهة ومركبات البوتاسيوم والصوديوم من جهة أخرى انطلاقا من وضع هذه العناصر في جدول مندلييف الدوري وأعدادها الذرية وشحنات وأنصاف أقطار أيوناتها :

العصر	العدد الذري	نصف القطر الذري، 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 هي أصغر ما يمكن عند الليثيوم والمغنسيوم . ولهذا تختلف خواص مركباتها عن خواص مركبات الصوديوم والبوتاسيوم الموافقة .

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

والأمونيوم تذوب عمليا في الماء. وتشتت من هذه القاعدة حالات نادرة فقط. فالأملاح غير الذوابة في الماء هي التي تدخل في تركيبها أيونات ضخمة مثل ذلك $(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$ و $K_3[Co(NO_2)_6]$ و $KHC_4H_4O_6$ وغيرها.

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

إن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى عديمة اللون ولهذا تكون أملاحها محاليل عديمة اللون أيضا. أما المركبات الملونة فهي الكرومات (صفراء) والبيكرومات (برتقالية) والمنجنات (خضراء) والبرمنجنات (حمراء قرمزية) وحديدوسيانيدات (صفراء) وحديدي سيانيدات (حمراء) وكوبلتي نيتريت (صفراء وحمراء). ويرجع تلوين المركبات المذكورة إلى الأيونات الموافقة.

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

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

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

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

١- إن خواص الأيون Mg^{2+} الذي 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 في كثير من الحالات خواص أيونات الليثيوم التي تنتمي، بالطبع، إلى كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى.

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

٣- إذا استعملت فوسفات الصوديوم أو الأمونيوم ككاشف عام لهذه المجموعة فإنه بالإضافة إلى فوسفات الباريوم والاسترشيوم 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. فدراسة تأثير الكواشف الشائع استعمالها في التحليل على أيونات هذه المجموعة يجب أولاً 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 - تفاعلات الأيونات Na^+

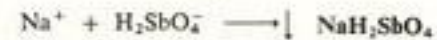
التفاعل مع أنيونات أحادي البوتاسيوم الهيدروجينية KH_2SbO_4 : نقط في أنيوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما للصوديوم وأضف إليها كمية مماثلة

• نكب أحيانا صبغة أنيونات أحادي البوتاسيوم الهيدروجينية على النحو التالي: $K[Sb(OH)_6]$. أما صبغة أنيونات أحادي الصوديوم الهيدروجينية فنك كما يلي: $Na[Sb(OH)_6]$. باعتبارها ملحا لسداسي هيدروكسي حمض 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.



أو بالشكل الأيونى :



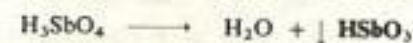
بعد الحصول على راسب من أنتيمونات أحادى الصوديوم الهيدروجينية ، ادرس ذوبانية هذا الراسب فى الماء البارد والساخن ثم تأثير الحموض والقلويات عليه . ولتحقيق ذلك اقسّم الراسب إلى أربعة أقسام متساوية . وضع كل قسم فى أنبوب اختبار ثم عالج هذه الأقسام على الترتيب بالماء البارد والماء الساخن وحمض الهيدروكلوريك 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 التيقن تقيداً تاماً بالظروف المحددة لإجراء التفاعل .

١ - ينبغى إجراء التفاعل المعنى فى وسط متعادل . فى وسط قلوئى يذوب الراسب NaH_2SbO_4 معطياً ملحاً معتدلاً وهو Na_2SbO_4 ، ولهذا لا يمكن عندئذ اكتشاف الأيونات Na^+ .

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



إذن لا يجوز إجراء عملية ترسيب NaH_2SbO_4 فى وسط حمضى أو قلوئى . وأحياناً يكون الكاشف نفسه $(\text{KH}_2\text{SbO}_4)$ 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 - تعرقل أيونات الأمونيوم والمغنسيوم الكشف عن الأيونات Na^+ . فى وجود أملاح الأمونيوم يتكون راسب من حمض الأنتيمونيك ويتكون فى وجود الأيونات Mg^{2+} راسب بلورى أبيض هو $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$. أما أيونات البوتاسيوم ، فلا تعرقل عملية الكشف هذه .

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

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

٥ - 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 يوماً كاملاً وذلك لأن هذا التفاعل ضعيف الحساسية .

التفاعل مع خلاات اليوراتيل $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$: ضع نقطة من محلول NaCl على صفيحة زجاجية وبجرها حتى الجفاف تقريباً بالتسخين تحت مصباح كهربائى . ضع إلى جانب هذه النقطة نقطة من محلول خلاات اليوراتيل فى حمض الخليك المخفف . اخلط الكاشف مع المتبقى الجاف بواسطة قضيب زجاجى . فى حال وجود الأيونات Na^+ تظهر بلورات صفراء ثمانية واربعية السطوح من

يغمس السلك في حمض الهيدروكلوريك ثم يدخل من جديد في طب المصباح وتكرر هذه العملية إلى أن يختل تلوّن اللهب :

أغمس السلك النظيف الساخن بعدئذ في محلول كلوريد الصوديوم أو ضع عليه قليلا من NaCl الصلب. أدخل ذلك القسم من السلك المغمور بالملح الصوديومي في طب المصباح العديم اللون (انظر الشكل ٣٢ ب ، ص ٦٠) فيتلون اللهب باللون الأصفر. وتلوّن مركبات الصوديوم المتطايرة طب المصباح بلون أصفر مميز.

وهذا التفاعل حساس جدا ، فبواسطته يمكن الكشف عن 10^{-3} - 10^{-6} مليجرام من الصوديوم .

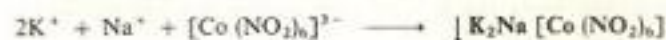
ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن مركبات بعض العناصر الأخرى تلوّن أيضا طب المصباح العديم اللون بألوان مختلفة (انظر الباب الأول ، بند ٨) . ولهذا فإنه تلافيا للوقوع في أخطاء في هذا المجال ينبغي حل مسألة وجود أو عدم وجود الصوديوم انطلاقا من شدة تلوّن اللهب والفترة التي يستمر فيها ظهور هذا التلوّن .

بند ٢٥ - تفاعلات الأيونات K^+

التفاعل مع كوليئي نترت الصوديوم $Na_2[Co(NO_2)_6]$: ضع في أنبوب اختبار ١ - ٢ نقطة من محلول ملح ما للبيوتاسيوم وأضف إليها ٣ - ٥ نقاط من محلول كوليئي نترت الصوديوم . حك جدران الأنبوب بقضيب زجاجي فيظهر عندئذ راسب أصفر بلوري من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

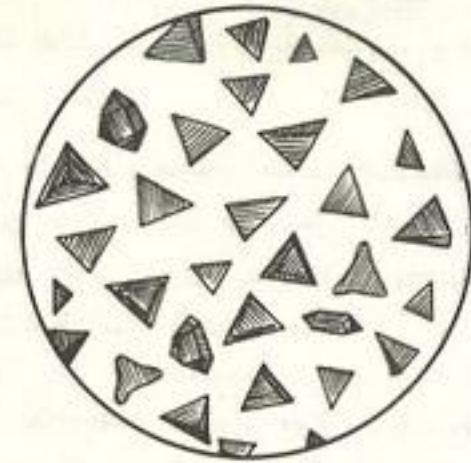


وتكتب هذه المعادلة بالشكل الأيوني كما يلي :

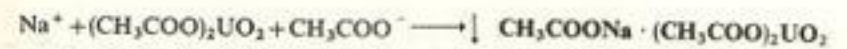


يحضر الكاشف بالطريقة التالية : تخلط حجم متساوية من محلول $NaNO_2$ تركيزه ٣٠٪ ومحلول $Co(NO_2)_2$ ذي التركيز ١٠٪ وتضاف إلى الخليط كمية قليلة

خلات يورانييل الصوديوم $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ وتظهر هذه البلورات بوضوح تحت الميكروسكوب (الشكل ٣٣) :

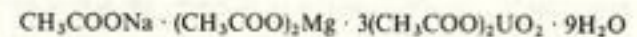


الشكل ٣٣ . بلورات خلالات يورانييل الصوديوم $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$

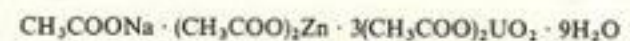


يمكن إجراء هذا التفاعل بحضور غالبية الكاتيونات بما في ذلك الأيونات K^+ و NH_4^+ و Mg^{2+} . كما نحصل على أفضل النتائج في وسط متعادل .

يصبح هذا التفاعل أكثر حساسية في وجود أملاح المغنسيوم أو الحارصين . ففي هذه الحالة تتشكل بلورات ذات تركيب أعقد :



هذا وتتشكل خلالات يورانييل الحارصين مع أملاح الصوديوم في وسط معتدل أو وسط من حمض الخليك الضعيف بلورات صفراء من خلالات يورانييل الصوديوم والحارصين :



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

لا يجوز إجراء التفاعل مع $AgNO_3$ في وجود الأيونات المألوجينية التي تكون مركبات الفضة ضعيفة القويان كما لا يجوز إجراؤه في وجود أملاح الأمونيوم التي تعطى بتفاعلها مع كوليقي نترت الصوديوم رواسب بلورية مماثلة .

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

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

التفاعل مع طرطرات الصوديوم الحمضية $NaHC_4H_4O_6$: ضع في أنبوب اختبار ٢-٣ نقاط من محلول ملح ما للبتواسيوم وأضف إليها ٠,٥ مليلتر من محلول طرطرات الصوديوم الحمضية . حك جدران الأنبوب بعود زجاجي فيظهر خلال فترة من الزمن راسب بلوري أبيض :



أو بالشكل الأيوني :



أدرس خواص الراسب الحاصل وهو طرطرات البتواسيوم الحمضية :

(أ) ذوبانيته في الماء البارد والماء الساخن ،

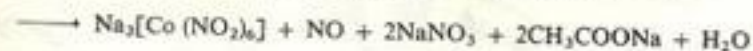
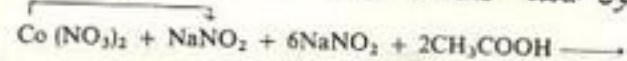
(ب) مدى تأثره بالأحماض المعدنية والقلويات ،

(ج) تأثره بمحضى الخليك والطرطريك .

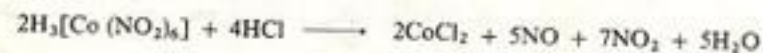
شروط إجراء التفاعل . ١- يجرى التفاعل في وسط معتدل . ففي وسط شديد القلوية يذوب الراسب ويرافق ذلك تشكل ملح معتدل هو $K_2C_4H_4O_6$. وفي وسط حمضى يذوب الراسب ويتكون عندئذ حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$.

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

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



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



٢- تعزل مسبقا جميع الكاتيونات التي تعطى رواسب مع كوليقي نترت الصوديوم بما في ذلك الأيونات NH_4^+ . أما أملاح الصوديوم والمغنسيوم فلا تعيق الكشف عن الأيونات K^+ .

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

٤- لكي يجرى التفاعل ينبغي استعمال كاشف حديث التحضير نظرا لأنه يتفكك أثناء حفظه .

٥- لا يتكون الراسب في المحاليل المخففة إلا بعد استقرار المحلول فترة طويلة .

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

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

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

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

٤- يجب أن يكون تركيز كل من المحلول المتروك والكاشف عاليا .

٥- يساعد حك جدران الأنبوب بعود زجاجي على الترسيب .

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

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



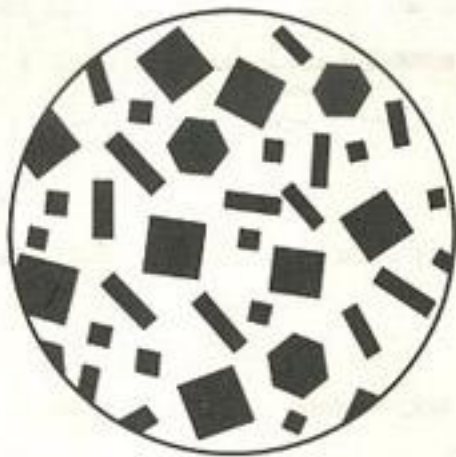
غير أن الحمض القوي المتكون يعيق سير التفاعل من اليسار إلى اليمين ولهذا لن ينفصل الراسب بأكمله ولن يظهر أبدا في المحاليل المخففة جدا . إذن فلتفادي سير التفاعل في الاتجاه العكسي والحصول على الراسب من الضروري إزالة الأثر الضار للحمض . ويتحقق ذلك عن طريق إضافة عدة نقاط من محلول خلات الصوديوم إلى المخلوط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



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 الحامضي $KHC_4H_4O_6$ فأقل ذوبانا من الملح الأول .

التفاعل مع النترت الثلاثي $Na_2PbCu(NO_3)_6$: ضع نقطة واحدة من المحلول المراد تحليله على صفيحة من الزجاج وبخرها حتى الجفاف تقريبا وذلك بتسخين الصفيحة الزجاجية بلطف على غطاء حمام مائي . ضع إلى جانب هذه النقطة نقطة

من محلول $Na_2PbCu(NO_3)_6$ المسمى بالنترت الثلاثي للصوديوم والرصاص والنحاس $[Cu(NO_3)_2 + Pb(NO_3)_2 + 2NaNO_3]$ اخلط بعود زجاجي الكاشف مع



الشكل ٣٤ . بلورات النترت الثلاثي للبوتاسيوم والرصاص والنحاس

المتبقي الجاف . ففي حال وجود أيونات البوتاسيوم تظهر بسرعة بلورات مميزة من $K_2PbCu(NO_3)_6$ وهي على هيئة مكعبات سوداء (الشكل ٣٤) .

يجب إجراء التفاعل في 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 كالبورات التي تظهر مع الأيونات K^+ .

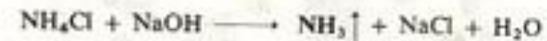


الشكل ٣٥ . مؤشر النيلة

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

بند ٢٦ - تفاعلات الأيونات NH_4^+

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



أو بالشكل الأيوني :



ويمكن التعرف على غاز النشادر المنطلق بطرق مختلفة :

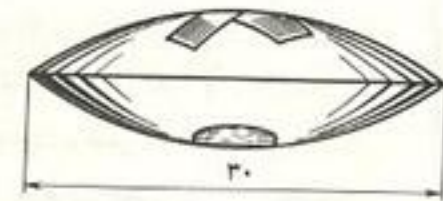
(أ) من رائحته ؛

(ب) من تحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء أو من احمرار ورقة من الفينولفثالين مبللة بماء مقطر ، وتوضع في الأنبوة فوق المحلول ؛

(ج) من ظهور دخان من كلوريد الأمونيوم وذلك عندما يقرب من فتحة الأنبوب عود زجاجي مبلل بمحضر الهيدروكلوريك المركز ؛



ب



أ

الشكل ٣٦. غرفة غازية : أ- من زجاجتي ساعة ؛ ب- من أنبوب اختبار سدود بمشوة 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 في الغرفة الغازية (الشكل ٣٦ ، أ) أو في أنبوب اختبار خاص (الشكل ٣٦ ، ب) مغلفي بسدادة ذات نهاية كروية تبلل بمحلول الفينولفثالين. ولإجراء الكشف توضع على زجاجة ساعة أو في أنبوب الاختبار نقطة أو نقطتان من المحلول المدروس وتضاف إليها ٣ - ٥ نقاط من محلول مادة قلوية. تغطي زجاجة الساعة بزجاجة ساعة أخرى بعد أن تلتصق على وجهها المقعر قطعة رطبة من ورق عباد الشمس الأحمر أو ورقة من الفينولفثالين العديم اللون. وفي حالة الكشف في أنبوب الاختبار تبلل نهاية السدادة الكروية بمحلول الفينولفثالين. بعد ذلك يسخن أنبوب الاختبار أو زجاجة الساعة السفلى بحذر شديد على ألا يسمح بتردد المحلول. والأفضل أن يتم التسخين في حمام مائي. ويراقب من خلال الزجاج تغير لون الدليل ، فإذا تحول لون عباد الشمس الأحمر إلى أزرق أو احمر الفينولفثالين دل ذلك على وجود الأيونات NH_4^+ في المحلول المدروس. أما إذا لم يتغير لون الدليل خلال ١٠ - ١٥ دقيقة فهذا يدل على عدم وجود أملاح الأمونيوم في المحلول.

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

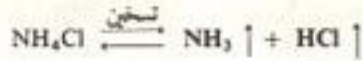
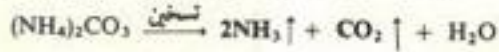
شروط إجراء التفاعل . ١- يجب أن يكون وسط المحلول شديد القلوية .

٢- ينبغي تسخين المحلول حتى الغليان .

٣- يجب أن تبلل ورقة الدليل بالماء مسبقا وأن تلتصق هذه الورقة بحيث لا تماس السائل. إذ أن ورقة عباد الشمس الأحمر ترزق عندما يقع الرذاذ عليها ، كما تحمر ورقة الفينولفثالين من جراء تأثير المادة القلوية الموجودة في الأنبوب حتى ولو لم تنطلق أنجرة 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. ففي حال وجود الأيونات NH_4^+ يتكون راسب بني مميز في حين يتلون المحلول بلون أصفر عندما توجد آثار فقط من NH_4^+ :

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



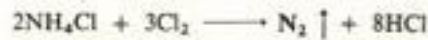
أما الأملاح الأمونومية للأحماض غير المتطايرة ، فتفكك بصعوبة عند درجة الاحمرار فقط .

ولعزل أملاح الأمونيوم بنقل المحلول المدروس إلى جفنة أو بوتقة ويبخر على الصباح . لا تملأ البوتقة تماماً بالمحلول وتوضع على شبك بالأسبتوس وذلك لتجنب تبرد 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 الإفراط في التحميص قد يؤدي إلى ضياع أو فقدان ايونات البوتاسيوم والصوديوم التي يراد الكشف عنها .

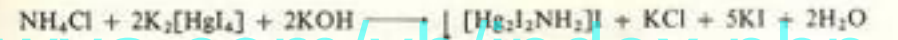
بعد انتهاء التحميص وتبريد الجفنة يذاب المتبقى الجاف في كمية قليلة من الماء ، ثم تجرى تفاعلات اختبار على عينات مستقلة من المحلول وذلك للتأكد من عزل أملاح الأمونيوم عزلاً تاماً . وبعد ذلك يستعمل المحلول الخالى من الايونات NH_4^+ للكشف عن الايونات Na^+ و K^+ .

الغلى مع القلوبات الكاوية أو كربونات الصوديوم والبوتاسيوم : تتفكك الأملاح الأمونومية في المحلول المطلقة غاز النشادر ، وذلك تحت تأثير القلوبات الكاوية أو كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم وكذلك أثناء التسخين الطويل .

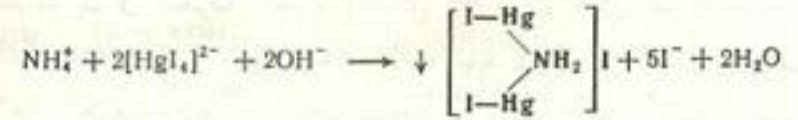
أكسدة الأملاح الأمونومية بالمؤكسدات القوية : تتفكك الأملاح الأمونومية تحت تأثير المؤكسدات القوية حيث ينطلق من جراء ذلك غاز النتروجين :



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



أو تكبب بالشكل الأيونى :



يمكن إجراء هذا التفاعل في الغرفة الغازية . ولهذا الغرض تلتصق على الوجه المقر من زجاجة الساعة العليا ورقة مبللة بكاشف نسلر وتوضع على زجاجة الساعة السفلى ١ - ٢ نقطة من المحلول المدروس و٢ - ٣ نقاط من محلول NaOH ذى التركيز ٢ ع . ويجرى التفاعل مع كاشف نسلر مثلما يجرى التفاعل مع القلوبات (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 (Fe^{3+} ، Cu^{2+} ، Bi^{3+} ، Pb^{2+} ، Ag^+) والمؤكسدات (H_2O_2 ، Cl_2 ، MnO_4^- وغيرها) ، التى تتفاعل مع الايونات I^- وكذلك الكاتيونات ، التى تعطى في وسط قلوى هيدروكسيدات غير ذوابة تعرقل جميعها نجاح هذا التفاعل .

طرق تفكك الأملاح الأمونومية وعزفها : كما ذكرنا أعلاه ، فإن الأملاح الأمونومية تعرقل في عدد من الحالات الكشف عن بعض الايونات مثل الكشف عن ايونات البوتاسيوم بواسطة طرطرات الصوديوم الحمضية وكوبلتى نترت الصوديوم والنتريت الثلاثى ، $Na_2PbCu(NO_2)_3$. وفي وجود الايونات NH_4^+ يصعب ترسيب $Mg(OH)_2$ و $MgCO_3$ كما يؤدي وجودها إلى تفكك أنيمونات أحادى البوتاسيوم الهيدروجينية ... الخ .

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

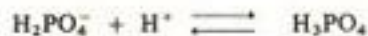
التفكك الحرارى : خلافاً لأملاح الصوديوم والبوتاسيوم والمغنسيوم التى لا تتطاير

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



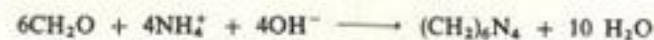
الشكل ٣٧. بلورات فوسفات المغنسيوم الأمونيومي $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$

شروط إجراء التفاعل. ١ - ينصح بإجراء الترسيب في وسط أمونيومي. فالراسب $MgNH_4PO_4$ يذوب في وسط حمضي حيث تتكون إلى جانب أيونات المغنسيوم والأمونيوم في المحلول أيونات أخرى مثل الفوسفات الأحادي الحمضية HPO_4^{2-} والفوسفات الثنائي الحمضية $H_2PO_4^-$ وحمض الفوسفوريك H_3PO_4 :



ان ظهور هذه المنتجات أو تلك للتفاعل المذكور يتعلق في 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 $H_2PO_4^-$ و HPO_4^{2-} .

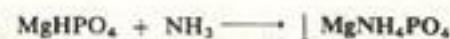
ربط نتروجين الأملاح الأمونيومية بالفورمالدهيد (تكوين سداسي ميثيلين تترامين): أضف إلى المحلول المدرس مادة قلوية مع محلول مائي من الفورمالدهيد (الفورمالين). فيتكون عندئذ الأوروتروبين (سداسي ميثيلين تترامين):



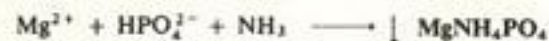
ويستعمل هذا التفاعل بنجاح لعزل أيونات الأمونيوم.

بند ٢٧ - تفاعلات الأيونات Mg^{2+}

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادي الحمضية Na_2HPO_4 : التفاعل في أنبوب اختبار. ضع في أنبوب اختبار عدة نقاط من محلول $MgCl_2$ و NH_4Cl . أضف إليها ٣ - ٥ نقاط من محلول الكاشف Na_2HPO_4 . أخلط جيداً محتويات الأنبوب بعود زجاجي ثم أضف محلولاً مائياً للشادر حتى يصبح الوسط قلوياً. عندئذ يظهر في حال وجود أيونات المغنسيوم راسب بلورى أبيض من فوسفات المغنسيوم الأمونيومي $MgNH_4PO_4$:



أو تكتب بالشكل الأيونى:



التفاعل المجهرى بالبلورات. للكشف بهذه الطريقة عن الأيونات Mg^{2+} وهى على هيئة $MgNH_4PO_4$ توضع نقطة من المحلول المدرس 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 بينا

2- يجب أن تعزل مسبقاً الأيونات الغريبة (باستثناء كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى) وذلك لأن غالبية كاتيونات المجموعات التحليلية الأخرى تعطي في هذه الظروف فوسفات غير ذوابة.

عندما يجرى هذا التفاعل بوجود الأيونات Ca^{2+} ، التي غالباً ما ترافق الأيونات Mg^{2+} ، يضاف إلى المحلول المدرس حمض الستريك . وهذا يسمح بإجراء التفاعل في وجود عدد من الأيونات Ca^{2+} أكبر بـ 100 مرة .

3- عند ترسيب $MgNH_4PO_4$ يجب إضافة فائض قليل من أملاح الأمونيوم (NH_4Cl) وذلك تلافياً لتشكيل راسب لا بلوري من $Mg(OH)_2$ في وسط أمونيومي . غير أن وجود فائض كبير من أملاح الأمونيوم يعرقل ترسيب $MgNH_4PO_4$ نظراً لتشكيل مركبات معقدة مثل $(NH_4)_2[MgCl_4]$ في هذه الحالة .

4- يساعد تسخين المحلول حتى الدرجة $70 - 100$ مئوية على تشكيل الراسب البلوري .

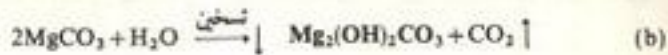
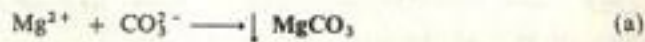
5- لما كانت محاليل $MgNH_4PO_4$ ميالة إلى فرط التشبع ، لذا فإنه ينصح بحك جدران الأنبوب بعد نزحاجي وذلك من أجل الإسراع في ظهور الراسب .

6- عندما تكون كمية الأيونات Mg^{2+} قليلة ، أو في حال التعامل بمحاليل مخففة ، فإنه لا يجوز إعطاء حكم نهائي على وجود أو غياب الأيونات Mg^{2+} إلا بعد مرور ساعة أو ساعتين على إجراء التفاعل .

تفاعلات أخرى للأيونات Mg^{2+} : نورد فيما يلي أهم التفاعلات الأخرى للأيونات Mg^{2+} .

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

تأثير كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم . تعطي أملاح المغنسيوم لدى تفاعلها مع K_2CO_3 و Na_2CO_3 راسباً أبيض من كربونات المغنسيوم (a) يتحلل بسهولة بالماء



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



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

بند 28 - عرض لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

في منهج التحليل الكيفي تسبق الكشف عن الأيونات المستقلة دراسة حول تأثير مختلف الكواشف على هذه الأيونات وكذلك دراسة خواص المركبات الحاصلة أثناء ذلك .

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

وعند إجراء التفاعلات العامة تدرس الوسائل العملية لكشف وفصل أيونات المجموعة المعنية ، في حين تدرس أثناء تنفيذ التفاعلات الخاصة الوسائل الأكثر تميزاً بينها .

ويسمح استعراض التفاعلات العامة والخاصة باستخدام أفضل الطرق في اكتشاف وفصل الأيونات في المستقبل .

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

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

الاستنتاجات :

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

- ١- يمكن الكشف عن الايونات NH_4^+ في وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى، وذلك بواسطة هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم.
- ٢- يمكن الكشف عن الايونات Mg^{2+} في وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بواسطة فوسفات الصوديوم الحمضية وبحضور NH_3 .
- ٣- يمكن الكشف عن الايونات Na^+ في وجود جميع الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بواسطة خلات اليورانيل ومن الأفضل أن يتم الكشف بواسطة خلات يورانيل الحارصين.
- ٤- من غير الممكن الكشف عن الايونات K^+ في وجود الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الأولى، وذلك لأن الايونات NH_4^+ تتفاعل بصورة مماثلة مع جميع الكواشف التي تكون رواسب مع الايونات K^+ .
- ٥- 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- تعرقل الايونات NH_4^+ و Mg^{2+} الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة الكاشف KH_2SbO_6 . لذا فإنه عند استعمال الكاشف المذكور في الكشف عن الايونات Na^+ ينبغي أولاً عزل ايونات الأمونيوم والمغنسيوم.

تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

الجدول ٢

الكاتيونات		الكاتيونات				الكاتيونات
	Mg^{2+}	NH_4^+	K^+	Na^+	١	
٥	راسب أبيض من $Mg(OH)_2$ يذوب في الأحماض وعائل أملاح الأمونيوم	NH_3 يعطي (رائحة العفان)	-	-	$NaOH, KOH$	
	راسب أبيض من $Mg_2(OH)_2CO_3$ لا يترسب كلياً. يذوب في الأحماض وعائل أملاح الأمونيوم	-	-	-	$(NH_4)_2CO_3$ (رائحة العفان) أو الاسترار	
	راسب أبيض $MgCO_3 \xrightarrow{H_2O}$ $Mg_2(OH)_2CO_3$	NH_3 يعطي (رائحة العفان)	-	-	Na_2CO_3, K_2CO_3 (رائحة السجق)	
	راسب أبيض من $MgHPO_4$ (يترسب) $Mg_2NH_4PO_4$ في وجود (NH_3) . يذوب في الأحماض القوية والحمضية	NH_3 يعطي (رائحة العفان)	-	-	Na_2HPO_4	

٧- لما كانت الايونات NH_4^+ تعرقل الكشف عن الايونات K^+ لذا فانه من الضروري في كل مرة عزل أملاح الأمونيوم قبل البدء بالكشف عن الايونات K^+ .

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

٩- 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 وترسب ايونات المغنسيوم على هيئة رسب من الهيدروكسيد أو الكربونات القاعدية وتبقى في المحلول أملاح الصوديوم والبوتاسيوم . ويمكن الكشف عن ايونات الصوديوم في هذا المحلول بعد ترشيحه خلال ورقة الترشيح أو فصل الرسب منه في جهاز الطرد المركزي .

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

توجيهات عامة حول طريقة الكشف .

الشفاعات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

تفاعلات الايونات Na^+ :

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

(٢) تلون اللهب (لون أصفر) .

تفاعلات الايونات K^+ :

١	٢	٣	٤	٥
KH_2SPO_4 أو $K[Sb(OH)_6]$	رسب بلوري أبيض من $NaHSO_4$ عند أثناء التسخين وذيب في القلويات أثناء التبريد	رسب بلوري أبيض من KHC_2O_4 عند أثناء التسخين وتذوب في القلويات والأحماض في الباردة	رسب بلوري أبيض من $NH_4HC_2O_4$ عند أثناء التسخين وتذوب في القلويات والأحماض في الباردة	رسب أبيض غير بلوري من HSO_4 عند أثناء التسخين وتذوب في القلويات والأحماض في الباردة
$Na_2[Co(NO_2)_6]$	-	رسب بلوري أصفر من $K_2Ni[Co(NO_2)_6]$ عند أثناء التسخين وتذوب في الأحماض القوية	رسب بلوري أصفر من $(NH_4)_2Ni[Co(NO_2)_6]$ عند أثناء التسخين وتذوب في الأحماض القوية	-
$UO_2(CH_3COO)_2$ أو $Zn(UO_2)_2(CH_3COO)_6$	رسب بلوري أصفر مخضر من $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2UO_2$ أو رسب أصفر بلوري من $NiZn(UO_2)_2(CH_3COO)_6$ تظهر تحت الميكروسكوب بلورات مميزة	-	-	-

(١) مع كويكتي نترت الصوديوم $Na_2[Co(NO_2)_6]$ يتكون راسب بلوري أصفر.
 (٢) تلون اللهب (لون بنفسجي).

تفاعلات الايونات NH_4^+ :

(١) مع هيدروكسيدات القلويات $NaOH$ أو KOH (الغرفة الغازية مع ورقة من اللدليل) : تترق ورقة عباد الشمس الحمراء وتحمّر ورقة الفولفتالين.

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

تفاعلات الايونات Mg^{2+} :

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

التفاعلات المقترحة لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

تعرقل الايونات NH_4^+ الكشف عن الايونات K^+ بواسطة كويكتي نترت الصوديوم ومطرطرات الصوديوم الحمضية وتعيق أيضاً الكشف عن الايونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_6 وتعرقل تشكل راسب من $Mg(OH)_2$ و $MgCO_3$. ولهذا كله يجب عزل ايونات الأمونيوم إذا كانت موجودة في 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 المتبق المتكون (تفصل أملاح الأمونيوم الطيارة).

(٢) غلى أملاح الأمونيوم مع $NaOH$ أو 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^+ في المحلول.

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

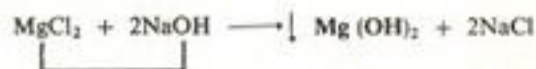
(١) الغلى مع KOH و $NaOH$ أو K_2CO_3 و Na_2CO_3 . ترسب $Mg(OH)_2$ أو

$MgCO_3$ وينطلق NH_3 بينما تبقى الايونات K^+ و Na^+ في المحلول.
 وينصح بما يلي:

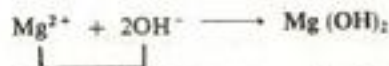
(١) تجرى مسبقاً تفاعلات كشف وفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى.

(٢) تدون في دفتر المخبر جميع الملاحظات وتنظم حسب الجدول المقترح (انظر بند ٣٠، صفحة ١٢٥).

(٣) تكتب معادلات التفاعلات بشكلها الجزئي والايوني مع الاشارة إلى الايونات التي يسبب تأثيرها سير التفاعل في هذا الاتجاه أو ذلك (يرمز بقوس مربع إلى التفاعل المتجه) مثال ذلك:



أو بالشكل الايوني:



ونرى هنا أن التفاعل المتجه هو تفاعل الايونات Mg^{2+} مع الايونات OH^- والذي ينجم عنه ظهور راسب ضعيف الذوبان من $Mg(OH)_2$ (قاعدة برتولي-ميخائيلنكو).

بند ٢٩ - الكشف عن كل كاتيون من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى

إذا أعطى الطالب بعض الأملاح وطلب منه تحليلها وتعيين أي من كاتيونات المجموعة الأولى يدخل في تركيبها فإن التحليل يجري حسب الترتيب التالي:

١- الكشف عن الايونات NH_4^+ : ضع في أنبوب اختبار ٥ نقاط من المحلول المراد تحليله وأضف إليها ٥ نقاط من محلول $NaOH$ أو Na_2CO_3 ذي التركيز ٤٢. سخن محتويات الأنبوب على لهب ضعيف حتى الغليان. ففي حال وجود أملاح الأمونيوم في المحلول المدروس ينطلق من الأنبوب NH_3 الذي يكشف عنه بالطرق المذكورة أعلاه (انظر بند ٢٦، ص ١١٠). هذا ولا تعيق الكاتيونات الأخرى الكشف عن NH_4^+ .

بند ٣٠ - 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 مسبقاً في عينة خاصة عن أيونات الأمونيوم التي تعيق الكشف عن الأيونات Na^+ و K^+ . فإذا كانت الأيونات NH_4^+ غير موجودة، يشرع بالكشف عن الأيونات الأخرى. وإذا تأكد بتجربة تمهيدية وجود الأيونات NH_4^+ في المحلول وجب فصلها قبل إجراء التفاعلات على الأيونات K^+ و Na^+ (انظر بند ٢٦، ص ١١٠).

الاحتمال الأول

١- الكشف عن الأيونات NH_4^+ وفصلها: ضع في أنبوبي اختبار ٥ نقاط (في كل أنبوب) من المحلول المراد تحليله. ضع في أحد الأنبوبين (العينة ١) الذي يراد الكشف فيه عن الأيونات K^+ خمس نقاط من محلول Na_2CO_3 أو $NaOH$ ذي التركيز ٤٢. وأضف إلى الأنبوب الثاني (العينة ٢)، الذي سيكشف فيه عن الأيونات Na^+ ، خمس نقاط من محلول K_2CO_3 أو KOH ذي التركيز ٤٢. ثم سخن محتويات الأنبوبين على لهب ضعيف حتى الغليان. ففي حال وجود أملاح الأمونيوم في المحلول المراد تحليله ينطلق من الأنبوبين NH_3 الذي يكشف عنه بالتفاعلات المذكورة أعلاه. (انظر بند ٢٦، ص ١١٠). هذا ولا تعرقل الكاتيونات الأخرى الكشف عن الأيونات NH_4^+ .

وعندما توجد أملاح الأمونيوم في المحلول يجب غلي هذا الأخير حتى زوال رائحة النشادر نهائياً.

٢- الكشف عن الأيونات Mg^{2+} : عند غلي المحلول المدروس مع Na_2CO_3 (أو $NaOH$) أو K_2CO_3 (أو KOH) تبقى الأيونات K^+ و Na^+ في المحلول في حين

ويمكن أيضاً كشف الأيونات NH_4^+ في الغرفة الغازية حيث تؤخذ لهذا الغرض عينة خاصة من المحلول الرئيسي.

٢- الكشف عن الأيونات Mg^{2+} : عند غلي المحلول المدروس مع Na_2CO_3 أو $NaOH$ يهدف الكشف عن الأيونات NH_4^+ بظهور في حال وجود أيونات المغنسيوم راسب أبيض من $Mg(OH)_2$ أو $Mg_2(OH)_2CO_3$ ولهذا فإن ظهور الراسب يدل على وجود أيونات المغنسيوم. إلا أنه ينصح من أجل الكشف عن الأيونات Mg^{2+} باستخدام عينة أخرى يطبق عليها التفاعل مع $Na_2HPO_4 + NH_3$. ففي حال وجود الأيونات Mg^{2+} يتكون من جراء هذا التفاعل راسب بلوري مميز من فوسفات المغنسيوم الأمونيوم $MgNH_4PO_4$ (انظر بند ٢٧، ص ١١٤).

٣- الكشف عن الأيونات K^+ : يمكن الكشف عن الأيونات (في غياب الأيونات NH_4^+ بواسطة $Na_3[Co(NO_2)_6]$. ولهذا الغرض تنقل نقطة أو نقطتان من المحلول إلى أنبوب اختبار. ويستدل على طبيعة وسط المحلول بالدلائل (الفنولفتالين 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 $Na_3[Co(NO_2)_6]$. ففي حال وجود الأيونات K^+ يظهر راسب بلوري أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٢٥، ص ١٠٥).

٤- الكشف عن الأيونات Na^+ : يمكن الكشف مباشرة عن الأيونات Na^+ بواسطة KH_2SbO_4 أو $UO_2(CH_3COO)_2$ (انظر ص ١٠١ وما يليها).

ضع في أنبوب اختبار ٢-٣ نقاط من المحلول المراد تحليله، ثم عين طبيعة الوسط بواسطة الدليل. فإذا كان الوسط قلوياً وجب تعادله بحمض الخليك، أما إذا كان حمضياً فتضاف إليه خلاص البوتاسيوم. ويجرى التعادل في وجود الفنولفتالين أو دليل عام. بعد ذلك تضاف إلى المحلول المدروس ٢-٣ نقاط من محلول KH_2SbO_4 فيظهر في حال وجود الأيونات Na^+ راسب بلوري أبيض (انظر بند ٢٤، ص ١٠١).

ترسب الايونات Mg^{2+} على هيئة كربونات قاعدية أو هيدروكسيدات (انظر بند ٢٧، ص ١١٤).

افصل الرواسب $Mg_2(OH)_2CO_3$ أو $Mg(OH)_2$ المتكونة أثناء غلي المحلول المدروس مع Na_2CO_3 أو (K_2CO_3) أو $NaOH$ (KOH) عن المحلول بالترشيح أو الطرد المركزي. أذب هذه الرواسب في CH_3COOH أو HCl وتأكد بعدئذ من وجود أو غياب الايونات Mg^{2+} في المحلول الجديد (بند ٢٧، ص ١١٤). وبما أن الايونات NH_4^+ و K^+ و Na^+ لا تتبع الكشف عن الايونات Mg^{2+} لذا فإنه يمكن الكشف عن ايونات المنسيوم بالطريقة الجزئية في عينة مستقلة.

ولإجراء التفاعل على الايونات Mg^{2+} بالطريقة الجزئية توضع في انبوب اختبار نقطتان من المحلول الأصلي المراد تحليله ويضاف اليها 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 قلوبا. تسخن محتويات الأنبوب، ففي حال وجود الايونات Mg^{2+} يتكون راسب بلوري أبيض من فوسفات المنسيوم الأمونيوم $MgNH_4PO_4$ (انظر بند ٢٧ ص ١١٤).

تجرى تفاعلات الكشف عن الايونات K^+ (انظر بند ٢٥، ص ١٠٥) في الراشح الحاصل من الانبوب الأول الذي أضيف فيه Na_2CO_3 أو $NaOH$ بينما تجرى تفاعلات الكشف عن الايونات Na^+ (انظر بند ٢٤، ص ١٠١) في الراشح الناتج من الانبوب الثاني المضاف اليه K_2CO_3 أو KOH .

٣- الكشف عن الايونات K^+ : إذا كانت ايونات الأمونيوم غير موجودة في المحلول المراد تحليله، أمكن الكشف عن الايونات K^+ من المحلول الرئيسي بواسطة $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (انظر بند ٢٥، ص ١٠٥). ففي حال وجود الايونات K^+ يتكون راسب بلوري أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.

أما عندما توجد ايونات الأمونيوم في 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).

الاصصال الأول
سير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NH_4^+

المحلول ٣

الكاتيونات	Mg^{2+}	الكاتيونات		الكاتيونات	الكاتيونات	الكاتيونات
		Na^+ و K^+	NH_4^+			
راسب أبيض من $Mg(OH)_2$ أو $Mg_2(OH)_2CO_3$ (بتفاعلات السابقة: انظر بند ٢٧، ص ١١٤)	انفصال Na^+ ، K^+	انفصال غاز NH_3 رائحة حموية	$NaOH$ أو Na_2CO_3 (أثناء التحليل حتى زوال رائحة الشاور)	كشف راسب Mg^{2+} و NH_4^+	كشف عن K^+ (الانفصال ١)	كشف عن NH_4^+ و Mg^{2+} و K^+
بهرات صفراء من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$			$Na_3[Co(NO_2)_6]$ (تحمض قليلا بحمض الخليك)			

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

الكبريتات		NH ₄ ⁺	الكروم	الميليات	
Mg ²⁺	Na ⁺ و K ⁺				
(رسيب أبيض من Mg(OH) ₂ أو Mg(OH) ₂ CO ₃ (تفاعلات إضافية : انظر بند ٢٧ ص ١١٤)	انفلاق ٢ Na ⁺ ، K ⁺	-	KOH أو K ₂ CO ₃ (غليان حتى زوال رائحة النحاس)	كثف وفصل Mg ²⁺ و NH ₄ ⁺	
	بلورات صفراء بلورية من CH ₃ COONa · UO ₂ (CH ₃ COO) ₂	-	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ (تفتيح تقليب بعض المياه)	الكثف من Na ⁺ (انفلاق ٢)	البيضة ٢ الكثف من Mg ²⁺ و Na ⁺ و NH ₄ ⁺
	بلورات بيضاء من NaH ₂ SbO ₄	-	KH ₂ SbO ₄ (تحلل بعض المحلول)		

تابع الجدول ٣

• يمكن الكشف عن الأيونات Mg²⁺ أيضا بالطريقة البرية وذلك في عينة مستقلة من المحلول للدراس بواسطة الفلورا . NH₄Cl + NH₃ + Na₂HPO₄

• يمكن أيضا الكشف عن Na⁺ عن عينة خللات يورانيل الصوديوم بالطريقة البرية وذلك في عينة مستقلة من المحلول الأصلي . لا تبرق الأيونات Mg²⁺ و NH₄⁺ الكبريتات من الأيونات Na⁺

٤ - الكشف عن الأيونات Na⁺ : إذا كانت أيونات الأمونيوم والمغنسيوم غير موجودة في المحلول المراد تحليله ، يمكن الكشف عن الأيونات Na⁺ بواسطة KH₂SbO₄ (انظر بند ٢٤ ، ص ١٠١) وذلك في عينة مستقلة من المحلول الأولى . وفي حال وجود أملاح الأمونيوم والمغنسيوم ، يتطلب الكشف عن الأيونات Na⁺ بواسطة KH₂SbO₄ عزلها مسبقاً من المحلول وذلك بغلي هذا الأخير مع K₂CO₃ أو KOH كما أشرنا أعلاه . ثم يعادل الراشح بحمض الخليك ويكشف عن الأيونات Na⁺ بواسطة محلول KH₂SbO₄ .

ويمكن أيضا الكشف عن الأيونات Na⁺ في وجود أيونات أخرى من المجموعة التحليلية الأولى وذلك بمجرد تشكل بلورات مميزة من خللات يورانيل الصوديوم .
CH₃COONa · (CH₃COO)₂UO₂

ويبين الجدول ٣ الاحتمال المقترح لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

٥ - تفاعلات إضافية : ينصح بإجراء التفاعلات الإضافية التالية وذلك للتحقق من صحة نتائج التحليل :

(١) للكشف عن الأيونات Na⁺ : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع UO₂(CH₃COO)₂ وتفاعل تلون اللهب (انظر بند ٢٤ ، ص ١٠١) .

(٢) للكشف عن الأيونات K⁺ : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع Na₂Pb [Cu (NO₃)₂]₂ وتفاعل تلون اللهب (انظر بند ٢٥ ، ص ١٠٥) .

(٣) للكشف عن الأيونات Mg²⁺ : تفاعل ظهور البلورات تحت الميكروسكوب مع Na₂HPO₄ (انظر بند ٢٧ ، ص ١١٤) .

الاحتمال الثاني

يبين الجدول ٤ مخطط هذا الاحتمال لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى .

١ - الكشف عن الأيونات NH₄⁺ : نضاف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول المراد

سبر تحليل محلول من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى: Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NH_4^+ ، NH_4^+
الإجمال التلي

الجداول ٤

الكاتيونات		الكربن	البيانات
Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، NH_4^+		٢	١
٥	٤	٣	١
رسب أبيض $Mg(OH)_2$	الفلو ١ Na^+ ، K^+	انطلق غاز NH_3 رائحة حمراء	الكثف من NH_4^+ (جبة مستطلة)
بلورات بيضاء $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	الفلو ٢ Na^+ ، K^+ ، NH_4^+	—	كثف من Mg^{2+} (جبة مستطلة)
—	متبق جفاف (أضلاع الأيوناتسيوم) والصوديوم والنيتروجين	HCl	صلل أضلاع الأيوناتسيوم من طرية بحدود سم من الفلور الأصل ثم تجميع التلي ليوف

٥	٤	٣	٢	١
—	الفلو ٣ Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+	—	الناء	إزاحة التلي البياض
—	بلورات صفراء من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$	—	$Na_2[Co(NO_2)_6]$	الكثف من K^+ (جبات مستطلة من الفلور ٣)
—	بلورات صفراء من $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	—	$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$	الكثف من Na^+ (جبة مستطلة من الفلور ٣)
—	بلورات صفراء من $CH_3COONa \cdot UO_2(CH_3COO)_2$	—	$UO_2(CH_3COO)_2$	

الاستنتاج	الاصطلاحات	معادلة التفاعل	الظروف	الكثيف	المسألة
1 وسط حمضي	اللون يورق اللون الأحمر	$HInd \rightleftharpoons H^+ + Ind^-$ لون أحمر لون أصفر (وسط قلوي) لون أصفر (وسط قلوي)	2 من درجة حرارة الغرفة	4 دليل حمضي - قلوي (دليل البيل البرتقالي)	1 تغير عظامي أبيض (عينة مسطحة)
وجود الأيونات NH_4^+ من التفاعل مع Mg^{2+} الأيونات	NH_3 يتطاير (الغرفة الغازية). يفسر الفير لثانيي) يكون راسب من $Mg(OH)_2$	$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$ $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$	تسخين	$NaOH$ حتى يبيض التفاعل قليلاً	الكثيف من الأيونات NH_4^+ (عينة مسطحة)
وجود الأيونات Mg^{2+}	يتكون بلورات عديمة من $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 + 6H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	تسخين على سفينة رطابية	$NH_4Cl + NH_3 + Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	الكثيف من الأيونات Mg^{2+} (عينة مسطحة)

1	2	3	4	5
1 تحت أبلح الأيونات، والقلق موابل مابلح السوزاتسيفي والصبوريه والسفيمه	1 يتغير اللون، يحميض القيق (تحت نافذة سحب الغازات)	2 HCl	3 صلب الأيونات NH_4^+ (نفس من الظهور الأصل)	4 يتكون بلورات بيضاء اللون
يذوب وجود الأيونات Mg^{2+} ، K^+ ، Na^+ والظهور	تسخين	$H_2O + HCl$ من	إذابة القيق الأبيض	
وجود الأيونات K^+	في وسط من حمض البوتيك	$Na_2[Co(NO_2)_6]$	الكثيف من الأيونات K^+ (عينة مسطحة من الظهور 2)	
وجود الأيونات K^+	تكون بلورات عديمة ذات لون أسود	$2K^+ + PbCu(NO_2)_6 \rightarrow K, PbCu(NO_2)_6$		
وجود الأيونات Na^+	تكون بلورات صفراء عديمة	$2K^+ + Na^+ [Co(NO_2)_6]^{2-} \rightarrow K^2Na [Co(NO_2)_6]$ $Na^+ + UO_2(CH_2COO)_2 + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COONa (CH_3COO)_2, UO_2$		

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

تحليله والموضح على زجاجة ساعة ٢ - ٣ نقاط من محلول NaOH ذي التركيز ٤٢ وذلك حتى يصبح المحلول قلوياً. تغطى الزجاجة بزجاجة ساعة أخرى تلتصق على وجهها المقعر ورقة رطبة من عباد الشمس الأحمر أو ورقة الفينولفثالين العديمة اللون أو ورقة مبللة بكاشف نسلر. وبعد ذلك تتبع الخطوات المذكورة في بند ٢٦ (ص ١١٠).

يدل انطلاق النشادر على وجود NH_4^+ في حين يدل تشكل راسب من $Mg(OH)_2$ على وجود الأيونات Mg^{2+} . وإذا لم يظهر راسب من $Mg(OH)_2$ ، فإن ذلك لا يعنى بعد أن الأيونات Mg^{2+} غير موجودة.

٥ - الكشف عن الأيونات Na^+ : تبخر حتى الجفاف تقريبا وعلى صفيحة زجاجية نقطة من المحلول الخالي من أملاح الأمونيوم والذي تم الحصول عليه كما ذكرنا أثناء الكشف عن أيونات البوتاسيوم. توضع إلى جانب المتبقى الجاف نقطة من محلول خلات اليورانيل. ثم يتابع العمل بعد ذلك كما هو مبين في بند ٢٤ (ص ١٠١). فإذا ظهرت بلورات صفراء مميزة دل ذلك على وجود الأيونات Na^+ .

٢ - الكشف عن الأيونات Mg^{2+} : ضع نقطة من المحلول المدروس على صفيحة زجاجية وأضف إليها 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 في بند ٢٧ (انظر ص ١١٤).

٦ - تفاعلات اضافية: للتأكد من صحة نتائج التحليل ينصح بإجراء تجارب تلون لب المصباح العديم اللون.

يدل ظهور بلورات مميزة من $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ على وجود الأيونات Mg^{2+} .

تنظيم التقرير

٣ - فصل الأيونات NH_4^+ : تعرقل أيونات الأمونيوم الكشف عن الأيونات Na^+ و K^+ لذا ينبغي فصلها مسبقاً عن طريق التحميص. ولهذا الغرض تبخر

يجب على الطالب أثناء قيامه بالعمل الخبيري أن ينظم تقريراً موجزاً عن العمل المنجز ويقدمه للاستاذ المشرف ويجب أن يعكس هذا التقرير ما قام به الطالب من أعمال وكذلك النتائج التي حصل عليها.

٥ - ١٠ نقاط من المحلول المدروس حتى الجفاف في بوتقة صغيرة أو جفنة من البورسلين. يحمص الراسب الناتج حتى انتهاء انطلاق الدخان الأبيض. تضاف إلى المتبقى بعد تبريده ٣ - ٤ نقاط من محلول HCl ذي التركيز ٤٢ ويبخر المحلول من جديد حتى الجفاف (تحت نافذة سحب الغازات). تضاف إلى المتبقى نقطة من حمض الهيدروكلوريك وبضع نقاط من الماء ثم يسخن بلطف. يفصل الراسب في جهاز طرد مركزي، وتجري على المحلول تفاعلات الكشف عن Na^+ و K^+ . هذا ومن الممكن فصل وتفكيك أملاح الأمونيوم بطرق أخرى (أيضا بند ٢٦، ص ١١٠).

وبين الجدول ٥ أحد الأشكال المقترحة لتنظيم التقرير عن تحليل مخلوط من أيونات المجموعة التحليلية الأولى. ويمكن استعمال هذا الشكل في المستقبل لتنظيم تقارير عن مهات أخرى في التحليل الكيفي.

٤ - الكشف عن الأيونات K^+ : للكشف عن الأيونات K^+ تضاف إلى نقطة من محلول خال من أملاح الأمونيوم وموجودة على صفيحة من البورسلين نقطة أو

على أنه عندما يتحقق التوازن الكيميائي الدينامي (الحركي) تتكون في وحدة الزمن كمية من المادتين E, D وتفكك في الزمن نفسه كمية مماثلة منها معطية المادتين الأصليتين A و B.

إذن ، فبالرغم من التوقف الظاهري للتفاعل لحظة التوازن الحركي ، فإن التأثير المتبادل الكيميائي لا يتوقف بل يحدث في الاتجاهين : من اليسار إلى اليمين ومن اليمين إلى اليسار .

ويعتقضي المعادلة (1) ، يعبر عن العلاقة بين التراكيز المتوازنة للمواد المتفاعلة بمعادلة قانون فعل الكتل :

$$\frac{[D][E]}{[A][B]} = K \quad (2)$$

وهنا ترمز الأحرف الموضوعية ضمن الأقواس المربعة [A] و [B] و [D] و [E] إلى التراكيز المتوازنة ، أي تراكيز المواد الداخلة في التفاعل في لحظة حدوث التوازن الكيميائي . ويعبر عن هذه التراكيز بالجزيئات الجرامية (المولات) في اللتر .

بند ٢ - ثابت التوازن

يتحقق التوازن الكيميائي الحركي 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 الكيات النسبية للمكونات ، التي تتألف منها الجملة المتوازنة . وهو يدل على أن كل مادة من المواد المشتركة في التفاعل تؤثر على حالة التوازن . فإذا تغير تركيز إحدى هذه المواد ، اختل التوازن . ولكي تبقى قيمة K ثابتة يجب أن يتغير تركيز مادة أخرى في هذه الجملة المتوازنة .

إن أي خلل يطرأ على التوازن من جراء ازدياد أو نقصان تركيز مادة أو أكثر من المواد المتفاعلة عند ثبات درجة الحرارة والضغط ، يؤدي حلالاً إلى الانتقال إلى حالة جديدة للتوازن .

المجموعة التحليلية الثانية من الكاتيونات

أ - القسم النظري

بند ١ - تطبيق قانون فعل الكتل على التفاعلات التحليلية

عند دراسة الحالات الدينامية للتوازن يفرق بين الجمل المتجانسة واللامتجانسة . فالجمل المتجانسة هي الجمل التي تتساوى في جميع أرجائها الخواص الفيزيائية والكيميائية ، أي الجمل المؤلفة من طور واحد .

ولا يوجد في الجمل المتجانسة سطوح فصل تفصل بين المواد الموجودة في هذه الجمل والتي تختلف عن بعضها البعض سواء من حيث التركيب أو الخواص . وكمثال على الجمل المتجانسة نخص بالذكر المحاليل ومخاليط السوائل الدوابة في بعضها البعض ، والبلورات المختلطة .

والجمل اللامتجانسة هي الجمل المؤلفة من أجزاء مستقلة تختلف بخواصها وتفصل عن بعضها البعض بسطوح فصل ، أي هي 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 مائي مشبع ملح ما ($BaSO_4$ مثلاً) وبلورات الملح نفسه في هذا المحلول ، وغيرها .

وينص قانون فعل الكتل عند تطبيقه على التفاعلات التحليلية التي تجري بين المادة المعنية A والكاشف B والتي يرافقها تكوين مستجيب للتفاعل هما E و D :



ويمكننا، بالاستعانة بثوابت التوازن، أن نتنبأ نظرياً ونعبر رياضياً اتجاه مختلف التفاعلات الكيميائية التي تسمى إلى حالة توازن كيميائي معينة.

فتلأ، نقرض أن ثابت توازن التفاعل المعبر عنه بالمعادلة



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، وبالتالي فإنه عندما $K = 10^{-6}$ يكون التوازن متراحاً نحو اليسار، أى أن التفاعل المذكور أعلاه يسير عملياً 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. وبالتالي فإن التوازن في هذه الحالة سيتراح نحو اليمين أى أن التفاعل المذكور يسير عملياً من اليسار إلى اليمين.

تكتب معادلة ثابت التوازن بالنسبة إلى التفاعل



على النحو التالى :

$$\frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} = K \quad (3)$$

وعلى هذا تصبح معاملات المعادلة أسساً لقيم التراكيز.

وبشكل عام يمكن صياغة النتيجة المستقاة من قانون فعل الكتل عند تطبيقه على

التفاعلات العكوسة على النحو التالى :

عندما تتحقق حالة التوازن الكيميائي الدينامي في تفاعل عكوس عند درجة حرارة وضغط معلومين فإن النسبة بين حاصل ضرب التراكيز المتوازنة للنواتج النهائية

وحاصل ضرب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية في هذا التفاعل هي قيمة ثابتة. وعندما لا تساوى المعاملات a, d, b, e للواحد الصحيح فإن القيم العددية للتراكيز [A] و [B] و [D] و [E] يجب أن ترفع إلى الأسس الموافقة.

يطبق قانون فعل الكتل على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية. فعندما تكون ثوابت التوازن الكيميائية معلومة يمكن استخدام قانون فعل الكتل ونتائج في اجراء الحسابات التالية :

(1) حساب التراكيز المتوازنة للأيونات التي تتكون عند تفكك الكتروليت ضعيف ؛
(2) حساب التراكيز المتوازنة للمواد الأصلية والنهائية في عملية كيميائية تحليلية أو كيميائية تكنولوجية ؛

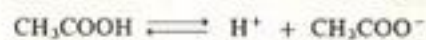
(3) حساب التراكيز المتوازنة لأيونات الهيدروجين والهيدروكسيل وكذلك درجة التفكك الألكتروليتي للالكتروليتات في المحاليل المائية للأحماض أو القواعد الضعيفة وفي المحاليل المنظمة buffer mixtures والأملاح المتحللة ؛

(4) حساب التراكيز المتوازنة للكانيونات والأيونات وكذلك ذوبانية الالكتروليتات الضعيفة الذوبان في الماء .

وعندما لا تكون ثوابت التوازن الكيميائية معلومة، بينما تكون التراكيز المتوازنة للالكتروليتات الضعيفة معلومة (أو قد عينت بطريقة تجريبية) فإن قانون فعل الكتل يمكن استخدامه لحساب ثوابت التوازن.

بند ٣- التوازن في جملة متجانسة. ثابت التفكك الألكتروليتي

لندرس، كمثال، تفكك حمض الخليك :



فاذا طبقنا قانون فعل الكتل على هذا التوازن استطعنا أن نكتب ما يلي :

$$\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K_{CH_3COOH} \quad (4)$$

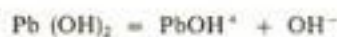
http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php

وتفكك في المرحلة الثانية حسب المعادلة:



$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

وبصورة موافقة يتفكك هيدروكسيد الرصاص على مرحلتين :-



$$K_1 = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb(OH)}_2]} = 9.6 \times 10^{-4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{PbOH}^+]} = 3.0 \times 10^{-8}$$

وكما نرى من مقارنة ثوابت تفكك كل من حمض الكربونيك وهيدروكسيد الرصاص ، فإن الثابت الأول عند كل منها أكبر من الثابت الثاني . وهذا يدل على أن تفكك القواعد والأحماض الثنائية القاعدية في المرحلة الأولى أقوى منه في المرحلة الثانية . وبالتالي 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 $\text{p}K_A$ في حالة الأحماض و $\text{p}K_B$ في حالة القواعد .

فتلا $\text{p}K_A$ و $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.82 \times 10^{-5}$ حمض الخليك يساوى :

$$\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -\log K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5 - \log 1.82 = 5 - 0.26 = 4.74$$

وبصورة مطابقة يرمز $\text{p}K_A$ حمض النتروز إلى اللوغاريتم السالب لـ $K_{\text{HNO}_2} = 5.1 \times 10^{-4}$

$$\text{p}K_A = \text{p}K_{\text{HNO}_2} = -\log K_{\text{HNO}_2} = -\log 5.1 \times 10^{-4} = 4 - \log 5.1 = 4 - 0.71 = 3.29$$

يسمى المقداران $\text{p}K_B$ و $\text{p}K_A$ بدليلي ثابتي تفكك الأحماض والقواعد على الترتيب . ومن الملائم جدا استعمال دلائل ثوابت التفكك بدلا من ثوابت التفكك

يسمى ثابت التوازن $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ الذى يعبر في هذا المثال عن حالة التفكك الألكترولى لحمض الخليك بثابت التفكك الألكترولى .

تعبر ثوابت التفكك عن قوة الأحماض والقواعد . فكلما ازدادت قيمة ثابت التفكك ازداد تفكك الألكترولى المعنى . وهكذا نجد ، مثلا ، أن حمض النتروز ($K_{\text{HNO}_2} = 4.5 \times 10^{-4}$) أقوى من حمض الخليك ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.82 \times 10^{-5}$) الخ .

وبمعرفة ثوابت التفكك الألكترولى للأحماض والقواعد يسهل حساب تركيز كل من $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ في المحلول ودرجة التفكك الألكترولى للألكترولى ودرجة حلمأة الأملاح وكذلك تغير تركيز كل من $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ أثناء معادلة الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة وغير ذلك أيضا .

وتسمح الحسابات المبينة على استخدام ثوابت توازن التفاعلات الأيونية بتقدير حالة الجملة المتوازنة . كما يمكن ، بواسطة نظرية التوازنات الأيونية ، حل العديد من المسائل المتعلقة بإيضاح إمكانية سير التفاعل المعنى ، والاتجاه الغالب للعملية المدروسة .

بند ٤ - المقارنة بين ثوابت تفكك الأحماض

والقواعد . مفهوم الـ $\text{p}K_A$ والـ $\text{p}K_B$

تتصف القواعد والأحماض الأحادية القاعدية بثابت تفكك الكتروليتى واحد . وللقواعد والأحماض الثنائية والثلاثية القاعدية أكثر من ثابت تفكك واحد وذلك حسب عدد مراحل التفكك الألكترولى .

وهكذا ، فإن حمض الكربونيك الثنائى القاعدية يتفكك في المرحلة الأولى حسب المعادلة :



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4.13 \times 10^{-7}$$

نفسها المعبر عنها بأعداد مرفوعة إلى أس سالب . وبمقارنة قيم pK_A و pK_{A^2} للأحماض الأحادية القاعدية والعددية القاعدية يمكن بسهولة الحكم على قوة الألكتروليتات . وهكذا يعتبر H_3PO_4 حمضاً أقوى من $H_2PO_4^-$ وهذا الأخير أقوى من HPO_4^{2-} . ومن هنا يتبع أن $pK_A^I > pK_A^{II} > pK_A^{III}$ ، حيث $pK_{H_3PO_4}^I$ هي 1.96 و $pK_{H_2PO_4^-}^{II}$ هي 6.7 و $pK_{HPO_4^{2-}}^{III}$ هي 12.44 .

بند ٥ - قانون التخفيف

ان ثوابت التفكك الألكتروليتي للألكتروليتات الضعيفة هي قيم ثابتة عند درجة حرارة وضغط معينين . ولكن لا يجوز فهم هذا الكلام بمعنى أن درجة التفكك الألكتروليتي للألكتروليتات الضعيفة هي أيضا قيمة ثابتة . إذ تتغير درجة التفكك الألكتروليتي للألكتروليت بتغير تركيز المحلول .

ولأخذ فكرة عن كيفية تغير درجة التفكك الألكتروليتي تبعاً للتركيز سندرس توازن التفكك للألكتروليت ضعيف ما $KtAn$.

يتفكك الألكتروليت $KtAn$ إلى الأيونين An^- و Kt^+ :



وبناء على قانون فعل الكتل يمكن أن نكتب :

$$\frac{[Kt^+][An^-]}{[KtAn]} = K_{KtAn} \quad (5)$$

وبما أن قسماً (α) من جزيئات الألكتروليت المأخوذ هو الذي يتفكك فقط ، لذا يساوي تركيز القسم المتفكك من الألكتروليت :

$$[Kt^+] = \alpha C_{tot} \quad [An^-] = \alpha C_{tot}$$

حيث C_{tot} - التركيز الكلي للألكتروليت $KtAn$ أي تركيز الجزيئات المتفككة وغير المتفككة ؛

α - كسر يدل على النسبة بين عدد الجزيئات المتفككة وعدد الجزيئات غير المتفككة .

ويساوي تركيز القسم غير المتفكك من الألكتروليت :

$$[KtAn] = C_{tot} - [Kt^+] = C_{tot} - [An^-] = C_{tot} - \alpha C_{tot}$$

وبوضع هذه القيم في المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{\alpha C_{tot} \cdot \alpha C_{tot}}{C_{tot} - \alpha C_{tot}} = K_{KtAn} \quad (6)$$

$$\frac{\alpha^2 C_{tot}}{1 - \alpha} = K_{KtAn} \quad (7)$$

وتعبر المعادلة (7) عن قانون التخفيف لأوستفالد . ويظهر هذا القانون العلاقة بين درجة تفكك الألكتروليت ضعيف وتركيز هذا الألكتروليت .

وتصبح المعادلة (7) أكثر بساطة عندما تكون درجة التفكك الألكتروليتي صغيرة جداً . فكلما ضعف الألكتروليت انخفض اختلاف قيمة $1 - \alpha$ عن الواحد الصحيح . وعندئذ يمكن أن نكتب استناداً إلى المعادلة (7) ما يلي :

$$\alpha^2 C_{tot} \approx K_{KtAn} \quad \alpha^2 \approx K_{KtAn} \frac{1}{C_{tot}}$$

$$\alpha \approx \sqrt{K_{KtAn} \frac{1}{C_{tot}}} \quad (8)$$

فن 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 التالي :

$$\alpha = \sqrt{K_{KtAn} D} \quad (9)$$

حيث $D = \frac{1}{C_{tot}}$ أي هي مقدار تخفيف الألكتروليت (أي مقلوب التركيز) .

فإذا كان m مول (جزء جرمي) من الألكتروليت المعنى مذاباً في V لتر من المحلول ، أمكن كتابة ما يلي :

$$\alpha = \sqrt{K_{KtAn} \frac{V}{m}} \quad (10)$$

نخبها - وهكذا تفكك محلول من HCl تركيزه 0.1 ع نسبة 91/ بينا يتفكك الحمض المركز (ذو التركيز 35%) بنسبة 13.6% فقط . ويتفكك حمض النيتريك المركز (ذو التركيز 62%) بنسبة 9.6% بينا يتفكك محلوله ذو التركيز 0.1 ع بنسبة 92%. ويتفكك حمض الكبريتيك المركز (ذو التركيز 95%) بنسبة 1%. أما محلول H₂SO₄ ذو التركيز 0.1 ع ، فيتفكك بنسبة 58% .

ولكن يجب أن نأخذ بعين الاعتبار أن المعادلة (8) المعبرة عن قانون التخفيف لا تستغالد تنطبق على الالكتروليتات الضعيفة فقط .

بند ٦ - تأثير الالكتروليتات القوية على درجة تفكك

الالكتروليتات الضعيفة التي تملك هي والأولى ايونات واحدة

تدل التجربة على أن التأثير الواضح على درجة التفكك الالكتروليتي 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 محلولاً لالكتروليت ضعيف HAn . فبناء على قانون فعل الكتل يساوي ثابت تفكك هذا الالكتروليت K_{HAn} ما يلي :

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn}$$

نضيف إلى هذا المحلول الكتروليتاً آخر يملك ايونا مشتركا مع HAn كأن نضيف مثلاً HCl . عندئذ سيزداد تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول ويصبح مساويا مجموع التركيزين $[H^+]_{HCl} + [H^+]_{HAn}$. ينتج من ذلك أن البسط في 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 :



وبنتيجة هذا التفاعل ينخفض تركيز الايونات An⁻ انخفاضاً ملحوظاً .

ينتج من المعادلة (10) أنه :
١) كلما ازداد تخفيف المحلول ازدادت درجة التفكك الالكتروليتي للالكتروليت المذاب ؛

٢) لدى مقارنة درجة التفكك الالكتروليتي لالكتروليتين عند تركيز واحد للمحلول نرى أنها أكبر عند ذلك الالكتروليت الذي يتمتع بثابت تفكك الكتروليتي أكبر .

والمعادلات المستخرجة أعلاه تصلح فقط لمحاليل غير مخففة جدا لالكتروليتات ثنائية ضعيفة (مثل CH₃COOH و HCN وما شابهها) .

مثال : كيف تتغير درجة التفكك الالكتروليتي لمحلول من حمض الخليك تركيزه 0.2 ع اذا خفف هذا المحلول 10 مرات ؟

الحل : في البداية نحسب ، بالاستعانة بالمعادلة (8) ، درجة التفكك الالكتروليتي لمحلول حمض الخليك ذي التركيز 0.2 ع :

$$\alpha_1 = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times \frac{1}{0.2}} \approx 3 \times 10^{-3}$$

أو بالنسبة التئوية (%) :

$$\alpha_1 \times 100 = 3 \times 10^{-3} \times 100 = 0.3 \%$$

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 بالنسبة التئوية (%)

$$\alpha_2 \times 100 = 0.9 \times 10^{-2} \times 100 = 0.9 \%$$

اذن ، فقد تخفيف محلول من حمض الخليك تركيزه 0.2 ع عشر مرات تزداد درجة تفككه الالكتروليتي ثلاث مرات تقريبا (0.9 : 0.3) .

وبطريقة مماثلة يمكن البرهان على أن درجة التفكك الالكتروليتي للالكتروليت تتناقص بازدياد تركيزه .

يزداد التفكك الالكتروليتي للالكتروليتات القوية والضعيفة على حد سواء عند

بنسبة ١٠٠٪. وفي غضون ذلك تتميز بحاليل الألكتروليتات القوية عن بحاليل الألكتروليتات الضعيفة بالذات في أنها لا تحتوي عملياً على جزيئات غير متفككة. وهذا ما تؤكدته الدراسات الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية الحديثة. فمثلاً ، تؤيد دراسة بلورات الألكتروليتات القوية مثل KCl بواسطة أشعة رونتجن الحقيقة القائلة بأن الألكتروليتات القوية لا تحتوي حتى في الحالة البلورية على جزيئات ، وبالأحرى لا تحتوي هذه الألكتروليتات على جزيئات في المحاليل .

وفي الوقت الحاضر يمكن تفسير عدم انطباق الشكل الكلاسيكي لقانون فعل الكتل على الألكتروليتات القوية بالاعتماد على نظرية الألكتروليتات القوية التي وضعها ديباي وهيوكل . وتتلخص الفكرة الأساسية لهذه النظرية في ظهور قوى تجاذب متبادل بين الأيونات ، التي تتكون أثناء التفكك الألكتروليتي للألكتروليتات القوية . وهذه القوى بين الأيونات هي التي تسبب انحراف سلوك الألكتروليتات القوية عن قوانين المحاليل المثالية .

المحلول الأيوني : بناء على هذه النظرية ، فإن الألكتروليتات القوية ، بغض النظر عن تراكيز بحاليلها ، تكون متفككة بأكملها أي بنسبة ١٠٠٪ عملياً .

ويبدو وكأن هناك تناقضاً بين هذه النظرية والوصلة الكهربائية المنخفضة نسبياً لمحاليل الألكتروليتات القوية حيث تظهر هذه التوصيلية تجريبياً ، وكما أشرنا أعلاه ، أقل مما يتفق مع التفكك الألكتروليتي الكامل للألكتروليت المعنى . وفي غضون ذلك ، فإنه من المعلوم أنه كلما ازدادت الأيونات في المحلول ازدادت التوصيلية الكهربائية لهذا المحلول عند تساوي الظروف الأخرى . أما الحقيقة القائلة بأن التوصيلية الكهربائية لمحاليل الألكتروليتات القوية يقابلها عدد من الأيونات أقل مما هو موجود أثناء التفكك الكامل ، فلا يجوز أن نعزى إلى اتحاد قسم من الأيونات في جزيئات غير متفككة بل نفسر بأنها ناجمة عن تغير سرعة حركة الأيونات من جراء التأثير المتبادل فيما بينها (التجاذب الكهربائي الاستثنائي أو التداخل بين الأيونات أو ما شابه ذلك) .

وتجتمع حول كل أيون يتحرك بحرية أيونات أخرى مشحونة بشحنة معاكسة حيث تتوضع بصورة متائلة مكونة ما يسمى بالبحر الأيوني أو السحابة الأيونية (ionic cloud) التي تعطل حركة الأيون في المحلول .

فمثلاً ، تتجمع أيونات الكلور حول أيونات البوتاسيوم المتحركة في محلول KCl بينما يظهر جو من أيونات البوتاسيوم بالقرب من أيونات الكلور المتحركة .

تأثير التخفيف على التجاذب بين الأيونات : يسبب التجاذب بين الأيونات انحرافات في سلوك المحاليل الحقيقية وذلك على غرار ما يحدثه التجاذب بين

ويصغر تفاعل الشحوم إلى أن تصبح النسبة بين حاصل الضرب $[H^+][An^-]$ و $[HAn]$ موافقة لقيمة ثابت التفكك K_{HAn} .

إذن بإضافة الكتروليت بملك أيونات مشتركة مع HAn إلى محلول هذا الأخير تؤدي إلى خفض درجة التفكك الألكتروليتي للألكتروليت HAn .

بند ٧ - حدود تطبيق قانون فعل الكتل

عندما تزيد تراكيز المواد المتفاعلة قليلاً عن جزيء جرمي واحد تكون نتائج الحسابات الحاصلة لدى تطبيق قانون فعل الكتل على الألكتروليتات الضعيفة منحرفة عن قيمتها الحقيقية بعدة نسب مشوبة . وتلاحظ انحرافات كبيرة في حالة الألكتروليتات القوية حتى ولو كانت تراكيزها أكثر انخفاضاً من التراكيز السابقة . ويعود ذلك إلى أن الألكتروليتات القوية تتفكك بأكملها تقريباً ، كما أن حركة أيوناتها تنخفض من جراء التأثير المتبادل بين الأيونات المنخفضاً أكبر بكثير منه في حالة الألكتروليتات الضعيفة .

هذا وتصلح المعادلة (4) المعبرة عن ثابت توازن التفاعل ، للمحاليل المثالية فقط .

لا تنطبق قوانين المحاليل المثالية في 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 في عدد من الحالات كافية للأغراض العملية .

لا ينطبق قانون فعل الكتل في شكله الكلاسيكي إلا على الألكتروليتات والألكتروليتات الضعيفة في المحاليل المائية المخففة . فجميع الألكتروليتات القوية (القلويات والأحماض القوية والأملاح) وكذلك الألكتروليتات الضعيفة في المحاليل المائية المركزة لا تخضع لقانون فعل الكتل .

القوى بين الأيونات : وجد تجريبياً أن التوصيلية الكهربائية للمحاليل المائية للألكتروليتات القوية التي تتفكك بأكملها تقريباً لا تكافئ تلك التوصيلية الكهربائية التي من الممكن توقعها فيما لو تفككت جزيئات الألكتروليتات المذابة إلى أيونات

الجزئيات في الغازات الحقيقية من انحرافات عن قوانين الغازات المثالية. فكلما ازداد تركيز المحلول ازدادت كثافة الجو الأيوني وقلت حركية الأيونات وبالتالي الموصلية الكهربائية للالكتروليات.

وكما أن خواص الغاز الحقيقي تقترب تحت ضغوط منخفضة من خواص الغاز المثالي كذلك فإن خواص محاليل الالكتروليات القوية تقترب أثناء التخفيف الشديد من خواص المحاليل المثالية.

وبتعبير آخر، تكون المسافات بين الأيونات في المحاليل المخففة كبيرة جدا لدرجة أن التجاذب المتبادل بين الأيونات أو تدافعها يكون ضعيفا جدا ويقترب من الصفر عمليا.

إذن فالازدياد الملاحظ في الموصلية الكهربائية للالكتروليات القوية أثناء تخفيف محاليلها يعود إلى تضاؤل قوى التجاذب والتدافع بين الأيونات، مما يتسبب في ازدياد سرعة حركة الأيونات.

وكما قل تفكك الالكتروليت وازداد تخفيف المحلول، انخفض التأثير الكهربائي بين الأيونات وقلت الانحرافات عن قانون فعل الكتل، وبالعكس فكلما ازداد تركيز المحلول ازداد التأثير الكهربائي بين الأيونات وازدادت الانحرافات عن قانون فعل الكتل.

حركية الأيونات: إن الانحرافات في سلوك الالكتروليات القوية عن الشكل الكلاسيكي لقانون فعل الكتل مرتبطة بتغير حركية الأيونات، وهذه الحركية تتعلق بدورها بالتركيز.

ولهذا، فإن الأيونات، التي تضعف حركيتها من جراء قوى التجاذب بين الأيونات تظهر في المحاليل المركزة فاعلية كيميائية منخفضة. وتؤثر أيضا الأيونات الغريبة المتواجدة في محلول الالكتروليت المعنى تأثيرا قويا على حركية أيوناته. فكلما ازداد التركيز ارتفع التأثير المتبادل بين الأيونات، واشتد تأثير الأيونات الغريبة على حركيتها.

ومن الممكن تطبيق العلاقة العادية لقانون فعل الكتل على المحاليل المائية المنخفضة للالكتروليات الضعيفة بشرط أن تستخدم التراكيز المتوازنة للمواد المتفاعلة

وخواص ضرب التراكيز الحركية الجرامية في درجة تفكك الالكترولي. ولا يجوز القيام بمثل ذلك عند التعامل بالالكتروليات القوية وذلك لأن هذه الالكتروليات تكون متفككة بأكملها كما يوجد بين الأيونات تأثير متبادل كهربائي قوى يخضع لقانون كولون.

وفي المحاليل المخففة جدا تزداد المسافة بين الأيونات ازديادا كبيرا لدرجة أن التجاذب بينها يقترب من الصفر وتزداد حركية الأيونات وتفكك المادة بأكملها تقريبا.

هذا ولا يجوز تطبيق قانون فعل الكتل بشكله الكلاسيكي على الالكتروليات القوية والمحاليل المائية المركزة للالكتروليات الضعيفة وذلك للأسباب المذكورة أعلاه.

الفاعلية: تستخدم الفاعليات بدلا من التراكيز المتوازنة في قانون فعل الكتل وذلك من أجل الحصول على حسابات أكثر دقة. والفاعلية هي مقدار يسح وضعه بدلا من التراكيز المتوازنة في المعادلة (4) للعبارة ثابت التوازن بتطبيق هذه المعادلة على المحاليل الحقيقية بما في ذلك محاليل الالكتروليات القوية.

والفاعلية هي التركيز الفعال، الذي يظهر في العمليات الكيميائية ككثافة فعالة حقيقية خلافا للتركيز الكلي للمادة في المحلول. وهي ذات قيمة مطلقة.

ولقد أدخل مفهوم الفاعلية (بدلا من التركيز العادي) بعد الأخذ بعين الاعتبار التجاذب المتبادل بين الأيونات والتأثير المتبادل بين المادة الذائبة والذيب وغيرها من الظواهر التي تؤثر على حركية الأيونات ولا تشملها فرضية التفكك الالكترولي.

معامل الفاعلية: تساوي الفاعلية عددا التركيز مضروبا بالمعامل f الذي يدعى معامل الفاعلية. ومعامل الفاعلية مقدار يعكس جميع الظواهر الموجودة في الجملة المعنية والتي تسبب تغيرات في حركية الأيونات. 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 في الجمل الحقيقية. ويرمز إلى الفاعلية ومعامل الفاعلية بـ a و f على الترتيب.

معادلة المحاليل الحقيقية: إذا وضعنا قيمة الفاعلية بدلا من قيمة تركيز المادة في المعادلة المثلثة لتوازن التفاعل فإن الفاعلية ستعبر 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 يوضع القيم $C_A f_A = C_B f_B = C_D f_D = C_E f_E = K$ (11)

$$\frac{C_D f_D C_E f_E}{C_A f_A C_B f_B} = K$$

ينسج من ذلك أن الفاعليات (a) تمثل التراكيز الفعالة. ووضع قيم الفاعلية بدلا من التراكيز في المعادلات الناتجة من قانون فعل الكتل يجعل هذه المعادلات صالحة للمحاليل الحقيقية.

ويقوم التركيز (C) بهذا الدور في معادلات التوازن الغازية التالية.

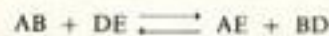
وقد افانه عند تطبيق المعادلات الناتجة عن قانون فعل الكتل على الالكتروليتات القوية تستبدل التراكيز المتوازنة بالفاعليات أى بمواصل ضرب قيم التراكيز المتوازنة في معاملات الفاعليات.

ان تابعة معامل الفاعلية لمتغير العوامل قضية معقدة ويصطدم تمييزها ببعض الصعوبات. ولهذا يمكن في الكيمياء التحليلية بتطبيق قانون فعل الكتل بشكله الكلاسيكى، وذلك في عدد من الحالات التي لا تتطلب دقة بالغة.

بند ٨ - اتجاه التفاعلات التحليلية. قوانين التحلل (decomposition) المتبادل

يخضع سير التفاعلات التحليلية في المحاليل لقوانين برتوليه. وهذه القوانين التي اكتشفت منذ أكثر من ١٠٠ سنة تنص عادة على ما يلي :

عندما يخلط الملحان AB و DE يتوقف تفاعل التحلل المتبادل بعد قليل وتظهر في المحلول الأملاح AB ، DE ، AE ، BD التي تولف جملة متوازنة :



وتلاحظ هذه الحالة عندما تكون الأملاح الأصلية والناجثة ذوابة في 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.



يا . ي . ميخايلسكو (١٨٧٠ - ١٩٤٣) :
كيميائى سوفيتى مشهور أعطى مسبة أكثر دقة
لقانون التحلل المتبادل. وهو أحد مؤسسى النظرية
الأيونية الألكتروليتية لتفاعلات الأوكسدة والاختزال

وقد أعطى يا . ميخايلسكو صيغة أدق

في التحلل المتبادل وذلك انطلاقا من وجهة نظر التفرقت لالكتروليتى :
إذا لم تستطع الأيونات المتصادمة تكوين الالكتروليتات فإن التفاعل لن يجرى
اذ يحتوى المحلول عندئذ على الأيونات فقط .

إذا تكونت من الأيونات المتصادمة لالكتروليتات أو الكتروليتات ضعيفة
فإن :

(أ) التفاعل يسير باتجاه تكوين الكتروليت ضعيف جدا ذواب في الماء
ويستمر هذا التفاعل حتى النهاية تقريبا. مثال ذلك :



أو بالشكل الأيونى :



ويوجه التفاعل هنا الالكتروليت الضعيف أى الماء.

(ب) التفاعل لا يستمر حتى النهاية في اتجاه تكوين الكتروليت ضعيف ذواب
في الماء وذلك عندما تتواجد المواد «الموجهة» بين المركبات النهائية
والأصلية على حد سواء :



أو بالشكل الأيونى :



فالمواد الموجهة للتفاعل هنا هي الماء (نحو اليمين) وحمض الخليك (نحو
اليسار) وكلاهما الكتروليت ضعيف.

٣ - إذا تكونت من الأيونات المتصادمة مركبات ضعيفة الذوبان فإن التفاعل يجرى
باتجاه تكوين هذه المركبات حتى النهاية تقريبا. مثال ذلك :



أو بالشكل الأيوني: <http://www.abnorkemiathawya.com/vb/index.php>

عندما نحصل في تفاعل تحللي ما على غاز من الغازات المذكورة أعلاه فإن التفاعل يسير باتجاه تكوين هذه الغازات. مثال ذلك:

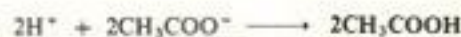


(ج) تفاعلات تعطى الكتروليتات ضعيفة. يتسم إلى فئة الالكتروليتات الضعيفة التي تتكون من التفاعلات التحليلية كل من الماء والأحماض والقواعد الضعيفة وبعض الأملاح مثل HgCl_2 و $\text{Hg}(\text{CN})_2$ و $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ وغيرها.

عندما يتكون في تفاعل تحللي الكتروليت من الالكتروليتات الضعيفة فإن التفاعل يسير باتجاه تكوين هذا الالكتروليت. مثال ذلك:



أو بالشكل الأيوني:



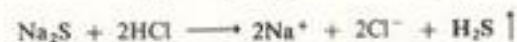
(د) تفاعلات تعطى ايونات معقدة مثل $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ و $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ و $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ و $[\text{AgS}_2\text{O}_3]^-$ و $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ و $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ و $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ و $[\text{HgBr}_4]^{2-}$ و $[\text{HgI}_4]^{2-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ و $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ و $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ وغيرها. ويمكن اعتبار الايونات المعقدة كأجزاء مكونة لمركبات معقدة مثل $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ و $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ وما شابه ذلك. وعند كتابة الصيغ توضع الايونات المعقدة ضمن أقواس مربعة:



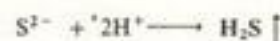
أو بالشكل الأيوني:



٤- إذا تكون من الأيونات المتصادمة غاز ضعيف الذوبان في الماء فإن التفاعل يجري باتجاه تكوين هذا الغاز حتى النهاية تقريبا. مثال ذلك:



أو بالشكل الأيوني:



٥- إذا تكونت من الايونات المتصادمة ايونات معقدة ضعيفة التفكك فإن التفاعل يجري باتجاه تكوين هذه الايونات (المعقدة) حتى النهاية تقريبا. مثال ذلك:



أو بالشكل الأيوني:



ولقد مكنت نظرية التفكك الالكتروليتي من فهم فحوى مبادئ برتوليه وعممتها وأضافت إليها فكرة جديدة أيضا وهي أن التفاعل يجري عمليا حتى النهاية عندما يتكون من الايونات الكتروليت ضعيف جدا وذواب في الماء (جزئيا محال أو أيون معقد). وإن المبادئ التي 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:



أو بالشكل الأيوني:



(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.

(هـ) تفاعلات تسير في اتجاه تكوين ايونات مفقدة مثل HCO_3^- ، CO_3^{2-} ، H_2PO_4^- ، HPO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، SiO_3^{2-} ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-} ، HSO_4^- ، SO_4^{2-} ، NO_3^- ، H_2AsO_4^- ، HASO_4^{2-} ، AsO_4^{3-} ، H_2AsO_4^- ، HASO_4^{2-} ، AsO_4^{3-} ، OH^- ، NO_3^- الحاضر الايونات NO_3^- و SO_4^{2-} و PO_4^{3-} وغيرها كأيونات مفقدة مثال ذلك :



بند ٩ - التوازن في جملة لا متجانسة

تحتل الجملة اللامتجانسة مكانة هامة في الكيمياء التحليلية . ونصادف مثل هذه الجملة في عمليات ترسيب وفصل وإذابة وغسل الرواسب .

يتم ذوبان الراسب أثناء تلامسه مع المحلول . وكلما ازداد تشبع المحلول انفصلت المادة المتجمعة فيه ونحوت إلى راسب من جديد . ويمكن تمثيل هذه العملية على النحو التالي :

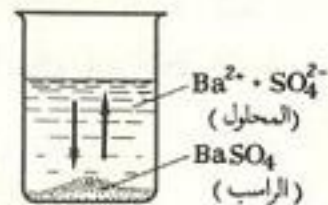
راسب \rightleftharpoons محلول

وتظهر هذه العملية المتوازنة على الشكل ٣٨ .

وبنتيجة العمليتين المتعاكستين مع بعضها البعض أى الترسيب والذوبان تنشأ بين الراسب والجزء المذاب من المادة حالة توازن دينامى تساوى عندها سرعة الذوبان والترسيب أى تحصل في هذه الحالة عمليات تشبه التفاعلات الكيميائية

العكوسة وهى في حالة التوازن الكيميائى (في جملة متجانسة) .

وفي حالة الالكتروليسات ، تحدث بالإضافة إلى عملية الذوبان والترسيب



الشكل ٣٨ - التوازن في وسط لا متجانس

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 في أن كل مركب بلورى يترسب في 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 في نقاط معينة من الفراغ وتشكل ما يسمى بالشبكة البلورية . ويدرس بناء الشبكة البلورية بواسطة أشعة رونتجن .

وتترسب الرواسب البلورية عند تشكيلها بسرعة نسبيا وتفصل بسهولة أثناء الترشيح .

أما الرواسب ذات البنية اللابلورية ، فلا تعطى تحت الميكروسكوب جسيمات معينة الشكل وذلك لأن جزيئات المادة ذات البناء اللابلورى تتوضع في الفراغ بلا نظام (عشوائيا) ولا تشكل شبكة بلورية .

والرواسب اللابلورية رخوة وهلامية وعلى شكل ندف وتترسب ببطء ومن الصعب جداً فصلها وغسلها .

ويطلب الحصول على الرواسب البلورية ظروف ترسيب معينة تختلف عن تلك الظروف الضرورية للحصول على الرواسب اللابلورية .

أن تلوث راسب المادة الأساسية بالالكتروليت KCl .
وكلمة كبير 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 علفت
بالراسب أثناء الترسيب الأول أى كميات قليلة منها . وبعد الترسيب الثانى تتكون
رواسب نقية نسبياً . وهكذا نرى أثناء ترسيب أملاح الكالسيوم من محلول يحوى
الايونات Ca^{2+} و Mg^{2+} أن الحصول على راسب نقي من أملاح الكالسيوم
خال من شوائب أملاح المغنسيوم عملياً لا يتم إلا بعد إعادة 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
والمرب (precipitant) ومدة الترسيب ودرجة الحرارة كما يرتبط أيضاً بعملية
الخلط وذوبانية الرواسب المتكونة وما شابه ذلك (انظر الكتاب الثانى «التحليل
الكيمى») .

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 رأساً راسب
لا بلورى أثناء الترسيب من محاليل مركزة إلى درجة كبيرة .

ولهذا لا يجوز الكلام عن المواد البلورية أو اللابلورية وإنما 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 - حاصل الإذابة أو الذوبان (solubility product)

من الممكن تمثيل جملة لامتجاسة مؤلفة من محلول مشبع من كلوريد الفضة

ان الرواسب البلورية واللابلورية على حد سواء تحمل معها شوائب أثناء عملية
الترسيب . وتتعلق نقاوة الرواسب الناتجة بينها وبخواص المادة المترسبة وظروف
الترسيب .

والسبب الرئيسى لتلوث الرواسب هو ما يسمى بالترسيب الترافقى .

ويتلخص الترسيب الترافقى فى ميل بعض المركبات الذوابة جيداً فى المذيب المعنى
إلى الترسيب مع مركبات ضعيفة الذوبان حيث تفصل من المذيب على هيئة راسب .
فمثلاً ، يترسيب الملح MgC_2O_4 الجيد الذوبان نسبياً مع الملح CaC_2O_4 الضعيف
الذوبان كما يترسيب Na_2SO_4 مع $BaSO_4$ و ... الخ .

ويمكن تفسير الترسيب الترافقى بأنه ناجم عن الظواهر المختلفة التالية :

- ١ - نشوء مركبات كيميائية من المادة المترسبة والشوائب المتواجدة فى المحلول ؛
- ٢ - نشوء بلورات مختلطة مؤلفة من الشوائب والمركب الأساسى حيث تتبلور مجتمعة
فى شكل بلورى واحد ؛
- ٣ - الامتزاز (adsorption) أى حمل الشوائب والاحتفاظ بها أثناء نمو بلورات
المادة المترسبة الأساسية ، وذلك على سطح الراسب أو داخل جسيماته
(الارتجاج occlusion) ... الخ .

يظهر الامتزاز عند جميع المواد الصلبة وخاصة المواد التى تمنع بسطح نوعى
كبير نسبياً . وتتخلص 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
ترسيب 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 بتبعية ذلك . فمثلاً يمتز الراسب $AgCl$ الايونات
 Cl^- من محلول يحوى الايونات K^+ و NO_3^- :



وتجذب الايونات المتكونة $[(AgCl)_n Cl]^-$ الايونات K^+ . ويكون من نتيجة ذلك

حيث $[A]$ و $[B]$ التراكيز المتوازنة للكاتيونات والأنيونات المشكولة أثناء التفاعل
الالكتروليتي للالكتروليت $A_m B_n$ ،

و a و b المعاملان في الصيغة $A_m B_n$.

وعندما لا يساوي 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 الأيوني الموافق للمحلول المائي المشبع عند درجة حرارة
معيّنة .

ويكون الحاصل الأيوني في محلول غير مشبع أقل من حاصل الإذابة ، ولهذا
يستمر الراسب (إذا كان موجوداً) في الانتقال إلى المحلول حتى يبلغ الحاصل الأيوني
قيمة حاصل الإذابة .

ويفوق الحاصل الأيوني حاصل الإذابة في محلول مفرط التشبع ، ولهذا يستمر
الراسب في التشكيل إلى أن يصبح الحاصل الأيوني مساوياً حاصل الإذابة .

ويسمح حاصل الإذابة بمعرفة تغير تركيز بعض ايونات الكتروليت ضعيف
الذوبان تبعاً لتغير تركيز الايونات الأخرى .

وتحسب عادة قيمة $SP_{A_mB_n}$ من معطيات الذوبانية التي يتم الحصول عليها بطريقة
تجريبية .

تختل قاعدة حاصل الإذابة مكانة كبيرة في الكيمياء التحليلية . فبواسطتها يمكن
التنبؤ بتشكيل وذوبان الرواسب .

بند ١١ - علاقة تشكل الرواسب وذوبانها بقيمة حاصل الإذابة

كقاعدة عامة ، يبدأ الكتروليت بالانفصال من المحلول والتحول إلى راسب
عندما يصبح محلوله مفرط التشبع . ويحل فرط التشبع منذ أن يتفوق حاصل ضرب
تراكيز ايونات الكتروليت الضعيف الذوبان على حاصل إذابته . وكلما ازداد تركيز

وراسب $AgCl$ المتلامس مع المحلول على النحو التالي :



راسب محلول

وفي حالة التوازن يكون عدد الايونات Ag^+ و Cl^- المحولة إلى راسب
 $AgCl$ في وحدة الزمن مساوياً عدد هذه الايونات المتحوّلة إلى محلول من على
سطح الراسب $AgCl$. ويبقى تركيز الراسب $AgCl$ في المحلول المشبع ثابتاً بغض
النظر عن كميته .

وبناء على قانون فعل الكتل نكتب في حالة التوازن :

$$\frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} = K_{AgCl}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = K_{AgCl} [AgCl] = \text{const}$$

يسمى حاصل ضرب تركيز ايونات $[Ag^+][Cl^-]$ الكتروليت ضعيف الذوبان في
محلوله المائي المشبع بحاصل الإذابة أو الذوبان ، ويرمز له بالرمز SP مع الإشارة إلى
الالكتروليت الذي يدور الحديث عنه . مثال ذلك :

$$[Ag^+][Cl^-] = SP_{AgCl}$$

أو بشكل عام :

$$[A][B] = SP_{AB} = \text{const} \quad (12)$$

ويمكن صياغة المعنى الفيزيائي للمعادلة (12) على النحو التالي :

تبقى قيمة SP_{AB} ثابتة أثناء التوازن القائم في محلول مائي مشبع لالكتروليت ضعيف
الذوبان عند درجة حرارة وضغط معلومين وبغض النظر عن تغير تراكيز الايونات
المستقلة . فمثلاً إذا ازداد تركيز الايونات Ag^+ في محلول $AgCl$ انخفض بالمقابل تركيز
الايونات Cl^- وبالعكس .

وبوجه عام يعبر عن حاصل إذابة الكتروليت ضعيف الذوبان ($A_m B_n$)
بالمعادلة :

$$SP_{A_mB_n} = [A]^m [B]^n = \text{const} \quad (13)$$

ولكن نجد الإشارة إلى أن مقارنة حواصل الإذابة عند مركبات غير مشابهة قد تعطى نتائج خاطئة. فترى 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 ، فهي تنتمي إلى فئات مختلفة .

إذن فن الأفضل الحكم على احتمال تشكل الراسب انطلاقاً من قيمة ذوبانية الراسب وليس من قيمة حاصل الإذابة .

نحسب ذوبانية المواد الضعيفة الذوبان في 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 (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} — ذوبانية $AgCl$ في الماء وهي 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 $[Ag^+] = [Cl^-]$ لذا يمكن ان نكتب :

$$[Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = S_{AgCl}^2 = SP_{AgCl} \approx 10^{-10}$$

ومنه

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{SP_{AgCl}} \approx \sqrt{10^{-10}} \approx 10^{-5} \text{ mole/l}$$

يتج من ذلك أن ذوبانية الكتروليت ثنائى مثل $AgCl$ تساوى الجذر التربيعى لحاصل إذابة هذا الكتروليت .

ايونات الراسب ازدادت سرعة وغزارة ترسيب الكتروليت ، وتذوب المادة كلما تضاعف تركيز ايوناتها ، كان يحدث ذلك مثلاً أثناء التخفيف الشديد بالماء .

إذن ، فتشكل الرواسب وذوبانها مرتبطان ارتباطاً معيناً بحاصل الإذابة . أضف إلى ذلك أن ذوبانية رواسب الكتروليتات المدروسة في الماء والمحاليل المائية للكتروليتات أخرى متباينة . وتذوب المادة في الماء النقي ، كقاعدة عامة ، بصورة أفضل منها مثلاً في محلول يحوى ايونات مشتركة مع الراسب ولا تكون معه مركبات معقدة .

وإذا علمنا حاصل إذابة كل مادة من المواد ، التي تجرى مقارنتها ، والتي تعتبر ضعيفة الذوبان ، أمكن الحكم على إمكانية تشكل الرواسب وكذلك الترتيب الذى يتم بموجبه ترسيب هذه المواد من المحلول عند التأثير عليه بكواشف موافقة . فللحكم ، مثلاً ، على إمكانية الترسب ، وكذلك الترتيب الذى ترسب بموجبه كبريتات كل من Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} و Mg^{2+} ، من الضروري 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 إذابته SP_{MgSO_4} أكبر بكثير من حاصل إذابة كبريتات جميع الفلزات الأرضية القلوية الأخرى ولهذا لا يدرج في الجداول .

وبمقارنة حواصل الإذابة عند كبريتات العناصر الأرضية القلوية نلاحظ بسهولة أن $BaSO_4$ تتمتع بأصغر حاصل إذابة SP ، بالتالى فهي أول ما يترسب وتليها $SrSO_4$ ثم $CaSO_4$. أما $MgSO_4$ فتبقى في المحلول .

بند ١٢ - ذوبانية الرواسب في محاليل تحوي ايونات مشتركة
لا تشكل مع الرواسب مركبات معقدة

لا توجد مواد عديدة 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 (وهي نفس الشيء)

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]} \quad (15)$$

تصبح ذوبانية $AgCl$ مساوية لذوبانية هذا الالكتروليت في الماء النقي.

وعند إضافة فائض من $AgNO_3$ يصبح تركيز ايونات الفضة في 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 مائي مشبع من $AgCl$ يبلغ فيه تركيز الايونات
 Ag^+ قيمة تعادل $[Ag^+]$. ومن هنا يصبح التركيز الكلي لايونات الفضة في المحلول
مساوياً $[Ag^+] + [Ag^+]_{add}$.

يتبع من ذلك أن

$$\{[Ag^+] + [Ag^+]_{add}\} [Cl^-] = SP_{AgCl}$$

و

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+] + [Ag^+]_{add}} \quad (16)$$

ويمحاكمة مماثلة يمكن أن نستنتج أن ذوبانية الكتروليت ثلاثي مثل Ag_2CrO_4
(بتفكك إلى $Ag^+ + Ag^+ + CrO_4^{2-}$) أو $PbCl_2$ (بتفكك إلى $Pb^{2+} + 2Cl^-$)

تساوي :

$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{4}} \quad \text{أو}$$

$$S_{PbCl_2} = \sqrt[3]{\frac{SP_{PbCl_2}}{4}}$$

هذا ونحسب ذوبانية الكتروليت ضعيف الذوبان من النوع A_mB_n من العلاقة

التالية :

$$S_{A_mB_n} = \sqrt[m+n]{\frac{SP_{A_mB_n}}{m^m \cdot n^n}} \quad (14)$$

مثال : احسب ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ عند الدرجة ٢٠ - ٢٥ م إذا علمت أن

$$SP_{Ca_3(PO_4)_2} = 1.2 \times 10^{-44}$$

تفكك $Ca_3(PO_4)_2$ في محلول مائي حسب المعادلة :



$$SP_{Ca_3(PO_4)_2} = [Ca^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = 1.2 \times 10^{-44}$$

وإذا رمزنا بـ $S_{Ca_3(PO_4)_2}$ إلى ذوبانية $Ca_3(PO_4)_2$ يمكن أن نكتب استناداً إلى المعادلة

(14) :

$$S_{Ca_3(PO_4)_2} = \sqrt[5]{\frac{SP_{Ca_3(PO_4)_2}}{3^3 \times 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{1.2 \times 10^{-44}}{108}} = 6.4 \times 10^{-9} \text{ mole/l}$$

هذا وتوجد معلومات تفصيلية حول طرق الحساب وسبل حل المسائل الكيميائية
التحليلية وقواعد التطبيق المنطقي للحسابات في كتاب أ. ياروسلافتيف «مجموعة
تمارين ومسائل في الكيمياء التحليلية».

http://www.abnorkemiathawya.com/vb/index.php

(ب) عند إضافة فائض من الأيونات Cl^- :

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = \frac{SP_{AgCl}}{[Cl^-]_{add}}$$

ومن هنا تساوى ذوبانية AgCl عند إضافة ٠,٠٠١ مكافئ جرامى من NaCl :

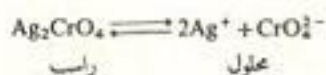
$$S_{AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

اذن ، ذوبانية AgCl تنخفض من جراء إضافة فائض موافق من ايونات الفضة أو الكلور على حد سواء .

مثال ٢ : احسب ذوبانية Ag_2CrO_4 : (أ) في الماء ، (ب) في محلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى ، (ج) في محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى .

$$SP_{Ag_2CrO_4} = 2 \times 10^{-12}$$

يمكن حساب ذوبانية Ag_2CrO_4 في الماء آنطين بعين الاعتبار حالة التوازن الدينامي في محلول مائى مشبع لهذا الملح :



(أ) تساوى ذوبانية Ag_2CrO_4 في الماء بناء على المعادلة (14) :

$$S_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = [CrO_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{4}}$$

وبالتعويض في 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 في محلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,١ جزيئى جرامى :

$$S_{Ag_2CrO_4} = [CrO_4^{2-}]$$

ومن المعادلة $SP_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$ نجد قيمة $[CrO_4^{2-}]$:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2}$$

حيث $[Ag^+]_{add}$ - تركيز ايونات الفضة المضافة بكمية زائدة الى المحلول المائى المشبع للاحتراسات $AgCl$.

ومن مقارنة المعادلتين (15) و (16) نرى بسهولة أن ذوبانية الاحتراسات الضعيف الذوبان تأخذ قيمة عظمى فقط عند محلول مائى مشبع لهذا الاحتراسات وهى تنخفض من جراء إضافة فائض من أحد الايونات المكونة للاحتراسات .

يمكن إهمال المقدار $[Ag^+]$ في المعادلة (16) نظراً لأن تركيز ايونات الفضة في محلول المشبع أقل بكثير من $[Ag^+]_{add}$.

ومن هنا نكتب :

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]_{add}}$$

أو بشكل عام :

$$S_{K_1An} = [An^-] = \frac{SP_{K_1An}}{[K_1^+]_{add}} \quad (17)$$

وفي حالة إضافة كمية فائضة من An تأخذ المعادلة الشكل التالى :

$$S_{K_1An} = [K_1^+] = \frac{SP_{K_1An}}{[An^-]_{add}} \quad (18)$$

ينتج من ذلك أن ذوبانية مركب ضعيف الذوبان في وجود الاحتراسات الأخرى تملك ايونات مشتركة مع هذا المركب ، أقل من ذوبانيته في الماء النقي .

مثال ١ : احسب ذوبانية $AgCl$ الذى يضاف الى محلوله المشبع $AgNO_3$ أو $NaCl$ بكمية تعادل ٠,٠٠١ مكافئ جرامى .

تساوى ذوبانية $AgCl$ في الماء النقي :

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{SP_{AgCl}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

(أ) عند إضافة فائض من الايونات Ag^+ :

$$S_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{SP_{AgCl}}{[Ag^+]_{add}}$$

اذن ذوبانية $AgCl$ عند إضافة ٠,٠٠١ مكافئ جرامى من $AgNO_3$ تساوى :

$$S_{AgCl} = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{10^{-3}} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

المحلول. وفي محاليل الألكتروليتات المخففة جدا تقرب قيم القاطبة (التركيز الفعالة) من القيم العددية للتركيز المتوازنة. ولهذا نلاحظ في عدد من الحالات فروق بسيطة بين قيم القاطبة النظرية والتجريبية. ومع ذلك، فإن قاعدة حاصل الإذابة ليست عامة بل تصلح في حالات خاصة فقط.

وتعود الانحرافات المشاهدة إلى عدم ثبات حاصل التركيز المتوازنة؛ فالانحرافات تزداد كلما ازدادت شحنة الأيونات. ويتلخص المعنى التيزيالي لهذه الظاهرة في أن الجسبات التي تنتقل إلى المحلول من سطح المادة الصلبة لا تستطيع فقط الترسب مرة أخرى على سطح الطور الصلب (يتحقق توازن دينامي بين الراسب والطور السائل) بل وبإمكانها التجمع ضمن تشكيلات معقدة والتفاعل مع المذيب، أي تستطيع تشكيل متداويات (solvates) (أو هيدراتات في المحاليل المائية). ولهذا لا نلتك جميع الجزيئات والأيونات الموجودة في الطور السائل سلوكاً واحداً. وهذا يسبب الانحراف عن ثبات حاصل التركيز كما يدعو إلى 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 القاطبات

أما حاصل الإذابة لهذا الألكتروليت $KtAn$

$$SP_{KtAn} = [Kt^+][An^-]$$

فيمكن وضعه بالشكل التالي:

$$SP = [Kt^+][An^-] = \frac{a_{Kt^+} a_{An^-}}{f_{Kt^+} f_{An^-}} = \frac{AP_{KtAn}}{f_{Kt^+} f_{An^-}} = \frac{AP_{KtAn}}{f_1}$$

حيث ترمز f_1 إلى f_{Kt^+} و f_{An^-} أي معامل قاطبة الأيونات الأحادية الشحنة Kt^+ و An^- .

وعندما تساوى معاملات القاطبة الواحد الصحيح نحصل على:

$$SP_{KtAn} = AP_{KtAn}$$

وفي محاليل الألكتروليتات المخففة جدا تساوى التركيز فاعليات الأيونات. هذا وتبقى قاعدة حاصل الإذابة صحيحة في الحالات التي يتسمى فيها الراسب إلى فئة الرواسب الضعيفة اللوان جدا ويعتبر محلوله مخففا جدا.

$$S_{Ag_2CrO_4} = [CrO_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{0.1^2} = 2 \times 10^{-10} \text{ mole/l}$$

ويستج بما سبق أن ذوبانية Ag_2CrO_4 في محلول من $AgNO_3$ تركيزه ٠,١ جزيئي جرامي (أي عند وجود فائض من الأيونات Ag^+) قد انخفضت بالمقارنة مع قيمة الذوبانية في الماء من 0.79×10^{-4} إلى $2 \times 10^{-10} \text{ mole/l}$.

(ج) ذوبانية Ag_2CrO_4 في محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئي جرامي من للمادة

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = SP_{Ag_2CrO_4}$$

يمكن أن نكتب

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{SP_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

اذن تساوى ذوبانية Ag_2CrO_4

$$S_{Ag_2CrO_4} = \frac{[Ag^+]}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2 \times 10^{-12}}{0.1}} = 2.25 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$$

يستج من هذا أيضا أن ذوبانية Ag_2CrO_4 في محلول من Na_2CrO_4 تركيزه ٠,١ جزيئي جرامي في حال وجود فائض من الأيونات CrO_4^{2-} قد انخفضت إلى $2.25 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$.

واستادا إلى المعطيات الناتجة يمكن القول بأن فائضا من Ag^+ أو فائضا مماثلا من CrO_4^{2-} يؤثر تأثيرا مختلفا على ذوبانية الراسب Ag_2CrO_4 .

يستج من الأمثلة المذكورة أعلاه أن ذوبانية راسب ضعيف الذوبان هي أكبر في الماء منها في محلول لالكتروليت يملك أيونا مشتركا مع الراسب، أضف إلى ذلك أن وجود فائض من مرسبات مختلفة يؤثر تأثيراً مختلفاً على ذوبانية الألكتروليتات مثل Ag_2CrO_4 .

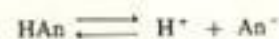
بند ١٣ - حدود تطبيق قاعدة حاصل الإذابة

ثبت في الوقت الحاضر أنه لا يجوز في عدد من الحالات استخدام قاعدة حاصل الإذابة بصيغتها البدائية. وكما نلنا التجربة، فإن تطبيق قاعدة حاصل الإذابة بشكلها البدائي أمر مسموح به فقط عندما تساوى فاعلية (a)، التي تظهر في العمليات الكيميائية ككتلة فعالة، مع تركيز (C) المادة الموجودة في

بند ١٤ - حسابات ثوابت التفكك الألكتروني بالاعتماد

على درجة التفكك وتركيز الألكتروليت

يستخدم قانون فعل الكتل من أجل حساب ثوابت التفكك الألكتروني للألكتروليات الضعيفة. فبالنسبة إلى الألكتروليت HAn مثلا نكتب استناداً إلى قانون فعل الكتل :



$$\frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = K_{\text{HAn}}$$

ولحساب K_{HAn} توضع في المعادلة المذكورة قيم التراكيز المتوازنة للأيونات والجزئيات غير المتفككة من هذا الألكتروليت.

مثال ١ : تبين تجريبياً أن درجة التفكك الألكتروني لـ CH_3COOH في المحلول ٠,١ م ع تساوي $1,34 \times 10^{-2}$. احسب $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$.

الحل. لما كانت درجة التفكك الألكتروني لـ CH_3COOH في المحلول ٠,١ م مساوية $1,34 \times 10^{-2}$ فهذا يعني أن ٠,١٣٤ جزء من CH_3COOH في محلوله في التركيز ٠,١ م. ويشكون أثناء التفكك الألكتروني لجزئ واحد من CH_3COOH أيون واحد من الهيدروجين و١ من CH_3COO^- و١ من H^+ و٠,١٣٤ جزء من CH_3COOH أي تشكل تراكيز متوازنة متساوية من $[\text{H}^+]$ و $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$. ويساوي تركيز أيونات الهيدروجين $[\text{H}^+]$ في محلول من CH_3COOH تركيزه ٠,١ م تركيز أيونات الخلات $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ وهو يعادل :

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,34 \times 10^{-2} \times 0,1 = 1,34 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

إذن يساوي تركيز الجزئيات غير المتفككة من CH_3COOH :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - 1,34 \times 10^{-3} = 9,866 \times 10^{-2} \text{ mole/l}$$

ويوضع القيم السابقة للتراكيز المتوازنة $[\text{H}^+]$ و $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ و $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ في معادلة ثابت التفكك الألكتروني لحمض الخليك نحصل على :

بند ١٥ - حساب التراكيز المتوازنة للأيونات ودرجة التفكك الألكتروني للألكتروليت ضعيف بالاعتماد على قيمة ثابت التفكك الألكتروني

لحساب التراكيز المتوازنة للأيونات نكتب معادلة تفكك الألكتروليت المعنى ويطبق عليها قانون فعل الكتل وتوضع قيمة كل من ثابت التفكك الألكتروني وتركيز المادة المذابة في المعادلة بالشكل الموافق ثم تحسب تراكيز الأيونات.

فتلا ، يتفكك حمض الخليك في محلول مائي حسب المعادلة التالية :



وبناء على قانون فعل الكتل

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

وبما أن $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ فإن

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

أو بشكل عام

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HAn}]} = K_{\text{HAn}}$$

ومنه

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAn}} [\text{HAn}]}$$

ويوضع القيمة $[\text{HAn}] = C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]$ في هذه المعادلة نحصل على :

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HAn}} (C_{\text{HAn}} - [\text{H}^+])} \quad (19)$$

وفي حالة حمض ضعيف التفكك يكون تركيز أيونات الهيدروجين عبارة عن

قيمة صغيرة بالنسبة إلى C_{HA_n} بحيث يمكن إهماله. وعندئذ تأخذ المعادلة الشكل التالي :

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA_n} C_{HA_n}} \quad (20)$$

وبطريقة مماثلة يمكن استخراج معادلة لحساب $[OH^-]$ عند القواعد الضعيفة :

$$[OH^-] = \sqrt{K_{KIOH} C_{KIOH}} \quad (21)$$

مثال ١ : إحصى تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في محلول من حمض الخليك تركيزه ٠.١ جزيئى جرامى .

الحل - باستخدام المعادلة (20) يمكن أن نكتب :

$$[H^+] = \sqrt{1.82 \times 10^{-5} \times 10^{-1}} = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

لا تجوز مساواة $[HA_n]$ بـ C_{HA_n} عندما تزيد قيمة $[H^+]$ عن قيمة C_{HA_n} بـ ٥٪. ففي مثل هذه الحالات يستعان بمعادلة أدق تستخرج من المعادلة (19) بعد إجراء تحويلات موافقة عليها :

$$[H^+]^2 = -\frac{K_{HA_n}}{2} \pm \sqrt{\frac{K_{HA_n}^2}{4} + K_{HA_n} C_{HA_n}} \quad (22)$$

وبطريقة مماثلة ، نحصل من أجل الحسابات الدقيقة لـ $[OH^-]$ في القواعد الضعيفة [من المعادلة (22)] على ما يلي :

$$[OH^-] = -\frac{K_{KIOH}}{2} \pm \sqrt{\frac{K_{KIOH}^2}{4} + K_{KIOH} C_{KIOH}} \quad (23)$$

مثال ٢ : إحصى درجة التفكك الألكتروليتى لمحلول حمض الخليك فى التركيز ٠.١ جزيئى جرامى .

الحل - يمكن حساب درجة التفكك الألكتروليتى (α) إذا علمنا قيم التراكيز التوازنية للأيونات :

$$\alpha = \frac{C_{\text{dis}}}{C_{\text{tot}}} = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.1} = 1.34 \times 10^{-2}$$

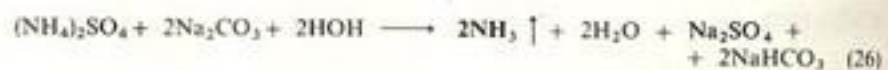
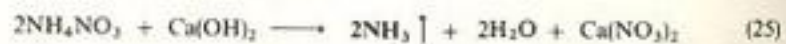
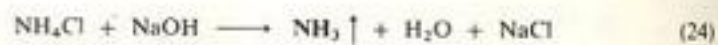
أو (النسب المئوية) :

$$\alpha = 1.34 \times 10^{-2} \times 100 = 1.34 \%$$

وعندئذ تكون قيمة ثابت التفكك الألكتروليتى معلومة يمكن حساب درجة التفكك الألكتروليتى تبعاً 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 - كتابة معادلات تفاعلات التحلل المتبادل

غالباً ما تتكون نفس النواتج الكيميائية فى تفاعلات تبدو وكأنها مختلفة جداً عن بعضها البعض . مثال ذلك :



فى جميع هذه الحالات توجه التفاعل عملية تكوين NH_3 .

ويفسر ذلك بأن التفاعلات لا تجرى بين الكتروليتات مستقلة وإنما تجرى بين الأيونات المتكونة أثناء تفكك هذه الألكتروليتات . فى الحالات المذكورة أعلاه تجرى التفاعلات بين الأيونات NH_4^+ و OH^- :



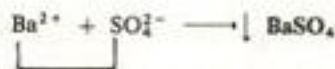
وبتعبير آخر ، فإن كل نوع من الأيونات الموجودة فى المحلول يظهر خواصه المميزة بغض النظر عن أنواع الأيونات الموافقة له فى المحلول .

فى التفاعل الممثل بالمعادلة (24) تترافق 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 أبداً من الطابع الأساسى للتفاعل بين الأيونات NH_4^+ و OH^- والذى يصحبه تكوين NH_3 .

أجب على هذا السؤال مستعينا بقاعدة برتوليه - ميخايلنكو. اكتب معادلات التفاعلات وبين العناصر الموجهة وذلك بربط المكونات المتفاعلة بأقواس. مثال ذلك :



أو بالشكل الأيوني :



بند ١٧ - حساب كل من ذوبانية وحاصل الإذابة للألكتروليتات الضعيفة الذوبان في الماء والتحليل المائية الحاوية على أيونات مشتركة مع الراسب

يتم حساب الذوبانية ، وكذلك التراكيز المتوازنة للأيونات في المحاليل المشبعة للألكتروليتات الضعيفة الذوبان بالاعتماد على معطيات حاصل الإذابة وذلك كما هو مذكور في البندين ١١ و ١٢ .

فإذا علمنا قيم التراكيز المتوازنة في محلول مشبع وذوبانية الألكتروليت الضعيف الذوبان ، أمكن بسهولة حساب حاصل الإذابة $SP_{\text{K}_{1\text{A}n}}$ وذلك بتطبيق قاعدة حاصل الإذابة (أنظر بند ١٠ ، ص ١٥٨) .

مثال ١ : بحسب حاصل إذابة BaSO_4 إذا علمت أن ذوبانيته تساوي $S_{\text{BaSO}_4} = 10^{-5} \text{ mole/l}$ الحل : بناء على المعادلة (١٤) (انظر بند ١١ ، ص ١٦٢) نكتب :

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{SP_{\text{BaSO}_4}} = 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$SP_{\text{BaSO}_4} = S_{\text{BaSO}_4}^2 = (10^{-5})^2 = 10^{-10}$$

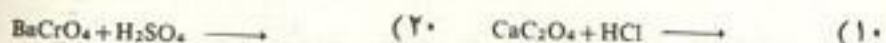
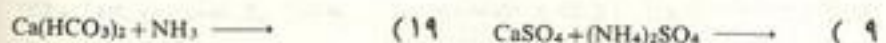
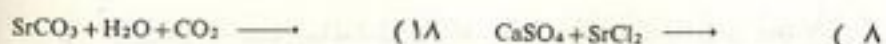
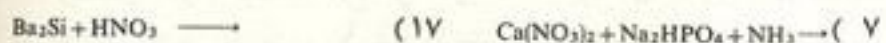
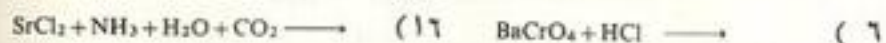
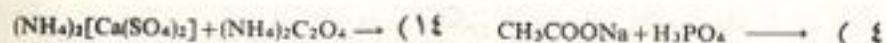
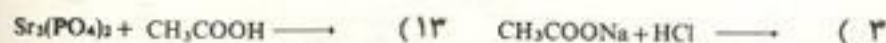
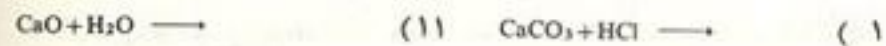
هذا ويتضح بكل القارين والسائل المشابهة لتلك المعروضة في البنود ١٤ - ١٧ ، بالاعتماد على كتاب السائل * .

* باروسلاصيف مجموعة تمارين ومسائل في الكيمياء التحليلية .

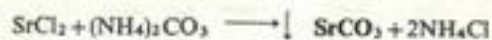
إن الإلمام الجيد في كتابة مثل هذه المعادلات للتفاعلات هو عنصر هام في العمل اليومي للمحلل الكيميائي . ولهذا ينبغي على التلاميذ أن يتمرّنوا بصورة منتظمة على كتابة معادلات التفاعلات الكيميائية . ويعتبر تطبيق قاعدة برتوليه - ميخايلنكو (انظر ص ١٥٠) أفضل وسيلة تستخدم لكتابة معادلات التفاعلات بصورة ناجحة ، إذ تسمح هذه القاعدة بتعيين المادة الموجهة لتفاعل التبادل المعنى بسرعة ودقة .

وفي المعادلات المذكورة أعلاه والتي تمثل عمليات التأثير المتبادل بين مختلف أملاح الأمونيوم وبين NaOH و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ و $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HOH}$ يعتبر تكوين NH_3 هو العنصر الموجه للتفاعل .

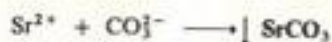
ما هو العنصر الموجه في التفاعلات التالية ؟



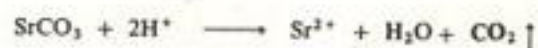
الثانية، وهي تستخدم في التحليل الكيفي لفصل هذه الكاتيونات عن كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى. فعند تفاعل $(NH_4)_2CO_3$ مع محاليل أملاح الكالسيوم والسترنشيوم والباريوم تترسب الكربونات الموافقة:



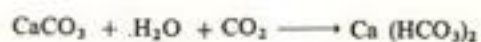
أو بالشكل الأيوني:



وكربونات الكالسيوم والسترنشيوم والباريوم بيضاء اللون ولا تذوب عمليا في الماء ولكنها تذوب جميعا في حمض الخليك وحمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك وغيرها من الأحماض الأخرى حيث ينطلق عندئذ ثاني أكسيد الكربون:

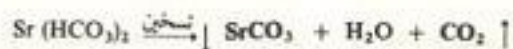


وتذوب كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية في الماء أيضا وذلك عند اشباعه بثاني أكسيد الكربون. وتتكون عندئذ البيكربونات:

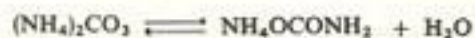


إن تلوث $(NH_4)_2CO_3$ بكمية كبيرة من بيكربونات الأمونيوم NH_4HCO_3 قد يؤدي إلى ضياع الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} جزئيا أو كليا وذلك لأن بيكربونات هذه العناصر ذوابة في الماء.

هذا ويساعد التسخين على تفكك البيكربونات المتكونة:



وتوجد أيضا في محلول كربونات الأمونيوم شوائب من كربامات الأمونيوم، التي تتكون حسب المعادلة:



ويتزاح هذا التفاعل نحو اليمين عند درجة حرارة الغرفة، بينما يتزاح نحو اليسار أثناء التسخين.

ج - الأعمال المخبرية

بند ١٨ - الصفة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تنتمي إلى المجموعة التحليلية الثانية أيونات الفلزات الأرضية القلوية Ca^{2+} و Sr^{2+} و Ba^{2+} . وترسب 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 التي 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 في الماء.

والمركبات الذوابة في الماء هي: جميع الهيدروكسيدات، التي تعتبر قواعد قوية (أقلها ذوبانا $Ca(OH)_2$ وأكثرها ذوبانا $Ba(OH)_2$ بينما تحتل $Sr(OH)_2$ مكانا وسطا)، والكلوريدات والبروميديات واليوديدات وحديد وسيانيدات (باستثناء $CaK_2NH_4[Fe(CN)_6]$ و $BaK_2[Fe(CN)_6]$ والسيانيدات والهيبوكسلورينات والنترات والنيتريتات والأستاتات والكبريتيدات (ماعدا CaS الضعيف الذوبان نسبيا) والثيوكبريتات والكرومات (باستثناء $BaCrO_4$ و $SrCrO_4$).

أما المركبات غير الذوابة في الماء فهي: الفلوريدات والكبريتات والكبريتات والكاربونات والأكسالات والفوسفات والزرنيخات والسيليكات وكذلك ثيوكبريتات الباريوم وحديدوسيانيد البوتاسيوم والباريوم والسترنشيوم.

والمركبات الملونة هي جميع أملاح الأحماض ذات الايونات الملونة كالكرومات والبيكرومات والمنجنات والبرمنجنات وكوبلتى نترت الصوديوم.

هذا ولا تتأثر جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية بالمؤكسدات والمختزلات.

بند ١٩ - تأثير كاشف المجموعة العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تعتبر كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ كاشفا عاما لكاتيونات المجموعة التحليلية

وعلاوة على ذلك فإن راسب الكربونات يحول أثناء التسخين من حالة لابلورية إلى بلورية.

بيد أن التسخين الشديد يزيد من ذوبانية كربونات المجموعة التحليلية الثانية في محاليل أملاح الأمونيوم مما ينجم عنه أخطاء في العمل. ولهذا لا يجوز عند ترسيب الكربونات رفع درجة حرارة المحلول المترسب حتى الغليان.

ومن الممكن تفادي تأثير NH_4HCO_3 بإضافة NH_3 إلى المحلول وذلك لأن البيكربونات تتحول عندئذ إلى كربونات. ولتجنب ظهور البيكربونات يضاف إلى محلول الكاشف $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ محلول من NH_3 تركيزه ٦ ع.

وللاحتفاظ في المحلول بأيونات المغنسيوم، التي يمكن أن تترسب في ظروف معينة على هيئة $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ، يجب إضافة NH_4Cl إلى المحلول. إلا أنه من الضروري الأخذ بعين الاعتبار أن كربونات الكالسيوم والسترنشيوم والباريوم تذوب بشكل واضح في محاليل الأملاح الأمونيومية للأحماض القوية. ولهذا فإنه عند ترسيب الكربونات يضاف إلى المحلول محلول مؤلف من NH_4Cl ومحلول مائي من NH_3 .

يجب أن يتم ترسيب كربونات الفلزات القلوية الأرضية في ظروف معينة وذلك للحصول على راسب بلورية سهلة الفصل والتأكد من إتمام ترسيبها ومن نقاوة الراسب الحاصل.

١- ينصح بإجراء الترسيب من محاليل ساخنة (٦٠ - ٧٠ م) على ألا تزيد درجة حرارتها عن ٨٠ م.

٢- يجب أن يكون وسط المحلول قلويا وذلك لأن ارتفاع تركيز أيونات الهيدروجين يساعد على زيادة ذوبانية الكربونات.

٣- ينبغي ترسيب الكربونات في وجود المحلول $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$.

٤- ينبغي من أجل ترسيب الكربونات استعمال محلول $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ حديث التحضير. ولكي يتم الترسيب كاملا فإن من الضروري إضافة كمية زائدة من الكاشف وترك الراسب مدة معينة كي يستقر (حوالي ١٥ دقيقة).

بند ٢٠ - تفاعلات الأيونات Ca^{2+}

التفاعل مع أكسالات الأمونيوم: ضع في 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 - الميثيل البرتقالي أو الميثيل الأحمر (في حال استخدام الدليل الأخير يجب أن يصبح اللون برتقاليا). أضف بضع قطرات من محلول أكسالات الأمونيوم. عندئذ يظهر رأسا في المحلول المركز راسب ابيض بلوري من CaC_2O_4 بينما يظهر هذا الراسب تدريجيا في محلول مخفف. هذا وترسب كميا أكسالات الكالسيوم في وجود NH_3 :



أو بالشكل الأيوني:



بعد الحصول على الراسب CaC_2O_4 ، ادرس تأثير حمض الخليك والأحماض المعدنية عليه.

ظروف إجراء التفاعل. ١- يفضل أن يبدأ الترسيب في محلول محمض قليلا بحمض الخليك وأن ينتهي في وسط أمونيومي ضعيف.

٢- يسهل التسخين عملية الترسيب ولهذا يسخن المحلول حتى الغليان.

٣- للحصول على راسب مؤلف من بلورات كبيرة يضاف الكاشف نقطة فنقطة. ويعد ظهور الراسب وثقلية (alkalization) المحلول قليلا بالنشادر يضاف فائض من المرسب.

٤- يجب عزل أيونات الباريوم والسترنشيوم مسبقا، وذلك لأنها تكون مع $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ راسب ضعيفة الذوبان أيضا.

٥- لا تعرقل كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى الكشف عن الأيونات Ca^{2+} وهي على هيئة CaC_2O_4 .

٣٩). ويتركز بشكل كل من البلورات $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وبلورات كبريتات الباريوم والاسترنشيوم التي تترسب أيضا تحت تأثير حمض الكبريتيك.



الشكل ٣٩. بلورات الجص $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

وفي حال وجود كمية قليلة من الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} يلجأ ، للتأكد من وجود الايونات Ca^{2+} ، إلى تفاعل يعتمد على ذوبان $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ في محاليل ملح روشيل $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rochelle salt) أو طرطرات الصوديوم ثم تبلور طرطرات الكالسيوم $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ على هيئة مواشير مميزة (تفاعل استتلاعى).

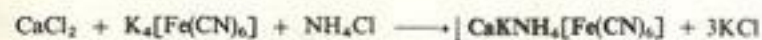
أما كبريتات الاسترنشيوم والباريوم ، فلا تعطى في هذه الظروف طرطرات بلورية موافقة .

تعزل ايونات الكالسيوم مسبقا في حال وجود كمية كبيرة من الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} ولهذا الغرض تضاف نقطة من H_2SO_4 المخفف ويبخر المحلول الناتج المؤلف من كبريتات الفلزات القلوية الأرضية حتى الجفاف ثم يسخن المتبقي الجاف مع نقطة من الماء . عندئذ تذوب CaSO_4 في المحلول باعتبارها أكثر هذه الكبريتات وأسهلها ذوبانا . ولدى تبخير الراشح الناتج على صفيحة زجاجية تتكون بلورات من $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

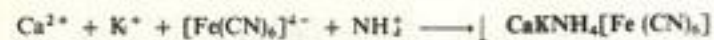
٦- يجب ألا تتواجد في المحلول المؤكسدات القوية ، التي تؤكسد ايونات الأكسالات .

٧- إذا 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 في انبوب اختبار نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول ملح ما للكالسيوم وأضف إليها خمس نقاط من مخلوط محلول NH_4Cl و NH_3 ونقطتين أو ثلاث نقاط من محلول $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. ولدى غلي المخلوط الحاصل يظهر راسب بلوري أبيض :



أو بالشكل الأيوني :



شروط إجراء التفاعل . ١- يمكن إجراء التفاعل في محلول محمض قليلا بمحمض الخليك أو في محلول أمونيومي ضعيف . وتزداد حساسية هذا التفاعل بشكل واضح لدى إجرائه في وسط أمونيومي . ويتكون راسب ذو تركيب متغير تبعا لوسط المحلول ونسبة الكواشف .

٢- يتم الترسيب أثناء الغليان .

٣- يجب أن يكون محلول الكاشف مركزا .

٤- يجرى الترسيب في وسط قلوي في وجود المخلوط NH_4Cl و NH_3 .

٥- من الممكن إجراء التفاعل في وجود ايونات الاسترنشيوم التي لا تعطى راسبا مع $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

٦- من الضروري تفادي وجود المركبات التي تؤكسد وتفكك $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

التفاعل مع حمض الكبريتيك وتكوين بلورات ميكروسكوبية : ضع نقطة من محلول كلوريد الكالسيوم على صفيحة زجاجية ثم أضف إليها نقطة من H_2SO_4 المخفف . بخر المخلوط بلطف على حمام مائي فتتكون عندئذ حزم جميلة مميزة من الا

ويبدل الحساب البسيط على أن $[SO_4^{2-}]$ في 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 $[SO_4^{2-}]$ في محلول مشبع من كبريتات الكالسيوم 7.9×10^{-3} مول/لتر. ولكي 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 في المحاليل المخففة جدا من أملاح الأسترنشيوم ، والتي تحوى حوالى 10^{-3} مول/لتر من Sr^{2+} ، ستكون الأيونات SO_4^{2-} في محلول مشبع من $CaSO_4$ كافية ليظهر الراسب $SrSO_4$.

شروط إجراء التفاعل . ١- يمكن تغيير تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول ضمن مجال واسع . ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه يحدث ذوبان واضح للراسب في المحاليل الحمضية القوية .

٢- يجرى الترسيب بواسطة محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم أو محلول مشبع من ماء الجص . ويتحقق الترسيب بصورة أكمل بواسطة كبريتات الأمونيوم .

٣- يجب تفادى وجود الكاتيونات التي 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+} .

اختبار تلون اللهب (أنظر ص ١٠٤) : تلون أملاح الكالسيوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون أحمر طوي .

تفاعلات أخرى للأيونات Ca^{2+} : هناك العديد من التفاعلات الأخرى للأيونات Ca^{2+} ونذكر فيما يلى أهم هذه التفاعلات :

١- تفاعل فوسفات الصوديوم ثنائية القاعدية Na_2HPO_4 مع الأيونات Ca^{2+} حيث يتكون من جراء ذلك راسب من $CaHPO_4$ أو $Ca_2(PO_4)_2$ وذلك تبعا لوسط التفاعل . وتعطى الأيونات Sr^{2+} و Ba^{2+} في هذه الحالة رواسب مماثلة . لذا فإنه لا يجوز استخدام هذا التفاعل للكشف عن الأيونات في وجود الأيونات Sr^{2+} و Ba^{2+} و Mg^{2+} . وعلى نفس المنوال لا يجوز الكشف عن الأيونات الأخيرة في وجود أيونات الكالسيوم .

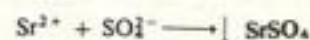
٢- تفاعل فلوريدات الصوديوم أو الأمونيوم مع الأيونات Ca^{2+} حيث يتكون عندئذ راسب من فلوريد الكالسيوم CaF_2 . وتعرقل الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Mg^{2+} هذا التفاعل .

بند ٢١ - تفاعلات الأيونات Sr^{2+}

التفاعل مع حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم أو ماء الجص : ضع في أنبوب اختبار ٢-٣ نقاط من محلول ملح للأسترنشيوم مثل $SrCl_2$ وأضف إليها بضع نقاط من محلول مائى من $(NH_4)_2SO_4$ أو H_2SO_4 . عندئذ يظهر راسب أبيض :



أو بالشكل الأيونى :



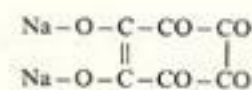
وتترسب أيضا كبريتات الأسترنشيوم أثناء تأثير ماء الجص (محلول مشبع من $CaSO_4$) على المحاليل الحاوية على Sr^{2+} .

١- إن تواجد الأيونات Ca^{2+} في المحلول لا يعنى الكشف عن Sr^{2+} بواسطة محلول مركز من $(NH_4)_2SO_4$ أو ماء الجص .

٥- الراسب $SrSO_4$ ، بوجه عام ، لا يظهر رأسا . ففي حال عدم ظهور الراسب $SrSO_4$ مباشرة بعد إجراء التفاعل ، يترك المحلول المتفاعل ليستقر فترة لا تقل عن ٥ - ٦ ساعات وبعد ذلك تصاغ النتيجة النهائية .

التفاعل التقطى مع روديزونات الصوديوم : ضع على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المخايد المراد تحليله ثم نقطة من محلول مائي لروديزونات الصوديوم . ففي 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 في المحلول .

يتفاعل محلول مائي للملح الصوديومي لحمض الروديزونيك



مع الأيونات Ba^{2+} في المحاليل المخايدة حيث يعطى أيضا رسبا بنية محمرا ، إلا أن روديزونات الأسترنيشيوم تذوب بالبرودة في حمض الهيدروكلوريك ويزول لونها في حين تتحول روديزونات الباريوم إلى مركب أحمر ساطع هو روديزونات 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 حسبنا ذكرنا سابقا بـ HCl . فإذا زال اللون دل ذلك على وجود الأيونات Sr^{2+} فقط . وإذا تغير لون البقعة أثناء التحميص 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+} في وجود الأيونات Ba^{2+} تحول هذه الأخيرة إلى كرومات الباريوم التي لا تتفاعل مع روديزونات الصوديوم . ولهذا الغرض تبلل قطعة من ورق ترشيح بمحلول K_2CrO_4 وتنقط عليها نقطة من المحلول المدروس (لا يجوز

أن يحتوي المحلول على أيونات أخرى باستثناء كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية) . عندئذ تتكون كرومات الباريوم في وجود الأيونات Ba^{2+} . وتضاف بعد ذلك نقطة من محلول روديزونات الصوديوم . ففي حال وجود الأيونات Sr^{2+} تظهر إما بقعة بنية محمرة أو حلقة تحيط ببقعة كرومات الباريوم . وينصح باستخدام هذا التفاعل عندما يكون هناك شك في وجود الأيونات Sr^{2+} التي لا تكشف دائما بواسطة $(NH_4)_2SO_4$ في وجود الأيونات Ca^{2+} .

اختبار تلون اللهب : يجرى الاختبار كما هو مذكور سابقا (أنظر ص ١٠٤) . وتلون أملاح الأسترنيشيوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون قرمزي .

تفاعلات أخرى للأيونات Sr^{2+} : يعرف العديد من التفاعلات الأخرى للأيونات Sr^{2+} ، وأهمها :

١- التفاعل مع أكسالات الأمونيوم التي تعطى مع الأيونات Sr^{2+} رسبا أبيض من أكسالات الأسترنيشيوم SrC_2O_4 . ولهذا تعرقل الأيونات Sr^{2+} الكشف عن الأيونات Ca^{2+} على هيئة CaC_2O_4 ، ويجب أن تعزل مسبقا عندما يراد إجراء كشف لاحق عن الأيونات Ca^{2+} .

٢- التفاعل مع فوسفات الصوديوم ثنائية القاعدية Na_2HPO_4 التي تعطى مع الأيونات Sr^{2+} تبعا لوسط التفاعل راسب تشبه تلك التي تعطيها الأيونات Ca^{2+} (أنظر بند ٢٠ ، ص ١٨٠) .

٣- التفاعل مع فلوريدات الصوديوم أو الأمونيوم التي تعطى مع الأيونات Sr^{2+} رسبا هو SrF_2 . وتعرقل هذا التفاعل الأيونات Ba^{2+} و Ca^{2+} و Mg^{2+} .

بند ٢٢ - تفاعلات الأيونات Ba^{2+}

التفاعل مع كرومات (أو بيكرومات) البوتاسيوم : ضع في 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 بلوري أصفر :

Ba^{2+} ويتم ذلك بإضافة محلول أسيتات (خلات) الصوديوم التي تتفاعل مع أيونات الهيدروجين وتعطي جزيئات من حمض الخليك الضعيف المتفكك:



وإذا جرى التفاعل في وجود مخلوط من الأيونات Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} فلن ترسب كرومات الفلزات القلوية الأرضية في محلول شديد الحمضية (في محلول من حمض الهيدروكلوريك مثلا) غير أن إضافة خللات الصوديوم تؤدي إلى ترسيب $BaCrO_4$ بصورة كمية نظرا للانخفاض الشديد الذي يطرأ على تركيز أيونات الهيدروجين.

الترسيب الجزئي : عندما تتواجد أيونات الباريوم والأسترنشيوم والكالسيوم في آن واحد في المحلول المراد تحليله ، فإن المركب ذا الذوبانية الأقل هو الذي يترسب في أول الأمر (بشرط أن تكون تراكيز هذه الأيونات متساوية). وبما أن كرومات الباريوم هي الأقل ذوبانية بين الكرومات الثلاثة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية ، لذا فإنه عندما يضاف محلول $K_2Cr_2O_7$ تدريجيا نقطة فقط تترسب أولا $BaCrO_4$. ولكي تترسب هذه الأخيرة ينبغي أن تنفق قيمة $[CrO_4^{2-}]$ مع المعادلة التالية :

$$[Ba^{2+}] [CrO_4^{2-}] = SP_{BaCrO_4}$$

ومنه :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]} = \frac{2.3 \times 10^{-10}}{[Ba^{2+}]}$$

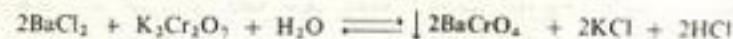
ولترسيب $SrCrO_4$ يجب أن يساوى تركيز CrO_4^{2-}

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{SP_{SrCrO_4}}{[Sr^{2+}]} = \frac{3.6 \times 10^{-9}}{[Sr^{2+}]}$$

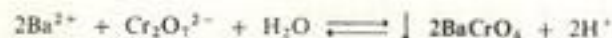
إذن فعندما يكون تركيز الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} واحدا فإن التركيز $[CrO_4^{2-}]$ اللازم لترسيب الأيونات Sr^{2+} يجب أن يكون أكبر من التركيز اللازم لترسيب الأيونات Ba^{2+} وذلك بمقدار ما أن SP_{SrCrO_4} أكبر من SP_{BaCrO_4} أى



أو بالشكل الأيوني :

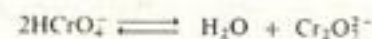
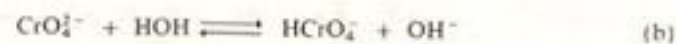
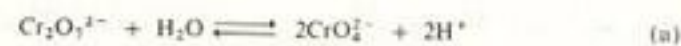


أو بالشكل الأيوني :



ادرس مدى تأثير الراسب الناتج بـحمض الخليك والأحماض المعدنية .

ولفهم الثباين في تأثير الكرومات والبيكرومات الذوابة على أملاح الباريوم يجب دراسة التوازنات التالية التي تنشأ في محاليل هذه الكواشف :



يظهر من المعادلات المدرجة أعلاه أن تركيز الأيونات CrO_4^{2-} في محلول مائي من الكرومات أو البيكرومات يكفي لكي تترسب في الظروف الملائمة كرومات الباريوم وحتى كرومات الأسترنشيوم . ويتراوح توازن هذه التفاعلات باتجاه تكوين الأيونات $HCrO_4^-$ كلما ازداد تركيز أيونات الهيدروجين . بيد أن كرومات الباريوم ضعيفة الذوبان لدرجة أن تركيز هذه الأيونات في محلول حمضي 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-} في محلول $K_2Cr_2O_7$ عال بما فيه الكفاية لتشكيل $BaCrO_4$ [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 والذي يزداد كلما ارتبطت الأيونات CrO_4^{2-} في $BaCrO_4$ ومن الضروري خفض تركيز أيونات الهيدروجين كي تترسب جميع الأيونات

٥- إجماع عدم وجود كاتيونات الفضة والرصاص والزنك والبروم والكاديوم والقصدير والكوبلت والنيكل وغيرها من الكاتيونات التي تعطى رواسب مع أيونات الكرومات .

٦- من الضروري أن تعزل مسبقاً المواد التي تختزل الأيونات CrO_4^{2-} إلى كروم ثلاثي التكافؤ .

التفاعل التقطى مع روديزونات الصوديوم : ان ظروف إجراء هذا التفاعل المذكورة في بند ٢١ (انظر ص ١٨٢) .

اختبار تلون اللهب : يجرى انفاعل كما هو مذكور سابقاً (انظر ص ١٠٤) وتعطى أملاح الباريوم المتطايرة في لهب عديم اللون لونها أخضر مصفراً .

التفاعل مع حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم : ضع في أنبوب اختبار نقطة من ملح للباريوم ذواب في الماء وأضف إليها نقطة أو نقطتين من حمض الكبريتيك المخفف أو محلول كبريتات الأمونيوم . عندئذ يظهر راسب بلوري أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$.

ان H_2SO_4 و $(NH_4)_2SO_4$ وغيرها من الكبريتات الذوابة في الماء تعطى أيضاً لدى تفاعلها مع محاليل أملاح الكالسيوم والامترشيوم 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 هي كبريتات الباريوم وأكثرها ذوبانا كبريتات الكالسيوم في حين تختل كبريتات الامترشيوم مكاناً وسطاً في 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-} في التحليل من أجل الكشف عن الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} في المحلول المدروس .

يتضام تركيز أيونات الباريوم كلما ترسبت $BaCrO_4$ ، ولدى بلوغ لحظة معينة يمكن أن يبدأ ظهور الراسب $SrCrO_4$. وتخل هذه اللحظة عندما يصبح حاصل ضرب $[CrO_4^{2-}] [Sr^{2+}]$ مساوياً 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 ترسب $SrCrO_4$ يبدأ عندما تترسب الأيونات Ba^{2+} بأكملها تقريباً 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 في محلول مخفف من $K_2Cr_2O_7$ إلا أنه يكفي لترسيب $BaCrO_4$. هذا وإن إضافة حمض الخليك تؤدي إلى خفض $[CrO_4^{2-}]$ بحيث أنه يحول دون ظهور الراسب $SrCrO_4$.

شروط إجراء التفاعل ١- ينبغي إجراء التفاعل في وسط معتدل أو ضعيف الحمضية .

٢- من الضروري إضافة خلاص الصوديوم عند ترسيب الأيونات Ba^{2+} في وسط حمضي بواسطة محلول بيكرومات البوتاسيوم .

٣- عند ترسيب الأيونات Ba^{2+} في وسط محايد وبواسطة محلول كرومات البوتاسيوم يضاف حمض الخليك الذي لا يؤثر على الراسب $BaCrO_4$ ولكنه يحول دون ترسيب $SrCrO_4$. والأفضل من ذلك كله هو إجراء الترسيب بمحلول كرومات البوتاسيوم في مخلوط حمضي مؤلف من CH_3COONa و CH_3COOH .

٤- يتم الترسيب أثناء التسخين الذي يساعد على تشكل الراسب $BaCrO_4$.

http://www.abnorkemiatariwya.com/vb/index.php

يكفي أن يساوى تركيز أيونات الباريوم :

$$[Ba^{2+}] = \frac{9.9 \times 10^{-11}}{6 \times 10^{-2}} = 1.65 \times 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وعلى هذا الأساس يمكن أن يقوم محلول مائي مشبع من كبريتات الكالسيوم بدور الكاشف للأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} بينما يلعب محلول مشبع من كبريتات الاسترنتيوم دور الكاشف بالنسبة إلى الأيونات 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 في محلول مركز من $(NH_4)_2SO_4$ حيث يتكون من جراء ذلك الأيون المعقد $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$. وفي بعض الحالات تستخدم هذه الخاصية التي تتمتع بها الأيونات Ca^{2+} من أجل الفصل والكشف عن الأيونات Sr^{2+} على هيئة $SrSO_4$ وفي وجود الأيونات Ca^{2+} .

إن 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 في التحليل الكمي من أجل ترشيح الكبريتات ما يسمى بأوراق الترشيح البارييتية (baryta papers).

تفاعلات أخرى للأيونات Ba^{2+} : يعرف الكثير من التفاعلات الأخرى للأيونات Ba^{2+} . فالأيونات Ba^{2+} على غرار الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} . تعطى رواسب بيضاء من الأكسالات والبيروفسفات والفلوريدات . وبالإضافة لذلك . فإن أيونات الباريوم تعطي أيضاً رواسب بلورية بيضاء مع حديدو سيانيد $Ba(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ والعديد من الأيونات الأخرى $[SO_4^{2-}]$ ، $S_2O_8^{2-}$ ،

MoO_4^{2-} ، VO_5^- ، SiF_6^{2-} ، SiO_3^{2-} ، BO_3^- ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^- ، SeO_4^{2-} ، SeO_3^- ، $[TeO_4^{2-}]$ ، TeO_3^- ، $C_4H_4O_6^{2-}$ ، IO_4^- ، IO_3^- ، GeO_3^{2-} ، WO_4^{2-} .

تصنع أوراق الترشيح بكتافات مختلفة . وأكثرها كثافة الأوراق المستعملة لفصل الرواسب البلورية الدقيقة (مثل $BaSO_4$) . ونسى هذه الأوراق بأوراق الترشيح البارييتية .

إذا عولج الخليط الحاصل للتحليل ، والذي 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 وجود الأيونات Ba^{2+} ، وإذا ظهر تدريجياً (بعد مرور فترة من الزمن) راسب أبيض ، يدل ذلك على وجود الأيونات Sr^{2+} . أما ظهور الراسب في محاليل مركزة فقط ، فدليل على وجود الأيونات Ca^{2+} . ومن الطبيعي أنه لا يجوز إعطاء حكم قاطع على وجود الأيونات 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 الأيونات يلعب دوراً هاماً في 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 . ففي حال وجود الأيونات Ca^{2+} يتكون عندئذ راسب من CaC_2O_4 .

يرسب ماء الجص أثناء التسخين $BaSO_4$ و $SrSO_4$ وذلك من محاليل أملاح الباريوم والاسترنتيوم . ويعطى المحلول المشبع من كبريتات الاسترنتيوم لدى تفاعله مع أملاح الباريوم راسباً من $BaSO_4$ فقط ، في حين أنه لا يتفاعل مع أملاح الكالسيوم نظراً لأن تركيز الأيونات SO_4^{2-} قليل في هذا المحلول .

ويدل الحساب البسيط على أن $[SO_4^{2-}]$ في محلول $CaSO_4$ (أنظر بند ٢١ ، ص ١٨١) ويكفي لترسيب الأيونات Ba^{2+} حتى من المحاليل المخففة جداً .

ومن الضروري 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 يعني أنه حتى في محاليل أملاح الباريوم المخففة جداً (10^{-10} مول/لتر من Ba^{2+}) تكون كمية الأيونات Ba^{2+} كافية لترسيب $BaSO_4$.

ولترسيب $BaSO_4$ في وجود الأيونات التي تساوى ذوبانية كبريتاتها :

$$S_{SrSO_4} = [SO_4^{2-}] = \sqrt{3.6 \times 10^{-9}} = 6 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$$

بند ٣٣ - عرض لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تعرض في 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 - 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 الضروري عزل الايونات Sr^{2+} و Ba^{2+} مسبقاً .

وفي 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 الاسترشيوم بإضافة $(NH_4)_2SO_4$. ومن الممكن أن تضاف رأساً كمية زائدة من $(NH_4)_2SO_4$ فتترسب عندئذ كبريتات الاسترشيوم والباريوم ، أما ايونات الكالسيوم ، فتبقى في المحلول على هيئة الايونات $[Ca(SO_4)_2]^{-2}$.

٢ - يمكن استخدام خاصة اكسالات الكالسيوم المنحصرة في كونها لا تذوب في حمض الخليك من أجل الكشف عن الايونات Ca^{2+} .

٣ - لا تعرقل الكشف عن الايونات Ca^{2+} بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$ سوى الايونات Ba^{2+} .

٤ - لا تعرقل الكشف عن الايونات Sr^{2+} بواسطة $(NH_4)_2SO_4$ سوى الايونات Ba^{2+} .

٥ - في حال غياب الايونات Ba^{2+} يمكن الكشف عن الايونات Sr^{2+} بواسطة ماء الجص أو محلول مشبع من $(NH_4)_2SO_4$.

٦ - لفصل الايونات Ba^{2+} عن غيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية يمكن الاعتماد على تأثير كسل من $CH_3COOH + K_2CrO_4$ أو $CH_3COONa + K_2Cr_2O_7$.

تأثير بعض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

الكاتيونات	الكواشف
Ba^{2+}	١
Sr^{2+}	٢
Ca^{2+}	٣
لا تكون الرواسب **	٤
رواسب يتطاير من الغاييل الزرقاء $Sr(OH)_2$	٥
لا تكون الرواسب **	٦
رواسب يتطاير	٧
تذوب في حمض الخليك والأملاح المعدنية	٨
تذوب في حمض الخليك والأملاح المعدنية	٩
لا تكون الرواسب **	١٠

الجدول ٦

** عندما تكون المادة القلوية ملوثة بالأيونات CO_3^{2-} و CO_3^{2-} و CO_3^{2-} يتكون رواسب يتطاير من الكربونات عند تسخينها .
** تتسبب الغاييل عند بقائها في الهواء وذلك من جراء انصهارها لـ CO_2 وتشكل الكربونات .

٤	٣	٢	١
$BaCO_3$ يذوب في الأحماض المعدنية	$SrCO_3$ (من الطابل المركزية) يذوب في حمض النتريك والأحماض المعدنية	—	K_2CrO_4
$BaCO_3$	—	—	$K_2Cr_2O_7$ (في وجود CH_3COONa)
$BaHPO_4$ $Ba_3(PO_4)_2$	رواسب بيضاء. $SHPO_4$ $Sr_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$ $Ca_3(PO_4)_2$	Na_2HPO_4 (أ) في وسط ضعيف من حمض النتريك (ب) في وسط عادي أو قوي
BaC_2O_4	رواسب بيضاء. SrC_2O_4	CaC_2O_4	$(NH_4)_2C_2O_4$
رواسب أبيض (من الطابل المركزي) $BaK[NH_4Fe(CN)_6]$ يذوب في الأحماض المعدنية	—	رواسب أبيض من $CaK[NH_4Fe(CN)_6]$ يذوب في الأحماض المعدنية	$K_4[Fe(CN)_6]$ (في وجود $NH_3 + NH_4Cl$)

٤	٣	٢	١
$BaSO_4$ رواسب بيضاء. لا يذوب في الأحماض	$SrSO_4$	$CaSO_4$ يذوب بوضوح في الماء، وفي محلول $(NH_4)_2SO_4$ حيث يعطي $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$	H_2SO_4 أو $(NH_4)_2SO_4$
$BaSO_4$	$SrSO_4$	—	$CaSO_4$
$BaSO_4$	—	—	$SrSO_4$
BaF_2	رواسب بيضاء. SrF_2	CaF_2	NaF أو NH_4F
رواسب بيضاء BaC_2O_4 عند سلقه في HCl تكون رذريبات القارون الخلفية ذات اللون الأحمر اللامع	رواسب بيضاء SrC_2O_4 يذوب في HCl	رواسب يبيض من $CaC_2O_4 \cdot Ca(OH)_2$ في وسط قوي	رذريبات الصوديوم $Na_2C_2O_4$
تتصل أثناء التسخين مع H_2SO_4 المركز أو $HClO_4$ حيث يكون عندة HF			

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>

فهذان فهذان المخلوطين راسبان $BaCrO_4$ ولا راسبان كرومات الأسترنشيوم والكالسيوم.

٧- يمكن استخدام التفاعل التقطى مع روديزونات الصوديوم وذلك من أجل الكشف عن الأيونات Sr^{2+} في وجود الأيونات Ba^{2+} .

٨- للكشف عن الأيونات Ca^{2+} يمكن أيضاً استخدام تفاعل تشكل بلورات مميزة تحت الميكروسكوب $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ وذلك عند إضافة H_2SO_4 .

٩- يمكن الحكم على وجود أملاح الكالسيوم والأسترنشيوم والباريوم من تلون لُهب الصباح.

١٠- إن الأيونات Ba^{2+} أكثر تشابهاً من حيث الخواص مع أيونات الأسترنشيوم منها مع أيونات الكالسيوم وإن كانت جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية متشابهة إلى حد كبير وترسب جميعها بالكاشف العام على هيئة كربونات.

توجيهات عامة حول طريقة الكشف

التفاعلات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تفاعلات الأيونات Ca^{2+} :

١- مع أملاح الأيونات Ca^{2+} حيث يتكون راسب أبيض مؤلف من بلورات صغيرة ولا يذوب في حمض الخليك ؛

٢- تلون اللهب (لون بني محمر).

تفاعلات الأيونات Sr^{2+} :

١- مع محلول مشبع من كبريتات الأيونات Sr^{2+} حيث يتكون راسب أبيض ؛

٢- التفاعل مع روديزونات الصوديوم حيث تتكون بقعة بلون بني محمر ؛

٣- تلون اللهب (لون قرمزي).

تفاعلات الأيونات Ba^{2+} :

١- مع كرومات (أو بيكرومات) البوتاسيوم حيث يتكون راسب أصفر ؛

٢- مع حمض الكبريتيك حيث يتكون راسب أبيض بلوري ؛

٣- التفاعل التقطى مع روديزونات الصوديوم حيث يتكون راسب بني محمر ؛

٤- تلون اللهب (لون أخضر مصفر).

التفاعلات المقترحة لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

تفصل الأيونات Ba^{2+} عن الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} بواسطة اليكرومات وفي وجود خلاص الصوديوم.

تفصل الأيونات Sr^{2+} عن الأيونات Ca^{2+} من جراء التأثير بمحلول مركز من كبريتات الأمونيوم عندئذ تبقى أيونات الكالسيوم في المحلول على هيئة أيونات معقدة $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$.

ينصح :

١- بإجراء التفاعلات مسبقاً بناء على توجيهات الأستاذ ؛

٢- كتابة معادلة التفاعل بشكلها الجزئى والايونى ؛

٣- إجراء الحسابات الموافقة المتعلقة باستخدام حاصل الإذابة ؛

٤- الانتباه إلى أن جميع كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية تعطى بتفاعلها مع الأيونات SO_4^{2-} كبريتات ضعيفة الذوبان.

إن وجود أيونات الكبريتات في المخلوطة المراد تحليله يعقد سير عملية التحليل. ولهذا فإن تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية في وجود الأيونات SO_4^{2-} يتم بطرق أخرى (انظر بند ٢٧).

بند ٢٤ - الكشف عن كل كاتيون على حدة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

للكشف عن كل كاتيون على حدة يعطى الطالب ثلاثة أنابيب اختبار يوجد في كل منها محلول ملح خاص به يحوى إما كاتيون الباريوم أو الأسترنشيوم أو الكالسيوم.

في بند ٢٠ (أنظر ص ١٧٧) إن ظهور راسب بلوري أبيض يدل على وجود أيونات الكالسيوم.

وبعد الانتهاء من تحليل المحلول في الأنبوب الأول تدرس المحاليل الموجودة في الأنابيب الأخرى بطريقة مماثلة. ولدى إنجاز الدراسة على الأنابيب الثلاثة تدون نتائج التحليل في دفتر المحبر حسب الشكل الموافق وتعرض على الأستاذ المشرف.

بند ٢٥ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية

التجارب التمهيديّة : 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 التمهيديّة فيما يلي :

١- تعيين تفاعل الوسط بواسطة الدليل . فعندما يكون التفاعل حمضيا أو قلويا يعدل قسم من المحلول .

٢- 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 المحامد أو الحمض بمحضر الخليك محلولاً من $CH_3COOH + K_2CrO_7$ أو $K_2Cr_2O_7$ في وجود خلاص الصوديوم (أنظر بند ٢٢ ، ص ١٨٤) .

إن تشكل راسب بلوري أصفر من $BaCrO_4$ دليل على وجود الأيونات Ba^{2+} .
أغسل الراسب $BaCrO_4$ وأذبه في حمض الهيدروكلوريك ثم أجر التفاعلات التالية على عينات مستقلة من المحلول الناتج وذلك للتأكد من وجود الأيونات Ba^{2+} :

إن أبسط الحالات هنا هي عندما تكون المحاليل المراد تحليلها معتدلة . إذن فالتجربة التمهيديّة هي تعيين تفاعل الوسط . فإذا كان المحلول معتدلاً (محامداً) شرع بالكشف عن الكاتيونات على أن يتبع في ذلك ترتيب معين . أما إذا كانت المحاليل حمضية أو قلوية ، فتعدل مسبقاً بالنشادر أو حمض الخليك .

الكشف عن الأيونات Ba^{2+} : ضع في أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول الملح المدروس وحاول في البداية الكشف عن الأيونات Ba^{2+} بواسطة الكرومات (أو البيكرومات) كما هو مبين في بند ٢٢ (أنظر ص ١٨٣) . إن ظهور راسب بلوري 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 في بند ٢٢ (أنظر ص ١٨٧) . فإذا ظهر رأساً راسب بلوري 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 أيضاً من جراء تفاعل H_2SO_4 مع الأيونات Sr^{2+} . فعند وجود شك في ذلك ينبغي الاستعانة بالتفاعلات الأخرى للأيونات Ba^{2+} والموضحة في بند ٢٢ .

وإذا لم تكشف الأيونات Ba^{2+} بشرح في الكشف عن الأيونات Sr^{2+} .

الكشف عن الأيونات Sr^{2+} : ضع في أنبوب الاختبار نفسه ٢ - ٣ نقاط من محلول الملح المدروس واكشف عن الأيونات Sr^{2+} بواسطة حمض الكبريتيك أو كبريتات الأمونيوم أو ماء الجص كما هو مبين في بند ٢١ (أنظر ص ١٨٠) . 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 تكشف الأيونات Sr^{2+} بشرح في الكشف عن الأيونات Ca^{2+} .

الكشف عن الأيونات Ca^{2+} : ضع في أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول الملح المدروس واكشف عن الأيونات Ca^{2+} بواسطة أكسالات الأمونيوم كما هو مبين

١- التفاعل مع محلول مشبع من كبريتات الأمونيوم. عندئذ يتكون في حال وجود الأيونات Ba^{2+} راسب أبيض من $BaSO_4$.

٢- التفاعل مع محلول كبريتات الأمونيوم حيث يتكون عندئذ في حال وجود الأيونات Ba^{2+} راسب أبيض من $BaSO_4$.

٣- التفاعل مع محاليل القلويات أو خللات 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 في حال وجودها في المحلول المراد تحليله تضاف إلى ٥- ١٠ نقاط من هذا المحلول CH_3COONa و $K_2Cr_2O_7$ أو CH_3COOH و K_2CrO_4 . يفصل الراسب المتكون $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزي بعد التأكد من تمام ترسيب $BaCrO_4$.. أما في حال عدم وجود الأيونات Ba^{2+} ، فليس من الضروري القيام بعملية الترسيب بواسطة $K_2Cr_2O_7$ أو K_2CrO_4 .

وللكشف عن الأيونات Sr^{2+} يضاف إلى عينات مستقلة من المحلول المدروس (في حال غياب الباريوم) أو إلى نقطة من الراشح الناتج بعد فصل $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزي ماء الجص أو محلول مشبع من $(NH_4)_2SO_4$ (انظر بند ٢١، ص ١٨). إن ظهور راسب أبيض من $SrSO_4$ يدل على وجود الأيونات Sr^{2+} .

وفي حال وجود الأيونات Sr^{2+} أضف محلولاً مشبعاً من $(NH_4)_2SO_4$ إلى ٥- ١٠ نقاط من المحلول المدروس (عند غياب الباريوم) أو إلى الراشح بأكمله والناتج بعد فصل $BaCrO_4$ بواسطة آلة الطرد المركزي. يفصل الراسب الناتج $SrSO_4$ في آلة الطرد المركزي 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 (في حال غياب Ba^{2+} و Sr^{2+}) أو إلى الراشح بعد فصل $BaCrO_4$ و $SrSO_4$ ومحلول أكسالات الأمونيوم أو $K_4[Fe(CN)_6]$ (انظر بند ٢٠، ص ١٧٧).

١- ان ظهور راسب أبيض من CaC_2O_4 أو $CaK_2NH_4[Fe(CN)_6]$ يدل على وجود الأيونات Ca^{2+} .

وأحياناً وقبل الكشف عن الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} ترسب من الراشح الناتج بعد فصل $BaCrO_4$ الأيونات Ca^{2+} و Sr^{2+} على هيئة كربونات وبثأثير $(NH_4)_2CO_3$ أو Na_2CO_3 والمهدف من ذلك هو عزل الفائض من أيونات اليكرومات. يفصل الراسب المتكون $SrCO_3$ و $CaCO_3$ ويفصل بالماء الساخن ثم يذاب في 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 ضرورياً في جميع الحالات. فمثلاً، إذا ترسب CaC_2O_4 لدى التأثير بـ $(NH_4)_2C_2O_4$ على المحلول المدروس بالبرودة وفي وجود CH_3COOH فإنه ليس من الضروري عزل أيونات الكرومات مسبقاً.

تفاعلات إضافية: من الممكن أيضاً الاستعانة بالتفاعلات التالية وذلك من أجل الكشف عن الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} :

- ١- التفاعل التقطى للأسترنشيوم والباريوم بواسطة روديزونات الصوديوم؛
- ٢- تفاعل تشكل البلورات تحت الميكروسكوب حيث تظهر بلورات مميزة من $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ؛
- ٣- اختبار تلون اللهب.

هذا وتذكر ظروف إجراء هذه التفاعلات عند وصف التفاعلات المميزة لكاتيونات هذه المجموعة.

بند ٢٦ - 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 أولاً طبيعة الوسط وذلك بواسطة دليل ما، ثم تجرى حتماً التجارب التمهيدية التالية:

١- الكشف عن الأيونات NH_4^+ سخن عينة مستقلة (نقطة أو نقطتين) من المحلول المدروس مع عدة نقاط من محلول $NaOH$. ففي 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 الثاني، بند ٢٦، ص ١١٠).

٢- ترسيب الكربونات (العينة الأولى): سخن عينة مستقلة من المحلول المدروس (٢-٣ نقاط) مع عدة نقاط من محلول نقي 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 المركزي، حيث تنتقل عندئذ أيونات البوتاسيوم إلى المحلول (أ).

٣- الكشف عن الأيونات Ba^{2+} وفصلها: يكشف عن الأيونات Ba^{2+} في عينة مستقلة من المحلول ٢ ويستدل على وجودها بمجرد ظهور راسب بلوري أصفر من $BaCrO_4$ على صفيحة من البورسلين، إذ يتكون هذا الراسب لدى معالجة المحلول المدروس بالمحلول $CH_3COONa + K_2Cr_2O_7$ (انظر بند ٢٢، ص ١٨٣). ويفصل أيونات الباريوم، في حال وجودها، عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثانية يستعان بالقسم المتبق من المحلول ٢.

وهذا الغرض يضاف إلى القسم المتبق من المحلول ٢ نقطة أو نقطتان من محلول خلاص الصوديوم، ويسخن المحلول على حمام مائي 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 المركزي ويسحب المحلول ٣ بالابانة (أو الترويق).

٤- ترسيب $CaCO_3$ و $SrCO_3$: أضف إلى المحلول ٣ الحاصل بعلم العملية السابقة محلولاً من Na_2CO_3 أو K_2CO_3 ثم سخن هذا المحلول. عندئذ يتكون راسب أبيض مؤلف من $CaCO_3$ و $SrCO_3$. هذا ويعاد ترسيب كربونات الأسترنشيوم والكالسيوم مرة أخرى بغية فصل الكمية الزائدة من $K_2Cr_2O_7$ أو K_2CrO_4 .

٥- إذابة $CaCO_3$ و $SrCO_3$: اغسل الراسب ٣ بالماء ثم أذبه أثناء التسخين في ٥ نقاط من حمض الخليك.

٦- الكشف عن الأيونات Sr^{2+} وفصلها: تحقق من وجود الأيونات Sr^{2+} في

٢- ترسيب الكربونات (العينة الأولى): سخن عينة مستقلة من المحلول المدروس (٢-٣ نقاط) مع عدة نقاط من محلول نقي 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 المركزي، حيث تنتقل عندئذ أيونات البوتاسيوم إلى المحلول (أ).

٣- الكشف عن الأيونات K^+ : أضف إلى المحلول (أ) بضع نقاط من حمض الخليك حتى يصبح التفاعل حمضياً و ٥ نقاط من الكاشف $Na_3[Co(NO_2)_6]$. فإذا كانت الأيونات K^+ موجودة في المحلول المدروس ظهر عندئذ راسب بلوري أصفر من $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (انظر الباب الثاني، بند ٢٥، ص ١٠٥).

٤- الترسيب المكرر للكربونات (العينة الثانية): خذ من جديد ٢-٣ نقاط من المحلول المدروس وسخنها الآن مع محلول نقي من K_2CO_3 (بدلاً من Na_2CO_3 المستعمل في التجربة الثانية) حتى زوال رائحة النشادر. يفصل الراسب المتكون بواسطة آلة الطرد المركزي. وتنتقل عندئذ أيونات الصوديوم إلى الراشح (المحلول ب).

٥- الكشف عن الأيونات Na^+ : عادل المحلول (ب) بعدة نقاط من حمض الخليك وتأكد من وجود الأيونات Na^+ بواسطة محلول KH_2SbO_4 أو خلاص البورانييل (انظر الباب الثاني، بند ٢٤، ص ١٠١).

السير المنتظم للتحليل

١- فصل كاتيونات المجموعة الثانية عن كاتيونات المجموعة الأولى: أضف إلى ١٠-٢٠ نقطة من المحلول المدروس ٢-٣ نقاط من محلول NH_4Cl و ٥

المحلول ٣ ويصل على ذلك ظهور راسب بلوري أبيض من $SrSO_4$ عند معالجة ١ - ٢ نقاط من المحلول الناتج (١٣) بـ ٢-٣ نقاط من محلول مشبع لكبريتات الكالسيوم. ولفصل أيونات الأسترنشيوم ، في حال وجودها ، يضاف إلى المحلول (١٣) المتبقى بأكمله ٣ - ٥ نقاط من محلول $(NH_4)_2SO_4$ المشبع ويسخن المحلول الناتج بعد ذلك .

يظهر راسب أبيض من $SrSO_4$ (تؤخذ عينة للتأكد من تمام الترسيب ، انظر بند ٢١ . ص ١٨٠) إما رأساً ، أو بعد فترة قصيرة من الزمن . وذلك تبعاً لتركيز الأيونات Sr^{2+} . يفصل الراسب بآلة الطرد المركزي ويستعمل الراشح (المحلول ٤) للكشف عن الأيونات Ca^{2+} .

٧- الكشف عن الأيونات Ca^{2+} : أضف إلى قسم من المحلول ٤ الناتج بعد فصل الأسترنشيوم ٢ - ٣ نقاط من محلول $(NH_4)_2C_2O_4$. ففي حال وجود الأيونات Ca^{2+} يظهر راسب أبيض من CaC_2O_4 لا يذوب في الأحماض العضوية . ومن الممكن استخدام القسم المتبقى من المحلول للتأكد الإضافي 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 قلوباً . ثم أضف ٥ نقاط من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ وسخن المحلول . ففي حال وجود الأيونات Ca^{2+} يظهر راسب أبيض مؤلف من بلورات صغيرة من $CaKNH_4[Fe(CN)_6]$ (انظر بند ٢٠ ، ص ١٧٧) .

٨- 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 الثاني ، بند ٣٠ ، ص ١٢٥) .

هذا ويمثل الجدول ٧ معطفاً تحليلياً مخلوطاً من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية .

مخطط تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية .

الجدول ٧

الكاتيونات		الكربون		المبيات
١		٢		١
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	محلول من Ba^{2+} ، K^+ ، Na^+ ، Ca^{2+} ، Sr^{2+}	KOH أو NaOH (أثناء التسخين)	تجريب نوعية للكشف عن الأيونات NH_4^+ (عينة مستقلة)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	انطلاق (أ) Na^+ ، K^+	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)	الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	راسب بلوري أبيض [$K_2Na[Co(NO_2)_6]$] دليل وجود الأيونات K^+	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)	الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	راسب من $Mg(OH)_2$ ، $Ca(OH)_2$ ، $Sr(OH)_2$ ، $Ba(OH)_2$ و $Ca(OH)_2$ و $Sr(OH)_2$ و $Ba(OH)_2$	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)	الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	راسب من $Mg(OH)_2$ ، $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)	الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)
انطلاق غاز NH_3 رابحة حموية	راسب من $Mg(OH)_2$ ، $CaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $BaCO_3$	Na_2CO_3 (أثناء التسخين)	ترسيب الكبريتات (العينة الأولى)	الكشف عن الأيونات K^+ (المحلول أ)

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

تابع الجدول ٧

١	٢	٣	٤
الكشف عن الأيونات Na ⁺ (الفلو ب)	UO ₂ (CH ₃ COO) ₂ (في وسط من حمض الخل))	—	أيونات صفراء من UO ₂ Na(CH ₃ COO) ₃ دليل وجود الأيونات Na ⁺
السر التنظيم لسمية الخطير. فصل كاتيونات المجموعة الثانية عن كاتيونات المجموعة الأولى	NH ₄ Cl + NH ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃ (أثناء التسخين)	الرسب ١ CaCO ₃ , SrCO ₃ , BaCO ₃	الفلو ١ NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ + , Mg ²⁺
إثبات الكرومات (الرسب ١)	CH ₃ COOH (أثناء التسخين)	الفلو ٢ Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	—
الكشف عن الأيونات Ba ²⁺ وصفها (الفلو ٢)	K ₂ C ₂ O ₄ + CH ₃ COONa (أثناء التسخين)	الفلو ٣ الفلو ٣ Ca ²⁺ , Sr ²⁺ + K ₂ C ₂ O ₄ + Ca ²⁺ , Sr ²⁺ + K ₂ C ₂ O ₄ + Ca ²⁺ , Sr ²⁺ + Ba ²⁺	—

• قبل الفلو ١ كما هو مبين في الباب التالي ، بعد ٣٠ ، من ١٢٧. ومن الطبيعي أنه ليس من الضروري عند الكشف عن NH₄⁺ مرة ثانية ، فالمطلوب يجب أن يبدأ اختباراً من جديد عند الفلو الأيونات NH₄⁺ و Mg²⁺ في الفلو .

١	٢	٣	٤
ترسيب SrCO ₃ و CaCO ₃ (الفلو ٣)	K ₂ CO ₃ أو Na ₂ CO ₃	الرسب ٣ CaCO ₃ , SrCO ₃	—
إثبات CaCO ₃ و SrCO ₃ (الفلو ٣)	CH ₃ COOH (أثناء التسخين)	الفلو ٣ Ca ²⁺ , Sr ²⁺	—
الكشف عن الأيونات Sr ²⁺ وصفها (الفلو ٣)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (محلول مركز أثناء التسخين)	الفلو ٣ الفلو ٣ SrSO ₄ دليل وجود الأيونات Sr ²⁺	الفلو ٤ الفلو ٤ (NH ₄) ₂ (CaSO ₄) ₂
الكشف عن الأيونات Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	—	الفلو ٤ الفلو ٤ CaC ₂ O ₄ دليل وجود الأيونات Ca ²⁺

بند ٢٧ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية في وجود أيونات الكبريتات

يحتوى أحيانا المخلوط المراد تحليله ، بالإضافة إلى المحلول ، على راسب أيضا . ويعود وجود الراسب إلى التأثير المتبادل بين الكاتيونات والأيونات 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 في حمض الهيدروكلوريك (تذوب $CaSO_4$ جزئيا في 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 .

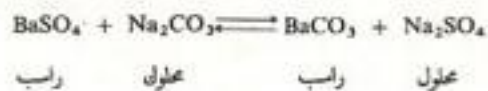
ان وجود راسب من كبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية يعقد كثيرا المخطط المنتظم لعملية التحليل ، ولهذا يطرأ تغير على سير عملية التحليل العادية في هذه الحالة تحول مسبقا كبريتات كاتيونات المجموعة الثانية إلى كربونات حيث يتم ذلك بطريقتين :

١ - يصهر الراسب مع مخلوط من Na_2CO_3 و K_2CO_3 الصلبة ؛

٢ - 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 في جفنة من البلاتين أو على سلك من النيكروم (nichrome) . ضع المصهور الناتج في انبوب اختبار يحوى الماء ثم سخنه حتى يتشم المصهور . يفصل المتبقى الذى لا يذوب في الماء بواسطة آلة الطرد المركزي ويغسل في أول الأمر بمحلول مخفف من Na_2CO_3 إلى أن تزول أيونات الكبريتات من سائل الغسل ثم يغسل بعد ذلك بالماء . يذاب راسب الكربونات الناتج في حمض الخليك ويكشف بالطريقة العادية عن وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية (أنظر بند ٢٥ ، ص ١٩٧).

الطريقة الثانية . إذا كان هناك اشك في تمام ترسيب كبريتات كاتيونات المجموعة الثانية فإن تحويل الكبريتات إلى كربونات يتم عندئذ على النحو التالى : وضع المخلوط دون فصل راسب الكبريتات في 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 :



تابع الغليان ٢٠ - ٣٠ دقيقة ثم افصل السائل عن الراسب فتكون بذلك قد فصلت Na_2SO_4 الناتج عن تفاعل التبادل والذى يعرقل وجوده في المحلول سير التفاعل من اليسار إلى اليمين . عالج الراسب ٣ - ٤ مرات بمحلول مركز من Na_2CO_3 . افصل السائل عن الراسب بعد كل معالجة . وتحول الكبريتات بأكملها بعد انتهاء المعالجة إلى 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 $BaCl_2$ في محلول من حمض الهيدروكلوريك (أى حتى يتوقف تشكل $BaSO_4$) ، مما يدل على اختفاء الأيونات SO_4^{2-} كليا من المحلول . أذب الراسب بعد ذلك في حمض الخليك ثم اكشف في 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 والأسترنشيوم والكالسيوم في الماء غير عالية . وأكثر الكبريتات ذوبانا هي كبريتات الكالسيوم . أما ذوبانية كبريتات الباريوم في الماء عند الدرجة ٢٥ م ، فتعادل حوالى ٢,٥ مليجرام/لتر أى جزء وزنى واحد في ٤٠٠٠٠٠ جزء من الماء . ومع ذلك ، فإن هذه الكمية من كبريتات الباريوم تكفى لكي تترسب $BaCO_3$ من محلول مشبع من كبريتات الباريوم وذلك عند اضافة محلول مركز من Na_2CO_3 . وعندئذ ينخفض تركيز أيونات الباريوم الموجودة في المحلول .

$$\begin{aligned}
 SP_{CaCO_3} &= 1.7 \times 10^{-8} & SP_{CaSO_4} &= 6.26 \times 10^{-5} \\
 SP_{SrCO_3} &= 9.42 \times 10^{-10} & SP_{SrSO_4} &= 3.6 \times 10^{-7} \\
 SP_{BaCO_3} &= 4.93 \times 10^{-9} & SP_{BaSO_4} &= 9.9 \times 10^{-11}
 \end{aligned}$$

نرى من مقارنة قيم حاصل الاذابة لكبريتات وكربونات الباريوم أن $BaSO_4$ أقل المركبات ذوبانا. ولهذا، فإن تحويل $BaSO_4$ إلى $BaCO_3$ يحتاج إلى معالجة الراسب $BaSO_4$ عدة مرات بمحلول مركز من Na_2CO_3 .

ان التركيز التوازني لايونات الباريوم في محلول مشبع من كبريتات الباريوم ضئيل ويساوي:

$$[Ba^{2+}] = S_{BaSO_4} = \sqrt{SP_{BaSO_4}} = \sqrt{9.9 \times 10^{-11}} \approx 10^{-5} \text{ mole/l}$$

اذن، فلكي تترسب ايونات الباريوم كليا على هيئة $BaCO_3$ من محلول مخفف ينبغي استعمال محلول مركز من Na_2CO_3 .

وهنا لا يجوز أن نغفل وجود الايونات SO_4^{2-} التي تزيح التوازن باتجاه تكوين كبريتات الباريوم باعتبارها أقل المركبات ذوبانا:



ولهذا يتم تحويل $BaSO_4$ إلى $BaCO_3$ عندما تتحقق المساواة التالية:

$$[Ba^{2+}] = \frac{SP_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]} = \frac{SP_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]}$$

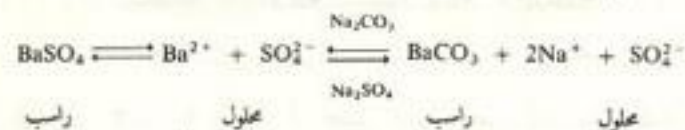
$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{SP_{BaCO_3}}{SP_{BaSO_4}}$$

وبإبدال قيمة كل من SP_{BaCO_3} و SP_{BaSO_4} في المعادلة المذكورة نحصل على:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{4.93 \times 10^{-9}}{9.9 \times 10^{-11}} = 50$$

وبنتيجة الخلل الذي يطرأ على التوازن الدينامي القائم في المحلول المشبع بين الراسب ومحلول الملح، يدوب جزء جديد من الراسب $BaSO_4$ حيث يتحول هذا الجزء تحت تأثير Na_2CO_3 إلى $BaCO_3$.

وعند غلي الكبريتات غير الذوابة في 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 التالي:



ويعتمد عمليا التوازن الحركي المعبر عنه بالمعادلة المذكورة على النسب بين تراكيز الايونات CO_3^{2-} و SO_4^{2-} في المحلول حيث تتعلق بهذه النسب عكسية العملية المدروسة. فكلما ازداد تركيز الايونات CO_3^{2-} وقل تركيز الايونات SO_4^{2-} ازداد (حسب قانون فعل الكتل) انزياح التوازن نحو اليمين أي باتجاه تحول الكبريتات إلى 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 $BaCO_3$ إلا بتكرار العملية المذكورة أعلاه عدة مرات. ويعود ذلك إلى أن كبريتات الكالسيوم أسهل ذوبانا من جميع الكبريتات الأخرى لفلزات القلوية الأرضية وذلك لأن التركيز التوازني لايونات الكالسيوم في محلول مشبع من $CaSO_4$ يساوي $[Ca^{2+}] = SP_{CaSO_4} = \sqrt{10^{-6} \times 7.9} = 10^{-3}$ مول/لتر (انظر بند ١١، ص ١٦) أي 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 ذوبانيتها أكبر من ذوبانية الكربونات.

وفيما يلي قيم حاصل الاذابة لكل من كربونات وكبريتات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية:

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>

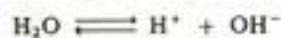
الباب الرابع

المجموعة التحليلية الثالثة من الكاتيونات

أ - القسم النظرى

بند ١ - الشكك الالكترولى للماء

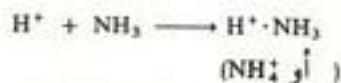
يعبر عن حالة التوازن الدينامى للشكك الالكترولى للماء بالمعادلة :



وتكون أيونات الهيدروجين مع جزيئات الماء ايونات معقدة $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ أو H_3O^+ تسمى بأيونات الهيدروكسونيوم :



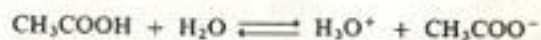
وايونات الهيدروكسونيوم شبيهة بأيونات الأمونيوم التى هى عبارة عن مركبات من ايونات الهيدروجين وجزيئات النشادر :



وفى محاليل الأحماض المائية (H_2SO_4 ، CH_3COOH ، HCl وغيرها) توجد ايونات حرة من الهيدروجين حيث تمثل هذه الايونات بناء على معادلة الشكك الالكترولى على النحو التالى :



بل توجد ايونات الهيدروكسونيوم أى :



وهذا يعنى أن تحول BaSO_4 الى BaCO_3 لن يحدث الا عندما يزيد التركيز التوازنى للايونات CO_3^{2-} عن التركيز التوازنى للايونات SO_4^{2-} بأكثر من خمسين مرة . ولهذا الغرض يستخدم محلول مركز من Na_2CO_3 .

ان التفاعل عكوس وبالتالي فانه لن يتوقف لدى معالجة راسب كبريتات الباريوم مرة واحدة . وينخفض تركيز الايونات CO_3^{2-} أثناء سير التفاعل بينما يزداد تركيز الايونات SO_4^{2-} 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 محلولاً مركزاً 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^{2-} المتجمعة فى المحلول تجعل من الممكن تحويل BaSO_4 كلها الى BaCO_3 التى تذوب فى حمض الخليك أو حمض الهيدروكلوريك المخفف .

ويمكن النظر إلى هذه الأيونات باعتبارها أيونات مميعة للهيدروجين: $H^+(H_2O)$ أو $H^+(H_2O)_n$.

إلا أنه لتبسيط الأمور يجرى عادة اعتبار أيونات الهيدروجين بدلا من أيونات الهيدروكسونيوم ويكتب لها H^+ .

بند ٢ - مفهوم تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل في محلول مائي

استنادا إلى معادلة التفكك الألكتروني للماء ، فإن هذا الأخير يعتبر مركبا حمضيا قلويا أو أمفوتيريا (amphoteric) نموذجيا وذلك لأنه عند تفككه تتكون أيونات الهيدروجين - حوامل الخواص الحمضية وأيونات الهيدروكسيل - حوامل الخواص القلوية .

وكما نرى من معادلة التفكك الألكتروني للماء ، فإن تركيز أيونات الهيدروجين $[H^+]$ في الماء السائل يساوي تقريبا تركيز أيونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ ، ولهذا يمكن أن نكتب أنه في الماء يكون $[H^+] = [OH^-]$.

وتوجد دائما أيونات الهيدروجين وأيونات الهيدروكسيل في المحاليل المائية للأحماض والأملاح والقواعد إلا أن تراكيزها مختلفة في هذه المحاليل :

(أ) في المحاليل المحايدة $[H^+] = [OH^-]$ ،

(ب) في المحاليل الحمضية $[H^+] > [OH^-]$ ،

(ج) في المحاليل القلوية $[H^+] < [OH^-]$.

بند ٣ - الحاصل الأيوني للماء

نحصل بتطبيق قانون فعل الكتلة على الجملة المتوازنة للتفكك الألكتروني للماء على ما يلي :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K \quad (1)$$

حيث K ثابت التفكك الألكتروني للماء ويساوي التركيز المتوازن لجزيئات الماء غير المتفككة

$$[H_2O] = C_{H_2O} - [H^+] = C_{H_2O} - [OH^-]$$

حيث C_{H_2O} - التركيز الجزيئي الجرامى الكلى لجزيئات الماء المتفككة وغير المتفككة .

ولما كانت درجة التفكك الألكتروني 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 جزيء جرامى واحد من الماء .

ويوضع هذه القيمة في معادلة قانون فعل الكتلة نحصل على :

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K \times 55.5$$

ويسمى حاصل الضرب $[H^+][OH^-]$ بالحاصل الأيوني للماء ويرمز له بـ K_{H_2O} أو K_w .

ولقد ثبت تجريبيا أنه عند الدرجة ٢٠ - ٢٥ °م يكون

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O} \approx 10^{-14} \quad (2)$$

يبقى الحاصل الأيوني للماء ثابتا في مختلف المحاليل المائية كمحاليل الأحماض والقلويات والأملاح والمركبات الأخرى . وتزداد قيمته كثيرا بارتفاع درجة الحرارة (الجدول ٨) .

ونرى من الجدول ٨ أن الحاصل الأيوني عند درجة غليان الماء (١٠٠ °م) يزداد بالمقارنة مع قيمته عند الدرجة ١٨ °م بحوالى ١٠٠ مرة .

ان تغير الحاصل الأيوني للماء تبعا لدرجة الحرارة يحتل مكانة هامة في الكيمياء التحليلية سواء من الناحية النظرية أو العملية .

المحلول : إذن نأى محلول يكون محايداً عندما يتحقق فيه عند درجة حرارة الغرفة مايلي : <http://www.abnorkerniathanwya.com/vb/index.php>

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mole/l}$$

ويكون في المحاليل الحمضية :

$$[H^+] > [OH^-]; [H^+] > 10^{-7} \text{ mole/l}; [OH^-] < 10^{-7} \text{ mole/l}$$

وفي المحاليل القلوية يتحقق الشرط التالي :

$$[H^+] < [OH^-]; [H^+] < 10^{-7} \text{ mole/l}; [OH^-] > 10^{-7} \text{ mole/l}$$

فتلأ ، إذا كان تركيز أيونات الهيدروجين في محلول ما مساوياً 10^{-7} مول/لتر ، كان تفاعل وسط هذا المحلول حمضياً . وتكون قيمة $[OH^-]$ في هذا المحلول أقل من قيمة $[H^+]$ ، وهذا ما يمكن حسابه من الحاصل الأيوني للماء :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

ومنه

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-11} \text{ mole/l}$$

اذن $[H^+] > [OH^-]$ لأن $10^{-7} > 10^{-11}$.

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 ، والذي يسمى برقم الأيونات الهيدروجينية (pH) أو الرقم الهيدروجيني :

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad (4)$$

فبالنسبة للماء النقي

$$pH = -\log 10^{-7} = 7$$

ونجد بصورة مماثلة أن

$$pOH = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} = -\log 10^{-7} = 7 \quad (5)$$

قيم كل من الحاصل الأيوني والرقم الهيدروجيني للماء عند درجات حرارة مختلفة

الرقم الهيدروجيني pH	الحاصل الأيوني K_{H_2O}	درجة الحرارة م°
٧.٩٧٢	$10^{-10} \times 1.139$	صفر
٧.١١٤	$10^{-10} \times 0.702$	١٨
٦.٩٩٩	$10^{-10} \times 1.008$	٢٥
٦.٦٣١	$10^{-10} \times 0.74$	٥٠
٦.١٢	$10^{-10} \times 0.929$	١٠٠

بند ٤ - الرقم الهيدروجيني والرقم الهيدروكسيلي

تتميز الخواص الحمضية والقلوية للمحاليل المائية للالكتروليتات من الناحية الكمية بتركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل . ولما كان الحاصل الأيوني للماء $[H^+][OH^-] = K_{H_2O}$ عند درجة الحرارة المعطاة لا يتغير بينا تعتبر $[H^+]$ و $[OH^-]$ قيمتين متغيرتين ، لذا فإنه يمكن الحكم من خلال $[H^+]$ أو $[OH^-]$ على حمضية أو قلوية المحلول المائي للالكتروليت .

يساوى الحاصل الأيوني للماء K_{H_2O} عند درجة حرارة الغرفة 10^{-14} .
تقريبا ، ويكون $[H^+] = [OH^-]$ في محلول مائي محايد . إذن نكتب أن

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mole/l} \quad (3)$$

وعلى هذا الأساس ، فإن تركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل المساوي 10^{-7} مول/لتر يوافق الوسط المحايد ، حيث إن انخفاض أو ازدياد $[H^+]$ أو $[OH^-]$ يؤثر على طبيعة الوسط . فتلأ ، يكون تفاعل الوسط حمضياً عندما ينخفض $[OH^-]$ (بالمقارنة مع القيمة 10^{-7} مول/لتر) ويكون قلويًا عندما يزداد $[OH^-]$ بصورة موافقة .

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>



الشكل ٤٠ علاقة قيم $[H^+]$ و pH بوسط المحلول المائي

بند ٦ - ال pH كأهم العوامل التي يتوقف عليها سير التفاعلات

التحليلية في الاتجاه المطلوب

إن أي تفاعل كيميائي يجب أن يجرى في 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 في الاتجاه المطلوب.

فإذا لم يحافظ على قيمة الـ pH المطلوبة، فإن التفاعلات، بشكل عام، لن تجري في الاتجاه المرغوب، الأمر الذي يتطلب عندئذ إعادة العمل من جديد.

فمثلا، يمكن ترسيب هيدروكسيد المغنسيوم من المحاليل الحاوية على الأيونات Mg^{2+} وذلك استنادا على المعادلة التالية:



يبدو أن هذا التفاعل لا يتم إلا عند قيمة معينة لـ $[OH^-]$ ($pOH < 4$) أي أن $pH > 10$). فعندما يضاف محلول النشادر حتى يصبح الوسط قلويا ($pH \approx 9$) فإن الراسب $Mg(OH)_2$ لن يظهر أبداً أو لن يكون الترسب كاملاً.

ولهذا، فإن التعليلات العادية حول كون الوسط «حمضياً» أو «قلوياً» يجب اعتبارها غير كافية، ومن الضروري هنا الاستعانة بالأرقام الدقيقة لقيم الـ pH.

وعندما تنخفض قيمة $[H^+]$ تزداد قيمة pH، في حين تنخفض قيمة pOH عند ازدياد $[OH^-]$ ، فيكون:

في المحلول المحايد $pH = pOH = 7$

في المحلول الحمضي $pH < 7$ و $pH < pOH$

في المحلول القلوي $pH > 7$ و $pH > pOH$

هذا وكان الكيميائي الفيزيائي الدانماركي س. زيورينسن أول من أدخل مفهوم

الرقم الهيدروجيني في عام ١٩٠٩.

بند ٥ - سلم الـ pH

إن الطريقة المذكورة أعلاه في التعبير عن حمضية أو قلوية المحلول لا تسمح بتعيين حالة الوسط في المحلول المعنى فحسب بل ويمكن استخدامها كمقياس كمي للتعبير عن حمضيته أو قلويته أيضاً. فمثلاً، إذا كان $pH = 5$ في المحلول المدروس كان هذا المحلول حمضياً لأن $5 < 7$. وكلما انخفضت قيمة pH ازدادت حمضية المحلول، وكلما انخفضت قيمة pOH ازدادت قلوية المحلول. فعندما تكون $pH = 3$ يكون التفاعل أكثر حمضية منه عندما $pH = 5$. $pH = 3$ توافق التركيز $[H^+] = 10^{-3}$ و $[H^+] = 10^{-5}$ توافق التركيز $[H^+] = 10^{-5}$ أي أن $[H^+]$ في الحالة الأولى أكبر منه في الحالة الثانية بمقدار ما أن 10^{-3} أكبر من 10^{-5} :

$$\frac{10^{-3}}{10^{-5}} = 10^2$$

أي بمئة مرة.

وهذا يمكننا من رسم سلم الـ pH (الشكل ٤٠) يوضح حالة الوسط تبعاً لقيمة

pH.

فإذا كانت pH المحلول المدروس تساوي 4 كانت $pOH = 10$ وذلك لأن

$pH + pOH = 14$. ويتضمن بند ١٨ (انظر ص ٢٦٧) أمثلة على حساب pH

انطلاقاً من $[H^+]$.

بند ٧ - تعيين pH الوسط أثناء عملية التحليل الكيفي ورق أغلب الأحيان تستخدم ثلاثة دلالات فقط هي الميثيل البرتقالي وعباد الشمس والفينولفثالين .

ولتعيين pH الوسط تضاف بالتتابع إلى عدة عينات من المحلول المدرس نقطة أو نقطتان من كل دليل من الدلائل المذكورة ، وتعين القيمة التقريبية لـ pH بناء على تغير لون الدليل .

لفرض أنه عند إضافة الدلائل إلى المحلول المدرس ظهرت الألوان التالية : الميثيل البرتقالي 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 حمضي (يتلون عباد الشمس باللون الأحمر) . وبما أن الميثيل البرتقالي يتلون باللون الأصفر عند إضافته إلى المحلول لذا فإن $pH \geq 4.4$ (عند $pH < 4.4$ يكون لون الميثيل البرتقالي برتقالياً أو أحمر) . وعندما يتلون الميثيل الأحمر باللون الأحمر عند إضافته إلى المحلول ، يعني ذلك أن pH الوسط المدرس تقع ضمن مجال يتراوح بين القيمتين ٤,٤ - ٦,٢ .

ومن الممكن في هذه الحالة استنتاج قيمة الـ pH بدون إضافة الدلائل الخمسة جميعها . إذ يكفي أن يضاف دليلان فقط هما الميثيل البرتقالي والميثيل الأحمر . وغالباً ما يستخدم في الوقت الحاضر دليل عام (universal indicator) أو ورقة من دليل عام حيث يمكن تعيين الـ pH حالاً بمجرد تغير لونها . والدلائل العامة هي مخالطة من الدلائل العادية .

ولتعيين الـ pH تؤخذ نقطة من الدليل العام لكل ١ - ٣ ملل من المحلول المدرس . ويتلون المحلول باللون المناسب تبعاً لقيمة الـ pH :

pH لون المحلول	pH لون المحلول	pH لون المحلول
٨ أخضر	٥ أصفر برتقالي	٢ أحمر وردي
٩ أزرق مخضر	٦ أصفر ليموني	٣ أحمر برتقالي
١٠ بنفسجي	٧ أصفر مخضر	٤ برتقالي

هذا وتوجد في المراجع الكيميائية طرق تحضير محاليل الدلائل العامة .

يكون التعرف مسبقاً على وسط المحلول بواسطة الدليل غير كاف في بعض الحالات . ولهذا تستعمل في التحليل الكيفي طرق أكثر دقة وهي طرق تعيين تركيز أيونات الهيدروجين أو pH . ولتعيين الـ pH بسرعة ودقة تستخدم أجهزة الـ pH الضخيرة المخصصة لقياس pH المحاليل المائية . أما الطرق الكيميائية الفيزيائية الأكثر دقة والمخصصة لتعيين الـ pH ، فقلما تصلح للأعمال اليومية في مخبر التحليل الكيفي نظراً لكونها معقدة . وتعتبر الطريقة اللونية (colorimetric method) من أبسط الطرق المستخدمة في تعيين الـ pH ، وهي تستند على استعمال كواشف يتغير لونها تبعاً لتركيز أيونات الهيدروجين . ولقد سميت مثل هذه الكواشف بالدلائل .

ومن الممكن تعيين الـ pH بأن تستخدم بالتتابع عدة دلالات يتغير لونها عند قيم مختلفة لـ pH .

وفي مخابر التحليل الكيفي التعليمية تستخدم لتعيين pH المحلول خمسة أدلة بالتتابع :

الميثيل البرتقالي (methyl orange) : ($pH = 3 - 4.4$ ؛ أحمر - أصفر) ؛

الميثيل الأحمر (methyl red) : ($pH = 4.4 - 6.2$ ؛ أحمر - أصفر) ؛

عباد الشمس (litmus) : ($pH = 5 - 8$ ؛ أحمر - أزرق) ؛

الفينول الأحمر (phenol red) : ($pH = 6.8 - 8$ ؛ أصفر - أحمر) ؛

الفينولفثالين (phenolphthalein) : ($pH = 8.2 - 10$ ؛ عديم اللون - أحمر) .

كما تستخدم أيضاً الدلائل التالية :

الميثيل البنفسجي (methyl violet) : (التحول الأول $pH = 0.13 - 0.5$

أصفر - أخضر ، التحول الثاني $pH = 1 - 1.5$ أخضر - أزرق ، التحول الثالث

$pH = 2 - 3$ أزرق - بنفسجي) ؛

التيمول الأزرق (thymol blue) : (التحول الأول $pH = 1.2 - 2.8$ أحمر -

أصفر ، التحول الثاني $pH = 8 - 9.6$ أصفر - أزرق) .



ينتج من ذلك أنه عندما تضاف إلى محلول حمض الخليك مادة قلوية قوية فإن أيونات الهيدروجين تتحد مع أيونات الهيدروكسيل مكونة للماء. وعضواً عن أيونات الهيدروجين المستهلكة تظهر أيونات جديدة منه وذلك من جراء تفكك حمض الخليك، ويتكون عندئذ المخلوط المنظم.

وعندما يضاف إلى محلول منظم مؤلف من حمض الخليك وخطات الصوديوم حمض قوى فإن الأيونات CH_3COO^- تعطى باتحادها مع أيونات الهيدروجين جزئيات من حمض الخليك. والمعلوم أن التفكك الألكتروني لحمض الخليك ضعيف، ويزداد ضعفه من جراء إضافة الأيونات H^+ . ولهذا فإن تركيز أيونات الهيدروجين لن يتغير عملياً من جراء إضافة حمض قوى إلى المخلوط المنظم. وبطريقة مماثلة يمكن تفسير فعل المخلوط المنظمة الأخرى.

بيد أنه عند إضافة كمية معينة من حمض أو قلوى إلى المخلوط المنظمة يتغير $[H^+]$ تغيراً قليلاً، علماً بأن الفعل المنظم ليس واحداً عند مختلف المخلوط المنظمة. وبالتالي فإنه يمكن التفريق بين المخلوط المنظمة من خلال قدرتها على مقاومة تأثير الأحماض المضافة إلى المحلول بكميات متساوية وتركيز معين. وتسمى هذه المقاومة عند المخلوط 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 بين المخلوط الأول يتمتع بسعة منظمة أكبر.

حساب تركيز أيونات الهيدروجين في مخلوط منظم مؤلف من حمض ضعيف وملح لهذا الحمض: نكتب للحمض الضعيف أن:

$$\frac{[H^+][An^-]}{[HAn]} = K_{HAn} \quad (6)$$

$$[H^+] = [An^-]$$

إذا أضيف الماء إلى محلول حمض ما أو قلوى، فإنه من الطبيعي أن ينخفض تركيز أيونات الهيدروجين أو الهيدروكسيل بالترتيب. ولكن إذا أضيفت كمية ما من الماء إلى مخلوط من حمض الخليك وخطات الصوديوم أو مخلوط من النشادر وكلوريد الأمونيوم، فإن تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل في هذين المخلولين لن يتغير.

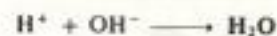
إن الخاصية التي تتمتع بها بعض المخلوط، ألا وهي المحافظة على تركيز ثابت لأيونات الهيدروجين سواء أثناء التخفيف أو عند إضافة كميات صغيرة من أحماض أو قلويات قوية (وهذا ما سنبينه فيما بعد)، تعرف بالفعل المنظم. وتسمى المخلوط التي تقوم بفعل منظم بالمخلوط المنظمة أو المخلوط المنظمة. ويمكن النظر إلى مثل هذه المخلوط كمخلوط لالكتروليونات تتمتع بأيونات مشتركة. وغالباً ما تستعمل كمخلوط منظمة الأحماض الضعيفة أو القواعد الضعيفة في مخلوط مع أملاحها.

وكمثال على المخلوط المنظمة نذكر المخلوطين $CH_3COOH + CH_3COONa$ و $NH_3 + NH_4Cl$.

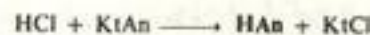
يعتمد الفعل المنظم لهذه المخلوط على مايلي: إذا أضيفت إلى محلول منظم مؤلف من حمض ضعيف HAn وملح لهذا الحمض KtAn كمية قليلة من مادة قلوية، حدثت العملية التالية:



أو بالشكل الأيونى:



وإذا أضيفت كمية قليلة من الحمض حصل مايلي:



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 أيونات الهيدروجين في مخلوط منظم من قاعدة ضعيفة K_{iOH} وملحها :

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} C_{salt}}{K_{base} C_{base}} \quad \text{أو} \quad [H^+] = \frac{K_{H_2O} C_{K_iAn}}{K_{K_iOH} C_{K_iOH}} \quad (9)$$

قيمة كل من $[H^+]$ و $[OH^-]$ في محاليل منظمة تحوي تراكيز متساوية من الحمض والملح أو القاعدة والملح : لما كان التركيز $[H^+]$ في مخلوط منظم يتعلق بتركيز الملح فإن إضافة كميات مختلفة من هذا الملح قد تؤدي إلى الحصول على محاليل منظمة تختلف عن بعضها البعض بقيمة تركيز أيونات الهيدروجين.

يستج من المعادلة (7) أنه إذا خفف المخلوط المنظم تغيرت قيمة C_{HA_n} وتغيرت بنفس الدرجة أيضاً قيمة C_{K_iAn} وبالتالي تبقى قيمة $[H^+]$ ثابتة عملياً. وعلى هذا الأساس ، فإن قيمة $[H^+]$ في المحاليل المنظمة لا تتغير أثناء تخفيف هذه الأخيرة باعتدال بالماء.

وعندما يكون تركيز الحمض والملح في مخلوط منظم متقاربين (تساوى النسبة بينها الواحد تقريباً) فإن قيمة $[H^+]$ تقترب عددياً من قيمة K_{HA_n} :

$$[H^+] = K_{HA_n} \frac{C_{HA_n}}{C_{K_iAn}} \approx K_{HA_n} \quad (10)$$

وهذا يسرى أيضاً على تراكيز الأيونات OH^- في مخلوط منظم من القاعدة والملح [أنظر المعادلة (8)] :

$$[OH^-] = K_{K_iOH} \frac{C_{K_iOH}}{C_{K_iAn}} \approx K_{K_iOH}$$

وتدرج في الجدول 9 تركيب بعض المحاليل المنظمة.

فإذا أضيف إلى هذا الحمض الكتروليت قوي K_iAn ازداد تركيز الأيون An^- على حساب الأيونات المتكونة أثناء تفكك K_iAn . وبما أن الكتروليت القوي يتفكك بأكمله تقريباً لذا فإنه يمكن اعتبار تركيز أيونه مساوياً تركيز الملح ، أي أن :

$$[An^-]_{salt} = C_{K_iAn}$$

إذن يساوي التركيز الكلي للأيون :

$$[An^-] = C_{K_iAn} + [H^+]$$

ويساوي التركيز المتوازي لجزيئات الحمض الضعيف غير المتفككة :

$$[HA_n] = C_{HA_n} - [H^+]$$

وبحل المعادلة (6) بالنسبة إلى $[H^+]$ بعد إبدال $[An^-]$ و $[HA_n]$ بقيمتيهما نحصل على :

$$[H^+] = K_{HA_n} \frac{C_{HA_n} - [H^+]}{C_{K_iAn} + [H^+]}$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن قيمة $[H^+]$ صغيرة بالمقارنة مع قيمتي C_{K_iAn} و C_{HA_n} ، أمكن كتابة مايلي :

$$[H^+] = K_{acid} \frac{C_{acid}}{C_{salt}} \quad \text{أو} \quad [H^+] = K_{HA_n} \frac{C_{HA_n}}{C_{K_iAn}} \quad (7)$$

حساب تركيز أيونات الهيدروكسيل وأيونات الهيدروجين في مخلوط منظم مؤلف من قاعدة ضعيفة وملحها : تستخرج معادلة شبيهة بالمعادلة (7) وذلك من أجل حساب تركيز أيونات الهيدروكسيل في مخلوط من قاعدة ضعيفة K_{iOH} وملحها :

$$[OH^-] = K_{base} \frac{C_{base}}{C_{salt}} \quad \text{أو} \quad [OH^-] = K_{K_iOH} \frac{C_{K_iOH}}{C_{K_iAn}} \quad (8)$$

الجدول ٩
تركيب بعض المحاليل المنظمة (المخاليط المنظمة)
البوتاسيوم أو أسيتات الصوديوم أو غيرها من الأملاح المتكونة من أحماض ضعيفة وقواعد قوية. وبالإضافة لذلك، فإنه من الممكن أيضاً إضافة محاليل منظمة توافق قياً معينة للـ pH.

وتجرى العمليات المذكورة في وجود دلائل موافقة بتغير لونها ضمن مجال لقيم الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١٤.

ان اختيار القاعدة المضافة أو المحلول المنظم يجب أن يتوافق مع العمليات التحليلية اللاحقة. فمثلاً لا يجوز في عملية الكشف اللاحق عن الأيونات Na^+ أن يجرى التعديل بإضافة المحاليل $NaOH$ أو Na_2CO_3 أو CH_3COONa أو المحاليل المنظمة الحاوية على الأيونات Na^+ أو ما شابهها.

وتستخدم عادة القواعد أو المحاليل المنظمة التي لا تعيق عملية التحليل اللاحقة ولا تعقد العمليات الأخرى التي تتبعها.

وإذا كان وسط المحلول المدروس قلوياً ويراد تحويله إلى وسط محايد أو حمضي، 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 محاليل منظمة ذات pH موافق.

وتجرى العمليات المذكورة بحضور دلائل موافقة بتغير لونها ضمن مجال لقيم الـ pH يتراوح من ٧ إلى ١.

وإذا كان المحلول المدروس محايداً ويراد الحصول على وسط ذي قيمة pH معينة، فإنه يضاف إلى هذا المحلول، نقطة فنقطة، محلول قاعدي أو حمضي أو مخلوط منظم وذلك حسب الحاجة.

ويجب الانتباه إلى أنه قبل تحويل الـ pH إلى قيمتها المطلوبة ينبغي أن تدرس جيداً جميع مراحل التحليل وأن تعزل مسبقاً، عند الضرورة، جميع الأيونات والأكاسيد وأملاح الأمونيوم والمؤكسدات وعوامل الاختزال وغيرها من المواد التي تعرق سير التفاعل، ومن ثم الشروع بتحويل الـ pH إلى قيمتها المطلوبة.

الـ pH	التركيب	المحلول المنظم
3.7	$1M HCOOH + 1M HCOONa$	حمض الفورميك + فورمات الصوديوم
4.7	$1M CH_3COOH + 1M CH_3COONa$	حمض الخليك + أسيتات الصوديوم
9.2	$1M NH_3 + 1M NH_4Cl$	النشادر + كلوريد الأمونيوم

استخدام المحاليل المنظمة في التحليل الكيفي : تستخدم المخاليط المنظمة على نطاق واسع في الكيمياء التحليلية، فهي تستخدم مثلاً عند إجراء تفاعلات الأكسدة والاختزال ولدى ترسيب الأملاح غير الذوابة لكثير من الكاتيونات والأيونات، التي يتطلب ترسيبها التقيد بقيم pH معينة، كما هو الحال مثلاً عند ترسيب الكبريتيدات والهيدروكسيدات والكربونات والكرومات والفوسفات وفي حالات كثيرة أخرى.

هذا وان التفاعلات التي درسناها سابقاً والخاصة بترسيب أيونات الباريوم بواسطة بيكرومات البوتاسيوم (انظر الباب الثالث، بند ٢٢، ص ١٨٣) وفي وجود مخلوط من حمض الخليك ومخلات (أسيتات) الصوديوم وكذلك تفاعل فصل كربونات الباريوم والسترنسيوم والكالسيوم عن الأيونات Mg^{2+} في وجود مخلوط من كلوريد الأمونيوم والنشادر (انظر الباب الثالث، البنود ١٩ و ٢٦، ص ١٧٤ و ١٩٩) هي جميعها بمثابة أمثلة على استخدام المحاليل المنظمة.

بند ٩ - تنظيم الـ pH بواسطة المخاليط المنظمة

يستعان بالمخاليط المنظمة في أكثر الأحيان من أجل تنظيم pH المحاليل المدروسة وذلك أثناء عملية التحليل.

فإذا كان وسط المحلول المدروس حمضياً ويراد تحويله إلى وسط محايد أو قلوياً فإنه يضاف إليه، نقطة فنقطة، محلول مادة ما من المواد التالية : هيدروكسيد البوتاسيوم أو هيدروكسيد الصوديوم أو النشادر أو كربونات الصوديوم أو كربونات

بند ١٠ - الهيدروكسيدات الحمضية القلوية
ومكانتها وأهميتها في تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

تفكك الهيدروكسيدات وأنيديداتها غير الكاملة (أى الهيدروكسيدات التى فقدت الماء جزئياً) على الأغلب إما على شكل قلوبات :
 Ca(OH)_2 ، Ba(OH)_2 ، KOH ، NaOH أو على شكل أحماض : $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ أو H_2SO_4 و PO(OH)_3 أو H_3PO_4 وغيرها أو على شكل الاثنين معا (أمفوتيريا) : Zn(OH)_2 و H_2ZnO_2 ، Al(OH)_3 ، H_2AlO_3 ، Sn(OH)_4 و H_4SnO_4 .

يتعلق نوع التفكك بوضع العنصر المعنى في جدول مندلييف الدورى وبشحنة الايونات الموجبة وأنصاف أقطارها .

لنراقب تأثير العوامل المذكورة على خواص الهيدروكسيدات وذلك في مثال كاتيونات ايونات الفلزات الترابية القلوية .

ان شحنات الايونات المذكورة متساوية ، وبالتالي ، فإن خواص الهيدروكسيدات تتغير تبعاً لأنصاف أقطار الايونات والتي تتغير بدورها حسب الترتيب التالى (ترمز الأرقام الموجودة ضمن الأقواس إلى الأعداد الذرية) :

$$\text{Be}^{2+}(4) - 0.34 \times 10^{-8} \text{ cm} < \text{Mg}^{2+}(12) - 0.78 \times 10^{-8} \text{ cm} < \text{Ca}^{2+}(20) - 1.06 \times 10^{-8} \text{ cm} < \text{Sr}^{2+}(38) - 1.27 \times 10^{-8} \text{ cm} < \text{Ba}^{2+}(56) - 1.43 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

وكما ازداد نصف قطر الايون ، ضعف ارتباطه بالايونات الهيدروكسيلية . وبنتيجة ذلك يكون تفكك Ba(OH)_2 إلى الايونات 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 .

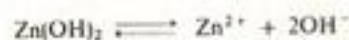
وفي الجزئى Zn(OH)_2 يكون التجاذب بين ايونات الخارصين والايونات الهيدروكسيلية أكبر منه في الجزئيات Ca(OH)_2 و Sr(OH)_2 و Ba(OH)_2 وذلك لأن نصف قطر الايون Zn^{2+} (العدد الذرى ٣٠) صغير نسبياً ويساوى 0.83×10^{-8} سم . ولهذا يعتبر Zn(OH)_2 قاعدة أضعف من الهيدروكسيدات المذكورة .

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 جزئيات هيدروكسيد الخارصين تميل إلى التفكك على شكل أحماض بالإضافة إلى تفككها على شكل قواعد ، أى أن هيدروكسيد الخارصين يتفكك على شكل حمض قلوئى (أمفوتيريا) .

وبصورة مماثلة يمكن البرهان على أن Al(OH)_3 أمفوتيرى في حين يتفكك B(OH)_3 أو H_3BO_3 في الغالب على شكل حمض نظراً لأن نصف قطر الايون B^{3+} (0.2×10^{-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 الأمفوتيرية للهيدروكسيدات المذكورة في أن هذه الأخيرة تعطى لدى تفككها الايونات H^+ والايونات OH^- على حد سواء . فمثلاً ، يتفكك قسم من Zn(OH)_2 على شكل قاعدة :



والقسم الآخر يتفكك على شكل حمض :



أو بشكل إجمالى :



وعند التأثير بالأحماض تتفاعل الهيدروكسيدات المذكورة كقواعد :



بينما تتفاعل كأحماض لدى التأثير عليها بالقلويات :



http://www.abnorkemiathany.com/vb/index.php

وهناك ثلاثة أنواع لحمأة الأملاح .
 لحمأة الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض
 القوية : تتحلل أملاح هذا النوع . مثلا . NH_4Cl . حسب المعادلة التالية :



أو بالشكل الأيوني :



أما العناصر الموجبة في تفاعلات الحمأة هذه ، فهي القواعد الضعيفة NH_3
 المتكونة والأنيونات H_3O^+ .

ويطلق على هذه الحالة من الحمأة اسم الحمأة بالكاتيون . وتتميز المحاليل المائية
 لهذه الأملاح بتفاعل حمضي .

أما الأملاح المتكونة من كاتيونات متعددة الشحنة لقواعد ضعيفة وأنيونات
 الأحماض القوية مثل FeCl_3 و BiCl_3 و $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ وغيرها ، فتتحلل تدريجياً حيث تعطى
 أملاحاً قاعدية كنواتج وسطية :

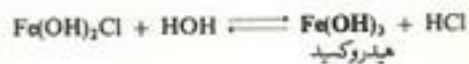
المرحلة الأولى



المرحلة الثانية



المرحلة الثالثة



لحمأة الأملاح المتكونة من كاتيونات القواعد القوية وأنيونات الأحماض
 الضعيفة : تتحلل أملاح هذا النوع مثل CH_3COONa حسب المعادلة :

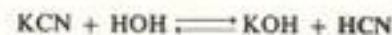
يتبع من ذلك أن أيونات العناصر المذكورة توجد في المحاليل الحمضية على هيئة
 كاتيونات : Cr^{3+} ، Al^{3+} ، Zn^{2+} بينما توجد في المحاليل القلوية على هيئة أنيونات :
 الحارصينات ZnO_2^- والألومينات AlO_2^- والكروميت CrO_4^{2-} .

تلعب ظاهرة الأمفوتيرية دوراً كبيراً في التحليل الكيميائي . فلفصل الأيونات
 Cr^{3+} و Al^{3+} و Zn^{2+} مثلا عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة الأخرى يمكن
 استخدام تأثير فائض من قلوى يرسب جميع الكاتيونات الأخرى على هيئة
 هيدروكسيدات ، عندئذ تبقى في المحلول الحارصينات والألومينات والكروميت . هذا
 وستعرف على حالات محددة أخرى لهذه الظاهرة واستخدامها لأغراض التحليل
 عندما سندرس بالتفصيل خواص كاتيونات المجموعات التحليلية الثالثة والرابعة
 والخامسة .

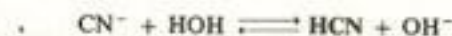
بند ١١ - لحمأة الأملاح وأنواعها

يمكن أن يكون تفاعل المحاليل المائية للأملاح إما محايداً أو حمضياً أو قلوياً .
 فالتفاعل الحمضي يحصل في محاليل الأملاح المتكونة من كاتيونات قواعد ضعيفة
 وأنيونات أحماض قوية . أما التفاعل القلوى فيظهر في 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 بالحمأة (hydrolysis) والحمأة هي
 العملية العكوسة التالية :



أو بالشكل الأيوني :



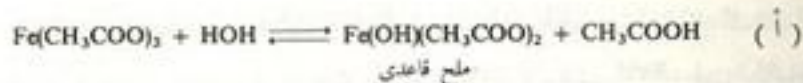
ويتكون عند سير التفاعل من اليسار إلى اليمين الكتروليت ضعيف ، يكون عبارة
 عن حمض أو قاعدة (الحمض HCN في المثال المذكور أعلاه) وهو الموجه لهذا
 التفاعل .

أما المواد الموجبة في هذه التفاعلات ، فهي الأحماض والقواعد الضعيفة المتكونة أثناء الحلمأة .

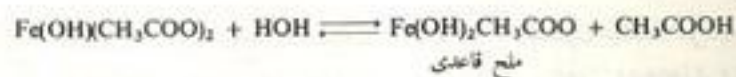
ويطلق على هذا النوع من الحلمأة اسم الحلمأة بالكاتيون والانيون . وتتمتع المحاليل المائية لهذه الأملاح بتفاعل محايد أو حمضي أو قلوي وذلك تبعاً لقيمة ثابتي التفكك الألكتروليتي K_{HAc} و K_{KOH} .

تتحلماً 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 :

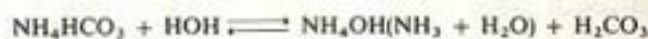
المرحلة الأولى



المرحلة الثانية



المرحلة الثالثة



هذا وتسمى النسبة بين الجزء المتحلماً من الملح والتركيز الكلي لهذا الأخير بدرجة حلمأة الأملاح (α_{hyd}) .

$$\alpha_{hyd} = \frac{C_{hyd}}{C_{tot}} \quad (II)$$

حيث C_{hyd} - تركيز الجزء المتحلماً ؛

C_{tot} - التركيز الكلي للملح ، أي تركيز الجزء المتحلماً + تركيز الملح غير المتحلماً .



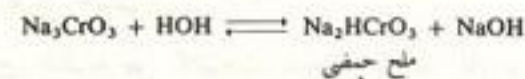
أو بالشكل الأيوني :



والمواد الموجبة في تفاعلات الحلمأة هذه هي الأحماض الضعيفة المتكونة (حمض الخليك) .

يطلق على حالة الحلمأة هذه اسم الحلمأة بالانيون . وتتميز المحاليل المائية لهذه الأملاح بتفاعل قلوي . ولهذا ، فإن المحاليل المائية للأملاح المتكونة من أحماض متعددة القاعدية مثل Na_2CO_3 ، Na_2AlO_3 ، Na_2CrO_3 وغيرها ذات تفاعل قلوي قوي ، وهي تتحلماً تدريجياً حيث تعطى أملاحاً حمضية كنواتج وسطية :

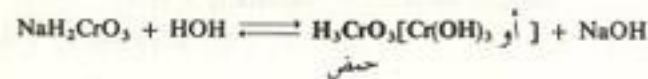
المرحلة الأولى



المرحلة الثانية



المرحلة الثالثة



حلمأة الأملاح الناشئة عن كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض الضعيفة : تتحلماً أملاح هذا النوع مثل CH_3COONH_4 حسب المعادلة :



أو بالشكل الأيوني :



تعدل درجة حلماة بعض الأملاح ما على $0.01\% \text{ NH}_4\text{Cl}$ و $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ، و 0.54% و $70\% \text{ NaAlO}_2$ و $77\% (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ و $99\% (\text{NH}_4)_2\text{S}$.

تتعلق درجة الحلماة بعوامل عديدة ، فهي تتغير كثيرا بتغير درجة حرارة محلول الملح ، إذ تزداد درجة الحلماة كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويعود ذلك إلى أن الحاصل الأيوني للماء يزداد كثيرا بارتفاع درجة الحرارة ، وهذا يعنى ازدياد قيمة كل من $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$.

تصادفنا ظاهرة حلماة الأملاح كثيرا في أعمال الكيمياء التحليلية ، ومن الممكن استخدامها بنجاح في التحليل الكيفي . وفي بعض الحالات تعرقل هذه الظاهرة عملية التحليل .

أمثلة على استخدام تفاعلات الحلماة في التحليل الكيفي : نذكر كمثال على استخدام تفاعلات الحلماة في 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 $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}$ ذو لون أحمر غامق يشبه لون الشاي .

وعند غليان محلول مخفف من هذا المركب المعقد تحدث الحلماة وينفصل الحديد على هيئة ندف بنية محمرة من ثنائي أكسي الأسيتات $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

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 بغلي المحلول المدروس مع أسيتات الصوديوم .

ويستعان بتفاعل الحلماة أيضا من أجل فصل الألومنيوم عن الحارصين وفصل الكروم (III) عن الألومنيوم والأنتيمون (III) عن الكاتيونات الأخرى وغير ذلك .

هذا وإن التفاعل المعروف للكشف عن الأيونات NH_4^+ والذي يتم بغلي محاليل أملاح الأمونيوم مع القلويات يستند من حيث المبدأ على حلماة هذه الأملاح أيضا .

بند ١٢ - تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة تميل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة إلى الدخول في مختلف تفاعلات الأكسدة والاختزال . ويستند العديد من التفاعلات التحليلية إلى استخدام هذه التفاعلات .

والمؤكسدات القوية تؤكسد Cr^{3+} إلى CrO_4^{2-} أو $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ وتؤكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} ، و Mn^{2+} إلى Mn^{4+} أو MnO_2 ، و Ni^{2+} إلى Ni^{3+} و Co^{2+} إلى Co^{3+} و Ti^{2+} إلى Ti^{4+} .

وتتم أكسدة مركبات الكروم الثلاثي التكافؤ إلى بيكرومات في وسط من حمض النيتريك وتحت تأثير فوق الكبريتات والبرمنجنات والبيزموونات . وتجري أكسدة مركبات المنجنيز ذات درجات الأكسدة الدنيا إلى البرمنجنات في وسط من حمض النيتريك وبواسطة ثاني أكسيد الرصاص .

تختزل الأيونات Fe^{3+} إلى الأيونات Fe^{2+} بواسطة كبريتيد الهيدروجين أما فوق أكسيد الهيدروجين (بيروكسيد الهيدروجين) ، فيختزل في وسط حمض 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+} .

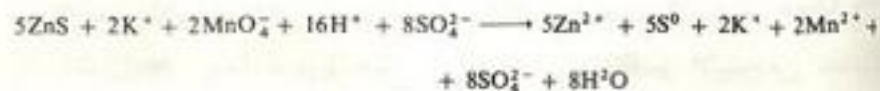
وهذا ، فإن تفاعلات الأكسدة والاختزال تستخدم على نطاق واسع ليس فقط من أجل الكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة وغيرها ، بل ومن أجل ترسيب هذه الكاتيونات وفصلها عن الكاتيونات الأخرى وإذابة المركبات الضعيفة الذوبان وحجب الأيونات التي تعرقل الكشف عن أيونات وكاتيونات أخرى .

عوامل الأكسدة والاختزال : غالبا ما تستعمل المواد التالية كمعامل أكسدة

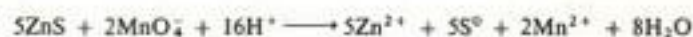


ل . ف . يساريفسكي (١٨٧٤ - ١٩٣٨) كيميائي سوفيتي مشهور ، أحد مؤسسي النظرية الأيونية الألكترونية لتفاعلات الأكسدة والاختزال

في الماء ، توجد في المحاليل في حالة متضخكة . ولهذا يمكن كتابة معادلة التفاعل المذكور أعلاه بالشكل الايوني :



وإذا استثنينا من المعادلة الايونات التي لا تشترك مباشرة في تفاعل الأكسدة والاختزال ، أمكن في النهاية كتابة المعادلة على النحو التالي :



هذا وعندما تستخدم طريقة كتابة معادلة تفاعلات الأكسدة والاختزال بالشكل الالكتروني الايوني فإنه يمكن الحصول مباشرة على هذا النوع من المعادلات (بالشكل الايوني) بعد اجراء الموازنة الالكترونية الايونية (انظر أدناه) .

كتابة معادلات التفاعلات بالشكل الالكتروني الايوني

يؤخذ في الاعتبار عند كتابة تفاعلات الأكسدة والاختزال بالشكل الالكتروني الايوني أن التفاعلات تجري غالباً في محاليل مائية . ولهذا تشترك في التفاعلات ايونات المواد المتفاعلة وايونات الهيدروجين وايونات الهيدروكسيل وجزيئات الماء المحايدة .

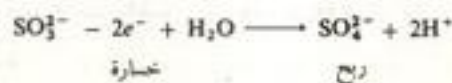
مثال : اكتب معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال التالي :



بما أن ايونات المواد الأصلية تشترك في التفاعل ، لذا يمكن كتابة القسم الأيسر من المعادلة بالشكل الايوني :

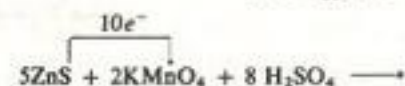


المعادلة المساعدة :



والى جانب $5e^-$ في المعادلة الأخيرة يضاف $4\text{H}_2\text{SO}_4$ وذلك لأن ايونات الأكسجين الأربعة المتحررة من KMnO_4 تكون مع ثمانية ايونات من الهيدروجين أربعة جزيئات من الماء .

(هـ) تسجل المعاملات المحسوبة في القسم الأيسر من معادلة التفاعل ويشار بهم إلى اتجاه انتقال الالكترونات :



اذن ففي المثال المذكور نحتاج كل ٥ جزيئات من ZnS إلى $2\text{KMnO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4$ ، ويساوي العدد الكلي للالكترونات الممنوحة والمأخوذة ١٠ الكترونات .

(و) تكتب الصيغ وتحسب معاملات النواتج النهائية للتفاعل انطلاقاً من القاعدة التي تنص على أن معاملات المواد (الذرات والايونات المستقلة) المأخوذة قبل التفاعل (القسم الأيسر من المعادلة) يجب أن تساوي معاملات المواد المتكونة بتيجة التفاعل (القسم الأيمن من المعادلة) .

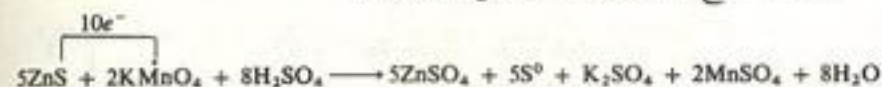
ومن الممكن كتابة القسم الأيمن من المعادلة بالشكل الايوني :



أو بالشكل الجزيئي :



والآن نستطيع كتابة معادلة التفاعل بأكملها :



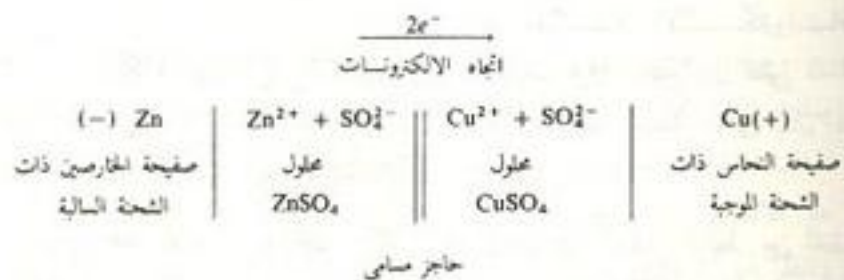
وهذه هي المعادلة النهائية لتفاعل الأكسدة والاختزال المطلوب .

ويجب الانتباه إلى أن ZnSO_4 و K_2SO_4 و MnSO_4 (كالكتروليتات جيدة الذوبان

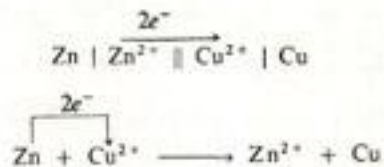
بين جسبات الفلز واشتد تمسك الماء بالكاتيونات (تميه الكاتيونات) في المحلول تختلف قدرة الفلزات على الانتقال الى المحلول على هيئة ايونات ، وتتنوع الايونات المتكونة بميل متباين نحو الاماهة . ولهذا السبب فان التوازنات من النوع المذكور أعلاه والخاصة بفلزات مختلفة تتميز بفرق جهود غير متساو .

فمثلا ، نشحن صفيحة النحاس بشحنة موجبة لدى غمسها في محلول CuSO_4 . ويعود ذلك الى أن ايونات النحاس المشحونة بشحنة موجبة والموجودة في المحلول تظهر على سطح الفلز بسرعة أكبر من سرعة انتقال ايونات الفلز الى المحلول .

ولدى اغلاق الدائرة الخارجية في الخلية الجلفانية ينشأ تيار كهربائي من جراء فرق الجهود بين الكترود الخارصين والكترود النحاس . اذ توجه الالكترونات عبر السلك من صفيحة الخارصين (المشحونة بشحنة سالبة) الى صفيحة النحاس (ذات الشحنة الموجبة) . ويذوب الخارصين عندئذ في حين ترسب على صفيحة النحاس كمية مكافئة من النحاس . ويمكن تمثيل العملية الحادثة عندئذ بالمخطط التالي :



وبما أن الايونات SO_4^{2-} لا تشارك في التفاعل ولا تؤثر طبيعتها عمليا على القوة المحركة الكهربائية وعلى سير العملية ، لذا يمكن وضع المخطط السابق على النحو التالي :



وتعتبر المعادلة الأخيرة عن تفاعل الأكسدة والاختزال .

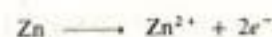
هذا ويمكن بناء دوائر جلفانية من مواد بسيطة أو معقدة على حد سواء .

المختزلة . ووفقا لهذا المبدأ تم صنع الخلية الجلفانية (galvanic cell) ، وهي عبارة عن منبع كيميائي أولى للتيار الكهربائي 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 بعضها البعض توضعان في وعاءين مختلفين ومتصلين مع بعضها البعض بواسطة جسر ملحي أو توضعان في حجرتين لوعاء واحد يفصل بينهما حاجز مسامي يسمح بمرور التيار الكهربائي ويمنع اختلاط هذين المحلولين .

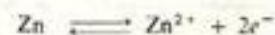
وتتألف أبسط خلية جلفانية من الكترودين من فلزين مختلفين مغمورين في محلول الالكتروليت الموافق .

معادلات ومخططات تفاعلات الأكسدة والاختزال تعبر عن نتيجة التجربة المباشرة : لنجمع خلية جلفانية يكون فيها احد الالكترودين عبارة عن صفيحة من فلز الخارصين مغموسة في محلول ZnSO_4 ويكون الالكترود الآخر صفيحة من فلز النحاس مغموسة في محلول CuSO_4 . ولدى غمس صفيحة فلز الخارصين في محلول ZnSO_4 تبدأ هذه الصفيحة بالذوبان . ويعبر عن عملية ذوبان الخارصين بالمخطط التالي :



تشحن صفيحة الخارصين بشحنة سلبية بالنسبة إلى المحلول وذلك لأن ايونات الخارصين المشحونة بشحنة موجبة تنتقل إلى المحلول في حين تبقى الالكترولونات الحرة على سطح الفلز .

ويتحقق توازن حركي في الجملة من جراء التجاذب الاستثنائي الكهربائي الناشء بين ايونات الخارصين المنتقلة إلى المحلول وصفيحة الخارصين المشحونة بشحنة سلبية :

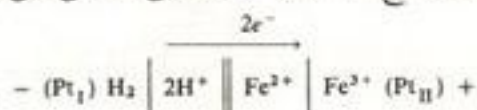


وينشأ فرق في الجهود بين الصفيحة الفلزية والمحلول . ويزداد سعي الفلزات إلى الانتقال إلى المحلول الحاوي على أيونات مماثلة كلما ضعفت متانة (طاقة) الارتباط

الغازي ، وتعمل الصفيحة في محلول لحمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك يبلغ تركيز ايونات الهيدروجين فيه ١ مول/لتر (يستعمل لهذا الغرض محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١,٢٥ عباري) .

يمرر من خلال حمض الهيدروكلوريك أثناء العمل تيار مستمر من غاز الهيدروجين النقي . ويحدث عندئذ التفاعل العكوس التالي : $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. وقد اتفق على اعتبار قيمة جهد الالكترود الهيدروجيني العادي مساوية للصفر .

جهود الأكسدة والاختزال العادية (القياسية) : يمكن تمثيل معطط الدائرة الجلفانية لكلوريد الحديد مع الالكترود الهيدروجيني القياسي على النحو التالي :



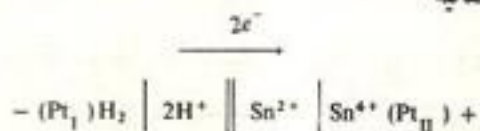
وتعبر المعادلة التالية عن التفاعل الكيميائي الذي يجري في هذه الدائرة :



ويساوى فرق الجهد في نهايتي الدائرة (القطبان البلاطينيان) $0.771 \text{ V} +$ عندما يساوى تركيز الايونات ١ مول/لتر وضغط الهيدروجين 760 ملم زئبق ودرجة الحرارة $18 - 25$ م . وتسمى مثل هذه الفروق المقاسة تحت الظروف المذكورة وفي مزدوجة مع الالكترود الهيدروجيني العادي بفرق جهد الأكسدة والاختزال العادية E_0 (انظر ص ٢٤٦) .

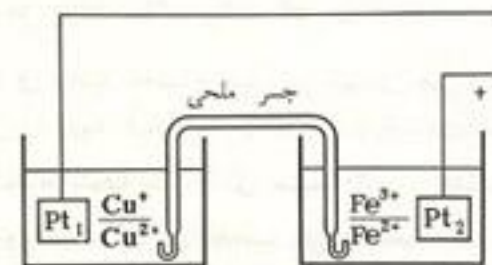
تدل الاشارة الموجبة عند الالكترود على أن الالكترونات تنتقل من جزئيات الهيدروجين المحايدة الى الايونات Fe^{3+} وهذا يعني أن الهيدروجين يتأكسد والايون Fe^{3+} يختزل . وتقوم المزدوجة $Fe^{3+} | Fe^{2+}$ بدور القطب الموجب . فاذا قنا بمثل هذا التحديد بالنسبة لمزدوجات مختلفة ، حصلنا على معطيات يمكن استخدامها لمقارنة قدرة مختلف المركبات على الأكسدة والاختزال .

في الدائرة الجلفانية



يمثل الشكل ٤١ دائرة أكسدة واختزال (دائرة جلفانية) عادية ، وهي عبارة عن محلولين للملح النحاس (I) والحديد (III) متصلين بجسر ملحي . وترتبط حلقتنا هذه الدائرة بالكترودين من البلاطين Pt_1 و Pt_2 وسلك فلزي . وعندئذ يحصل كل ايون من الايونات Fe^{3+} على الكترون واحد عند الالكترود المغمور في محلول ملح الحديد الثلاثي التكافؤ ويتحول الى ايون Fe^{2+} ، بينما يعطى كل ايون من الايونات Cu^+ الكترونا واحدا عند الالكترود المغمور في محلول ملح النحاس الأحادي التكافؤ ويتحول إلى ايون Cu^{2+} .

وبكون الالكترود البلاطيني Pt_1 ذا شحنة سالبة والالكترود البلاطيني Pt_{II} ذا شحنة موجبة . وتتحرك الايونات المشحونة بشحنة سالبة في المحلول عبر الجسر الملحي باتجاه معاكس لحركة الالكترونات



الشكل ٤١ . دائرة أكسدة واختزال (دائرة جلفانية)

أى من الالكترود Pt_{II} إلى الالكترود Pt_1 . ويدل فرق الجهد بين قطبي الدائرة على فرق جهد الأكسدة والاختزال للعناصر المكونة لهذه الجملة ، أى يدل على القوة الدافعة الكهربائية للدائرة الجلفانية .

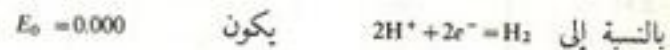
وعلى هذا الأساس ، فإن حركة الالكترونات في السلك الرابط بين حلقتي الدائرة ما هي إلا نتيجة لتفاعل كيميائي ناجم عن انتقال الالكترونات من ايونات أو ذرات إلى ايونات أو ذرات أخرى . هذا وتعتبر معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال تخطيطيا عن دينامية هذه العمليات .

الالكترود الهيدروجيني العادي (القياسي) : لمقارنة قدرة مختلف الذرات والايونات على الأكسدة والاختزال تشكل دائرة جلفانية من المزدوجة المدروسة (Zn^{2+}/Zn مثلاً) والالكترود الهيدروجيني العادي ($2H^+/H_2$) .

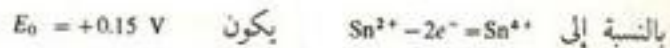
ويتألف الالكترود الهيدروجيني العادي من صفيحة بلاطينية يغطي سطحها عن طريق الضحك الالكتروليتي بطبقة من أسود البلاطين (platinum black) . وهذا الأخير عبارة عن بلاطين في حالة نشئت دقيق ويتمتع بقدرة على امتزاز الهيدروجين



$$e.m.f. = 0.3448 - (-0.7620) = +1.1068 \text{ V}$$



$$e.m.f. = 0.000 - (-0.440) = +0.440 \text{ V}$$



$$e.m.f. = 0.854 - 0.15 = +0.704 \text{ V}$$

وانطلاقاً من معطيات الجدول ١٠ يمكن استنتاج ما يلي :

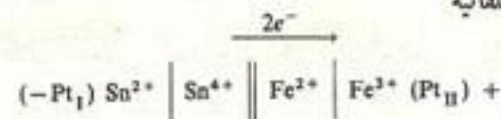
١ - عندما تتفاعل الفلزات التي تميز بجهود الكترونية قياسية أقل من جهد الهيدروجين ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0.000$) مع الأحماض فإنها تزيح الهيدروجين من هذه الأخيرة ، وبالعكس ، فإن الفلزات التي تملك جهوداً قياسية أكبر من $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ ، لا تزيح الهيدروجين من الحمض .

٢ - يزيح فلز ما فلزاً آخر من أملاحه أو يختزل أيوناته حتى درجة الأكسدة الدنيا عندما يكون الجهد الألكترودى القياسى للفلز الأول أقل منه عند الثانى .

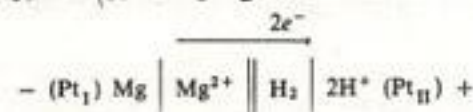
٣ - أن أقوى المختزلات هي الفلزات القلوية والأرضية القلوية وأضعفها الفلزات الكريمة والهالوجينات .

يبلغ فرق الجهد $+0.15$ V ويعتبر FeCl_2 مادة مؤكسدة أقوى من SnCl_2 ولهذا تؤكسد الأيونات Fe^{2+} الأيونات Sn^{2+} إلى Sn^{4+} .

وفي الدائرة الجلفانية



يساوى فرق الجهد 0.621 V $(+0.15) - 0.771$ الأمر الذى يؤكد إمكانية أكسدة Sn^{2+} بواسطة الأيونات Fe^{3+} . وإذا شكلنا دائرة من فلز المغنسيوم وملحه والالكترود الهيدروجينى فإن تيار الالكترونات سيتقل من المغنسيوم الى ايونات الهيدروجين :

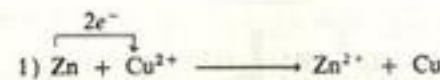


وهذا يعنى أن أيونات الهيدروجين تقوم في هذه الحالة بدور المادة المؤكسدة . ويساوى فرق الجهد للمقاس -2.34 V . إذن يعتبر فلز المغنسيوم بالنسبة الى المزدوجة $2\text{H}^+ \mid \text{H}_2$ مادة مختزلة . كما يرمز الرقم -2.34 الى القدرة الاختزالية لفلز المغنسيوم .

جدول جهود الألكترودات القياسية وجهود الأكسدة والاختزال العادية : تدرج في الجدول ١٠ القيم العددية لبعض جهود الأكسدة والاختزال العادية وجهود الألكترودات القياسية .

إذا تفاعلت الذرات أو الجزيئات أو الأيونات المدرجة في العمود الأيسر مع الذرات أو الجزيئات أو الأيونات المدونة في العمود الأيمن والتي تحتل مكاناً أخفض من الأولى في 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 :



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

الجهود الألكترودية القياسية وجهود الأكسدة والاختزال العادية (E_0)

بالنسبة إلى جهد الهيدروجين العادي ($E_{2H^+/H_2} = 0.000$)

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	$AsO_3^- + 4OH^-$	$+ 2e^-$	$AsO_4^{3-} + 2H_2O$
-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	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$+ e^-$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$

العوامل الأخرى ويعبر عن العلاقة الكمية لجهد الأكسدة والاختزال بالتركيب بالمعادلة التالية :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxid}]}{[\text{red}]} \quad (12)$$

- حيث E - جهد الأكسدة والاختزال مقدرا بالفولط ؛
 E_0 - جهد الأكسدة والاختزال القياسي مقدرا بالفولط ؛
 R - ثابت الغازات العام ، ويساوى ٨,٣١٤ جول ؛
 T - درجة حرارة المحلول المطلقة ، °K ؛
 n - عدد الألكترونات الممنوحة أو المكتسبة ؛
 F - عدد فارادى ويساوى ٩٦٥٠٠ كولون ؛

[oxid] - تركيز المؤكسد ؛

[red] - تركيز المختزل .

ويبدال الثوابت بقيمة العددية وتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى عشري (يساوى معامل التحويل ٢,٣٠٣) تأخذ المعادلة عند الدرجة $T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$ ($t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) الشكل التالى :

$$E = E_0 + \frac{8.314 \times 298 \times 2.303}{n \times 96500} \log \frac{[\text{oxid}]}{[\text{red}]} \quad \text{أو}$$

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{oxid}]}{[\text{red}]} \quad (13)$$

وبوجه عام تكتب المعادلة (13) على النحو التالى :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{oxid}]^a}{[\text{red}]^b} \quad (13a)$$

يتج من ذلك أنه كلما ازدادت النسبة $[\text{oxid}] / [\text{red}]$ ازدادت تدريجياً جهود الأكسدة والاختزال للجملة .

وفي حالة درجة الحرارة $30 \text{ }^\circ\text{C}$ توضع القيمة $\frac{0.06}{n}$ بدلا من $\frac{0.059}{n}$ ، كما

أن أقوى المؤكسدات هي الهالوجينات وأيونات الفلزات واللافلزات ذات التكافؤ الأعلى وأيونات الفلزات الكريمة .

٥ - يتعلق جهد الأكسدة والاختزال للفلزات والأيونات القادرة على التأكسد والاختزال بعدد الألكترونات التى تفقدها الذرة أو الأيون المتأكسد . فمثلا ، بإمكان Sn^0 أن يفقد ٢ أو ٤ الكترونات ، وبالتالي 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 (مثلا Cl_2) .

وباستخدام الجدول ١٠ يمكن :

١ - تعيين أى من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات تعتبر مؤكسدا أو مختزلا أقوى من غيرها ؛

٢ - تعيين عدد الألكترونات التى تفقدها المختزلات أو التى تكتسبها المؤكسدات وذلك عند تفاعلها مع مؤكسدات أو مختزلات أخرى ؛

٣ - التنبؤ باحتمال حدوث التفاعل المعنى واتجاه سيره ، وما هى المواد التى ستفاعل فى أول الأمر وما هى نواتج التفاعل المتكونة نتيجة التأثير المتبادل المحتمل ؛

٤ - حساب معاملات المواد المشتركة فى التفاعل انطلاقا من القاعدة التى تنص على أن العدد الكلى للألكترونات التى يفقدها المختزل يساوى العدد الكلى للألكترونات التى يكتسبها المؤكسد ؛

٥ - كتابة معادلة تفاعل الأكسدة والاختزال بسرعة ودقة كافية ؛

٦ - 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

تسجل القيمة الأخرى أيضا بـ $\frac{0.059}{n}$ عندما تكون درجة الحرارة مساوية 18°C وهكذا .

وعندما تكون في الحالة العامة (المعادلة 13a) $[\text{oxid}] = [\text{red}]$ فإن $\log \frac{[\text{oxid}]^m}{[\text{red}]^n} = \log 1 = 0$ وبالتالي 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 تبعاً لدرجة الحرارة ، ويمكن استخدامها من أجل تعيين اتجاه التفاعلات في الظروف العادية . وتصلح المعطيات المدرجة في هذا الجدول للحالات التى تساوى فيها تراكيز المحاليل (وبكلمة أدق ، الفاعليات) في الدائرة الجلفانية ١ مول/لتر .

علاقة جهود الأكسدة والاختزال بـ $[\text{H}^+]$: عندما تدخل في تفاعل الأكسدة والاختزال كذلك m أيونا من الهيدروجين ، فإن قيمة جهد الأكسدة والاختزال لا تتعلق عندئذ بتركيز المؤكسد - المختزل فحسب بل بتركيز أيونات الهيدروجين أيضا .

ففي هذه الحالة تأخذ المعادلة (13) الشكل التالى :

$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{oxid}]^m [\text{H}^+]^m}{[\text{red}]} \quad (14)$$

وعندما $[\text{oxid}] = [\text{red}]$ و $[\text{H}^+] = 1 \text{ mole/l}$ يكون $\log \frac{[\text{oxid}]^m}{[\text{red}]} = \log 1 = 0$ $E = E_0$.

وبشكل عام تكتب المعادلة (14) كما يلى :

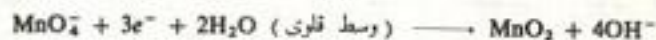
$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{oxid}]^m [\text{H}^+]^m}{[\text{red}]^n} \quad (15)$$

حيث ترمز a و b و m إلى القيم العددية لمعاملات المؤكسد والمختزل وأيونات الهيدروجين على الترتيب .

ويؤثر تأثير تركيز أيونات الهيدروجين تأثيرا قويا على قيمة جهد الأكسدة والاختزال . وهذا يمكن مشاهدته في الأمثلة التالية :



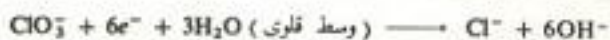
$$E_0 = + 1.67\text{V}$$



$$E_0 = + 0.58\text{V}$$



$$E_0 = + 1.45\text{V}$$



$$E_0 = + 0.62\text{V}$$

وبتغيير $[\text{H}^+]$ يمكن خفض أو رفع قيمة جهد الأكسدة والاختزال ، الأمر الذى يسمح بإجراء تفاعلات الأكسدة والاختزال للأيونات المطلوبة في وجود أيونات لمؤكسدات ومختزلات أخرى . كما يمكن أن يتغير اتجاه التفاعل الكيميائى بتغيير $[\text{H}^+]$. فالتفاعل التالى مثلا :



يجرى في وسط حمضى من اليسار إلى اليمين بينما يجرى من اليمين إلى اليسار في وسط قلوئى أو محايد ، ويعود ذلك إلى أنه يكون في وسط حمضى :

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-} = + 0.559\text{V} > E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = + 0.5345\text{V}$$

وفي وسط قلوئى :

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-} = - 0.71\text{V} < E_{\text{I}_2/\text{I}^-} = + 0.5345\text{V}$$

يتضح من المثالين المذكورين أن جهود الأكسدة والاختزال في وسط حمضى أكبر ، كقاعدة عامة ، منها في وسط قلوئى ، وبالتالي ، فإن الوسط الحمضى يسهل التأثير التأكسدى للمؤكسد بينما يسهل الوسط القلوئى التأثير الاختزالى للمختزل في الجملة المعينة .

وبمعرفة جهدي الأوكسدة والاختزال E_{oxid} و E_{red} يمكن حل أهم قضية تتعلق بتعيين اتجاه تفاعلات الأوكسدة والاختزال .

وكما هو واضح من المعادلة المذكورة أعلاه ، فإن تفاعلات الأوكسدة والاختزال تسير باتجاه تكوين مؤكسدات ومختزلات أضعف .

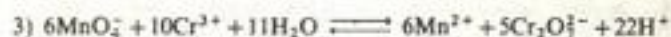
ونذكر على سبيل المثال أنه بالرغم من أن أيونات البيرومجنات مؤكسد قوى إلا أن $KMnO_4$ لا تستطيع أكسدة الأيونات Co^{2+} إلى الأيونات Co^{3+} في وسط حمضي مثلا تؤكسد الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} .

لنكتب معادلة التفاعل المحتملة :



وحيث إنه في 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 الأوكسدة والاختزال المذكورة أعلاه سيجرى في الغالب من اليسار إلى اليمين وأى منها سيجرى من اليمين إلى اليسار ؟



الحل : التفاعلات 1 و 3 يسيران عمليا من اليسار إلى اليمين :

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = +0.15 V < E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.771 V$$

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1.52 V > E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = +1.36 V$$

أما التفاعل 2 فيجرى من اليمين إلى اليسار

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = -0.44 V < E_{Cu^{2+}/Cu} = +0.3448 V$$

وهذا هو السبب في أن الأحماض المركزة مثل HNO_3 و H_2SO_4 وغيرها من مؤكسدات أقوى من أملاحها (KNO_3 و Na_2SO_4 وغيرهما) . فهذه الأحماض تفكك بشدة في المحاليل المائية حيث تعطى أيونات من النترات أو الكبريتات ذات شحنة سالبة تتدافع مع الألكتروليتات .

علاقة جهود الأوكسدة والاختزال للجمل بتشكيل المعقدات : تتعلق قيم جهود الأوكسدة والاختزال للجمل بقدرة الأيونات ذات الشكل المؤكسد (مثلاً Fe^{3+}) و (أو) المختزل (Fe^{2+}) على تشكيل معقدات عندما تضاف إليها مواد معقدة (انظر البندين ١٦ و ١٧) .

تنصف الأيونات المعقدة بجهود أكسدة واختزال مختلفة تماما عن مثيلاتها الخاصة بالأيونات الأصلية . ولهذا السبب تتغير قيمة جهد الجملة عند تشكل المعقد . وعندما تتعد الأيونات ذات الشكل المؤكسد أو المختزل لدى إضافة مادة معقدة ما إليها بنسب مختلفة ، فإن النسبة $[oxid] / [red]$ إما أن تزداد أو تنقص .

فمثلا ، عندما يضاف الفلوريد إلى الجملة $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ التي تنصف بجهود $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ قدره ٠,٧٧١ فولط ، فإن الأيونات 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 $E^\circ = 0.40 V$.

اتجاه تفاعلات الأوكسدة والاختزال : عند التأمل مليا في معططات ومعادلات تفاعلات الأوكسدة 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 التالي :



$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = +1.52V$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = +0.771V$$

(أنظر الجدول ١٠)

$$E_{oxid 1} > E_{oxid 2}$$

وتحمل الجسيمات المعلقة في أغلب المواد الغروية شحنات موجبة (كالمخاليل الغروية لهيدروكسيدات الألومنيوم والحديد والكروم وغيرها) أو سالبة (كالمخاليل الغروية لحمض السيليك والقصدير ومركبات الزرنيخ والكامبيوم الكبريتية وهالوجينيدات الفضة وغيرها) . ويعود السبب في حمل الجسيمات الغروية للشحنات إلى أن هذه الجسيمات تتمر على سطحها الأيونات (شحنة سالبة) أو الكاتيونات (شحنة موجبة) . وهكذا تتمر الكبريتيدات الايونات S^{2-} و SH وتتمر هالوجينيدات الفضة الايونات Cl^- أو Ag^+ وتتمر لهيدروكسيدات الايونات OH^- .

ان ظواهر امتزاز ايونات ما يرافقها في الوقت نفسه جذب ايونات أخرى تعاكس الأولى بالإشارة . وهكذا نرى عند ترسيب As_2S_3 و As_2S_5 بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي أن الجسم الغروي لكبريتيد الزرنيخ يحمل شحنة سالبة وذلك من جراء امتزاز ايونات الكبريتيد والهيدروكبريتيد ، أما السائل المحيط بهذا الجسم فيكون مشحوناً بشحنة موجبة نظراً لجذبه ايونات الهيدروجين . ويحمل الجسم الغروي لهيدروكسيد الألومنيوم في وسط حمضي شحنة موجبة وذلك من جراء امتزاز الايونات Al^{3+} من المحلول الذي تم فيه ترسيب الهيدروكسيد . وتوجد ايونات سالبة في المحلول المحيط بهذه الجسيمات الغروية الموجبة لهيدروكسيد الألومنيوم .

وعلى هذا الأساس ، فإن شحنة الجسم الغروي تتعلق بظروف الحصول على الصولات وتعين بشحنة الايونات للمترزة على سطحها .

وتكوّن الجسيمات الغروية مع الجزيئات والايونات المرتبطة بها مباشرة والموجودة في المحلول ، ايونات غروية (micelles) .

تتألف الايونات الغروية من نواة لا تذوب في الوسط المعنى ومحاطة بطبقة كهربائية ثنائية من الايونات . وتوجد إحدى الطبقتين المسماة بالطبقة الماززة على سطح النواة التي تكتسب من هذه الطبقة شحنتها الكهربائية . ويدخل في تركيب الطبقة الماززة أيضاً قسم من الايونات المعاكسة بالإشارة ، والتي تكون كتلتها الأساسية الطبقة الثانية من الايونات . ويحيط بالايونات الغروية غلاف من الجزيئات

غالباً ما تتكون جمل غروية (مخاليل غروية و صولات sols) عند ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة الكبريتيدات والهيدروكسيدات وكذلك أثناء العمليات التحليلية المتعددة الأخرى .

فمثلاً ، يظهر في كثير من الأحيان تعكر (turbidity) عند اضافة نترات الفضة إلى محلول يحوى ايونات الكلوريد ، وبالرغم من اجتناب قيمة حاصل الذوبان SP_{AgCl} إلا أن الراسب $AgCl$ لن يتشكل ، ويعود ذلك إلى نشوء محلول غروي . والمخاليل الغروية ليست جملاً متجانسة وإنما هي عبارة عن جمل لامتنجانسة دقيقة وعالية النشت .

تفوق أبعاد الجسيمات الغروية أبعاد ايونات وجزيئات المذيب بمئات المرات ، ومع ذلك فإن هذه الجسيمات صغيرة جداً لدرجة أنها لا ترى حتى في المجهر (الميكروسكوب) . ويتراوح قطر الجسيمات الغروية من ١ إلى ١٠٠ ملى ميكرون ، في حين أن قطر الجسيمات (الجزيئات والايونات) في المخاليل الحقيقية أقل من ١ ملى ميكرون .

تبقى المخاليل الحقيقية تحت الميكروسكوب المكبر ultra microscope شفافة تماماً . أما الجسيمات الموجودة في حالة غروية ، فتبدو (نشتت) الضوء وتظهر واضحة تحت الميكروسكوب المكبر (ظاهرة تندال Tyndall effect) .

وغالباً ما تظهر الجمل الغروية عكرة من حيث شكلها الخارجى في الضوء المنشتت . وتحمل عادة الجسيمات المعلقة من الغرويات شحنات كهربائية .

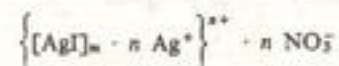
وتمر الجسيمات الغروية من خلال أوراق الترشيح العادية والدقيقة المسامات جداً . ولكنها لا تستطيع المرور من خلال حاجز من البارشان (parchment) أو غشاء من الكولوديون (collodion) .

تتخثر الجمل الغروية أثناء التسخين أو التحميص الضعيف أو عند إضافة الكتروليت ما إليها .

وتعتبر الهيدروصولات ، أى الجمل الغروية التي يكون الوسط فيها عبارة عن

المتناوبة. ويساوي المجموع الجبري لشحنات الايون الغروي الصفر. أي أن الايون الغروي محايد كهربائياً.

وعند كتابة صيغ الايونات الغروية بوضع تركيب النواة ضمن قوسين مربعين ، ويوضع تركيب النواة والطبقة المازة ضمن قوسين مزدوجين. فمثلاً يمكن بصورة مبسطة تمثيل بناء الايون الغروي المكون من يوديد الفضة على النحو التالي :



ان احتواء الجسيمات الغروية على شحنات موجبة أو سالبة نسب تدافع الجسيمات بعضها عن بعض ، هو الذي يعرقل تكوين جسيمات أكثر ضخامة وقادرة على التحول إلى راسب .

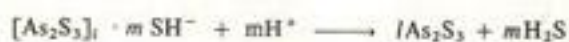
التخثر (coagulation) : يمكن بوسائل خاصة جمع الجسيمات الغروية المشحونة في مجموعات أضخم . وتسمى عملية جمع الجسيمات الغروية ، والتي هي عملية تكبير لجسيمات الصول ، بالتخثر .

والتخثر في 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 . وهذا 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 تتم الجسيمات الغروية المشحونة ايونات الالكتروليت المشحونة بشحنة معاكسة . ولهذا الغرض تستخدم في التحليل الكيفي الأحماض أو الأملاح الأمونيومية . ويؤثر تكافؤ كاتيون أو أنيون الالكتروليت المضاف تأثيراً قوياً على التخثر . فكلما ازداد تكافؤ الايونات اشدت تأثير الالكتروليت . وهكذا نرى عند تخثير مادة غروية مشحونة بشحنة سالبة - كبريتيد الزرنيخ مثلاً - 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 الايونات على جسيمات الغرويات المشحونة بشحنة موجبة . بينما تؤثر الكاتيونات على الجسيمات ذات الشحنة السالبة ، أضف إلى ذلك أنه كلما ارتفعت شحنة الايونات والكاتيونات اشدت 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 في تحليل محاليل 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 الذي يساعد على تخثر الغرويات .

وفي عدد من الحالات يتعلق تخثر الغرويات بـ pH المحلول . وهذا ينطبق بشكل خاص على الغرويات من النوع $[As_2S_3]_m \cdot m SH^- + m H^+$ ، أي الغرويات التي تتمتع على سطحها أنيونات الأحماض الضعيفة . فعندما تزداد الحمضية (أي تنخفض pH المحلول) تكون أنيونات الأحماض الضعيفة مع ايونات الهيدروجين أحماضاً محايدة ضعيفة التفكك مما يؤدي إلى انخفاض شحنة الجسيمات الغروية حتى تهبط إلى الصفر . ويمكن تمثيل ذلك على النحو التالي :



وبنتيجة ذلك يجرى في وسط حمضي قوى تخثر سريع لـ As_2S_3 و H_2SiO_3 و H_2WO_4 وغيرها .

ولتخثير المواد الغروية تستخدم عادة في التحليل الكيميائي مواد لا تعقد عملية التحليل اللاحقة . وغالباً ما تستعمل لهذا الغرض الأحماض المتطايرة وأملاح الأمونيوم التي تتطاير أثناء التحميص .

البيرة (peptization) : تلاحظ عند غسل الرواسب وحفظها ، أو أثناء التأثير عليها ببعض الكواشف ظاهرة معاكسة للتخثر . وتتلخص هذه الظاهرة المسماة بالبيرة في أن الراسب يتحول إلى حالة غروية .

<http://www.abnorkenmathanwya.com/vb/index.php>

الأيونات من $BaSO_4$ وذلك أثناء التأثير بـ $BaCl_2$

ان العالم السوفيتي الكبير أ. جرينبرج ، الذي كان يشتغل في مجال المركبات المعقدة ، عرّف هذه المركبات بأنها مركبات جزيئية معينة تتكون أثناء اقتران مكوناتها ايونات مشحونة بشحنات موجبة أو سالبة وقادرة على التواجد سواء في البلورة أو المحلول .

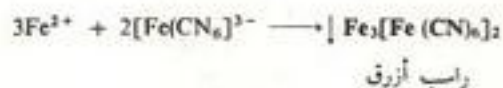
ففي المركب المعقد $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، مثلاً ، والذي هو عبارة عن اتحاد جزئى من ثلاثة جزيئات من KCN وجزىء واحد من $Fe(CN)_6$



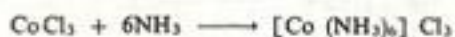
يشترك الايون $[Fe(CN)_6]^{4-}$ المشحون بشحنة سالبة في بناء البلورات $K_3[Fe(CN)_6]$ كما يوجد في محلول هذه المادة .

يكون تفكك الايونات المعقدة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ في المحاليل المائية ضعيفاً ، وبشكل عام ، فإنه لا يمكن الكشف بواسطة التفاعلات الكيفية العادية عن الايونات البسيطة التي يتكون منها الايون المعقد . فالايونات المعقدة تعطى في 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 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ مع الأيونات Fe^{2+} :



كما نذكر مثلاً آخر ، ففي المركب المعقد $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ الناشئ عن اتحاد جزىء واحد من $CoCl_3$ مع ستة جزيئات من NH_3 :



تشارك الايونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ المشحونة بشحنة موجبة في بناء البلورات $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ ، كما توجد في محلول هذه المادة . وفي المحاليل المائية لا تتفكك

ويعود السبب في حدوث ظاهرة البيترية ، التي تنشأ غالباً أثناء غسل الرواسب بالماء ، إلى انخفاض تركيز الايونات المختزة التي تحيط بجزيئات الراسب . فمثلاً تظهر البيترية عند غسل راسب هالوجينيدات الفضة وكبريتيدات النيكل والكادميوم وغيرها . ولنحجب البيترية لا تغسل الرواسب بالماء ، وإنما تغسل بمحاليل الالكتروليتات الموافقة . فمثلاً يغسل الراسب $AgCl$ بمحضر النيتريك المخفف ويغسل الراسب NiS بمحلول كلوريد الأمونيوم ... الخ .

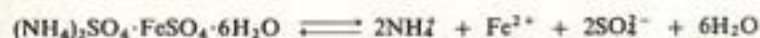
بند ١٦ - الأملاح الثنائية والمركبات المعقدة

لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

توجد ضمن المركبات الكيميائية التي يحتاج إليها المحلل الكيميائي أثناء العمل بالإضافة إلى المركبات العادية (HCl ، $NaCl$ ، $CuSO_4$ وغيرها) ما يسمى بالأملاح الثنائية : ملح مور $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ والشب 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 : $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ ، $Na_2[Co(NO_2)_6]$ ، $K_4[Fe(CN)_6]$ ، $K_3[Fe(CN)_6]$ وغيرها .

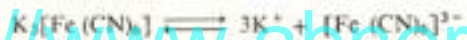
تعرف بالأملاح الثنائية تلك الأملاح التي تتكون جزيئاتها من جزيء تجمع (اتحاد) جزئين معايدين مختلفين من الأملاح علماً بأن مثل هذا النوع من المركبات يتفكك في محلول مائى معطياً جميع الايونات التي يتألف منها جزىء الملح الثانى .

فمثلاً ، يتفكك ملح مور حسب المعادلة التالية :



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 $[Fe(CN)_6]^{4-}$. ويستدل على وجود SO_4^{2-} بمجرد تشكل راسب ضعيف

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>



تعرض المعقدات أثناء التخفيف الشديد إلى تفكك آخر :



ولقد ثبت في الوقت الحاضر أنه من المتعذر وضع حد فاصل بين الأملاح الثنائية والمركبات المعقدة . ويعرف العديد من الأملاح ، التي 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- المركبات المتكونة حسب تفاعل الضم : مثال ذلك :



٢- المركبات المتكونة حسب تفاعل الإضافة ، مثال ذلك :



وتسمى إلى المجموعة الأولى من هذه المركبات :

١- المعقدات السبائية مثل $K_3[Fe(CN)_6]$ و $K_2[Ni(CN)_4]$ ؛

٢- معقدات الثيوسيانات مثل $(NH_4)_2[Co(NCS)_4]$ ؛

٣- معقدات الهالوجينات مثل Na_3AlCl_6 و $H[FeCl_4]$ ؛

٤- معقدات النيترو مثل $K_3[Co(NO_2)_6]$ وغيرها .

وفي جميع هذه الحالات يتكون أنيون معقد .

ويمكن اعتبار هذه المركبات بمثابة نواتج اقتران أملاح مستقلة $3KCN \cdot Fe(CN)_3$

و $2KCN \cdot Hg(CN)_2$ و $2NH_4NCS \cdot Co(NCS)_2$ و $4KCN \cdot Fe(CN)_2$ و $2KI \cdot HgI_2$.

وتسمى إلى المجموعة الثانية من المركبات المعقدة :

١- نواتج اقتران جزيئات الأملاح مع جزيئات النشادر مثل $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

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 يعني أنه لا يوجد في محلول الملح المذكور نشادر حر . ولا يلاحظ انطلاق النشادر حتى أثناء معالجة هذا الملح بمادة قلوية في جو بارد . ويتعذر الكشف عن الايونات Co^{3+} بواسطة القلوويات والكربونات والفوسفات التي تعطي مع ايونات الكوبلت مركبات ضعيفة الذوبان . ويتج من ذلك أن الايونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ المعقدة تتميز بثباتة كبيرة نسبياً .

ولدى إضافة نترات الفضة إلى محلول الملح $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ يظهر حالاً راسب من كلوريد الفضة :



إذن ، فالكلور يوجد في هذا الملح في حالة ايون ، وذلك على غرار البوتاسيوم الموجود في حالة ايونية في الملح المعقد $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

وفي تفاعلات التبادل الثنائي تتحول الأيونات المعقدة من مركب إلى آخر بدون أن يطرأ أي تغير عليها . وبالرغم من ذلك ، فإنه يمكن أحياناً الكشف عن الأجزاء المركبة للأيونات المعقدة بواسطة بعض الكواشف . فمثلاً يتفاعل الأيون $[Ag(CN)_2]^-$ ، الذي لا يتفكك أثناء التأثير عليه بـ $NaCl$ و $NaBr$ و NaI ، مع كبريتيد الهيدروجين ، حيث يتكون عندئذ راسب من كبريتيد الفضة :



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 تعطي بتفاعلها مع ايونات الكوبلت رواسب ضعيفة الذوبان . فمثلاً يتكون راسب من CoS لدى التأثير على الأيونات $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ بكبريتيد الأمونيوم .

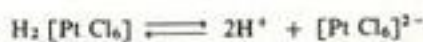
وهذا يعني أنه إلى جانب التفكك الأولى للمركبات المعقدة ، الذي نظهر فيه هذه الأخيرة كالكتروليات ، والذي يجرى حسب المعادلة :

أعداد التنسيق للأيون الواحد في مركبات مختلفة
 ويعبر عن شحنة الأيون المعقد بالمجموع الجبري للشحنات الموجبة والسالبة عند الأيون
 المركزي والأيونات الأخرى المتناسقة حوله .
 هذه النواتج والأمويات : $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ، $\text{TCO}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4$ ،
 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ، $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

هذا ويعتبر ل . تشوجانف مؤسس المدرسة الكيميائية الروسية التي تدرس المركبات
 المعقدة .

ثابت عدم استقرار المعقدات : تتصف محاليل المركبات المعقدة التي تنتمي إلى
 الالكتروليتات بتوازنات أيونية دينامية كتلك التي نشاهدها عند الالكتروليتات . وتعبير
 آخر ، فإن المركبات المعقدة تتعرض في المحاليل لتفكك الكتروليتي . فالأملاح المعقدة ،
 التي لا تتغير في محلول مركز ، تسلك أثناء التخفيف سلوكاً مشابهاً لسلوك الأملاح
 البسيطة . أي أنها تتفكك إلى أيونات .

فتلاً ، يحدث في محلول $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ المائي التوازن الأيوني التالي :



وإلى جانب التوازن الأيوني هناك توازنات معقدة أخرى تتحقق في محاليل المعقدات .
 والتبسيط ، ينظر عادة إلى التفكك الالكتروليتي الثانوي للمعقدات بمعزل عن
 العمليات التداوية ويعبر عنه بالمعادلات البسيطة المتعارف عليها في التفكك الالكتروليتي :



وبمعرفة تركيز الأيون المعقد $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ مثلاً وتعيين تركيز أيونات الفلز $[\text{Ag}^+]$ الحرة
 والمجموعات الحرة $[\text{CN}^-]$ يمكن إيجاد القيمة العددية لثابت التوازن الدينامي ، الذي يوافق
 التفكك الالكتروليتي الثانوي للمعقد إلى اجزائه المركبة . وتطبيق قانون فعل الكتل على
 الجملة المتوازنة المذكورة ، نكتب :

$$\frac{[\text{Ag}][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}$$

ويطلق على مثل هذه الثوابت اسم ثوابت عدم الاستقرار .

يجري التفكك الالكتروليتي لكل من $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ حسب

و تسمى هذه النواتج والأمويات : $\text{CoSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ، $\text{TCO}(\text{NH}_3)_4 \cdot \text{SO}_4$ ،
 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ ، $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ ، $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

٢ - نواتج اقتران الأملاح مع جزيئات الماء ، حيث تدعى هذه النواتج بالمعقدات المائية
 (aqua - complexes) : $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{SO}_4$ أو $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6] \text{Cl}_3$
 أو $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ أو $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وغيرها .
 وفي جميع الحالات التي تتكون فيها معقدات مماثلة لهذه يكون الأيون المعقد هو
 الكاتيون .

بند ١٧ - بنية الأيونات المعقدة وطرق تشكيلها وتفككها

تتضمن نظرية التنسيق (النظرية التساندية co - ordination theory) لـ ا. فرزر ،
 والتي تدرّس في مادة الكيمياء العامة شرحاً وافياً لبنية المركبات المعقدة . وبناء على هذه
 النظرية ، فإن المركبات المعقدة تتألف من :

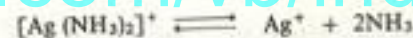
١ - الأيون المركزي (مكون المعقد) الذي تتجمع حوله الأيونات الأخرى أو الذرات أو
 الجزيئات ، التي ترتبط معه بتكافؤات رئيسية أو ثانوية (المحيط المركزي
 أو الداخلي) ؛

٢ - الأيونات الواقعة على مسافة بعيدة نسبياً عن الأيون المركزي . وبإمكان هذه الأيونات
 أن تنفصل في عملية التفكك الالكتروليتي للمركب المعقد (المحيط الخارجي) .
 هذا وتحمل أيونات المحيط الداخلي شحنة تختلف بالإشارة عن شحنة أيونات المحيط
 الخارجي .

ويتألف المحيط الداخلي في الجزيء $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ من الأيون المركزي Cu^{2+}
 وجزيئات النشادر المتجمعة حوله ، أما الأيونات SO_4^{2-} فتؤلف المحيط الخارجي .

ولدى تشكل المعقد يستطيع الأيون المركزي ضم عدد مختلف من الذرات أو الأيونات
 أو الجزيئات . ويسمى العدد الأعظمى من الذرات أو الأيونات أو الجزيئات ، الذي
 يستطيع مكون المعقد ربطه في المعقد بعدد التنسيق الأعظمى لمكون المعقد هذا . وقد تتباين

المعادلتين التاليتين :



و بتطبيق قانون فعل الكتل على هاتين الجملتين المتوازنتين ، نحصل على :

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7.2 \times 10^{-8}$$

$$K_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 1 \times 10^{-21}$$

وهذا يدل على أن المعقد الأكثر ثباتاً أو استقراراً هو $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ وذلك لأن ثابت تفككه أقل بعدة مرات من ثابت تفكك $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

ويؤدى اختلاف ثبات المركبات المعقدة الى اختلافات كثيرة في سلوك هذه المركبات أثناء التحليل الكيفي . فلو عالجنا مثلاً $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ و $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ بـكلوريد البوتاسيوم لما استطعنا فصل ايون الفضة على هيئة AgCl في حين أن المعالجة بيوريد البوتاسيوم تؤدي الى فصل AgI من $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ وليس من $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. أما المعالجة بكبريتيد الهيدروجين ، فتؤدي الى فصل الراسب Ag_2S من المحلولين الحاويين على هذين المعقدتين .

ان مثل هذا التأثير من قبل الكواشف المذكورة (H_2S ، KI ، KCl) مرتبط ارتباطاً مباشراً بحاصل الاذابة للرواسب المتكونة :

$$SP_{\text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10} ; SP_{\text{AgI}} = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$SP_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5.9 \times 10^{-52}$$

وبناء على المثال المعروض أعلاه يمكن التأكيد بأن $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ مركب معقد أكثر ثباتاً من $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

هذا ويمكن التوصل من معادلات ثوابت عدم استقرار المعقدات الى النتائج العملية التالية :

١ - من الممكن وقف التفكك الالكتروليتي للايون المعقد عن طريق اضافة كمية زائدة

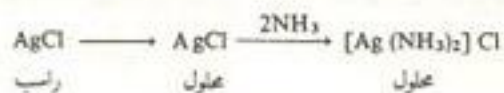
(فائض) من كاشف يربط الايون المعنى في المركب المعقد . وهكذا يتعذر التفكك الالكتروليتي لـ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ عند ازدياد تركيز النشادر في المحلول .

٢ - من الممكن تقوية التفكك الالكتروليتي للمعقد ، وذلك بخفض تركيز الكاشف الذي يربط الايون في المركب المعقد الموافق .

وفي الحالة المدروسة يسهل التفكك الالكتروليتي للمعقد الأمونيومي عند انخفاض تركيز النشادر في المحلول .

ويمكن الحصول على المعقد الأمونيومي $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ عن طريق اضافة كمية زائدة من النشادر الى محلول ملح ما للفضة يذوب في الماء أو الى محاليل بعض أملاح الفضة الضعيفة الذوبان (غير ذوابة عملياً) في الماء مثل AgCl و AgBr و Ag_2CO_3 و Ag_3PO_4 .

وهنا يمكن تمثيل عملية تشكل المعقد بالمعادلة التالية :



وعلى ما يبدو ، فانه كلما ازدادت ذوبانية ملح الفضة الذي يتحول الى معقد جرى تشكل المعقد بصورة أسهل . ولا يتكون المعقد الأمونيومي في حالة الأملاح الضعيفة الذوبان كـ AgI مثلاً . وعلى العكس . فانه كما أشير أعلاه يتفكك المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ من جراء تأثير KI عليه . ويعود ذلك الى أن ذوبانية AgI أقل من ذوبانية AgCl . الا أنه في نفس الوقت يكون AgI يتفاعل مع KCN مركباً معقداً ذوابة هو $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. وهذا يحدث نظراً لأن ثابت عدم استقرار المعقد $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ، والذي يساوى 10^{-21} ، أقل بكثير من ثابت عدم استقرار المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ والذي يساوى حوالي 10^{-8} .

اذن فاذا اذابة الرواسب عند اضافة كواشف تكون مركبات معقدة ، مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بالقيم العددية لثوابت عدم استقرار المركبات المعقدة وذبوانية الرواسب .

طرق تشكيل المعقدات وتكوينها : تصادفنا الى جانب المركبات المعقدة غير الثابتة مثل

وبالاحتزال العادي للجملة Fe^{3+}/Fe^{2+} والذي يساوى $+0.771V$ يتغير تغيراً قوياً أثناء تشكل معقد مع أيونات الحديد تحت تأثير سيانيد البوتاسيوم .

عندما يؤثر KCN على الأيونات Fe^{3+} و Fe^{2+} تتكون على التوالي الأيونات المعقدة $[Fe(CN)_6]^{3-}$ و $[Fe(CN)_6]^{4-}$. ويساوى جهد الجملة $E_{[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}}$ الجديدة $+0.36V$. ولهذا السبب يلاحظ انخفاض شديد (أكثر من مرتين) في جهد الأكسدة والاختزال لجملة الأيونات المعقدة بالمقارنة مع جهد الجملة الأصلية المؤلفة من أيونات بسيطة Fe^{3+}/Fe^{2+} .

ان خفض الكمية الزائدة من الكاشف ، كشرط لتفكك المعقد ، ليس هو العنصر الأساسى . إذ يستعان بالكمية الزائدة من الكاشف من أجل فصل الأيونات Ag^+ عن الأيونات Hg^{2+} وفصل الأيونات Bi^{3+} عن الأيونات Cu^{2+} و Cd^{2+} .

وفى عملية التحليل يلجأ من أجل تفكيك المعقدات الى ربط أيونات المعقد فى مركب ضعيف الذوبان مثل $AgCl$ و $AgBr$ و AgI وغيرها أو ربطها فى معقدات أكثر ثباتاً مثل $[NH_4]^+$ و $[Ag(CN)_2]^-$ وغيرها .

وأخيراً ، فإن لعملية تشكل المعقدات أهمية كبيرة فى التحليل الكمي .

ب - القسم العملى

بند ١٨ - حساب الدليل الهيدروجينى (pH) انطلاقاً

من قيمة تركيز أيونات الهيدروجين

مثال ١ : بحسب pH المحلول إذا كان $[H^+] = 0.2 \times 10^{-10}$ مول/لتر .

الحل . لحساب pH المحلول بدلالة $[H^+]$ يبنى كتابة هذا التركيز على شكل لوغاريتم سالب .

فإذا عرفنا عن اللوغاريتم السالب لـ $[H^+]$ بالشكل التالى :

$$pH = -\log [H] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

(انظر بند ٤ ، ص ٢١٥) ، أمكن كتابة ما على :

والتي تفكك أثناء التخفيف البسيط فخالها الماء ، أيونات معقدة ثابتة جداً 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 يهيم جداً أن يعرف الأسس المبدئية لطرق تكوين وتفكيك الأيونات 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 مرتبطاً ارتباطاً مباشراً بتفكيكها ، لذا فإن 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 (علماً بأن هذه الطريقة ليست الطريقة الوحيدة) . ولهذا فانه لتفادى تشكل المعقد ينبغى عدم اضافة كمية كبيرة جداً من الكاشف المرسب .

وكأمثلة على تفكك المعقدات نخص بالذكر تفاعلات أمونيات الفضة والنحاس (II) والكادميوم مع الأحماض :



فى التفاعل الأول يتفكك المعقد من جراء تشكل معقد آخر أكثر ثباتاً هو $[NH_4]^+$. ويكون التفكك فى التفاعل الثانى ناجماً عن ظهور المعقد $[NH_4]^+$ والراسب $AgCl$.

ولعملية تشكل المعقدات أهمية ليس فقط من أجل فصل الأيونات عن بعضها البعض . بل وهى مهمة أيضاً فى الكشف عن الأيونات (Ni^{2+} - انظر ص ٢٩٧ . و Cu^{2+} - انظر ص ٣٥٢ وغيرها) وحصر (اختفاء) (انظر ص ٧٥) وإذابة المركبات الضعيفة الذوبان ($AgCl$ ، $AgBr$ ، AgI ، HgI_2 وغيرها) .

يلعب تشكل المعقدات دوراً واضحاً 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) .

ينبغي في أول الأمر حساب كل من C_{CH_3COOH} و C_{CH_3COONa} فالتركيز الجزيئي الجاف لكل من حمض الخليك و أملاح الصوديوم في المحلول المنظم أقل من التركيز الأصلي لكل منهما بقدر ما يكون المحيدان الأصليان للمحلولين (٢٠ و ٨٠ مل) أقل من الحجم الكلي للمخلوط المنظم (١٠٠ = ٨٠ + ٢٠). ويتبع من ذلك أن :

$$C_{CH_3COOH} = \frac{0.1 \times 80}{20+80} ; C_{CH_3COONa} = \frac{0.2 \times 20}{20+80}$$

ويوضع هاتين القبتين في العلاقة (٧) نحصل على ما يلي :

$$[H^+] = 1.82 \times 10^{-5} \frac{0.1 \times 80 \times 100}{0.2 \times 20 \times 100} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$$

$$pH = -\log 3.6 \times 10^{-5} = -\log 3.6 - (-5) \log 10 =$$

$$= -\log 3.6 + 5 = -0.23 + 5 = 4.77$$

بند ٢٠ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

تمرّن على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال التالية مستعيناً بالتعليقات الواردة في 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 أيضاً بكتاب أ. باروسلافيف ، مجموعة مسائل وتمارين في الكيمياء التحليلية .

$$pH = -\log 5.2 \times 10^{-5} = -\log 5.2 - (-5) \log 10 =$$

$$= -\log 5.2 + 5 = -0.72 + 5 = 4.28$$

وبطريقة مماثلة يمكن حساب اللوغاريتم السالب للأعداد التي تعبر عن تركيز أيون ما $[Kt^+]$ أو $[An^-]$ وعن ثابت التوازن (K) وحاصل الإذابة (SP) وغيرها .

مثال ٢ : إحص pBa^{2+} في محلول مشبع من $BaSO_4$.

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S_{BaSO_4} = \sqrt{SP} \approx \sqrt{9.9 \times 10^{-11}} \approx \sqrt{10^{-10}} \approx 1 \times 10^{-5}$$

(انظر الباب الثالث ، بند ١١ ، ص ١٥٩).

$$pBa^{2+} = -\log 10^{-5} = 5$$

بند ١٩ - حساب تركيز أيونات الهيدروجين

مثال ١ : إحص $[H^+]$ إذا كان pH المحلول مساوياً 2.3 .

الحل $pH = -\log[H^+]$ وبالتالي $2.3 = -\log[H^+]$ ومنه $[H^+] = 10^{-2.3}$ ونسهل حساب القبة $10^{-2.3}$ نكتبها على النحو التالي :

$$[H^+] = 10^{-2.3} = 10^{-3} \times 10^{0.7} = 10^{-3} \times x$$

$$\log x = 0.7 ; x = 5$$

ومنه يتبع أن :

$$[H^+] = 5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

مثال ٢ : إحص $[H^+]$ في محلول منظم يكون عبارة عن مخلوط من ٢٠ ملل من محلول CH_3COONa ذي التركيز ٠.٢ جزيئاً و ٨٠ ملل من محلول CH_3COOH ذي التركيز ٠.١ جزيئاً .

الحل . من الضروري الاستعانة بالعلاقة (٧) :

$$[H^+] = K_{HAAn} \frac{C_{HAAn}}{C_{KtAn}}$$

(انظر بند ٨ ، ص ٢٢٢) ، حيث يرمز فيها كل من C_{KtAn} و C_{HAAn} إلى التراكيز الجزيئية الجرامية لكل من الحمض والملح على التوالي ، وترمز K_{HAAn} إلى ثابت تفكك الحمض الضعيف . ($K_{CH_3COOH} = 1.85 \times 10^{-5}$)

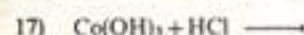
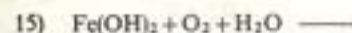
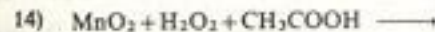
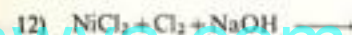
والنيترات والبيترات والأبيات والكبريتات والنيوسيانات وكرومات الحارصين والألومنيوم والمنجنيز والحديد.

والمركبات غير الذوابة في الماء هي : جميع الهيدروكسيدات والسيانيدات وحديدوسيانييدات وحديدي سيانيدات والكبريتيدات والكبريتات والكربونات والأكسالات والفوسفات والزرنيخات والزرنيخت والسيليكات والكرومات (ما عدا كرومات الحارصين والألومنيوم والمنجنيز والحديد).

أما المركبات الملونة فهي : جميع أملاح كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة التي تتكون من جراء تفاعل الأحماض مع الأنيونات الملونة ، وجميع أملاح الكروم الثلاثي التكافؤ (خضراء أو بنفسجية) ، ومركبات الكروم السداسي التكافؤ أي الكرومات (صفراء) ، والبيكرومات (برتقالية) ، وأملاح النيكل (خضراء) والكوبلت (حمراء) ، ومركبات المنجنيز الثنائي التكافؤ (وردية) والرابعي التكافؤ (بنية داكنة) والسداسي التكافؤ (المنجنات - خضراء) والسباعية التكافؤ (البرمنجنات - حمراء بنفسجية) ، وأسيئات الحديد (III) (بنية بلون الشاي) وزرنيخات الحديد (III) (خضراء) وبروميدي الحديد (II) (أحمر) وكلوريد الحديد (III) (أصفر بني) وحديدوسيانييد الحديد (زرقة برلين) وحديدي سيانيد الحديدوز (أزرق تيرنبل) وثيوسيانات الكوبلت (زرقة) وثيوسيانات الحديدوز (حمراء).

وبعض الهيدروكسيدات ملونة أيضاً . وكذلك جميع الكبريتيدات باستثناء ZnS . وتكون مركبات الكروم الثلاثي والسداسي التكافؤ والحديد الثنائي والثلاثي التكافؤ والمنجنيز الثنائي والرابعي والسباعي التكافؤ والنيكل الثنائي والثلاثي التكافؤ والكوبلت غير ثابتة في وجود المؤكسدات والمختزلات .

تنقسم كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة حسب خواصها الكيميائية إلى فئتين . وتنتمي إلى الفئة الأولى الأيونات Fe^{3+} و Al^{3+} و Cr^{3+} و Ti^{4+} حيث تشابه في قدرتها على الترسيب على هيئة فوسفات (تحت تأثير Na_2HPO_4) وهيدروكسي أسيتات (تحت تأثير CH_3COONa) وهيدروكسيدات (تحت تأثير محلول من NH_3 ومحلول مشبع من $BaCO_3$) ضعيفة الذوبان في الماء وحتى في حمض الخليك . وتلحق بهذه الفئة أيضاً الأيونات Fe^{2+} التي تتأكسد بسهولة إلى الأيونات Fe^{3+} .



ج - الأعمال المخبرية

بند ٢١ - الخواص العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

تنتمي 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+} . وترسب كاتيونات هذه المجموعة في 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 في الأحماض المخففة ولا ترسب من محاليل حمض الهيدروكلوريك بفعل كبريتيد الهيدروجين . أما كبريتيدات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة ، فلا تذوب في الأحماض المخففة وترسب في محاليل حمض الهيدروكلوريك بفعل كبريتيد الهيدروجين .

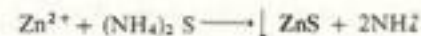
إن غالبية مركبات كاتيونات المجموعة الثالثة ضعيفة الذوبان في الماء والكثير منها عبارة عن مركبات ملونة .

فالمركبات الذوابة في الماء هي : جميع الكلوريدات والبروميديات واليوديدات

وتتضمن إلى الفئة الثانية الأيونات Zn^{2+} و Mn^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} التي تترسب
على هيئة كبريتيدات تحت تأثير $(NH_4)_2S$ وتعطى بتفاعلها مع Na_2HPO_4 رواسب
تذوب في حمض الخليك . وتمتاز كاتيونات الفئة الثانية عن كاتيونات الفئة الأولى أيضاً في
أن المركبات الأكثر ثباتاً هي مركبات الأيونات الثنائية التكافؤ ، فهذه الأيونات لا تترسب
على هيئة هيدروكسي أسيتات (بفعل CH_3COONa) وهيدروكسيدات (تحت تأثير
محلول مشبع من $BaCO_3$) . هذا وتذوب هيدروكسيدات الحارصين والنيكل
والكوبلت في فائض (كمية زائدة) من NH_3 .

بند ٢٢ - تأثير الكاشف العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

يستخدم $(NH_4)_2S$ في التحليل الكيفي لفصل كاتيونات المجموعة الثالثة عن
كاتيونات المجموعات الأخرى . وتتكون الكبريتيدات من جراء تفاعل $(NH_4)_2S$ مع
كاتيونات الحديد والنيكل والكوبلت والحارصين والمنجنيز :

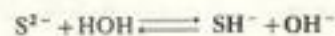


إن Fe_2S_3 و FeS و NiS و CoS مواد سوداء اللون بينما يكون ZnS
أبيض اللون و MnS ذا لون شبيه بلون الجسم . ويعطى $(NH_4)_2S$ بتفاعله مع
كاثيونات التيتانيوم (IV) والكروم والألمونيوم وهيدروكسيدات
التالية : $Cr(OH)_3$ و $Al(OH)_3$ و $TiO(OH)_2$.

إن تشكل هيدروكسيدات التيتانيوم والكروم والألمونيوم من جراء تأثير كبريتيد
الألمونيوم على أملاح الكاتيونات المذكورة يكون ، مثل تشكلها في الحالات الأخرى
(بفعل الكربونات والبيكربونات وغيرها) ، ناجماً عن وجود الأيونات OH^- في محلول
الكاشف المذكور .

وهكذا تتكون في محلول كبريتيد الألمونيوم الأنيونات التالية القادرة على الاتحاد مع

الكاتيونات :



وهذا يعني أنه من الممكن وجود الأيونات OH^- و SH^- و S^{2-} في محلول كبريتيد
الألمونيوم .
وفي محلول $(NH_4)_2S$ ذي التركيز ٠.١ جزئياً جرامى يساوى تركيز الأيونات مايلي :
 $[S^{2-}] = 10^{-10}$ مول/لتر و $[SH^-] = 10^{-8}$ مول/لتر و $[OH^-] = 1.81 \times 10^{-6}$ مول/لتر .
كما يساوى pH المحلول ٩.٢٦ .

وفي تفاعلات التبادل تتكون على الأغلب المواد الأقل ذوباناً . ففي الحالة
المذكورة أعلاه تكون الهيدروكسيدات هي المركبات الأقل ذوباناً للكروم
والألومنيوم و Ti^{4+} . ولهذا فهي تنفصل من المحلول . وتتمتع الكبريتيدات بأقل
ذوبانية بين المركبات المتكونة من تفاعل الكاتيونات الأخرى في المجموعة
التحليلية الثالثة مع الأيونات S^{2-} و SH^- و OH^- . وهذا ما يفسر تشكلها .

ويجب الأخذ بعين الاعتبار أنه أثناء ترسيب الكبريتيدات يؤثر pH المحلول تأثيراً قوياً
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 الحارصين عند $pH = 2-3$... الخ .

وندرج أدناه قيم الـ pH لمحاليل بعض الكبريتيدات الذوابة ذات التركيز ١
جزئياً جرامى :

13.9	كبريتيد الصوديوم Na_2S
9.3	كبريتيد الألمونيوم $(NH_4)_2S$
9.0	مخلوط $NH_4Cl + NH_3 + (NH_4)_2S$
8.1	هيدروكبريتيد الألمونيوم NH_4HS
4.5	محلول مشبع من H_2S
0.5	محلول $(3 \times 10^{-1} - 10^{-2})$ ع $H_2S + HCl$

وتدل هذه المعطيات على أن كبريتيد الألمونيوم الذي ينتج محلوله بـ $pH = 9.3$
يرسب كلياً جميع كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة وذلك في
وسط قلوى أمونيومي ذي $pH = 9$. ومن الممكن أيضاً ترسيب كبريتيد الكوبلت
والنيكل والحارصين والحديد (مع بقاء قيمة الـ pH ثابتة) بمحلول مشبع من كبريتيد

الكيميائي) ثم الرواسب المتكونة عبر أوراق الترشيح السميكة وذلك أثناء فصلها وغسلها .
ولتفادي نشوء محاليل غروية أثناء فصل كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة
التحليلية الثالثة بنصح بانباع قواعد معينة . فن الأفضل اجراء ترسيب الكبريتيدات في 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 :



ان ضرورة استعمال محاليل حديثة التحضير من $(NH_4)_2S$ و NH_3 يحتمل كون هذه
المحاليل قادرة على امتصاص ثاني اكسيد الكربون من الهواء أثناء حفظها مكونة كربونات
الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$ التي يعتبر وجودها أمرا غير مسموح به على الإطلاق نظرا لأنه
ترسب عندئذ كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية في آن واحد مع كبريتيدات
وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة . ولتفادي ذلك ينصح بأن يضاف إلى المحلول
المدرّوس محلول NH_4Cl الذي يمنع تشكل كربونات الفلزات القلوية الأرضية .

وعلاوة على ذلك ، فان ايونات الكبريتيدات تتأكسد أثناء الاحتفاظ بها فترة معينة
الى ايونات الكبريتات ، الأمر الذي يؤدي الى ترسيب كبريتات الـ Ba^{2+} و Sr^{2+}
و Ca^{2+} الضعيفة الذوبان (مع الكبريتيدات) في حال وجود هذه الايونات في المحلول
المدرّوس .

بعد اضافة $(NH_4)_2S$ يسخن المحلول حتى الدرجة 60 - 70 م ، ويترك ليستقر
حوالي 30 دقيقة دون أن يسمح للراسب بالتناس فترة طويلة مع الهواء سواء أثناء الاستقرار
أو أثناء عمليتي الترشيح والغسل اللاحقتين .

تتأكسد كبريتيدات النيكل والكوبلت والحديد لدى تماسها الطويل مع الهواء وتتكون
عندئذ كبريتات ذوابة في الماء :

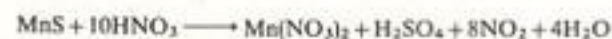
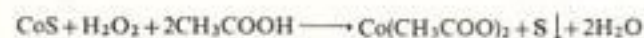


الهيدروجين . أما ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة في محلول من
حمض الهيدروكلوريك ، فأمر غير ممكن .

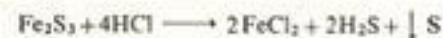
إن جميع الهيدروكسيدات والكبريتيدات (باستثناء كبريتيدات النيكل والكوبلت °)
سهلة الذوبان في حمض الهيدروكلوريك . ولا تدوب في حمض الخليك كبريتيدات
الحارصين والنيكل والكوبلت .

وينطلق كبريتيد الهيدروجين أثناء ذوبان كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة
في الأحماض .

وتتأكسد الكبريتيدات في وجود المؤكسدات وأحيانا تحت تأثير اكسجين الهواء حيث
يتكون من جراء ذلك الكبريت الحر أو ايونات الكبريتات :



ويرافق ذوبان Fe_2S_3 اختزال الايونات Fe^{3+} الى ايونات Fe^{2+} . ويتكون عندئذ
الكبريت الحر :



يستعمل من أجل اذابة كبريتيدات النيكل والكوبلت حمض الهيدروكلوريك المركز أو
حمض النيتريك المركز أو الماء الملكي ، والأفضل من كل هذا هو استعمال كاشف
كوماروفسكي (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 $(NH_4)_2S$ (مثلا) هو الأمر في حالات الترسيب الكثيرة الأخرى في التحليل

• يوجد كل من NiS و CoS في شكلين تآصلين (allotropic) ينتمان لذوابة مختلفة . إذ يذوب كل
منها عندما يكون حديث الترسيب في حمض الهيدروكلوريك في حين يتحولان إلى شكل أقل ذوبانا لدى
الاحتفاظ بها فترة من الزمن .

ويعطى كبريتيد المنجنيز بتأكسده بأوكسجين الهواء أكاسيد ضعيفة الذوبان :

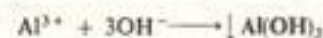
$$3MnS + 2O_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + 3S$$

بند ٢٣ - تفاعلات الأيونات Al^{3+}

التفاعل مع محلول النشادر : ضع في انبوب اختبار نقطتين من محلول ملح ما للألومنيوم وأضف إليها ٣-٥ نقاط من محلول NH_3 ثم سخن المخلوط ، فيتكون عندئذ راسب أبيض جيلاتيني من هيدروكسيد الألومنيوم :



أو بالشكل الأيوني :



تجرى التفاعلات التالية للتأكد من الراسب الناتج وهو هيدروكسيد الألومنيوم :

١- أضف إلى قسم من الراسب بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم ثم حرك المحلول فيذوب الراسب . ويسلك $Al(OH)_3$ في هذه الحالة سلوك الحمض حيث يعطى ألويمينات :



أورتو-

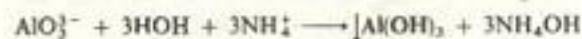
أيون الألويمينات



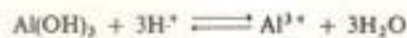
ميتا-

أيون الألويمينات

٢- أضف إلى محلول الألويمينات ٥-١٠ نقاط من محلول مشبع من NH_4Cl وسخن المخلوط حتى الغليان ، عندئذ تنفك الألويمينات معطية $Al(OH)_3$:



٣- أضف إلى القسم الآخر من الراسب $Al(OH)_3$ بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك ، فيذوب الراسب . ويسلك $Al(OH)_3$ في هذه الحالة سلوك القاعدة :



اذن فـ $Al(OH)_3$ مركب أمفوتيري نموذجي .

شروط إجراء التفاعل . ١- يجب إجراء التفاعل عند $pH \geq 4.1$. وإن وجود فائض من القلوي الكاوي الحر والأحماض الحرة التي تذيب هيدروكسيد الألومنيوم يعرقل ظهور الراسب .

٢- يجرى الترسيب أثناء التسخين حتى الغليان .

٣- يتم الترسيب الكامل للراسب في وجود كمية فائضة كبيرة من NH_4Cl .

٤- يجب أن تفكك مسبقاً المركبات الأكسيدية العضوية وذلك بغلي المحلول مع HNO_3 المركز ثم تجميص المتبقى .

٥- ينبغي عدم تواجد كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة والكاتيونات الأخرى التي تعطى رواسب بتفاعلها مع NH_3 .

٦- عندما يفترض وجود كاتيونات أخرى من المجموعة التحليلية الثالثة ، إلى جانب Al^{3+} ، في المحلول المدروس فإن هذا الأخير يعالج بكمية زائدة من $NaOH$. وعندئذ تترسب هيدروكسيدات الكوبلت والنيكل والمنجنيز والحديد في حين تبقى في المحلول الألويمينات والخاصيتات والكروميت التي تتكون من جراء ذوبان الهيدروكسيدات الموافقة في كمية زائدة من $NaOH$. وعند غلي هذا المحلول تنفك الكروميت مكونة هيدروكسيد الكروم . يرشح الراسب ويضاف إلى الراشح محلول مشبع من NH_4Cl ثم يغلي المخلوط ، فيظهر عندئذ راسب من $Al(OH)_3$.

٧- يكون الراسب الذي يحصل عليه في وجود كميات قليلة من أيونات الألومنيوم قليل

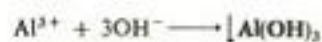
• لتعيين الـ pH وطرق التحكم بها ، هنا وفيما بعد ، انظر البندين ٧ و ٩ في الباب الرابع (ص ٢١٨ و ٢٢٤) .

أما بعد الترسيب . فيمكن أن تكون الـ pH أقل من 7 حيث يوافق ذلك محلول حمض الخليك المخفف (pH = 4-5) .

٢- يجرى التفاعل أثناء الغليان .

٣- إن وجود رواسب من هيدروكسيدات أخرى ولو بكميات قليلة أمر غير مرغوب فيه ، وبالتالي فلا يسمح إطلاقاً بوجود كميات كبيرة منها .

التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم : يتكون عند تفاعل KOH أو NaOH مع الأيونات Al^{3+} راسب أبيض من $Al(OH)_3$:



تأثير القلويات الكاوية على الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثالثة : عندما توجد أيونات أخرى من المجموعة التحليلية الثالثة فإنه ترسب تحت تأثير القلويات الكاوية إلى جانب $Al(OH)_3$ هيدروكسيدات أخرى ملونة بألوان مختلفة . وهكذا تكون $Mn(OH)_2$ و $Ti(OH)_3$ 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 $Co(OH)_2$ بلون أزرق يتحول إلى وردي أثناء التسخين و $Mn(OH)_2$ و $MnO(OH)$ و $Ni(OH)_2$ و $Co(OH)_2$ بلون بني غامق .

ويجب الانتباه إلى أن بداية تكوّن العديد من هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة تلاحظ حتى في وسط حمضي ضعيف . وهكذا ترسب $Fe(OH)_2$ و $Ti(OH)_3$ عند pH = 3 وترسب $Al(OH)_3$ عند pH = 4-5 و $Cr(OH)_3$ عند pH = 6 و $Zn(OH)_2$ و $Fe(OH)_2$ عند pH = 6-7 وترسب $Ni(OH)_2$ 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- Al^{3+} و Cr^{3+} و Zn^{2+} و ٢- Mn^{2+} و Fe^{2+} و Fe^{3+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Ti^{4+} .

وتعطي كاتيونات الفئة الأولى هيدروكسيدات ذات خواص أمفوتيرية واضحة ، أما كاتيونات الفئة الثانية فتعطي هيدروكسيدات تتميز بخواص أكثر قاعدية .

الوضوح ، ويصبح أكثر وضوحاً عندما يرتب هيدروكسيد الألمنيوم من المحاليل الكاوية على كمية قليلة من ملون عضوي مثل أحمر كونغو الذي يمتز من قبل $Al(OH)_3$.

التفاعل مع الأليزارين (١ ، ٢ ، ثنائي أكسي أنتراكينون) $C_{14}H_8O_2(OH)$:

التفاعل في أنبوب اختبار . ضع في أنبوب اختبار نقطتين من محلول ملح ما من الألمنيوم 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 المحلول . فالأليزارين هنا يكون مع هيدروكسيد الألمنيوم مركباً ذا لون أحمر فاقع يسمى باللك الألمنيومي . وهذا الأخير لا يذوب في حمض الخليك المخفف . ولهذا يضاف بعد تبريد محتويات أنبوب الاختبار قليل من حمض الخليك حتى يصبح التفاعل ضعيف الحمضية (pH ≈ 4-5) . ففي حال وجود أيونات الألمنيوم لا ينجح الراسب الأحمر .

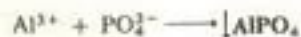
التفاعل النقطي . يحصل على نتيجة أفضل عند إجراء التفاعل بالطريقة النقطية . ضع نقطة من المحلول المدروس على ورقة ترشيح وعالج الورقة بأبخرة النشادر المتصاعدة من جفنة من اليورسلين تحوي النشادر . عندئذ يتكون هيدروكسيد الألمنيوم . بلل البقعة المائية المتكونة بمحلول كحولي من الأليزارين وعالجها من جديد بأبخرة النشادر . ففي حالة وجود الأيونات Al^{3+} تظهر بقعة حمراء من اللك الألمنيومي . ويظهر اللون الأحمر بشكل أوضح عند تجفيف ورقة الترشيح الرطبة . ويعود السبب في ذلك إلى تطايرية النشادر الذي يكون مع الأليزارين لونا بنفسجياً .

ويراعى عند تنفيذ التفاعل النقطي المدروس أن تكون المعالجة بأبخرة النشادر كافية لتعديل الحمض والحصول على هيدروكسيد الألمنيوم .

يجب أن نتذكر أن التفاعل ليس خاصاً بالألمنيوم فقط ، فبعض الأيونات تعطي أيضاً لكا ملونا يوجب لون اللك الألمنيومي . ولهذا فإن الكشف عن الأيونات Al^{3+} في وجود أيونات أخرى ممكن فقط بشرط استخدام أساليب تحليل خاصة .

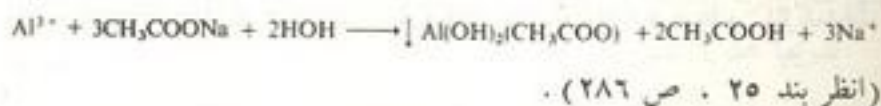
شروط إجراء التفاعل . ١- عند إجراء التفاعل في أنبوب اختبار ينبغي أن تكون قيمة الـ pH في بداية الترسيب أكبر من 7 . وهذا يوافق محلول النشادر الضعيف .

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : تعطى كاتيونات الألومنيوم بتفاعلها مع Na_2HPO_4 رساباً أبيض من فوسفات الألومنيوم :



ويذوب AlPO_4 في الأحماض المعدنية ومحاليل NaOH ولكنه لا يذوب في 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 رساباً أبيض من الملح القاعدي - هيدروكسي أسيتات الألومنيوم :



التفاعل مع الأوكسين (٨ - أوكسي كينولين) $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$: خلافاً لأيونات المغنسيوم ، فإن الأيونات Al^{3+} تكون مع $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{OH})$ عند $\text{pH} = 5$ رساباً بلورياً أصفر محضراً من أوكسي كينولات الألومنيوم :



يجرى التفاعل في مخلوط منظم من حمض الخليك والاسيتات .

بند ٢٤ - تفاعلات الأيونات Cr^{3+}

أكسدة الكروم الثلاثي التكافؤ إلى السداسي التكافؤ : ضع في أنبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما للكروميك . أضف إليها ٥ نقاط من H_2O_2 و ٣ - ٥ نقاط من KOH . سخن المخلوط حتى الغليان ، فتحدث عندئذ أكسدة الأيونات Cr^{3+} إلى الأيونات CrO_4^{2-} ويتحول اللون من أخضر مائل للزرقة إلى أصفر .

يجرى التفاعل حسب المعادلة :

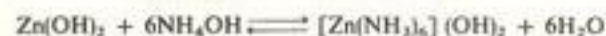


ولتعيين معاملات التفاعل يستعان بالمعادلتين المساعدةتين التاليتين :

تذوب هيدروكسيدات الأمفوتيرية $\text{Al}(\text{OH})_3$ و $\text{Cr}(\text{OH})_3$ و $\text{Zn}(\text{OH})_2$ في كمية زائدة من هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم حيث تتكون عندئذ الألويمينات والكروميتات والخاصيتات .

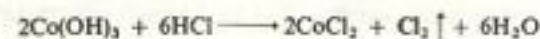
تتحلماً الخاصيتات والألويمينات بصورة أضعف من الكروميت ، ولهذا فإنه عند غلي المحاليل المائية لمخلوط من الكروميت والخاصيتات والألويمينات تترسب $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (أو حمض الكروميك H_2CrO_4) .

تذوب هيدروكسيدات الخاصين والكوبلت والنيكل في محلول النشادر مكونة أيونات معقدة (نشادرات) :



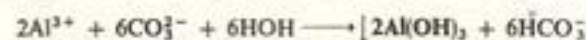
تذوب هيدروكسيدات الحديد والمنجنيز والنيكل والكوبلت الثنائية التكافؤ وكذلك هيدروكسيد الخاصين في محاليل أملاح الأمونيوم . وهي تتحول أثناء أكسدتها في الهواء أو في وجود المؤكسدات القوية إلى هيدروكسيدات الحديد والنيكل والكوبلت الثلاثية التكافؤ ، أما هيدروكسيد المنجنوز فيتحول إلى $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

ولا تذوب هيدروكسيدات التيتانيوم والمنجنيز الرباعية التكافؤ [اورتو حمض المنجنيك $\text{Mn}(\text{OH})_4$ أو H_4MnO_4 وميتا حمض المنجنيك $\text{MnO}(\text{OH})_2$ أو H_2MnO_4] وهيدروكسيدات النيكل والكوبلت الثلاثية التكافؤ في حمض الخليك والأحماض المعدنية المخففة . وهي تختزل بفعل حمض الهيدروكلوريك المركز حيث ينطلق عندئذ غاز الكلور .



هذا وتستخدم تفاعلات الحصول على هيدروكسيدات ضعيفة الذوبان على نطاق واسع في تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والألمونيوم : يتكون الهيدروكسيد عند تفاعل كربونات الفلزات القلوية والألمونيوم مع أملاح الألومنيوم أثناء التسخين :



شروط إجراء التفاعل. ١- يمكن أن تستخدم كمؤكسدات . بالإضافة إلى

فوق أكسيد الهيدروجين . مؤكسدات أخرى أيضا . ففي وسط قلوي تستخدم :
ثاني أكسيد الرصاص وماء الكلور أو ماء البروم والهيبوكلوريت وفوق أكسيد
الصوديوم (بدون تقلية) وغيرها . وتستخدم في وسط حمضي : ملح برتوليه
والبرمنجنات وفوق الكيرينات والبزمونات وغيرها .

٢- ينبغي إجراء التفاعل إما في وسط حمضي أو قلوي .

٣- يجرى تفاعل الأكسدة ، كقاعدة عامة ، أثناء التسخين .

٤- عند إجراء التفاعل في محلول قلوي يضاف المؤكسد في أول الأمر ثم يضاف
تدرجياً محلول القلوي .

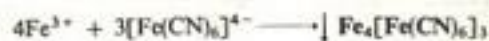
٥- يجب عزل المختبرات مسبقاً لأنها تتأكسد قبل غيرها .

٦- يجب ألا تتواجد المركبات الملونة ، التي تحجب لون الكروم الأصفر .

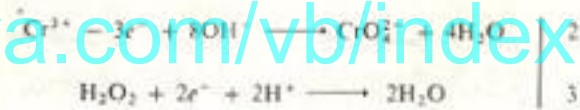
التفاعل مع NH_3 و KOH و Na_2CO_3 و $(NH_4)_2CO_3$ و Na_2HPO_4 و CH_3COONa :
إن سلوك الأيونات Cr^{3+} مع القلويات والكربونات والفوسفات
وأسيئات الصوديوم مماثل لسلوك الأيونات Al^{3+} (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦ وما
يليه) .

بند ٢٥ - تفاعلات الايونات Fe^{3+}

التفاعل مع $K_4[Fe(CN)_6]$: ضع في أنبوب اختبار أو على صفيحة من
البورسلين نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما من الحديديك ، حمض المحلول بنقطة
أو نقطتين من حمض الهيدروكلوريك وأصف ٢ - ٣ نقاط من محلول حديدوسيانيد
البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$ ، فيظهر عندئذ راسب أزرق غامق هو زرقة بروسيا :



شروط إجراء التفاعل . ١- ينبغي إجراء التفاعل عند $pH < 7$. ويؤدي وجود
قلوي حر إلى تفكك زرقة بروسيا وتشكل هيدروكسيد الحديد .



ومنه



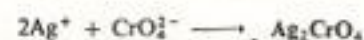
غير أن $6H^+$ تعادل $6OH^-$ وبالتالي تأخذ المعادلة الشكل الايوني النهائي التالي :



وبصورة مماثلة تحدث أكسدة ايونات الكروم (III) إلى ايونات البيكرومات في 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 تكون الايونات CrO_4^{2-} :

١- أصف إلى محلول الكرومات أو البيكرومات المتعادل أو المحمض قليلاً بـ HCl الخليك
محلول $AgNO_3$ فيتكون راسب بني محمر من كرومات وبيكرومات الفضة :



٢- أصف إلى محلول الكرومات والبيكرومات المتعادلين أو ضعيفي الحمضية (بمحمضين
قليلاً بـ HCl الخليك) محلول $BaCl_2$ ، فيتكون راسب أصفر من كرومات الباريوم
. $BaCrO_4$

٣- أصف إلى محلول متعادل أو قلوي من الكرومات فوق أكسيد الهيدروجين و ٠,٥ ملل
من الكحول الأميلي ، وبعد خض محتوي الأنبوب أصف كمية كافية (إلى أن يصبح
التفاعل حمضياً) من H_2SO_4 ثم خض المحلول من جديد ، فتلون الطبقة الكحولية
التي تطفو على السطح بلون أزرق وذلك من جراء تكون المركب CrO_5 غير الثابت
الذي يذوب بسهولة في الكحول .

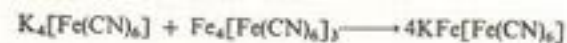
٤- أصف إلى المحلول المدروس مختزلاً ما : H_2S أو HI أو كحولاً أو غيرها . فبتيجة
اختزال الايونات CrO_4^{2-} إلى الايونات Cr^{3+} يتحول اللون من أصفر إلى أخضر مائل
للزرقة أو بنفسجي .

٦- لا تعيق الكالسيوم العربية ، بما فيها الايونات Fe^{2+} . الكشوف عن الايونات Fe^{2+} على معقدات أخرى من الحديد والثيوسيانات .

Fe^{2+}

٣- لا يتكون الراسب في وجود الأكسالات . وإنما يظهر لون أزرق فقط .

٤- يعرقل الترسيب من جراء وجود فائض من $K_4[Fe(CN)_6]$ يؤدي إلى نشوء شكل ذواب لزرقة بروسيا يتحول إلى محلول غروي :



٥- تعيق التفاعل المؤكسد التي تؤكسد $K_4[Fe(CN)_6]$ إلى $K_3[Fe(CN)_6]$ وكذلك المختزلات التي تختزل الايونات Fe^{2+} إلى ايونات Fe^{3+}

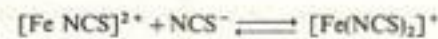
التفاعل مع ثيوسيانات الأمونيوم : ضع في أنبوب اختبار نقطة من محلول ملح ما للحديدك وخففها بخمس نقاط من الماء المقطر ثم أضف ٣-٥ نقاط من محلول NH_4NCS . فبظهور عندئذ لون أحمر دموي ناشئ عن تكوّن جزيئات $Fe(NCS)_2$ ضعيفة التفكك .

تفاعل ايونات الحديدك مع ايونات الثيوسيانات حيث تعطى تبعاً لتركيز هذه الأخيرة ايونات معقدة وفقاً للمخطط التالي :

عندما $[NCS^-] = 5 \times 10^{-2}$ mole/l



وعندما $[NCS^-] = 1.2 \times 10^{-2}$ mole/l



وعندما $[NCS^-] = 4 \times 10^{-2}$ mole/l



وفي حالة وجود فائض أكبر من الايونات NCS^- تتكوّن رباعي الثيوسيانات وخماسي الثيوسيانات وأخيراً سداسي الثيوسيانات $[Fe(NCS)_6]^{3-}$.

شروط إجراء التفاعل . ١- يجب إجراء التفاعل عند $pH < 7$.

٢- ان وجود فائض (زيادة) من محلول NH_4NCS يجعل اللون أكثر وضوحاً .

٣- من الضروري عزل المركبات الهيدروكسيلية مسبقاً .

٤- تعرقل إجراء التفاعل أيونات حمض الفوسفوريك والزرنيخيك والهيدروفلوريك وغيرها من الأحماض التي تكوّن مع الايونات Fe^{2+} مركبات معقدة ثابتة .

٥- تعرقل إجراء التفاعل ايونات النيريت التي تكوّن مع الايونات NCS^- اميدريدا مختلطاً من حمض النيتروزيك والهيدروثيوسيانيك NONCS ملوناً باللون الأحمر .

٦- لا تعرقل الايونات Fe^{2+} التفاعل .

٧- 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 : يتكوّن بفعل $NaOH$ و KOH و NH_3 على الايونات Fe^{2+} راسب بني محمر من $Fe(OH)_2$ (انظر بند ٢٣ ص ٢٧٩) يذوب في الأحماض :



التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم : يتكوّن بتفاعل كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم مع الايونات Fe^{2+} راسب بني محمر من الملح القاعدي-هيدروكسي كربونات الحديدك الذي يتفكك كلياً أثناء الغليان مع الماء معطياً هيدروكسيد الحديدك $Fe(OH)_2$ (انظر بند ٢٨ ص ٢٩٦) .

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : تعطى الايونات Fe^{2+} بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسباً أبيض مصفرّاً من فوسفات الحديدك :



وبصورة مماثلة تتفاعل الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة مع Na_2HPO_4 حيث تعطي عندئذ رواسب من الفوسفات : $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ و AlPO_4 و $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ و $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ذات لون أبيض ، و $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ راسب أبيض اللون يفضّر في الهواء ، و CrPO_4 و $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ خضراء اللون ، و $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$ بنفسجية . وتتكون رواسب الفوسفات في المحاليل التي يكون فيها تركيز ايونات الهيدروجين أكبر من التركيز اللازم لترسيب الهيدروكسيدات الموافقة .

تذوب جميع الفوسفات في حمض الهيدروكلوريك . ولا تذوب فوسفات الكاتيونات Al^{3+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} في حمض الخليك . أما الفوسفات الأخرى ، فتذوب في حمض الخليك مكونة فوسفات ثنائية الهيدروجين (dihydrogen phosphate) . ويستعان بهذه الخاصة من أجل فصل الكاتيونات الثلاثية التكافؤ عن الكاتيونات الثنائية التكافؤ في المجموعة التحليلية الثالثة .

ان فوسفات الألومنيوم والخاصين والكروم . التي تذوب هيدروكسيداتنا في القلويات الكاوية . تذوب هي الأخرى في القلويات حيث تتكون من جراء ذلك الألومينات والخاصينات والكروميتات . أما فوسفات الخاصين والنيكل والكوبلت التي تعطي مركبات معقدة مع النشادر . فتذوب في هيدروكسيد الأمونيوم .

ان تواجد الفوسفات في المحلول يعقد كثيراً سير التحليل الكيفي . ولهذا فمن المهم أن نعرف جيداً تفاعلات تشكل الفوسفات وخواصها .

التفاعل مع أسيتات الصوديوم : لا تتكون الرواسب أثناء تفاعل أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة على البارد . ففي حال وجود الايونات Fe^{3+} يظهر لون أحمر غامق ناجم عن تشكل الايونات المعقدة : سداسي أسيتات الحديدك $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$. ولكن عند تسخين أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة ترسب من المحلول المتعادل أملاح حمض الخليك القاعدية : ثنائي هيدروكسي أسيتات الألومنيوم والحديد والكروم : $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ و $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ و $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$.

بند ٢٦ - تفاعلات الايونات Fe^{2+}

التفاعل مع $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: ضع في أنبوب اختبار أو على صفيحة من البورسلين نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للحديدوز وأضف إليها نقطة أو نقطتين من حديدني سيانيد البوتاسيوم $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. فيتكون حالاً راسب يدعى أزرق تيرنيل :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب إجراء التفاعل عند $\text{pH} < 7$. ويؤدي وجود مادة قلوية حرة إلى تحلل أزرق تيرنيل .

ان فوسفات الألومنيوم والخاصين والكروم . التي تذوب هيدروكسيداتنا في القلويات الكاوية . تذوب هي الأخرى في القلويات حيث تتكون من جراء ذلك الألومينات والخاصينات والكروميتات . أما فوسفات الخاصين والنيكل والكوبلت التي تعطي مركبات معقدة مع النشادر . فتذوب في هيدروكسيد الأمونيوم .

ان تواجد الفوسفات في المحلول يعقد كثيراً سير التحليل الكيفي . ولهذا فمن المهم أن نعرف جيداً تفاعلات تشكل الفوسفات وخواصها .

التفاعل مع أسيتات الصوديوم : لا تتكون الرواسب أثناء تفاعل أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة على البارد . ففي حال وجود الايونات Fe^{3+} يظهر لون أحمر غامق ناجم عن تشكل الايونات المعقدة : سداسي أسيتات الحديدك $[\text{Fe}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2]^+$. ولكن عند تسخين أسيتات الصوديوم مع كاتيونات المجموعة الثالثة ترسب من المحلول المتعادل أملاح حمض الخليك القاعدية : ثنائي هيدروكسي أسيتات الألومنيوم والحديد والكروم : $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ و $\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$ و $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$.

تذوب هيدروكسي الاسيتات في حمض الخليك والأحماض المعدنية . وهي لا ترسب عندما تكون pH المحلول أقل من ٥.٥ حتى ولو استمر الغليان فترة طويلة .

تذوب هيدروكسي الاسيتات في حمض الخليك والأحماض المعدنية . وهي لا ترسب عندما تكون pH المحلول أقل من ٥.٥ حتى ولو استمر الغليان فترة طويلة .

تفاعلات أخرى للأيونات Fe^{2+} : تتفاعل الأيونات Fe^{2+} مع NH_3 و $NaOH$ 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 الأيونات Fe^{2+} مع Na_2HPO_4 على $Fe_3(PO_4)_2$ (انظر بند ٢٥ - ص ٢٨٥ -).

بند ٢٧ - تفاعلات الأيونات Zn^{2+}

التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين: ضع في أنبوب اختبار ٣ - 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 - فيكون عندئذ راسب أبيض من كبريتيد الخارصين:



شروط إجراء التفاعل . ١ - يمكن تحقيق الترسيب في مجال واسع من الـ pH : من ٢ إلى ٩ .

٢ - يفضل إجراء الترسيب في محلول من حمض الخليك أو حمض الفورميك مع تسخين المحلول . فهذه الطريقة يتكون الراسب من حبيبات كبيرة يسهل غسلها وفصلها بالترشيح .

٣ - لا ينصح بترسيب ZnS من المحاليل النشادرية الحاوية على الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ وذلك لأن الكبريتيد المتكون عندئذ يظهر في حالة غروانية .

٤ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات الغريبة التي تعطى رواسب بتفاعلها مع أيونات الكبريتيد في الظروف نفسها . أما الكاتيونات التي لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي ، فلا تعيق التفاعل ، غير أنه لا يجوز في هذه الحالة إجراء الترسيب عند $pH \geq 7$.

٥ - يتكون في وجود المؤكسدات التي تؤكسد الأيونات S^{2-} راسب من الكبريت يمكن أن يؤخذ خطأ على أنه راسب من ZnS . ولهذا ، فإن الترسيب بكبريتيد

٢ - لا تعطي الأيونات Fe^{2+} راسباً بتفاعلها مع $K_3[Fe(CN)_6]$ وذلك فهي لا تعطي الكشف عن الأيونات Fe^{2+} . كما أن الكاتيونات الغريبة الأخرى لا تعرقل هذا التفاعل أيضاً .

٣ - ان وجود المؤكسدات التي تؤكسد الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} وكذلك المختزلات التي تختزل $K_3[Fe(CN)_6]$ إلى $K_4[Fe(CN)_6]$ يعرقل التفاعل وذلك لأن الأيونات Fe^{2+} تعطى بتفاعلها مع $K_4[Fe(CN)_6]$ راسباً أبيض من $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ يتأكسد بفعل أكسجين الهواء متحولاً إلى زرقه بروسيا $Fe(OH)_3$.

التفاعل مع ثنائي ميثيل الجليوكسيم : ضع في أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للحديدوز ثم أضف إليها ٢ - ٣ نقاط من محلول NH_3 و ٢ - ٣ نقاط من محلول كحول لثنائي ميثيل الجليوكسيم . فيتكون عندئذ معقد ذواب هو ثنائي ميثيل جليوكسيمات الحديدوز ذو لون أحمر وردي .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH \geq 7$ الموافقة لمحلول نشادري ضعيف .

٢ - تكون الكاتيونات Ni^{2+} مع ثنائي ميثيل الجليوكسيم راسباً ذا لون مماثل . لذا فهي تعرقل الكشف عن الأيونات Fe^{2+} . ففي هذه الحالة يضاف KCN بهدف ربط الأيونات Ni^{2+} في أيونات معقدة $[Ni(CN)_4]^{2-}$ لا تتفاعل مع ثنائي ميثيل الجليوكسيم .

٣ - في حال تواجد الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} معاً يجرى التفاعل في حضور حمض الطرطريك وذلك لتفادي تشكل هيدروكسيد الحديديك في المحلول النشادري .

أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : غالباً ما تتطلب عملية التحليل تحويل الأيونات Fe^{2+} الموجودة في المحلول المدروس إلى الأيونات Fe^{3+} . ويتم أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} بسهولة أثناء تسخين المحلول مع ١ - ٣ نقاط من H_2O_2 أو HNO_3 :

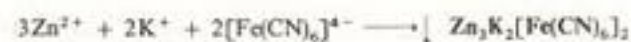


فيديو جين يجب أن يتم في غياب المؤكسدات .
٦- يمكن أن يستخدم لترسيب ZnS عوضاً عن كبريتيد الهيدروجين . (NH₄)₂S في وسط من حمض الخليك .

يعطى التفاعل المذكور أعلاه نتائج جيدة في وجود أيونات الألمونيوم أيضاً . أما وجود كاتيونات النحاس والحديد والنيكل والكادميوم وغيرها ، فيعرقل الكشف عن Zn²⁺ ، لذا فمن الأفضل عزلها مسبقاً .

ويتلون الراسب Zn(Hg(NCS)₄) في وجود الايونات Co²⁺ بلون أزرق وذلك من جراء ترسيب Co(Hg(NCS)₄) معه .

التفاعل مع K₄[Fe(CN)₆] : ضع في انبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما للخارصين . وأضف إليها ٣ - ٥ نقاط من محلول K₄[Fe(CN)₆] . ثم سخن المحلول حتى الغليان . فيتكون عندئذ راسب أبيض :



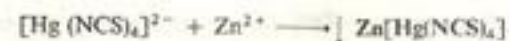
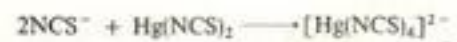
شروط إجراء التفاعل . ١ - يمكن أن تكون قيمة الـ pH مساوية أو أقل من ٧ . ولكن لا يجوز في أي حال من الأحوال أن تزيد عن ٧ . وذلك لأن الراسب يذوب في وسط قلوي .

٢ - قد يتكون أحياناً عند التأثير بكمية زائدة من الكاشف راسب أكثر ذوباناً هو Zn₂[Fe(CN)₆] .

٣ - لا تعرقل ايونات الألمونيوم والكروم هذا التفاعل . أما الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة . فيجب أن تعزل مسبقاً .

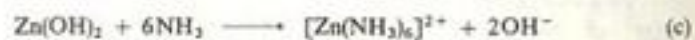
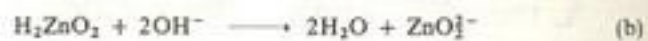
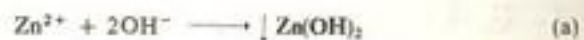
٤ - ينبغي عدم وجود المؤكسدات التي تؤكسد K₄[Fe(CN)₆] إلى K₃[Fe(CN)₆] .

التفاعل البلوري تحت الميكروسكوب مع كلوريد الزئبقوز وثيوسيانات الأمونيوم :
ضع على صفيحة زجاجية نقطة من المحلول المدروس الحمض بـ حمض الخليك ثم أضف نقطة من كل من محلولي كلوريد الزئبقوز وثيوسيانات الأمونيوم . ففي 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 يجري تفاعل مواز آخر مع محلول ملح الخارصين :



الشكل ٤٢ . بلورات Zn(Hg(NCS)₄)

التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم والنشادر : تعطي الايونات Zn²⁺ تحت تأثير القلويات راسباً أبيض من Zn(OH)₂ (a) يذوب في فائض (كمية زائدة) من NaOH (b) و NH₃ (c) (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٩) :



التفاعل مع كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم : تعطي الأيونات Zn²⁺ بتفاعلها مع كربونات الفلزات القلوية والأمونيوم راسباً أبيض من كربونات الخارصين الهيدروكسيلية Zn₂(OH)₂CO₃ .

التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية : يتكون من تفاعل الايونات Zn²⁺ مع Na₂HPO₄ راسب أبيض من فوسفات الخارصين Zn₃(PO₄)₂ (a) التي

أخفف إلى الراسب الناتج بضع قطرات من H_2O_2 ، فيصبح راسباً لون الراسب
بنياً مائلاً إلى السواد وذلك من جراء الأكسدة السريعة لأيونات المنجنوز إلى
 H_2MnO_3 .

شروط إجراء التفاعل - ١ - يجب إجراء التفاعل عند pH تساوى ٩ - ١٠ .

٢ - 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 في محاليل أملاح الأمونيوم .

٣ - ان الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة ، باستثناء الكوبلت ،
لا تعرقل عملياً هذا التفاعل . إلا أنه من الأفضل غزها مسبقاً .

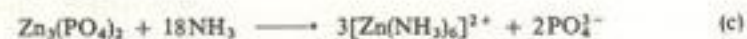
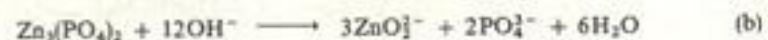
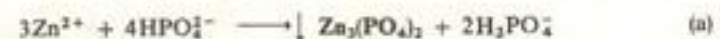
٤ - ان الايونات - المختزلات تعرقل التفاعل . ولهذا ينبغي في أول الأمر ترسيب
 $Mn(OH)_2$ بهيدروكسيد الصوديوم ، وبعد ترشيح الراسب وغسله للتخلص من
بقايا المختزلات يبلل بلطف وهو على ورقة الترشيح بفوق أكسيد الهيدروجين .
فتظهر عندئذ بقعة بنية مسودة من H_2MnO_3 .

٥ - لا يجوز إجراء التفاعل في وجود الايونات S^{2-} التي تختزل H_2O_2 وتكون
مع الايونات Fe^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} في محلول قلوى رواسب سوداء من
الكبريتيدات . وهذه الأخيرة قد تؤخذ خطأ على أنها H_2MnO_3 .

٦ - تؤثر المؤكسدات الأخرى بما في ذلك Cl_2 و Br_2 تأثيراً مائلاً لتأثير H_2O_2 .
ففي وجود الحفاز $(CuSO_4)$ يؤكسد $NaBrO$ في وسط قلوى الايونات Mn^{2+} إلى
الايونات MnO_2^- وبتلون المحلول عندئذ بلون قرمزي .

أكسدة الايونات Mn^{2+} إلى الايونات MnO_2^- في وسط حمضي : تتأكسد
مركبات المنجنوز في وسط حمضي بالمؤكسدات القوية وتتحول إلى حمض
المنجنيك . ومن أهم تفاعلات الأكسدة في وسط من حمض الكبريتيك
أو النتريك . تفاعل الايونات Mn^{2+} مع PbO_2 أو Pb_2O_4 . فهنا تتأكسد مركبات
المنجنيز الثنائي التكافؤ (Mn^{2+}) العديمة اللون إلى مركبات المنجنيز السباعي التكافؤ
(MnO_4^-) الملونة بلون أحمر - بنفسجي :

تذوب بخلاف $AlPO_4$ و $CrPO_4$ و $FePO_4$ في محاليل هيدروكسيد الصوديوم (b)
وفي محلول مائي من النشادر (c) وحمض الخليك (d) (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٦) :



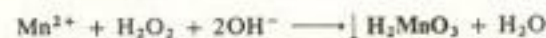
بند ٢٨ - تفاعلات الايونات Mn^{2+}

التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين : تتصف أيونات
المنجنيز بتفاعلات الأكسدة والاختزال .

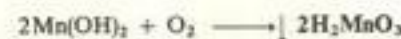
ان أحد التفاعلات المميزة لأرسدة Mn^{2+} في وسط قلوى هو تفاعل هذه
الايونات مع H_2O_2 . فتحت تأثير فوق أكسيد الهيدروجين في وسط قلوى تتأكسد
ايونات المنجنوز العديمة اللون إلى مركبات المنجنيز H_2MnO_3 أو MnO_2 غير الذوابة
والمملونة بلون بني :



أو بالشكل الايوني :



أجر أكسدة الايونات Mn^{2+} إلى H_2MnO_3 . ولهذا الغرض ضع في أنبوب
اختبار ١ - ٣ نقاط من محلول ملح ما للمنجنيز وأضف إليها بضع قطرات من
محلول $NaOH$. فيتكون عندئذ راسب أبيض من هيدروكسيد المنجنوز ، يتحول لونه
تدرجياً إلى لون بني نتيجة أكسدته بالهواء :



الناجح للتأكد من وجود أيونات المنجنيز وذلك بإضافة مع ١ - ٠.١ من مؤكسد ما (PbO_2 ، Pb_2O_4 ، $NaBiO_3$ ، $(NH_4)_2S_2O_8$ ، $AgNO_3$ وغيرها) .

- ٣- عندما تستخدم فوق الكبريتات كمؤكسد فإنه يتكون راسب بني من MnO_2 ولا يتكون هذا الأخير في وجود أيونات الفضة بل يتكون MnO_2 (الحفزي) . أما الأيونات التي تتكون مع Ag^+ أملاحاً غير ذوابة ، فتعرقل التفاعل الحفزي .
- ٤- ينبغي ألا يؤخذ أثناء إجراء التفاعل أكثر من نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس وذلك لتفادي حدوث تفاعل الأكسدة والاختزال :



- ٥- يساعد التسخين على حدوث التفاعل . إلا أن التسخين الشديد يفكك $HMnO_4$ ويتكون عندئذ MnO_2 .

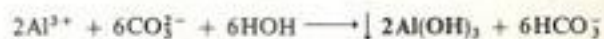
التفاعل مع كربونات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم : عند تفاعل Na_2CO_3 و K_2CO_3 مع أملاح كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة تتكون الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية والهيدروكسيدات . وهكذا فإن الأيونات Mn^{2+} و Fe^{2+} تكون غالباً الكربونات :



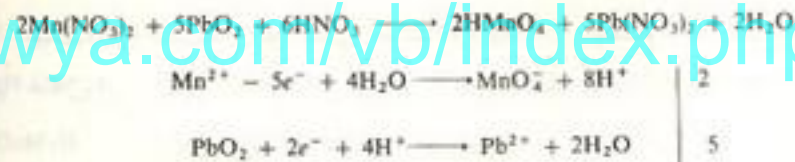
وتكون أيونات الحارصين والنيكل والكوبلت الكربونات الهيدروكسيلية :



أما أيونات الألومنيوم والكروم فتعطي الهيدروكسيدات :



تذوب جميع الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية في الأحماض العضوية والمعدنية . وتذوب كربونات الحارصين الهيدروكسيلية في محلول $NaOH$ مكونة عندئذ الحارصينات . وتذوب كربونات الحارصين والكوبلت والنيكل الهيدروكسيلية في محلول NH_3 حيث تتكون عندئذ مركبات معقدة هي النشادرات . ولا تذوب في



و بالشكل الأيوني :



وفي وجود المختزلات . بما في ذلك HCl أيضاً . تختزل المؤكسدات و MnO_4^- . وبهذا لا يجوز تخميض المحاليل بحمض الهيدروكلوريك .

أجر أكسدة الأيونات Mn^{2+} إلى الأيونات MnO_4^- . وهذا الغرض صنع في أنبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول ملح ما للمنتجيز (نترات أو كبريتات وليس كلوريد) . أضف ٥ نقاط من حمض النتريك المخفف (١ : ١) وكمية قليلة من المؤكسد (ثاني أكسيد الرصاص) ثم سخن المخلوط حتى الغليان . صب في هذا الأنبوب ١ - ٢ ملل من الماء المقطر بدون تحريك محتويات الأنبوب ثم اترك المخلوط ليستقر فترة من الزمن . فيظهر لون أحمر قرمزي ناجم عن تكون حمض المنجنيك . ونظراً لأن PbO_2 قد يحتوي على شوائب من مركبات المنجنيز ، ينصح بإجراء تجربة تمهيدية تراعى فيها الشروط السابقة نفسها ولكن بدون إضافة المحلول المدروس . ففي حال عدم وجود الشوائب لن يظهر اللون المذكور أعلاه .

ان تفاعل أكسدة Mn^{2+} إلى حمض المنجنيك هو تفاعل حساس جداً للكشف عن المنجنيز الثنائي التكافؤ .

شروط إجراء التفاعل ١- يجب أن يكون تركيز أيونات الهيدروجين عالياً بحيث يوافق تركيز $[H^+]$ في حمض النتريك ذي التركيز ٦ ع .

٢- تعرقل المختزلات (Cl^- و Br^- و I^- و H_2O_2 وغيرها) سير هذا التفاعل ويجب عزها مسبقاً . ولهذا الغرض تضاف إلى كمية قليلة (٣ - ٥ نقاط) من المحلول المدروس ٥ نقاط من محلول $NaOH$ أو KOH ذي التركيز ٢ ع . فيترسب عندئذ هيدروكسيد المنجنيز الذي لا يذوب في الماء . يرشح الراسب ويغسل للتخلص من المختزلات ثم يذاب في حمض النتريك . يعالج محلول حمض النتريك

٢- لا تفاعل المؤكسدات إلا بعد ترسيب $Ni(OH)_2$ وتنخفض المحلول الذي إضافة ماء البروم أو الكلور نظراً لأن هذا الماء يحتوي على أحماض حرة. لذا، فمن المستحسن إضافة كمية زائدة من مادة قلوية تعادل الايونات H^+ وتمنع إنخفاض pH المحلول إلى قيمة أقل من 7.

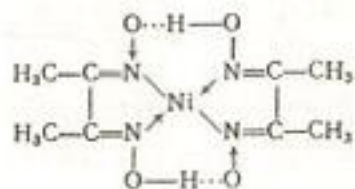
٣- يجرى ترسيب $Ni(OH)_2$ وكذلك الأكسدة أثناء التسخين.

٤- لا يؤكسد فوق أكسيد الهيدروجين $Ni(OH)_2$ إلى $Ni(OH)_3$ (وهذا ما يميز ايونات النيكل عن ايونات الكوبلت).

٥- ان ظهور الراسب $Ni(OH)_2$ ممكن حتى بعد ارتباط الايونات Ni^{2+} في الايون المعقد $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (خلافًا لآيونات الكوبلت).

٦- تعرقل التفاعل ايونات المنجنيز والكوبلت وإلى حد ما ايونات الحديد، لذا يجب عزلها جميعاً مسبقاً. وعندما توجد الايونات Co^{2+} فقط، يجب رطبها مسبقاً بالايونات المعقدة $[Co(CN)_4]^{2-}$ وذلك لأن $Co(OH)_2$ لن ترسب من جراء تأثير المؤكسدات القوية على هذه الايونات في محلول قلوى.

تفاعل تشوجايف: التفاعل في انبوب اختبار. ضع في أنبوب اختبار ٢- ٣ نقاط من محلول ملح للنيكل وأضف إليها ٣- ٥ نقاط من محلول NH_3 و ٢- ٣ نقاط من محلول كحول لثنائي ميثيل الجليوكسيم. فيتكون عندئذ راسب أحمر وردي ناصع من ملح معقد لثنائي ميثيل جليوكسيمات النيكل:



التفاعل النقطي. نَقَطْ على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المدروس ونقطة من محلول كحول لثنائي ميثيل الجليوكسيم. عالج الورقة المبللة بأبخرة النشادر المتصاعد من جفنة من اليورسلين. فعندما تشبع الورقة كافياً بالنشادر تظهر عليها في حال وجو النيكل بقعة حمراء.

٢- لا تفاعل المؤكسدات إلا بعد ترسيب $Ni(OH)_2$ وتنخفض المحلول الذي إضافة ماء البروم أو الكلور نظراً لأن هذا الماء يحتوي على أحماض حرة. لذا، فمن المستحسن إضافة كمية زائدة من مادة قلوية تعادل الايونات H^+ وتمنع إنخفاض pH المحلول إلى قيمة أقل من 7.

وتترسب بفعل $(NH_4)_2CO_3$ كربونات المنجنيز والحديدوز وهيدروكسي كربونات وهيدروكسيدات الحديدوبك والكروميك والألومنيوم. أما الكاتيونات Ni^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} . فلا ترسب كلياً بفعل $(NH_4)_2CO_3$ على هيئة هيدروكسي كربونات. وتؤدي إضافة كمية زائدة من الكاشف إلى ذوبانها كلياً. وتتحوّل جميع الكربونات الهيدروكسيلية أثناء الغليان إلى هيدروكسيدات أما الكربونات الهيدروكسيلية للكاتيونات الثلاثية الشحنة (Fe^{3+} و Cr^{3+} و Al^{3+}) فتتحوّل إلى هيدروكسيدات حتى في البرد.

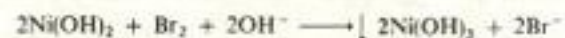
التفاعل مع فوسفات الصوديوم الأحادية الحمضية: تعطى الايونات Mn^{2+} بتفاعلها مع Na_2HPO_4 راسباً أبيض من فوسفات المنجنيز:



وتذوب هذه الفوسفات في حمض الخليك (انظر بند ٢٥، ص ٢٨٦) خلافاً لـ $FePO_4$ و $CrPO_4$ و $AlPO_4$.

بند ٢٩- تفاعلات الايونات Ni^{2+}

التفاعل مع القلويات الكاوية وماء الكلور: ضع في انبوب اختبار ٢- 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 الأخضر حديثاً وسخن المحلول. عندئذ يتكون في أول الأمر راسب أخضر من هيدروكسيد النيكلوز $Ni(OH)_2$ يتأكسد بعد ذلك إلى راسب أسود بني من هيدروكسيد النيكليك:



شروط إجراء التفاعل. ١- يجب أن تكون قيمة pH المحلول أكبر من 7.

الفاعل مع النشادر والكربونات والفرسفات الأحادية الحفزية للفلزات القوية
والأمونيوم : تعطى الأيونات Ni^{2+} مع NH_3 رسباً أخضر من $Ni(OH)_2$ يذوب على
غرار $Zn(OH)_2$ في محاليل NH_4Cl و NH_3 والأحماض (أنظر بند ٢٣ ، ص ٢٨٠) .

وتعطى هذه الأيونات مع Na_2CO_3 و $(NH_4)_2CO_3$ رسباً أخضر من هيدروكسي
كربونات النيكل $Ni(OH)_2CO_3$ يذوب في محاليل $(NH_4)_2CO_3$ و NH_4Cl و NH_3
والأحماض (أنظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٥) . وتعطى الأيونات Ni^{2+} بتفاعلها مع
 Na_2HPO_4 رسباً أخضر من فوسفات النيكل $Ni_3(PO_4)_2$ يذوب في محلول النشادر
المائي وحمض الخليك (خلافًا لـ $AlPO_4$ و $CrPO_4$ و $FePO_4$) .

بند ٣٠ - تفاعلات الأيونات Co^{2+}

التفاعل مع نترات البوتاسيوم : أضف إلى ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما
للكوبلت ٢ - ٣ نقاط من حمض الخليك و ٥ نقاط من محلول KNO_3 ثم حك
جدران الأنبوب بقصيب زجاجي . فيتكون عندئذ رسب بلوري أصفر من كوبلتي
نترات البوتاسيوم $K_2[Co(NO_2)_6]$. ويجرى هذا التفاعل على النحو التالي : يتكون
في أول الأمر حمض النتروز من جراء تفاعل نترات البوتاسيوم مع حمض الخليك :



يؤكسد هذا الحمض أيونات الكوبلتوز إلى أيونات الكوبلتيك :



وتكون الأيونات Co^{3+} بتفاعلها مع أيونات النترات معقد الكوبلتي نترت
: $[Co(NO_2)_6]^{3-}$



ويعطى هذا المعقد بتفاعله مع أيونات البوتاسيوم رسباً من $K_2[Co(NO_2)_6]$:



يجرى التفاعل على نحو آخر في حال وجود الأيونات Fe^{3+} و Fe^{2+} و Cu^{2+} و Pb^{2+}
وذلك لأن اللون الأحمر يظهر في وجود الأيونات Fe^{2+} أيضاً . كما تكوّن الأيونات
 Fe^{3+} أثناء المعالجة بالنشادر بقعة بنية حمرة . ويظهر رسب أحمر بني عند تفاعل
الأيونات Cu^{2+} مع ثنائي ميثيل
الجليوكسيم ، أما تفاعلها مع النشادر
فيعطى رسباً أزرق وهلم جرا .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب
أن يجرى التفاعل عند $pH=8$ وهذا
يوافق محلولاً نشادرياً ضعيفاً .

٢ - تحدث كاتيونات الحديدوز ثلوثاً
أحمر أيضاً . ولهذا فإن تفاعل
تشوجايف يعطى نتائج صحيحة في
حال غياب الأيونات Fe^{2+} فقط .

٣ - إن وجود كميات قليلة من
الأيونات Co^{2+} لا يعرقل الكشف
عن أيونات النيكل .

٤ - عند وجود أيونات الحديديك يضاف مسبقاً إلى المحلول المدروس ملح طرطرات
البوتاسيوم والصوديوم (ملح سيجيت Seignette salt أو ملح روشيل
Rochelle salt) أو NH_4F لربط الأيونات Fe^{3+} في أيون معقد وذلك لمنع
تشكل هيدروكسيد الحديديك في المحلول النشادري .

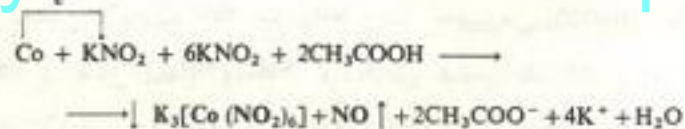
٥ - يجب عزل أيونات النحاس . وذلك لأنه يتفاعلها مع ثنائي ميثيل الجليوكسيم
يظهر لون أحمر بني بينما يظهر لون أزرق من جراء تفاعلها مع النشادر .

٦ - تزداد كثيراً حساسية التفاعل في وجود المؤكسدات مثل البروم واليود وفوق
الكبريتات وغيرها . ويكون ناتج الأكسدة غير ثابت ، لذا تضاف المؤكسدات
أولاً ويضاف بعدها محلول النشادر المائي إلى مخلوط محض مسبقاً من محلول ملح
النيكل وثنائي ميثيل الجليوكسيم . فيتفكك المركب الملون عند وجود فائض كبير
من المؤكسدات القوية .



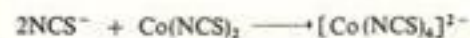
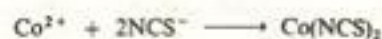
ل . أ - تشوجايف (١٨٧٣ - ١٩٢٢) كيميائي
سوفيتي مشهور اكتشف في عام ١٩٠٥ تفاعلا
حساسا جديدا لأيونات النيكل مع ثنائي ميثيل
الجليوكسيم

ويمكن كتابة معادلة هذا التفاعل كما يلي :



ويصلح هذا التفاعل للكشف عن الأيونات Co^{2+} في وجود الأيونات Ni^{2+} .
أما شروط سيره فمشيئة بالشروط التي سبق ذكرها عند وصف تفاعلات الأيونات K^+ (انظر الباب الثاني ، بند ٢٥ ، ص ١٠٦).

التفاعل مع ثيوسينات الأمونيوم : التفاعل في أنبوب اختبار. ضع في أنبوب اختبار ٣ نقاط من محلول ملح ما للكوبلت وأضف إليها قليلا (على طرف الملق) من NH_4NCS البلوري أو عدة قطرات من محلوله المركز ، ثم غص جيدا محتويات الأنبوب . عندئذ يظهر لون أزرق ناجم عن تشكل الأنيون المعقد $[\text{Co}(\text{NCS})_6]^{2-}$:



ولرفع حساسية التفاعل يضاف إلى المحلول الناتج خليط مؤلف من ٠.٥ ملل من الاثير الأثيل و ٠.٥ ملل من الكحول الأميل . وعند غص المحلول مع هذين المذيبين العضويين يذوب معقد الثيوسينات فيها ويطفو فوق الماء ملونا الطبقة العليا بلون أزرق شديد .

التفاعل التقطعي . ضع نقطة من المحلول المدروس على صفيحة من البورسلين وأضف إليها عدة نقاط من محلول NH_4NCS في الأسيتون . فيظهر لون أزرق في وجود الأيونات Co^{2+} .

شروط اجراء التفاعل . ١ - ينبغي اجراء التفاعل في وسط محايد (pH = 7) أو ضعيف الحمضية (pH = 6) .

٢ - يجب أن يكون محلول NH_4NCS مركزا ، والأفضل من ذلك هو أن يستخدم في هذا التفاعل الملح البلوري .

٣ - عند إضافة NH_4NCS البلوري تخضع محتويات الأنبوب محضرا قويا إلى أن يذوب الملح كله .

٤ - لا تعرقل أيونات النيكل هذا التفاعل .

٥ - يؤدي وجود الأيونات Fe^{3+} إلى تكون $\text{Fe}(\text{NCS})_3$ الملون بلون أحمر دموي يحجب اللون الأزرق الدال على وجود الأيونات Co^{2+} . وهذا يفترض إجراء التفاعل في وجود الأيونات Fe^{3+} تضاف إلى المحلول مركبات (حمض الطرطريك ، فلوريدات الفلزات القلوية وحمض الفوسفوريك وغيرها) تكون معقدات مع الحديد .

تفاعل أيلينسكي : ضع في أنبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما من الكوبلت و ١ - ٢ نقطة من حمض الخليك و ٣ نقاط من محلول α - نتروزو - β - نافتول ، ثم سخن محتويات الأنبوب . فيتكون عندئذ راسب بني محمر من ملح معقد للكوبلت مع α - نتروزو - β - نافتول يوافق الصيغة التالية :

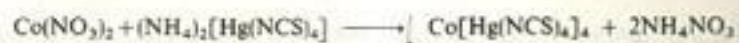
$$\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_2$$

شروط اجراء التفاعل . ١ - يجب أن يجرى التفاعل عند pH مساوية ٣ - ٤ .
٢ - يجب استعمال محلول للكاشف محضرا حديثا .

٣ - من الضروري إضافة كمية زائدة من الكاشف وذلك لأن قسما منه يستهلك في أكسدة الأيونات Co^{2+} إلى الأيونات Co^{3+} .

٤ - إن الكشف عن أيونات الكوبلت بهذا التفاعل ممكن في وجود أيونات النيكل التي تكون مع الكاشف المذكور مركبا ملونا بلون أصفر مائل إلى البني .

التفاعل مع زيتي ثيوسينات الأمونيوم أو البوتاسيوم : ضع على صفيحة زجاجية نقطة من المحلول المدروس الحمض قليلا بحمض الخليك وأضف إليها نقطة من محلول $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{NCS})_6]$ فتكون في وجود الأيونات Co^{2+} بلورات ذات لون أزرق غامق من زيتي ثيوسينات الكوبلت $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_6]$ سهل تمييزها تحت الميكروسكوب (الشكل ٤٣) .



أو في شكل أيوني. NH_4F أو يضاف قليل من بلوراته على طرف الملقق، فيكون عندئذ الأيون المتفقد $[\text{FeF}_6]^{3-}$ الذي لا يتفاعل مع الكاشف.



التفاعل مع هيدروكسيدى الصوديوم والبوتاسيوم والنشادر وكربونات وفوسفات الفلزات القلوية والأمونيوم: تكوّن الأيونات Co^{2+} بتفاعلها مع NaOH و KOH و NH_3 راسياً أزرق من ملح قاعدي للكوبلت يتحول أثناء تسخينه إلى راسب وردي من $\text{Co}(\text{OH})_2$ (انظر بند ٢٣ . ص ٢٧٩). وتكوّن الأيونات Co^{2+} عند تفاعلها مع Na_2CO_3 و $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ راسياً وردياً من هيدروكسدى كربونات الكوبلت $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (انظر بند ٢٨ . ص ٢٩٥). كما تعطى مع Na_2HPO_4 راسياً بنفسجياً من $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$ (انظر بند ٢٥ . ص ٢٨٦).

وتذكرنا 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 في أغلب الحالات على الفصل المسبق للأيونات المعيقة للتفاعل ومن ثم الكشف عن الأيونات المطلوبة بالتفاعلات شبه الميكروية المذكورة أعلاه.

ويكشف عن أيونات الألومنيوم على هيئة $\text{Al}(\text{OH})_3$. وعن أيونات الكروم على هيئة CrO_4^{2-} . وأيونات الحديدك على هيئة $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ أو $\text{Fe}(\text{NCS})_3$. وأيونات الحديدوز على هيئة $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. وأيونات المنجنيز على هيئة MnO_2 و MnO_4^- . وأيونات النيكل على هيئة ثنائي ميثيل جليوكتريمات. وأيونات الكوبلت على هيئة $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$.

بند ٣١ - تفاعلات أيونات التيتانيوم (IV)

التفاعل مع فوق أكسيد الهيدروجين: ضع في أنبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من المحلول المدروس و ٢ - ٣ نقاط من H_2SO_4 الخفف و ١ - ٢ نقطة من H_2O_2 . فيظهر في وجود أيونات التيتانيوم (IV) لون أصفر يرتفالى ناجم عن تكوّن



الشكل ٤٣. بلورات $\text{Co}[\text{Hg}(\text{NCS})_4]$

- ١ - ينبغي إجراء التفاعل عند $\text{pH} < 7$.
 - ٢ - إن إضافة نقطة من محلول يحوى الأيونات Zn^{2+} تساعد على أن يظهر فوراً راسب من ملح مختلط من الكوبلت والخاصين.
 - ٣ - هذا التفاعل مميز. ولا تعيقه من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة سوى الأيونات Fe^{2+} .
- تكوّن الأيونات Zn^{2+} راسياً بلورياً أبيض من $[\text{Zn}(\text{Hg}(\text{NCS})_4)]$ (انظر بند ٢٧ . ص ٢٩٠).
- تضاف في حال وجود الأيونات Fe^{2+} نقطة أو نقطتان من محلول مركز من

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>

تفاعلات حول طريقة الكشف

التفاعلات المقترحة للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

التفاعلات على الأيونات Al^{3+} :

١- مع محلول مشبع من كلوريد الأمونيوم : يتكون راسب أبيض $Al(OH)_3$ من محلول الألومينات +

٢- مع الأليزارين : يتكون لك ألومنيومي ذولون أحمر شديد .

التفاعلات على الأيونات Cr^{3+} :

أكسدة الأيونات Cr^{3+} إلى الأيونات Cr^{6+} .

التفاعلات على الأيونات Fe^{3+} :

١- مع $K_4[Fe(CN)_6]$: يتكون في وسط حمضي راسب أزرق غامق يدعى زرقة بروسيا +

٢- مع ثيوسيانات الأمونيوم : يتكون $Fe(NCS)_3$ ذولون أحمر دموي .

التفاعلات على الأيونات Fe^{2+} :

مع $K_3[Fe(CN)_6]$: يتكون في وسط حمضي راسب يسمى بأزرق ترينبل .

التفاعلات على الأيونات Zn^{2+} :

١- مع كبريتيد الهيدروجين في محلول منظم أسيتاني أو فورماتي : يتكون راسب أبيض من كبريتيد الحارصين +

٢- التفاعل البلوري تحت الميكروسكوب لتشكل المعقد $Zn[Hg(NCS)_4]$.

التفاعلات على الأيونات Mn^{2+} :

أكسدة الأيونات Mn^{2+} بثاني أكسيد الرصاص إلى الأيونات MnO_4^- في وسط من حمض النتريك وفي غياب المختزلات (Cl^- ، Br^- ، I^- و H_2O_2 وغيرها) .

التفاعلات على الأيونات Ni^{2+} :

مع نئان ميتبل جليوكريم (تفاعل تشوجايف) : يتكون راسب أحمر وردى ناصع

$H_2[TiO_3(SO_4)]$ وذول اللون الأصفر البرتقالي بسرعة عند إضافة كلوريد الأمونيوم إلى المحلول ، حيث يتحول هنا التيتانيوم (IV) ، الذي يميل كثيرا إلى تشكيل المركبات المعقدة ، إلى $[TiF_6]^{2-}$.

تفاعل التشكك المائي لأملاح التيتانيوم (IV) : تتحلل أملاح التيتانيوم (IV) بسهولة في المحاليل المائية :



ويكون $Ti(OH)_4$ الناتج غير ثابت ، فهو يتفكك معطيا $TiO(OH)_2$ أو H_2TiO_3 و TiO_2 .

وعند غلي المحاليل الضعيفة الحمضية فترة طويلة يترسب كيميا Ti^{4+} على هيا حمض β - التيتانيك H_2TiO_3 . وعلى هذه الخاصة تقوم عملية فصل Ti^{4+} عن كاتيونات المجموعة الثالثة الأخرى .

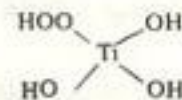
بند ٣٢ - عرض حول تأثير الكواشف على كاتيونات

المجموعة التحليلية الثالثة

يتضمن الجدول ١١ عرضا لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

قم وحدك باستخلاص النتائج من هذا الجدول (انظر الباب الثاني ، 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_6 أو $Ti(OH)_6$ التي تحمل في المجموعات الهيدروبيروكسودية HOO^- جزئيا أو كلها على المجموعات الهيدروكسيلية . مثال ذلك



وتعطي أحماض التيتانيك البيروكسودية لدى تفاعلها مع حمض الكبريتيك كبريتات التيتانيك البيروكسودية المرافقة .

تأثير بعض الكرافت على كاتيونات المجموعة العنصرية الثالثة

الكاتيونات				الكرافت
Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	
9	1	3	7	1
راسب أسود من FeS و Fe ₂ S ₃ . يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أصفر من Cr(OH) ₃ يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من Al(OH) ₃	راسب أبيض من Ti(OH) ₄ يذوب في HCl يحول أثناء التسخين وبعد حفظه فترة من الزمن إلى حمض الـ - التيتانيك الذي لا يذوب في الأحماض	NH ₃ + NH ₄ Cl + (NH ₄) ₂ S (الكرافت أمام المجموعة)
راسب أصفر بني من Fe(OH) ₃ يذوب في الأحماض	راسب أصفر من Cr(OH) ₃ يذوب في الأحماض وكمية زائدة من مادة قوية	راسب أبيض من Al(OH) ₃ يذوب في الأحماض وكمية زائدة من مادة قوية	راسب أبيض من Ti(OH) ₄ يذوب في HCl في كمية زائدة من الكرافت	KOH أو NaOH
Fe(OH) ₃	Cr(OH) ₃	Al(OH) ₃	Ti(OH) ₄	NH ₃
راسب أصفر بني من Fe ₂ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ يتحلل إلى Fe(OH) ₃ و FeCO ₃	Cr(OH) ₃	Al(OH) ₃	راسب أبيض من Ti(OH) ₄	Na ₂ CO ₃ أو (NH ₄) ₂ CO ₃

الكاتيونات				الكرافت
Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺	Ti ⁴⁺	
9	1	3	7	1
راسب أبيض صفير من FePO ₄	راسب أصفر من CrPO ₄ لا يذوب في حمض المطوك. يذوب في القويات	راسب أبيض من AlPO ₄ لا يذوب في حمض المطوك. يذوب في القويات	راسب أبيض من TiHPO ₄ لا يذوب في حمض المطوك. يذوب في الأحماض المعدنية	Na ₂ HPO ₄
راسب بني صفير من Fe(OH) ₃ (CH ₃ COO)	راسب أصفر من Cr(OH) ₃ (CH ₃ COO) (في وجود الأيونات Fe ³⁺). يذوب في الأحماض والقويات	راسب أبيض من Al(OH) ₃ (CH ₃ COO) يذوب في الأحماض والقويات	راسب أبيض من Ti(OH) ₃	CH ₃ COONa (أثناء التسخين)
-	Cr ³⁺ $\xrightarrow{OH^-}$ CrO ₂ ⁻ أصفر Cr ³⁺ $\xrightarrow{H^+}$ Cr ₂ O ₇ ²⁻ برتقالي	-	Ti ⁴⁺ \longrightarrow Ti ³⁺	الكومات
Fe ³⁺ \longrightarrow Fe ²⁺	CrO ₂ ⁻ \longrightarrow Cr ³⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻ \longrightarrow Cr ³⁺	-	Ti ⁴⁺ \longrightarrow Ti ³⁺	المخزلات
Fe(OH) ₃ في وسط قوي	لون أزرق غدي CO ₃	-	لون أصفر برتقالي H ₂ [TiO ₂ (SO ₄) ₂]	H ₂ O ₂

الكاتيونات				الكاتيونات	
Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	NH_3 أو KOH
١	٥	٤	٣	٢	١
<p>راسب أسود من CoS. لا يذوب في HCl القوي.</p>	<p>راسب أسود من NiS. لا يذوب في HCl القوي.</p>	<p>راسب ذو لون طين من MnS. يذوب في الأحماض المعدنية.</p>	<p>راسب أبيض من ZnS. يسذوب في الأحماض المعدنية.</p>	<p>راسب أسود من FeS. يسذوب في الأحماض المعدنية.</p>	<p>$NH_3 + NH_4Cl + (NH_4)_2S$ (الكاتيون العام للمجموعة)</p>
<p>راسب أزرق من الملح القاعدي يذوب أثناء الصحن إلى $Co(OH)_2$ الوردى اللون. يذوب في محال NH_4Cl و NH_3 الأحماض.</p>	<p>راسب أخضر من $Ni(OH)_2$ يذوب في محال NH_4Cl و NH_3 و في الأحماض.</p>	<p>راسب أبيض من $Mn(OH)_2$ يتحول أثناء الأكسدة إلى راسب بني مسود من $MnO(OH)_2$. يذوب في الأحماض.</p>	<p>راسب أبيض من $Zn(OH)_2$ يذوب في محال NH_4Cl و NH_3 و في الأحماض.</p>	<p>راسب أخضر من $Fe(OH)_2$ يتحول أثناء الأكسدة إلى $Fe(OH)_3$. يذوب في محال NH_4Cl و في الأحماض.</p>	
<p>$Co(OH)_2$ يذوب في كمية زائدة من الكاتيون</p>	<p>$Ni(OH)_2$ يذوب في كمية زائدة من الكاتيون</p>	<p>$Mn(OH)_2$ يذوب في محال NH_4Cl</p>	<p>$Zn(OH)_2$ يذوب في كمية زائدة من الكاتيون</p>	<p>$Fe(OH)_2$</p>	NH_3

الكاتيونات				الكاتيونات	
Co^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}	H_2O_2
١	٥	٤	٣	٢	١
<p>راسب وردي من $Co_3(OH)_2CO_3$ و CO_2 يذوب في محال التناذر NH_4Cl و $(NH_4)_2CO_3$ و راسب يفسح من $Co_3(PO_4)_2$</p>	<p>راسب أخضر من $Ni_3(OH)_2CO_3$ يذوب في محال التناذر NH_4Cl و $(NH_4)_2CO_3$ و راسب أخضر من $Ni_3(PO_4)_2$</p>	<p>راسب أبيض من $MnCO_3$ يتحول في الهواء إلى لون بني $MnO(OH)_2$</p>	<p>راسب أبيض من $Zn_3(OH)_2CO_3$ يذوب في المواد القوية و محال التناذر و $(NH_4)_2CO_3$</p>	<p>راسب أبيض من $FeCO_3$ يتحول لونه في الهواء تدريجاً إلى لون بني $Fe_2(OH)_2(CO_3)_2$</p>	<p>Na_2CO_3 أو $(NH_4)_2CO_3$</p>
<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	<p>-</p>	CH_3COONa أثناء الصحن
<p>$Co^{2+} \rightarrow Co(OH)_2$ بني</p>	<p>$Ni^{2+} \rightarrow Ni(OH)_2$ بني مسود</p>	<p>$Mn^{2+} \rightarrow H_2MnO_3$ بني $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2^-$ أخضر $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2^-$ أحمر يفسح</p>	<p>$Mn^{2+} \rightarrow H_2MnO_3$ بني $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2^-$ أخضر $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2^-$ أحمر يفسح</p>	<p>$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$</p>	الكربونات
<p>$Co^{2+} \rightarrow Co^{2+}$</p>	<p>$Ni^{2+} \rightarrow Ni^{2+}$</p>	<p>$MnO(OH)_2 \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$</p>	<p>$MnO(OH)_2 \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$</p>	<p>-</p>	التخزلات
<p>راسب بني من $Co(OH)_2$ في وسط قلوي</p>	<p>-</p>	<p>راسب بني من H_2MnO_3 $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$</p>	<p>راسب بني من H_2MnO_3 $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$ $MnO_2^- \rightarrow Mn^{2+}$</p>	<p>-</p>	

<http://www.abnorkemiathanyya.com/vb/index.php>

من ملح معقد لثنائي ميثيل جايوكسيات النيكل . فصل الأيونات Al^{3+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} و Ti^{4+} عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الثالثة على هيئة فوسفات لا تذوب في حمض الخليك ، ويتم ذلك تحت تأثير فوسفات الصوديوم الحمضية ثم إذابة الراسب الناتج في حمض الخليك .

٦- يمكن فصل الأيونات Zn^{2+} على هيئة كبريتيد وذلك بفعل كبريتيد الهيدروجين في وسط منظم من حمض الفورميك والفورمات .

وبنصح بأن :

١- يراجع الطالب البنود المناظرة من الكتاب لمعرفة كيفية فصل الأيونات Al^{3+} عن الأيونات Cr^{3+} و Zn^{2+} والأيونات Co^{2+} عن الأيونات Ni^{2+} والأيونات Mn^{2+} عن الأيونات Al^{3+} و Cr^{3+} و Zn^{2+} .

٢- تجرى التفاعلات والحسابات الموافقة لها بناء على توجيهات الأستاذ المشرف .

٣- تكتب معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال بشكلها الجزيئي والأيوني .

٤- يجب الانتباه إلى أن :

(أ) بعض كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة تكوّن هيدروكسيدات ذوابة في كمية زائدة من KOH و NH_3 و NH_4Cl (ما هي ؟) وتكوّن فوسفات لا تذوب في الماء ولكنها تذوب في HCl و CH_3COOH و NH_3 و KOH (ما هي ؟) .

(ب) تتفاعل بعض هذه الكاتيونات بسهولة مع المؤكسدات (ما هي ؟) والمختزلات (ما هي ؟) .

(ج) يتفاعل فوق أكسيد الهيدروجين بأشكال مختلفة مع مختلف الكاتيونات (ما هي هذه الكاتيونات ؟) ، أما كبريتيد الأمونيوم ، فيتفاعل مع بعض الكاتيونات (ما هي ؟) مكونا كبريتيدات أو هيدروكسيدات (ما هي هذه الكاتيونات ؟) .

(د) بإمكان بعض الكاتيونات الاختفاء (ما هي وتحت أية ظروف ؟) .

(هـ) تدون المشاهدات في دفتر المختبر .

التفاعلات على الأيونات Co^{2+} :

١- مع نترات البوتاسيوم : يتكون راسب بلوري أصفر من كوبلتي نترات البوتاسيوم ؛

٢- التفاعل مع ثيوسيانات الأمونيوم في وجود الكحول الأميلي حيث يرافق هذا التفاعل ظهور لون أزرق ناجم عن تكون الأنبيونات المعقدة $[Co(NCS)_4]^{2-}$ ؛

٣- مع زئبق ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم : تتكون بلورات زرقاء غامقة من $Co[Hg(NCS)_4]$ يسهل تمييزها تحت الميكروسكوب .

التفاعلات على Ti^{4+} :

١- التفاعل مع فوق أكسيد الهيدروجين : ظهور لون أصفر يرتقلى ناجم عن تكوّن أحماض التيتانيك البيروكسودية ؛

٢- تفاعل التفكك المائي لأملاح Ti^{4+} أثناء التسخين : يتكون حمض H_2TiO_4 - التيتانيك الذي لا يذوب في الأحماض المعدنية .

التفاعلات المقترحة لعزل وفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة

١- تفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية بفعل الكاشف العام لهذه المجموعة .

٢- تفصل الأيونات Ti^{4+} عن غيرها من كاتيونات المجموعة الثالثة على هيئة حمض H_2TiO_4 - التيتانيك ، وذلك بغلي المحاليل الضعيفة الحمضية .

٣- 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- تفصل فئة الأيونات Zn^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} ، التي تكوّن نشادرات ذوابة في الماء ، عن الكاتيونات الأخرى من المجموعة الثالثة بفعل كمية زائدة من النشادر .

بند ٣٣ - 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 التمهيديّة .

الاختبارات التمهيديّة : تجرى هذه الاختبارات على عينات منفصلة من المحلول المدروس ، حيث يكشف فيها عن الأيونات Fe^{3+} و Fe^{2+} وذلك لأن الأيونات Fe^{2+} يمكن أن تتأكسد في عملية التحليل إلى Fe^{3+} ، في حين تختزل الأيونات Fe^{3+} إلى Fe^{2+} . وهذا ما يجعل وجودها أمراً غير مؤكد .

الكشف عن الأيونات Fe^{2+} . يستدل على وجود أيونات الحديدوز من تشكل راسب أزرق غامق يسمى بأزرق تيريل (أنظر بند ٢٦ ، ص ٢٨٧) . ويظهر هذا الراسب بفعل $K_3[Fe(CN)_6]$.

الكشف عن الأيونات Fe^{3+} . يستدل على وجود أيونات الحديدك 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 دموي بفعل NH_4NCS (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٤) . وبعد اجراء الاختبارات التمهيديّة يمكن الشروع بعملية التحليل المنتظمة .

الكشف عن الأيونات Ti^{4+} وعزلها : يكشف عن أيونات التيتانيوم (IV) بتفاعلها مع فوق أكسيد الهيدروجين في وسط حمضي حيث يظهر لون أصفر برتقالي 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 - التيتانيك . يرشح هذا الراسب وتتابع عملية التحليل كما هو مبين أدناه .

وعندما لا يعزل Ti^{4+} مسبقاً ، فإنه يترسب أثناء عملية التحليل المنتظمة على هيئة $Ti(OH)_3$ مع هيدروكسيدات الكاتيونات الأخرى ، وذلك بفعل NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$ و KOH وغيرها . ويكشف عنه في هذه الحالة بعد إذابة الراسب $Ti(OH)_3$ في محلول من H_2SO_4 تركيزه ٢ ع وذلك بتفاعله مع فوق أكسيد الهيدروجين .

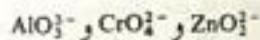
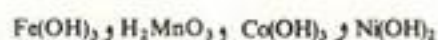
الطريقة القلوية البيروكسودية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة في غياب أيونات التيتانيوم

تعتمد هذه الطريقة على معالجة كاتيونات المجموعة الثالثة في أول الأمر بمخلوط من كمية زائدة من هيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين . ومن الضروري تفكيك الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين بغلي المخلوط . وعندئذ ترسب هيدروكسيدات الكاتيونات التي لا تذوب في كمية زائدة من $NaOH$ والتي يرسبها هيدروكسيد الصوديوم . وتبقى في المحلول أيونات الألومنيوم على هيئة ألومينات وأيونات الحارصين على هيئة خارصينات وأيونات الكروم على هيئة كرومات . ويُفسر ظهور الألومينات والخارصينات في المحلول بأن هيدروكسيدات الألومنيوم والخارصين يذوبان في كمية زائدة من المادة القلوية . أما ظهور الكرومات في أكسدة الأيونات Cr^{3+} بفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قلوي . هذا ويمكن تمثيل مخطط سير عملية التحليل على النحو التالي :

١ - ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة في $NaOH$: عالج مع التسخين ١٠ - ٢٠ نقطة من مخلوط كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة بكمية زائدة من $NaOH$ و H_2O_2 :

الراسب ١

المحلول ١

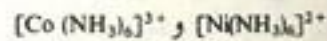
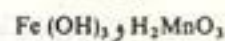


٢ - إذابة الراسب ١ : افصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزي واغسله ثم عالج بوضع نقاط من محلول HNO_3 ذي التركيز ٦ ع والذي يضاف إليه مسبقاً حجم مماثل من H_2O_2 . سخن المحلول ، فيحصل بالنتيجة على المحلول ٢ الحاوي على الأيونات Fe^{3+} و Mn^{2+} و Co^{2+} و Ni^{2+} .

٣ - 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 المركزي واغسله بمحلول النشادر :

الراسب ٢

المحلول ٢



٤ - إذابة الراسب ٣ والكشف عن الأيونات Mn^{2+} : يستدل على وجود الأيونات Mn^{2+} في الراسب ٢ من لونه البنى المائل إلى السواد والناجم عن تواجد H_2MnO_4 فيه . وللتأكد من ذلك أذب الراسب ٢ في HNO_3 المضاف إليه نقطة أونقطنان من H_2O_2 . اغل المخلوط إلى أن تتفكك كلياً الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين (المحلول ٤) .

٥ - الكشف عن الأيونات Ni^{2+} و CO^{2+} : أضف إلى نقطة من المحلول ٣ نقطة أو نقطتين من كاشف تشوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٧) ، فيتكون في حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) . حمض القسم الآخر من المحلول بحمض الخليك وأضف إلى المحلول الناتج ٣ - ٥ نقاط من محلول (انظر بند ٣٠) ، فيترسب راسب أصفر (الراسب ٤) في حال وجود الأيونات Co^{2+} .

٦ - تفكيك الألومينات والكرومات والخاصيات : حمض المحلول ١ (الذى يجب أن يكون خالياً من فوق أكسيد الهيدروجين) بحمض الهيدروكلوريك ، فتتفكك عندئذ الألومينات والخاصيات مكونة الأيونات Al^{3+} و Zn^{2+} ، أما الكرومات فتتحول إلى بيكرومات (المحلول ٥) .

٧ - الكشف عن الأيونات Al^{3+} وفصلها : أضف إلى المحلول ٥ NH_3 و NH_4Cl ثم بخر المحلول . فتتحول $Al(OH)_3$ إلى راسب ٥ . فصل الراسب ٥ بآلة الطرد المركزي ثم تأكد فيه من وجود أيونات الألومنيوم (بند ٢٣ ، ص ٢٧٦) .

٨ - الكشف عن الأيونات Zn^{2+} و CrO_4^{2-} : تبقى في المحلول (المحلول ٦) بعد فصل الأيونات Al^{3+} الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ و CrO_4^{2-} . ويمكن إجراء تحليل هذا المخلوط بطريقتين :

١ - أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : ضع في أنبوب اختبار ١٠ - 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 Fe^{3+} .

هذا ويمكن بإيجاز تمثيل سير عملية التحليل على النحو التالى :

٢ - أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : ضع في أنبوب اختبار ١٠ - 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 Fe^{3+} .

٣ - أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : ضع في أنبوب اختبار ١٠ - 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 Fe^{3+} .

٤ - الكشف عن الأيونات Ni^{2+} و CO^{2+} : أضف إلى نقطة من المحلول ٣ نقطة أو نقطتين من كاشف تشوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٧) ، فيتكون في حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) . حمض القسم الآخر من المحلول بحمض الخليك وأضف إلى المحلول الناتج ٣ - ٥ نقاط من محلول (انظر بند ٣٠) ، فيترسب راسب أصفر (الراسب ٤) في حال وجود الأيونات Co^{2+} .

٥ - الكشف عن الأيونات Ni^{2+} و CO^{2+} : أضف إلى نقطة من المحلول ٣ نقطة أو نقطتين من كاشف تشوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٧) ، فيتكون في حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) . حمض القسم الآخر من المحلول بحمض الخليك وأضف إلى المحلول الناتج ٣ - ٥ نقاط من محلول (انظر بند ٣٠) ، فيترسب راسب أصفر (الراسب ٤) في حال وجود الأيونات Co^{2+} .

٦ - تفكيك الألومينات والكرومات والخاصيات : حمض المحلول ١ (الذى يجب أن يكون خالياً من فوق أكسيد الهيدروجين) بحمض الهيدروكلوريك ، فتتفكك عندئذ الألومينات والخاصيات مكونة الأيونات Al^{3+} و Zn^{2+} ، أما الكرومات فتتحول إلى بيكرومات (المحلول ٥) .

٧ - الكشف عن الأيونات Al^{3+} وفصلها : أضف إلى المحلول ٥ NH_3 و NH_4Cl ثم بخر المحلول . فتتحول $Al(OH)_3$ إلى راسب ٥ . فصل الراسب ٥ بآلة الطرد المركزي ثم تأكد فيه من وجود أيونات الألومنيوم (بند ٢٣ ، ص ٢٧٦) .

٨ - الكشف عن الأيونات Zn^{2+} و CrO_4^{2-} : تبقى في المحلول (المحلول ٦) بعد فصل الأيونات Al^{3+} الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ و CrO_4^{2-} . ويمكن إجراء تحليل هذا المخلوط بطريقتين :

١ - أكسدة الأيونات Fe^{2+} إلى الأيونات Fe^{3+} : ضع في أنبوب اختبار ١٠ - 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 Fe^{3+} .

مخطط التفريغ الطوري الهيدروكسيدية لفصل مخلوط من كاتيونات المجموعة الضعيفة الثانية
 من في طباق أيونات التيتانيوم

الجدول ١٢

الكاتيونات	الكاتيونات	الكاتيونات	البيانات
Cr^{3+} ، Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Mn^{2+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+}	٢	٢	١
المحلول ١ ZnO_2^{2-} ، CO_3^{2-} ، AlO_2^-	المحلول ١ $Ni(OH)_2$ ، H_2MnO_4 ، $Fd(OH)_3$ ، $Co(OH)_3$	٢ ترسيب الهيدروكسيدات غير الذرابة في $NaOH$	١ ترسيب الهيدروكسيدات $NaOH$
—	المحلول ٢ Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} ، Fe^{2+}	H_2O_2 + HNO_3 (مع التسخين)	١ ذوبان الراسب ١
—	المحلول ٣ $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	H_2O_2 + NH_3	فصل أيونات النيكل والكوبالت (المحلول ٢)

١	٢	٣	٤	٥	٦
ذوبان الراسب ٢ والكشف عن Mn^{2+}	H_2O_2 + HNO_3 (ذوبان البندان)	—	المحلول ٤ Mn^{2+} ، Fe^{3+} (تفاعلات تأكسدية انظر بند ٢٨ ص ٢٢٧)	—	—
الكشف عن Ni^{2+} (١) و Co^{2+} (ب) في المحلول ٣	(١) تفاعل نيل النيكل (ب) KNO_3 + CH_3COOH	(١) الراسب ٣ : تفاعل نيل هيدروكسيدات النيكل (ب) الراسب ٤ $K_2[Co(NO_2)_6]$	—	—	—
ذوبان الراسب ١ Zn^{2+} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، Al^{3+}	HCl (محلول مركزه ٢ ج)	—	—	—	—

Fe^{3+} . وإذا لم تكشف أيونات الحديد في العينة الأولية ، فإنه نضاف إلى المحلول نقطتان أو ثلاث نقاط من محلول $FeCl_3$ كي يترسب فيما بعد $Cr(OH)_3$ مع $Fe(OH)_3$.

٢ - ترسيب الهيدروكسيدات غير الذوابة في كمية زائدة من NH_3 و NH_4Cl : أضف إلى المحلول الحمضي ٣ - ٥ نقاط من محلول NH_4Cl وكمية زائدة من محلول النشادر المركز حتى يصبح التفاعل قلوياً . سخن المحلول حتى الدرجة ٧٠ - ٨٠ مئوية . تأكد من تمام الترسيب ، وذلك بإضافة ٣ - ٥ نقاط أخرى من NH_3 ، ثم افصل الراسب بآلة الطرد المركزي :

الراسب ١	المحلول ١
$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, Mn^{2+}

اغسل الراسب ١ ثلاث مرات بالماء المقطر الحاوي على $NH_3 + NH_4Cl$ واجمع ماء الغسل مع المحلول ١ .

٣ - فصل أيونات الألومنيوم والكروم : عالج الراسب ١ أثناء التسخين بوضع قطرات من الماء و Na_2O_2 (أو $H_2O_2 + NaOH$) . عندئذ يذوب الراسب جزئياً أو كلياً . افصل الراسب بآلة الطرد المركزي في حال عدم ذوبانه كلياً .

الراسب ٢	المحلول ٢
$Fe(OH)_3$ (لا يدرس فيما بعد نظراً لأنه قد سبق أن أجريت الاختبارات على Fe^{3+} و Fe^{2+})	AlO_2^- , CrO_4^{2-}

٤ - الكشف عن الأيونات Ni^{2+} : أضف إلى نقطة واحدة من المحلول ١ نقطة أو نقطتين من كاشف نثوجايف (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٧) . فيتكون عندئذ في حال وجود الأيونات Ni^{2+} راسب أحمر (الراسب ٣) من ثنائي ميثيل جليوكسيات النيكل .

٥ - 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_3 . فيترسب في حال وجود الأيونات Co^{2+} راسب أصفر (الراسب ٤) من $[K_2[Co(NO_2)_6]]$ (انظر بند ٣٠ ، ص ٢٩٩) .

الراسب ١	المحلول ١	الراسب ٢	المحلول ٢	الراسب ٣	المحلول ٣	الراسب ٤	المحلول ٤
المحلول ٧ CO_3^{2-} (تفاعلات تأكسدية) انظر بند ٢٤ ، ص (٢٨١)	الراسب ٦ $Zn_2(OH)_2CO_3$ (تفاعلات تأكسدية) انظر بند ٢٧ ، ص (٢٨٩)	الراسب ٥ $Al(OH)_3$ (تفاعلات تأكسدية) انظر بند ٢٣ ، ص (٢٧٦)	—	—	—	$NH_4Cl + NH_3$ (أثناء الطين)	فصل الأيونات Al^{3+} ، والكشف على (المحلول ٥)
الراسب ٧ $BaCO_3$ (تفاعلات تأكسدية) انظر بند ٢٤ ، ص (٢٨١)	المحلول ٨ Zn^{2+} (تفاعلات تأكسدية) انظر بند ٢٧ ، ص (٢٨٩)	—	—	—	Na_2CO_3 (أثناء الطين)	الكشف عن Zn^{2+} و CO_3^{2-} (المحلول ٦) الطريقة ١ : فصل Zn^{2+}	الطريقة ٢ : فصل CO_3^{2-}

خطا الطريقة التبادلية لفصل عطرط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالث
(في غياب ايونات البنتاموم)

الكاتيونات		الكورن	المبيات
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
الكاتيونات	الكورن	المبيات	
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ، الفلون ١ : $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ ، $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	الفلون ١ $Cr(OH)_3$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$	الفلون ٢ CO_3^{2-} ، AlO_2^-	الفلون ٢ $Fe(OH)_3$ ، لا يترسب بده ذلك
—	—	—	—
الفلون ٣ نابل بييل جليكولات البيكل (أسفر)	الفلون ٢ نابل بييل جليكولات البيكل (أسفر)	الفلون ٢ نابل بييل جليكولات البيكل (أسفر)	الفلون ٢ نابل بييل جليكولات البيكل (أسفر)

الكاتيونات		الكورن	المبيات
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
$Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	٣	٢	١
الفلون ٤ $K_2[Co(NO_2)_6]$ (أسفر)	الفلون ٢ $H_2S + CH_3COOH$ (في وجود عطرط منظم $pH \approx 2-3$)	الفلون ٢ $KNO_3 + CH_3COOH$	الكشف عن الايونات Co^{2+} (في عينة مسطحة من الفلون ١)
الفلون ٣ $Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	الفلون ٢ HNO_3	الفلون ٢ HNO_3	الكشف عن الايونات Zn^{2+} (في عينة مسطحة من الفلون ١)
$MnCO_3$	الفلون ١ Na_2CO_3	الفلون ٢ Na_2CO_3	الكشف عن الايونات Co^{2+} (في عينة مسطحة من الفلون ١)
$Zn_2(OH)_2CO_3$ (مخاطبات) تأكيديه الفلون ٢٧ ص (٢٨٨)	$Co_2(OH)_2CO_3$ (مخاطبات) تأكيديه الفلون ٣٠ ص (٢٩٩)	$Ni_2(OH)_2CO_3$ (مخاطبات) تأكيديه الفلون ٢٩ ص (٢٩٦)	الكشف عن الايونات Zn^{2+} و Co^{2+} و Ni^{2+} و Mn^{2+} (الفلون ٣)

النقص في أن NiS و CoS لا يذوبان في حمض الهيدروكلوريك القوي ولا يتساقطان من محلول لهذا الحمض بفعل كبريتيد الهيدروجين.

٣ - إذابة NiS و CoS والكشف عن الأيونات Co^{2+} و Ni^{2+} : اغسل الراسب ٢ بتصفيق متكرر ، وأذبه أثناء الغليان في مخلوط من حمض الخليك وفوق أكسيد الهيدروجين (أو $H_2O_2 + HCl$). كما يمكن إذابة الراسب في الماء الملكي (غير أنه يفضل استهلاك الطريقة السابقة) عندئذ يذوب NiS و CoS ويتحرر الكبريت الذي ينبغي فصله. ولتفكيك الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين بغلي المحلول ويستخدم فيما بعد للكشف عن الأيونات Co^{2+} و Ni^{2+} بواسطة أحد التفاعلات الخاصة المذكورة سابقاً (انظر بند ٢٩ ، ص ٢٩٦ ، والبند ٣٠ ، ص ٢٩٩).

٤ - فصل الأيونات Fe^{2+} و Fe^{3+} و Cr^{3+} و Mn^{2+} : ضع المحلول ٢ في جفنة من البورسلين واغله حتى يفصل كلياً كبريتيد الهيدروجين. ثم أضف كمية زائدة من NaOH واغل من جديد.

المحلول ٣

 AlO_2^- ، ZnO_2^{2-}

الراسب ٣

 $Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ ، $Mn(OH)_2$

٥ - فصل الأيونات CrO_4^{2-} والكشف عنها: افصل الراسب ٣ بآلة الطرد المركزي وانقله ثم عالجه أثناء الغليان بمحلول من H_2O_2 أو Na_2O_2 :

المحلول ٤

 CrO_4^{2-}

الراسب ٤

 $Fe(OH)_3$ ، H_2MnO_3

ويستدل على وجود الأيونات CrO_4^{2-} من اللون الأصفر للمحلول ٤ أو عن طريق التفاعلات الموافقة (انظر بند ٢٤ ، ص ٢٨١).

٦ - إذابة $Fe(OH)_3$ و H_2MnO_3 والكشف عن الأيونات Mn^{2+} : إذا كان الراسب ٤ ملوناً بلون بني مسود دل ذلك على وجود H_2MnO_3 أي على وجود أيونات المنجنيز.

وللتأكد من ذلك اغسل الراسب ٤ جيداً بالماء وأضف إلى الراسب المغسول محترلاً (١-٢ نقطة من H_2O_2) ثم أذبه في NHO_3 . تأكد من وجود أيونات المنجنيز في المحلول الناتج (انظر بند ٢٨ ، ص ٢٩٢).

هذا وقد تم اكتشاف الأيونات Fe^{2+} أثناء إجراء الاختبارات التمهيدية.

حتى الغليان. فظهر في حال وجود الأيونات Al^{3+} راسب أبيض (الراسب ١) من $Al(OH)_3$.

ويرد في الجدول ١٣ مخطط الطريقة النشارية لسير تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة.

الطريقة الكبريتيدية القلوية لتحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الثالثة

في غياب أيونات التيتانيوم

١ - عند إضافة كبريتيد الأمونيوم تكون كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة الراسب ١ المؤلف من الكبريتيدات والهيدروكسيدات (انظر ص ٢٧٢).

وإذا تكون 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 لحمي 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 - 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 في الماء كما يوقف أكسدة الراسب بأكسجين الهواء.

عالج الراسب ١ التنظيف والحاوي على الكبريتيدات والهيدروكسيدات بمحلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١ ع وعلى أن تفوق كميته خمس مرات كمية الراسب حجماً. حرك المخلوط مدة ٥ - ١٠ دقائق ثم صفق (decant) المحلول. فيتم بهذه الطريقة فصل الأيونات Ni^{2+} و Co^{2+} عن الأيونات الأخرى:

الراسب

NiS ، CoS

المحلول

 Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، Cr^{3+} ، Al^{3+} ، Zn^{2+} $(Ni^{2+}$ ، $Co^{2+})$

ملاحظة: إن فصل كبريتيدات النيكل والكوبالت عن كاتيونات المجموعة الثالثة بفعل حمض الهيدروكلوريك مبنى على أساس أن NiS و CoS يتحولان أثناء حفظها إلى شكل أقل ذوباناً. وهذا يفسر التناقض الظاهري

عملية الطريقة الكبريتية القوية لتحليل محلول ملوَّط من كاتيونات المجموعة الثالثة في محلول أمونياك البنتام

الكاتيونات		الكارتيف	العمليات
Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , F^{e-} , Co^{2+} , Ni^{2+}		٢	١
المحلول ١ كاتيونات المجموعة الأولى والثانية التي لا تترسب في $(NH_4)_2S$ (بم محلولها كما هو الحال في السائل عند التسخين)	الراسب ١ $Cr(OH)_3$, ZnS , MnS , FeS , CoS , NiS (S) , $Al(OH)_3$	(مع الصغين) $(NH_4)_2S + NH_4Cl + NH_3$	ترسيب كبريتات وبيروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة واصلها من كاتيونات المجموعة الأولى والثانية
المحلول ٢ Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	الراسب ٢ CoS , NiS	HCl (محلول ١ ع) $H_2O_2 + CH_3COOH$ (إتاه البيلان)	فصل CoS و NiS (الراسب ١) إثابة CoS و NiS (الراسب ٢) والكشف عن Co^{2+} و Ni^{2+}

٣		٢	١
المحلول ٣ ZnO_2^{2-} , AlO_2^-	الراسب ٣ $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$	NaOH كمية زائدة وإتاه البيلان Na_2O_2 أو H_2O_2	فصل Fe^{3+} و Fe^{2+} و Cr^{3+} و Mn^{2+} (المحلول ٢) الكشف عن CO_3^{2-} واصلها (الراسب ٣)
—	المحلول ٤ CrO_4^{2-} (مخاملات تاكيدية) انظر بند ٢٤ ، ص (٢٨١)	الراسب ٤ $Fe(OH)_3$, H_2MnO_4	إثابة $Fe(OH)_3$ و H_2MnO_4 والكشف عن Mn^{2+} (الراسب ٤)
—	المحلول ١٤ Mn^{2+} و Fe^{3+} (مخاملات تاكيدية) انظر بند ٢٨ ، ص (٢٩٢)	$H_2O_2 + HNO_3$	ترسيب $Al(OH)_3$ والكشف عن Al^{3+} و Zn^{2+} (المحلول ٣)
المحلول ٥ $HZnO_2$ (مخاملات تاكيدية) انظر بند ٢٧ ، ص (٢٨٩)	الراسب ٥ $Al(OH)_3$ (مخاملات تاكيدية) انظر بند ٢٣ ، ص (٢٧٦)	NH_4Cl (إتاه البيلان)	فصل $Al(OH)_3$ و Zn^{2+} (المحلول ٣)

سير عملية التحليل

١ - ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة وافصلها عن كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية : خذ من أجل التحليل ١٠ - ٢٠ نقطة من المحلول المدروس وأضف اليها بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك حتى يصبح التفاعل حمضيا ثم ٥ نقاط من محلول NH_4Cl . سخن المحلول 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 وإذا لم يتحقق الترسيب الكامل فاضف ٣ - ٥ نقاط من المحلول $(NH_4)_2S$.

وبعد بلوغ الترسيب الكامل اترك الراسب ليستقر ٣٠ دقيقة ثم افصله بألة الطرد المركزي .

الراسب ١

المحلول ١

$Ti(OH)_4$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2O_3 , FeS , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

NiS , CoS , MnS , ZnS , (S)

K^+ , Na^+ , NH_4^+ , (S^{2-})

٢ - 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 بألة الطرد المركزي . ادرس سائل الفصل كما هو مبين عند تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية (انظر الباب الثالث ، بند ٢٦ ، ص ١٩٩) .

٣ - اذابة راسب الكبريتيدات والهيدروكسيدات : اغسل الراسب ١ مرتين أو ثلاث مرات بماء يحتوي على NH_3 و NH_4Cl و $(NH_4)_2S$ ثم اذبه 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 في الطريقة الكبريتيدية القلوية لتحليل كاتيونات المجموعة الثالثة (انظر ص ٣٢٤) .

الطريقتان ٢ و ٣ . اذب الراسب ١ أثناء التسخين في مخلوط من H_2O_2 ومحلول HCl ذى التركيز ٢ ع أو في مخلوط من حمض الخليك ذى التركيز ٦ ع و H_2O_2 ثم ادرس المحلول كما هو مبين في الطريقة القلوية البيروكسيدية أو الطريقة النشادرية لتحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة (انظر بند ٣٣ ، ص ٣١٣ و ٣١٥) .

٧ - ترسيب $Al(OH)_3$ والكشف عن الأيونات Al^{3+} و Zn^{2+} : أضف الى المحلول ٣ الخاوي على الألومينات والخاصيات قليلا من NH_4Cl البلوري أو محلولاً مركزاً منه ثم اغل المحلول . عندئذ تنفكك الومينات الصوديوم مكونة راسبا ٥ من هيدروكسيد الألومنيوم وتبقى ايونات الخاصيات في المحلول ، ويعتبر ظهور الراسب $Al(OH)_3$ دليلا على وجود الأيونات Al^{3+} في المحلول المدروس . افصل الراسب $Al(OH)_3$ بألة الطرد المركزي واغسله ثم أجر التفاعلات للتأكد من وجود الأيونات Al^{3+} (انظر بند ٢٣ ، ص ٢٧٦) .

وللكشف عن الأيونات Zn^{2+} ، حمض الراشح الناتج بعد فصل $Al(OH)_3$ بحمض الخليك ومرر خلاله كبريتيد الهيدروجين حتى الاشباع . فيظهر عندئذ في حال وجود الأيونات Zn^{2+} راسب أبيض من ZnS (انظر بند ٢٧ ، ص ٢٨٩) .

ويمثل الجدول ١٤ مختلط طريقة التحليل الكبريتيدية القلوية .

بند ٣٤ - 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 في اتباع الطريق المنتظم لعملية التحليل لا بد من القيام باختبارات تمهيدية على عينات مستقلة من المحلول المراد تحليله .

الكشف عن الأيونات NH_4^+ : اجر الكشف عن الأيونات NH_4^+ بواسطة $NaOH$ (انظر الباب الثاني ، بند ٢٦ ، ص ١١٠) .

الكشف عن الأيونات Fe^{3+} : يستدل بسهولة على وجود الأيونات Fe^{3+} في المحلول المدروس من تشكل راسب أزرق غامق يسمى بزرقه بروسيا أو من تشكل ثيوسيانات الحديدية الملونة بلون أحمر (انظر بند ٢٥ ، ص ٢٨٣) .

الكشف عن الأيونات Fe^{2+} : يستدل على وجود الأيونات Fe^{2+} في المحلول المدروس من تشكل راسب أزرق غامق يدعى أزرق تيرنيل (انظر بند ٢٦ ، ص ٢٨٧) .

المجموعة التحليلية الرابعة من الكاتيونات

أ - القسم النظري

بند ١ - مبادئ نظرية ترسيب الكبريتيدات بكبريتيد الهيدروجين

ان الكاشف العام لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة هو H_2S الذي يترسب هذه الكاتيونات في وسط من حمض الهيدروكلوريك عند $pH=0.5$ ($[H^+] = 3 \times 10^{-1} \text{ mole/l}$) . وتبعاً لذلك يمكن فصل كاتيونات المجموعة الرابعة عن كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة التي لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي قوى .

تقسم كاتيونات المجموعة الرابعة الى فئتين :

الفئة الأولى (فئة الفضة) : Ag^+ و Pb^{2+} و Hg_2^{2+} حيث تترسب هذه الكاتيونات بحمض الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات $^{\circ}$

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+} ، التي تترسب بكاشف عام هو حمض الهيدروكلوريك ، وعلى هيئة كلوريدات لا تذوب في الماء $AgCl$ و $PbCl_2$ و Hg_2Cl_2 ، تنسب أحياناً الى المجموعة الخامسة . وانطلاقاً من هذه المجموعة يبدأ عادة تحليل مخلوط جميع الكاتيونات . الا أنه في 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 التي تترسب بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي وعلى هيئة مركبات كبريتيدية .

يتمثل ترسيب الكبريتيدات أساسا بالعوامل التالية :
 ويعبر عن المرحلة الثانية من تفكك كبريتيد الهيدروجين بالمعادلة التالية :



ومنه

$$K_{\text{HS}^-}^* = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1.0 \times 10^{-13} \quad (2)$$

ونحصل بضرب هذين الثابتين في بعضهما البعض على مايلي :

$$\frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.08 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-13} = 1.08 \times 10^{-22} \quad (3)$$

ويساوي تركيز الجزئيات غير المتفككة من كبريتيد الهيدروجين في المحلول :

$$[\text{H}_2\text{S}] = C_{\text{tot}} - C_{\text{dis}}$$

وكما ذكرنا أعلاه ، فإن $C_{\text{tot}} \approx 0.1 \text{ M}$ تحت الضغط العادي وعند الدرجة ٢٥ م تساوي أو أقل من 10^{-6} مول/لتر ، أما قيمة C_{dis} فصغيرة جدا . وعلى هذا يمكن اعتبار $[\text{H}_2\text{S}]$ مساويا 10^{-6} مول/لتر . فيوضع هذه القيمة في المعادلة (3) نحصل على :

$$[\text{H}^+][\text{S}^{2-}] = 1.08 \times 10^{-22} \times 10^{-1} = 1.08 \times 10^{-23} \quad (4)$$

ومن المعادلة (4) نجد $[\text{S}^{2-}]$:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2} \quad (5)$$

اذن ، يتناسب تركيز ايونات الكبريتيد عكسيا مع مربع تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول المعنى

ويوضع قيمة $[\text{S}^{2-}]$ المأخوذة من المعادلة (5) في المعادلة $SP_{\text{Kis}} = [\text{Kt}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ المعبرة عن حاصل ذوبان الكبريتيد نحصل على مايلي :

$$SP_{\text{Kis}} = [\text{Kt}^{2+}][\text{S}^{2-}] = [\text{Kt}^{2+}] \frac{1.08 \times 10^{-23}}{[\text{H}^+]^2} \quad (6)$$

ومن هنا نعلم ذوبانية الكبريتيد :

$$S_{\text{Kis}} = [\text{Kt}^{2+}] = \frac{SP_{\text{Kis}} [\text{H}^+]^2}{1.08 \times 10^{-23}} \quad (7)$$

١ - ذوبانية الكبريتيد المترسب ؛

٢ - تركيز ايونات الهيدروجين في المحلول ؛

٣ - تركيز الكاتيونات المترسبة ؛

٤ - درجة اشباع المحلول بكبريتيد الهيدروجين .

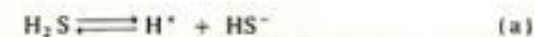
وكما قلت ذوبانية الكبريتيد ازدادت سرعة ونسبة ترسيبه . وكلما ازداد تركيز ايونات الهيدروجين في الوسط الذي يجري فيه ترسيب الكبريتيد ، ازدادت ذوبانية الكبريتيدات . وتختلف ذوبانية كبريتيد الهيدروجين في الماء اختلافا قليلا عن ذوبانيته في حمض الهيدروكلوريك .

يلعب تركيز الايون المترسب دورا غير كبير نسبيا في ترسيب الكبريتيدات وذلك لأن الكبريتيدات الضعيفة الذوبان تترسب من المحاليل المخففة جدا في حين أن الكبريتيدات الجيدة الذوبان لا تترسب حتى من المحاليل المركزة .

ويعتمد نجاح العملية الى حد كبير على درجة اشباع المحلول . الذي تترسب فيه الكبريتيدات ، بكبريتيد الهيدروجين .

ويبلغ تركيز كبريتيد الهيدروجين في محلول حمض الهيدروكلوريك عند الدرجة ٢٥ م والضغط ٧٦٠ ملم زئبق حوالي 10^{-6} مول في ١٠٠٠ جرام من المحلول .

يعتبر كبريتيد الهيدروجين حمضا ثنائى القاعدية ضعيفا جدا ، وهو يتفكك على مرحلتين أثناء ذوبانه في الماء . وتجرى المرحلة الأولى من التفكك الالكترولى لكبريتيد الهيدروجين حسب المعادلة التالية :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة نحصل على ثابت المرحلة الأولى من التفكك $K_{\text{H}_2\text{S}}^*$:

$$K_{\text{H}_2\text{S}}^* = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 1.08 \times 10^{-7} \quad (1)$$

وواضح من المعادلة (7) أن ذوبانية الكبريتيد من النوع K_{IS} تتناسب طرديا ومربع تركيز ايونات الهيدروجين .

ويظهر اختلاف في الفعل الترسيبي لكبريتيد الهيدروجين عند قيمة ثابتة لـ $[H^+]$ وقيم مختلفة لـ SP_{KIS} . ففي هذه الحالة تترسب الكبريتيدات الأقل ذوبانا بشكل أسرع وعلى نحو أكمل . وترتبط كثافة الكبريتيد المترسب ارتباطا وثيقا بخواصه .

ولفصل الكاتيونات على هيئة كبريتيدات في التحليل الكيفي يتم الترسيب بكبريتيد الهيدروجين من وسط حمضي موافق لمحلل من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.3 ع . وإذا فرضنا أن تركيز ايونات الهيدروجين في حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.3 ع يساوي التركيز الكلي للحمض أي $[H^+] = 3 \times 10^{-1}$ mole/l ، $pH \approx 0.5$ ، أمكن بوضع هذه القيمة في معادلة S_{KIS} المذكورة أعلاه كتابة مايلي :

$$[Kt^{2+}] = S_{KIS} = \frac{SP_{KIS} (3 \times 10^{-1})^2}{1.08 \times 10^{-22}} = 0.83 \times 10^{22} SP_{KIS} \quad (8)$$

ومن المتفق عليه في التحليل الكيفي أن الالكتروليت لا يذوب عمليا عندما يكون تركيز كاتيونه في محلول مشبع مساويا $10^{-4} - 10^{-6}$ mole/l $[Kt^{2+}]$ (مثلا $[Ba^{2+}] = 10^{-5}$ mole/l ، $SP_{BaSO_4} = 10^{-10}$)

وإذا عوضنا في المعادلة (8) عن $[Kt^{2+}]$ بـ 10^{-5} حصلنا على :

$$10^{-5} = 0.83 \times 10^{22} \times SP_{KIS} ; SP_{KIS} \approx 10^{-27}$$

ومن هنا يمكن التوصل الى نتيجة مفادها أن راسب الكبريتيد لن يذوب عمليا في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.3 ع وبعبارة أخرى فإن كبريتيد الهيدروجين يرسب كليا في محلول من حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.3 ع ، الكبريتيدات الموافقة التي يكون لها $SP_{KIS} \leq 10^{-27}$. وانطلاقا من حسابات مماثلة يمكن البرهان على أن MnS ($SP_{MnS} \leq 10^{-13}$) يذوب بسهولة في حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.3 ع ، أو بعبارة أخرى ، فإنه من غير الممكن ترسيب MnS بواسطة كبريتيد الهيدروجين في محلول حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.3 ع .

إن جميع الكبريتيدات الثنائية (مثل CuS) التي يكون لها $SP_{KIS} \leq 10^{-27}$ هي غير ذوابة عمليا في حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز 0.3 ع ، وهي تترسب من المحاليل

الحمضية لأصلاحها عند اسباع هذه المحاليل بكبريتيد الهيدروجين . فمثل هذا السلوك نجده عند SnS و CuS و CdS و SbS و HgS وغيرها .

وفي الوقت نفسه يذوب ZnS و NiS و CoS و FeS و MnS وغيرها من الكبريتيدات التي يكون لها $SP_{KIS} > 10^{-27}$ ، في وسط من حمض الهيدروكلوريك ، وتترسب عند $pH \approx 7$ أو $pH > 7$ حيث يترسب MnS مثلا عند $pH = 9$. ولا تترسب في وسط حمضي سوى تلك الكبريتيدات التي تكون ذوبانيتها منخفضة جدا .

وتترسب الكبريتيدات الأكثر ذوبانية من المحاليل المحايدة أو القلوية فقط . فمثلا يترسب HgS في وسط من حمض الهيدروكلوريك أو وسط محايد أو قلوي ، ويترسب ZnS في وسط من حمض الخليك أو وسط محايد أو قلوي ، أما MnS فيترسب في وسط قلوي فقط .

وانطلاقا من قيم ذوبانية الكبريتيدات يمكن الحكم على أنه حتى عند $pH = 3$ يتحقق ترسيب كامل للكبريتيدات المتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ، وبالتالي فإنه يمكن فصلها عن الكبريتيدات الأكثر ذوبانية والمتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة .

إن التركيز الكلي لايونات الهيدروجين في محلول مائي من كبريتيد الهيدروجين يتكون من تراكيز ايونات الهيدروجين المتكونة حسب المعادلتين (a) و (b) (انظر ص 332 - 333) . وبما أن تركيز ايونات الهيدروجين المتكونة حسب المعادلة (a) يساوي تركيز ايونات الهيدروكبريتيد $[HS^-]$ وأن تركيز الايونات المتكونة حسب المعادلة (b) يساوي تركيز ايون الكبريتيد $[S^{2-}]$ ، لذا فإن التركيز الكلي لايونات الهيدروجين يساوي :

$$[H^+] = [HS^-] + [S^{2-}]$$

وإذا أخذنا بعين الاعتبار أن درجة التفكك الالكتروليتي لـ HS^- صغيرة عمليا استطعنا إهمال $[S^{2-}]$ ، وعندئذ $[H^+] = [HS^-]$. وبوضع $[H^+] = [HS^-]$ في المعادلة (2) نحصل على ما يلي :

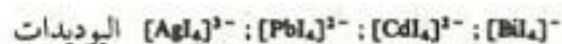
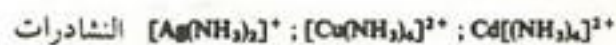
$$[S^{2-}] = K_{2H_2S} = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mole/l}$$

أذن ، فتركيز ايون الكبريتيد في محلول مائي من H_2S صغير جدا

كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ويضاف الى المحلول $(NH_4)_2S$ حتى يكون الترسيب كاملا .

بند ٢ - المركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

تدخل المركبات المعقدة (انظر الباب الرابع . بند ١٦ . ص ٢٥٨ وبند ١٧ . ص ٢٦٢) ضمن المركبات الكيميائية التي يتعامل معها المحلل الكيميائي . وهناك عدد كبير من المركبات المعقدة ينتج بنوع خاص من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . وأهمها :



وغيرها . ويحصل على $[Ag(NH_3)_2]^+$ من أجل فصل الايونات Ag^+ عن الايونات Pb^{2+} و Hg_2^{2+} . وبتمييز $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ بلون أزرق شديد . لذا فان تشكيل هذا المعقد يستغل للكشف عن الايونات Cu^{2+} . ويحصل على $[Cu(CN)_4]^{2-}$ أثناء الكشف عن أيونات الكادميوم في وجود ايونات النحاس . ويكون المعقد $[Cu(CN)_4]^{2-}$ أكثر ثباتا من المعقد $[Cd(CN)_4]^{2-}$ وهو لا يتفكك بفعل كبريتيد الهيدروجين . في 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 - تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة الرابعة

تنصف كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة بعدد كبير من تفاعلات الأكسدة والاختزال . أهمها :



($1.1 \times 10^{-13} \text{ mole/l}$) . أما تركيز الايونات S^{2-} في محلول كبريتيد الهيدروجين في حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز ٠,٣ ع . فيساوى حسب المعادلة (٥) مايلي :

$$[S^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{(3 \times 10^{-1})^2} \approx 1.1 \times 10^{-22} \text{ mole/l}$$

وهذا يعنى أن تركيز ايون الكبريتيد في محلول من حمض الهيدروكلوريك أقل منه في محلول مائي من كبريتيد الهيدروجين بـ ١٠ ٠٠٠ ٠٠٠ مرة .

وبطريقة مماثلة يمكن حساب تركيز الايونات S^{2-} عند $pH=2$ ($[H^+] = 10^{-2} \text{ mole/l}$)

وبوضع قيمة $[H^+]$ الموافقة لـ $pH=2$ نحصل على :

$$[S^{2-}] = \frac{1.08 \times 10^{-23}}{(10^{-2})^2} = 1.08 \times 10^{-19} \text{ mole/l}$$

وفي محلول من كبريتيد الأمونيوم تركيزه ٠,١ يكون $pH = 9.26$ و $[S^{2-}] = 10^{-7} \text{ mole/l}$. وهذا يعنى أن قيمة $[S^{2-}]$ في محلول قلوى تزداد ازديادا كبيرا بالمقارنة مع قيمتها في محلول مائي وبالتالي في محلول حمضى لكبريتيد الهيدروجين . ولهذا السبب ترسب الكبريتيدات من النوع K_{IS} (مثل MnS و FeS وغيرها) . والتي يكون لها $SP_{K_{IS}} > 10^{-23}$. بكبريتيد الهيدروجين في وسط قلوى . أما ترسيب كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة فيجرى في وسط حمضى .

ولفصل الكبريتيدات والهيدروكسيدات الناشئة عن كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة ينبغي اجراء الترسيب بـ $(NH_4)_2S$ أو بكبريتيد الهيدروجين في وسط محايد أو ضعيف القلوية وذلك لأن الكبريتيدات والهيدروكسيدات المذكورة لا ترسب في وسط من حمض الهيدروكلوريك . ولهذا . فانه من أجل فصل كاتيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والثالثة يجرى الترسيب بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضى في أول الأمر ، ثم يفصل راسب كبريتيدات المجموعة الرابعة ، ويقلى الراشح بـ NH_3 . وعندئذ تعادل الكمية الزائدة من كبريتيد الهيدروجين بالنشادر حيث يتكون $(NH_4)_2S$. وبنتيجة ذلك يزداد تركيز الايونات S^{2-} في المحلول وترسب كبريتيدات وهيدروكسيدات

حل اطلاقاً من العلاقة (7) $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 0.5$ نجد $[\text{H}^+] = 10^{-0.5}$

$$10^{-0.5} = 10^{-1} \times 10^{0.5} = 10^{-1}x ; \log x = 0.5; x = 3$$

$$[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-1} \text{ mole/l}$$

وبعد ذلك نحسب قيمة S_{CuS} في محلول حمضي وذلك بالاستعانة بالعلاقة (7) (انظر ص 333).

$$S_{\text{CuS}} = [\text{Cu}^{2+}] = \frac{3.2 \times 10^{-38} (3 \times 10^{-1})^2}{1.08 \times 10^{-23}} \approx 2.7 \times 10^{-16} \text{ mole/l}$$

ولحساب عدد الجرامات من الايونات Cu^{2+} لا بد من ضرب 2.7×10^{-16} بكتلة مول واحد من Cu (وهي تساوي 63.54g):

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2.7 \times 10^{-16} \times 63.54 \approx 1.7 \times 10^{-14} \text{ g/l}^*$$

بند 5 - الحسابات المتعلقة بتشكيل المركبات المعقدة وتفككها

مثال 1: احسب تركيز ايونات الفضة في محلول من شادرات الفضة تركيزه 10^{-1} جزئياً.

الحل: لكتب معادلة تفكك شادرات الفضة:



ويعبر عن ثابت عدم استقرار المعقد المعلن على النحو التالي:

$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 7.2 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{NH}_3]^2}{2}$$

أي أن

$$[\text{NH}_3] = 2[\text{Ag}^+]$$

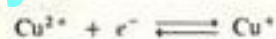
ويوضع قيمة $[\text{NH}_3]$ المعبر عنها من خلال $[\text{Ag}^+]$ في المعادلة المذكورة وكذلك قيمة $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ المساوية 10^{-1} مول/لتر. نحصل على ما يلي:

$$\frac{[\text{Ag}^+] \cdot (2[\text{Ag}^+])^2}{10^{-2}} = 7.2 \times 10^{-8}$$

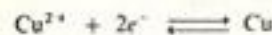
* انظر أيضاً: أ. ياروسلافيف. مجموعة مسائل وتمارين في الكيمياء التحليلية.



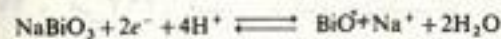
$$(E_{[\text{Hg}_2]^{2+}/2\text{Hg}} = +0.7986 \text{ V})$$



$$(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0.167 \text{ V})$$



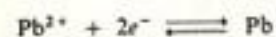
$$(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.3448 \text{ V})$$



$$(E_{\text{BiO}_3/\text{BiO}^+} = +1.8 \text{ V})$$



$$(E_{\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}} = +1.69 \text{ V})$$



$$(E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ V})$$

هذا وتعتبر الايونات Ag^+ و Hg^{2+} و $[\text{Hg}_2]^{2+}$ و Bi^{2+} و Pb^{4+} و Cu^{2+} مؤكسدات قوية.

ب - القسم العملي

بند 4 - حساب ذوبانية الكبريتيدات ونسبة ترسيب المركبات الكبريتية بالاعتماد على نظرية الترسيب

مثال 1: هل بالإمكان ترسيب كبريتيد الرصاص من محلول حمضي ملح الرصاص عندما يكون تركيز ايونات الهيدروجين 10^{-1} مول/لتر؟ للحساب إستعمل بالعلاقة (7) (انظر ص 333).

$$SP_{\text{PbS}} = 6.8 \times 10^{-29}$$

الحل: بناء على العلاقة (7):

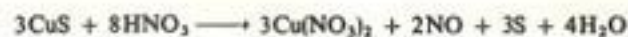
$$S_{\text{PbS}} = [\text{Pb}^{2+}] = \frac{SP_{\text{PbS}} [10^{-1}]^2}{1.08 \times 10^{-23}} = \frac{6.8 \times 10^{-29} \times 10^{-2}}{1.08 \times 10^{-23}} = 6.3 \times 10^{-8} \text{ mole/l}$$

وهذا يعني أنه في محلول حمضي يوافق تركيزه 10^{-1} م من حمض قوي لن يذوب عملياً الراسب PbS. ويمكن التوصل إلى نفس هذه النتيجة انطلاقاً من أن جميع الكبريتيدات الثابتة مثل PbS، والتي يكون لها $SP_{\text{KIS}} \leq 10^{-27}$ ، هي مركبات غير ذوابة عملياً:

$$SP_{\text{PbS}} = 6.8 \times 10^{-29} < 10^{-27}$$

مثال 2: احسب عدد الجرامات من الايونات Cu^{2+} التي تبقى في لتر واحد من محلول حمضي وذلك عند ترسيب النحاس بكبريتيد الهيدروجين على هيئة CuS علماً بأن $\text{pH} = 0.5$ ، $SP_{\text{CuS}} = 3.2 \times 10^{-38}$.

ان جميع الكبريتيدات المتكونة من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة لا تذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف بينما تذوب جيدا في حمض النتريك . مثال ذلك :



ان كبريتيد الزئبق HgS ضعيف الذوبان في حمض النتريك وهذه الظاهرة تستخدم في التحليل من أجل فصل كبريتيد الزئبق عن كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . ولاذابة كبريتيد الزئبق يلجأ الى التأثير الذي يقوم به في آن واحد مؤكسد قوى (HNO₃) وكاشف مكوّن للمعقدات (HCl) .



ان كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة . خلافا للمركبات الكبريتية المتكونة من ايونات المجموعة الخامسة . لا تذوب في محاليل القلويات الكاوية وكبريتيد الأمونيوم وكبريتيد الصوديوم وفوق كبريتيد الأمونيوم .

يعتبر الترسيب بكبريتيد الهيدروجين من أهم العمليات التحليلية وهو يستخدم على نطاق واسع في التحليل الكيميائي 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 في أوساط مختلفة .

ان ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة هو طريقة سهلة جدا لفصلها عن الكاتيونات التي لا تترسب بكبريتيد الهيدروجين في محلول حمضي .

الا أنه ينبغي الأخذ بعين الاعتبار أن بعض كاتيونات المجموعات الأخرى تترسب مع كبريتيدات كاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة . فمثلا يترسب كبريتيد الحارصين مع كبريتيدات النحاس والكادميوم والزئبق وتترسب كبريتيدات النيكل والكوبلت مع كبريتيد القصدير الخ .

ومن $4[\text{Ag}^+]^3 = 7.2 \times 10^{-8}$

أو

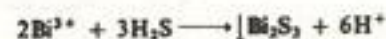
$$[\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{7.2 \times 10^{-8}}{4}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$$

ج - الأعمال المخبرية

بند ٦ - تأثير كاشف المجموعة العام (H₂S) على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

يرسب كبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي كاتيونات المجموعة الرابعة على هيئة كبريتيدات : CuS . Ag₂S . HgS+Hg . HgS . PbS . Bi₂S₃ (أسود اللون) و CdS (أصفر اللون) .

مثال ذلك :



ويرسب كبريتيد الهيدروجين من محاليل املاح الزئبقوز راسبا أسود يتألف من HgS وفلز الزئبق وليس من Hg₂S كما كان متوقعا :



ولهذا فانه عند ترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة بكبريتيد الهيدروجين يتحول نصف كمية الزئبق الى حالة فلزية . وبنتيجة ذلك تضعيب ايونات الزئبقوز في حين «تكشف» ايونات الزئبق . التي كانت غائبة في المحلول الأصل . ويعرقل فلز الزئبق سير عملية التحليل فيما بعد . ولتفادي هذه الصعوبات لا تترسب الايونات [Hg₂]²⁺ بكبريتيد الهيدروجين وانما تترسب مسبقا بـ حمض الهيدروكلوريك على هيئة Hg₂Cl₂ .

وأحيانا تؤكسد مركبات الزئبقوز مسبقا الى مركبات الزئبقيك ثم تترسب الايونات Hg²⁺ بكبريتيد الهيدروجين .

يذوب $AgCl$ في محاليل النشادر وكربونات الأمونيوم حيث يتكون عندئذ المركب المعقد $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ، ويذوب في محلول ثيوكبريتات الصوديوم مكونا $Na_2[Ag(S_2O_3)_2]$ وفي محلول سيانيد البوتاسيوم مكونا $K[Ag(CN)_2]$.

يتفاعل $PbCl_2$ مع محلول النشادر المائي حسب المعادلة التالية :

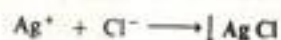


ولدى تفاعل Hg_2Cl_2 مع النشادر يتكون مركب معقد ويترسب فلز الزئبق (انظر ص ٣٥٧).

ويترسب $CuCl$ أيضا عند وجود مركبات النحاسوز في المحلول . ويتحول Hg_2Cl_2 بفعل المؤكسدات إلى مركب الزئبقيك . وهو يختزل إلى فلز الزئبق تحت تأثير مختزلات قوية ($SnCl_2$) .

بند ٨ - تفاعلات الأيونات Ag^+

التفاعل مع الكلوريدات : ضع في أنبوب اختبار نقطة من محلول ملح الفضة ($AgNO_3$) وأضف إليها نقطة من محلول HCl أو $NaCl$. فيتكون عندئذ راسب أبيض من $AgCl$:



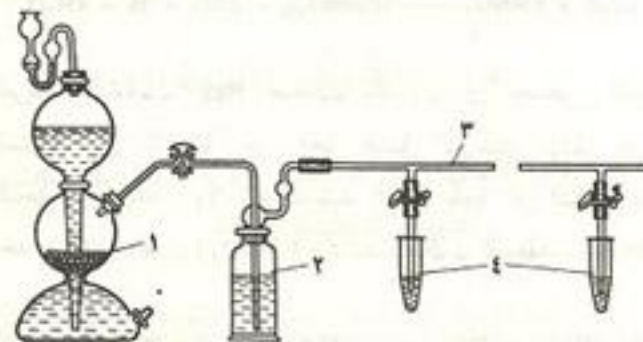
وبصورة مماثلة يجرى التفاعل مع محاليل البروميديات والبيوديدات التي تتكون مع Ag^+ رواسب من AgI و $AgBr$ ذات لون أصفر فاتح .

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

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 (انظر ص ٣٣) للأحجام الصغيرة .



الشكل ٤٤ - تحضير كبريتيد الهيدروجين في جهاز كيب ونقل الغاز إلى عدة أنابيب اختبار :
١ - جهاز كيب ، ٢ - زجاجة غسل ، ٣ - أنبوبة توزيع ، ٤ - أنابيب اختبار عموى محمولا يشبع بكبريتيد الهيدروجين

بند ٧ - 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 تسمى إلى فئة الفضة . وتستخدم عملية ترسيب كاتيونات فئة الفضة بحمض الهيدروكلوريك في التحليل المنتظم وذلك من أجل فصل هذه الكاتيونات عن سائر كاتيونات المجموعة الرابعة .

يذوب كلوريد الرصاص بشكل واضح في الماء البارد . وتزداد ذوبانيته أثناء التسخين . وعند التبريد ينفصل من جديد على هيئة ابر .

تذوب كلوريدات فئة الفضة (وخاصة $PbCl_2$) في كمية زائدة من حمض الهيدروكلوريك المركز .

جديد الراسب $AgCl$ أضيف إلى القسم الثاني محلول يوديد البوتاسيوم فيظهر
راسب أصفر من AgI .

أضيف إلى القسم الثالث من المحلول النشادرى محلول كبريتيد الهيدروجين .
فيتكون راسب أسود من Ag_2S .

شروط إجراء التفاعل . ١ - ينبغي إجراء التفاعل في وسط حمضى عند
 $pH < 7$. ففي محلول قلوئى يتكون أكسيد الفضة ، في حين لا يظهر الراسب في
وسط نشادرى نظراً لتشكل مركب معقد ذواب .

٢ - يجب عدم وجود الكواشف التى تكون المعقدات : كالتسيانيدات
والثيوكبريتات والثيوسيانات والنترينات وغيرها من الكواشف التى تنقل
 $AgCl$ إلى حالة ذوابة .

٣ - ينبغي أن يتم الترسب من محاليل أملاح الفضة المخففة وعلى أن تضاف
محاليل مخففة من الكواشف وذلك لتفادى تشكل ايونات معقدة مثل
 $[AgCl_2]^-$.

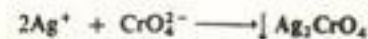
٤ - يساعد التسخين على تحتر الراسب .

٥ - يجب أن يخلو المحلول من الايونات Pb^{2+} و Cu^{2+} و $[Hg_2]^{2+}$ نظراً لأنها
تكوّن مع الايونات Cl^- رواسب ضعيفة الذوبان أيضاً .

٦ - تعرقل التفاعل ايونات البرموتيل BiO^+ وايونات الأستيبيل SbO^+ التى
تفصل من محاليل حمض الهيدروكلوريك الضعيفة على هيئة رواسب
بيضاء من $BiOCl$ و $SbOCl$.

التفاعل مع كرومات البوتاسيوم : أضيف إلى نقطة أو نقطتين من ملح
الفضة بضع نقاط من محلول K_2CrO_4 . فيظهر عندئذ راسب أحمر طوئى :

شروط إجراء التفاعل . ١ - ينبغي إجراء التفاعل في وسط محايد ($pH=7$) . ففي
وسط قلوئى يتكون راسب من أكسيد الفضة وفي وسط نشادرى لا يتكون أى



شروط إجراء التفاعل . ١ - ينبغي إجراء التفاعل في وسط محايد ($pH=7$) . ففي
وسط قلوئى يتكون راسب من أكسيد الفضة وفي وسط نشادرى لا يتكون أى

٢ - تعزل مسبقاً 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 - تعرقل المختبرات التفاعل نظراً لأنها تختزل الايونات CrO_4^{2-} إلى الايونات
 Cr^{3+} .

تفاعل اختزال ايونات الفضة إلى فلز الفضة : التفاعل في انبوب اختبار .
ضع في انبوب اختبار نظيف جداً ومغسول مسبقاً بمخلوط الكروميك والماء
المقطر بضع نقاط من المحلول المدرس الحاوى على الايونات Ag^+ وكمية
مماثلة من محلول NH_3 . أضيف بعض نقاط من محلول مخفف من
فورمالدهيد . فبعد غمس الانبوب في ماء دافئ ترسب على جدرانه مرآة
لماعة من فلز الفضة :



يطبق هذا التفاعل على غالبية أملاح الفضة بما في ذلك النشادرات
والسيانيدات المعقدة وغيرها ، ومن الممكن أيضاً أن يستخدم كمختزل كل من
فلز الحديد والمغنيسيوم والخاصين وكلوريد القصديروز وحمض الفورميك والجلوكوز
والميتول وحمض الأسكوربيك .

التفاعل النقطى . ضع على ورقة ترشيح نقطة من حمض الهيدروكلوريك
ونقطة أخرى من المحلول المدرس . فينكون عندئذ في حال وجود الايونات
 Ag^+ راسب من $AgCl$. اغسل هذا الراسب وهو على ورقة الترشيح بالماء
المقطر وذلك لطرد الكمية الزائدة من حمض الهيدروكلوريك . أضيف إلى
الراسب نقطة من محلول نترات المنجنيز التى تلعب دور المختزل ثم أضيف أيضاً
نقطة من محلول النشادر ، فختزل عندئذ الايونات Ag^+ إلى فلز الفضة وتظهر
على الورقة بقعة سوداء .

وتعرقل أملاح الزئبق هذا التفاعل .
شروط إجراء التفاعل . ١ - عند إجراء التفاعل في أنبوب اختبار يكيف pH الوسط تبعاً 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 - يتكون في وسط قلوي (على ألا يكون وسطاً نشادرياً) راسب من أكسيد الفضة .

٣ - ينبغي عدم وجود المؤكسدات القوية ، التي تعرقل حدوث تفاعل الإختزال .

٤ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات التي تختزل أيضاً في الظروف المعنية (Hg^{2+} ، Pb^{2+} ، $[Hg_2]^{2+}$) .

٥ - يجب أن تنظف جدران الانبوب بمخلوط الكروميك وتنغسل جيداً قبل إجراء التجارب ، وذلك لإزالة الدهون منها .

٦ - يساعد التسخين المعتدل على اختزال ايونات الفضة ؛ أما التسخين الشديد ففسار لانه يسبب ظهور راسب بني مسود من الفضة بدلاً من تكون المرآة الفضية .

بند ٩ - تفاعلات الايونات $[Hg_2]^{2+}$

التفاعل مع الكلوريدات : ضع في انبوب اختبار نقطة من نترات الزئبقوز وأضف إليها ٢ - ٣ نقاط من محلول HCl أو الكلوريدات الذوابة . ففي حال وجود الايونات $[Hg_2]^{2+}$ يتكون راسب أبيض من Hg_2Cl_2 . أضف إلى الراسب الناتج قليلاً من NH_3 فيسود بسرعة نظراً لتحرر قطيرات صغيرة جداً من فلز الزئبق (انظر ص ٣٥٧) .

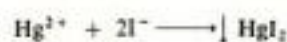
شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب إجراء التفاعل عند $pH \leq 7$. أما في محلول قلوي ، فيتكون راسب أسود من الزئبقوز ، وفي وسط نشادري يتكون راسب من ملح أمينوكلوريد الزئبقيك مع دقائق صغيرة من فلز الزئبق .

٢ - يجب عدم وجود الكاتيونات الأخرى من فئة الفضة وهي الايونات Pb^{2+} و Ag^+ التي تكون راسب مع الكلوريدات أيضاً .

٣ - تعرقل التفاعل المؤكسدات التي تؤكسد الزئبقوز مثل Cl_2 و Br_2 وغيرها .

بند ١٠ - تفاعلات الايونات Hg^{2+}

التفاعل مع يوديد البوتاسيوم : ضع في أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول نترات الزئبقيك وأضف إليها ١ - ٢ نقطة من محلول يوديد البوتاسيوم فيتكون عندئذ راسب أحمر من HgI_2 يذوب في كمية زائدة من الكاشف :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب إجراء التفاعل عند $pH \leq 7$.

٢ - يضاف الكاشف نقطة نقطة وذلك لأنه في حال وجود كمية زائدة من الكاشف يتكون مركب معقد ويذوب الراسب الذي كان قد تكون في أول الأمر :



٣ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات Cu^{2+} و Bi^{3+} و Ag^+ وغيرها .

٤ - ينبغي عدم وجود المؤكسدات (مثل MnO_4^- و CrO_4^{2-} و Fe^{3+}) التي تؤكسد الايونات I^- .

تفاعل الإختزال مع كلوريد القصديروز : ضع في انبوب اختبار نقطة أو نقطتين من محلول $HgCl_2$ وأضف إليها كمية مماثلة من محلول $SnCl_2$ المحضر حديثاً .

ففي حال وجود الايونات Hg^{2+} يتكون راسب أبيض من كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 أو راسب أسود من فلز الزئبق :

بند ١١ - تفاعلات الايونات Pb^{2+}

التفاعل مع كرومات البوتاسيوم : ضع في 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 :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH = 6-7$ وفي وجود مخلوط منظم من $CH_3COOH + CH_3COONa$. وتذوب $PbCrO_4$ في القلويات ولذا فإن الراسب لن يظهر عند $pH > 7$.

٢ - ينبغي عدم تواجد المختزلات التي تختزل الايونات CrO_4^{2-} .

٣ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات (Ba^{2+} و Hg^{2+} و Bi^{3+} وغيرها) التي 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 - يجرى التفاعل عند $pH < 7$ وهذا يوافق محلولاً مخففاً من حمض الخليك .

٢ - إن وجود زيادة قليلة من KI الذي 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 غلبانه مع الماء ويظهر



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH < 7$. وفي وسط قلوي تظهر رواسب من هيدروكسيد القصدير وأكسيد الزئبق كما تظهر في وسط نشادري رواسب من أمينوكلووريد الزئبقيك وهيدروكسيد القصدير . أما في وسط محايد فتحدث حلماًة كلوريد القصدير مما يؤدي إلى تعكر المحلول من جراء تكون الملح القاعدي $SnOHCl$.

٢ - ينبغي عدم وجود المؤكسدات القوية التي تؤكسد الايونات Sn^{2+} إلى الايونات Sn^{4+} .

٣ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات (Pb^{2+} ، $[Hg_2]^{2+}$ ، Ag^+) التي تعطى مع الكلوريدات رواسب ضعيفة الذوبان .

٤ - ينبغي أن يجرى التفاعل من محلول مع $SnCl_2$ محضر حديثاً .

تفاعل اختزال الزئبقيك بالنحاس : ضع نقطة أو نقطتين من المحلول المدرس المحمض قليلاً في وسط صفيحة من النحاس وسخنها بلطف فوق لمب 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 . ففي حال وجود الايونات Hg^{2+} تظهر طبقة فضية رقيقة جداً من فلز الزئبق يمكن رؤيتها بوضوح بعد ذلك الصفيحة :

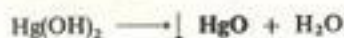


شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH < 7$.

٢ - يجب أن تعزل مسبقاً ايونات الفضة وغيرها من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة التي تختزل بسهولة .

٣ - ينبغي أن تعالج مسبقاً صفيحة النحاس بحمض النتريك وأن تنظف جيداً حتى اللعنان .

من جديد على هيئة ابر عند تبريد المحلول . وتكون هيدروكسيدات الرصاص والكاديوم والبيزموث بيضاء اللون . ولدى تفاعل KOH أو NaOH مع أملاح الزئبقيك يتكون هيدروكسيد الزئبقيك غير الثابت حيث يتفكك معطياً أكسيد الزئبقيك الأصفر اللون والماء :



ويتكون عند تفاعل KOH و NaOH مع أملاح الزئبقوز راسب أسود من أكسيد الزئبقوز :



وعندما تدخل القلويات الكاوية في تفاعل مع أملاح النحاسوز والنحاسيك يتكون راسب أخضر مزرق من Cu(OH)_2 يتحول بالتسخين إلى أكسيد النحاسيك CuO ذي اللون البني الغامق .

ويتكون من جراء تفاعل مادة قلوية كاوية من أملاح الفضة راسب بني من أكسيد الفضة Ag_2O .

وتذوب هيدروكسيدات النحاس والكاديوم والفضة بسهولة في محلول النشادر حيث تتكون عندئذ مركبات معقدة .

ان جميع هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الرابعة ضعيفة الذوبان في الماء ولكنها تذوب بسهولة في حمض النريك . ويذوب هيدروكسيدا الرصاص والنحاس في كمية زائدة من القلويات الكاوية حيث يتكون عندئذ الرصاصيت والكوبريت على التناظر :



إذن ، فد Pb(OH)_2 مركب امفوتيري (حمضي قاعدي) :



ان الخواص القاعدية لهيدروكسيد الرصاص الذي يتفكك حسب المرحلة الأولى تتجلى بصورة أقوى إلى حد ما ($K_{\text{Pb(OH)}_2} = 9.6 \times 10^{-4}$) من الخواص القاعدية لـ NH_4OH ($K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1.81 \times 10^{-5}$)

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $\text{pH} \leq 7$. أما في المحاليل القلوية المخففة ، فيتكون راسب من هيدروكسيد الرصاص في حين لا يظهر الراسب في المحاليل القلوية المركزة نظراً لتكوين الرصاصيت (plumbite) في هذه الحالة .

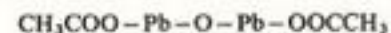
٢ - ينبغي إجراء الترسب بمحاليل مخففة نسبياً وذلك لتجنب تشكل مركبات معقدة من الرصاص .

٣ - يجب ألا تتواجد الكاتيونات الأخرى (Ag^+ و $[\text{Hg}_2]^{2+}$) 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 - يجرى التفاعل عند $\text{pH} \leq 7$. أما في وسط قلوي ، فيتكون راسب من هيدروكسيد الرصاص .

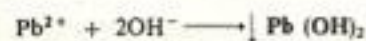
٢ - ان الأملاح الأمونيومية للعديد من الأحماض العضوية تعيق الترسب في حال وجودها في المحلول المدروس ، وذلك لأن PbSO_4 يذوب فيها . وعند وجود أسيتات الأمونيوم في المحلول يتكون المركب التالي :



٣ - يجب أن تعزل مسبقاً الكاتيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} و $[\text{Hg}_2]^{2+}$ نظراً لأنها تكون رواسب مع ايونات الكبريتات .

٤ - لتتمام ترسيب PbSO_4 يسخر محلول حمض الكبريتيك حتى ظهور أبخرة من ثالث أكسيد الكبريت . فهذه الطريقة تعزل الأحماض المتطايرة مثل HCl و HNO_3 وغيرها من الاحماض التي تذيب PbSO_4 مكونة $\text{Pb(HSO}_4)_2$.

تأثير هيدروكسیدی البوتاسيوم والصوديوم : تعطى KOH و NaOH بتفاعلها مع كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة رواسب من الأكاسيد والهيدروكسيدات . مثال ذلك :



بند ١٧ - تفاعلات الايونات Cu^{2+} <http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

معقدًا ويتحول بهذه الطريقة إلى مركب ذواب. وبالإضافة لذلك فإن معقد النحاس النشادري الأزرق اللون والثابت نسبيًا $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، الذي 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 :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH \leq 7$. ويتكون في وسط نشادري معقد نشادري ذواب . وبفعل KOH أو NaOH يحصل على هيدروكسيد النحاس .

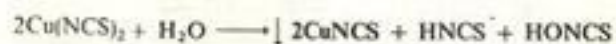
٢ - يجب أن تعزل مسبقًا جميع الايونات (Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Fe^{2+}) التي تكوّن مع الكاشف رواسب ملونة .

٣ - يجب عدم وجود المؤكسدات التي تؤكسد $K_4[Fe(CN)_6]$ إلى $K_3[Fe(CN)_6]$.

٤ - ينبغي أن تؤكسد أو تفكك مسبقًا المختزلات التي تحول الايونات Cu^{2+} إلى الايونات Cu^+ .

٥ - ان المواد المكونة للمعقدات مثل KCN تعرقل التفاعل .

التفاعل مع ثيوسيانات البوتاسيوم : أضف إلى بضع نقاط من محلول ملح النحاس ٢ - ٣ نقاط من محلول KNCS . فيتكون راسب أسود من $Cu(NCS)_2$ يتحول فيما بعد إلى راسب أبيض من CuNCS :

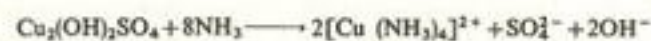


ويجرى التحول المذكور للملح $Cu(NCS)_2$ إلى CuNCS بالتدريج ، غير أنه يتسارع - إلى أن يتم لحظيًا - في وجود المختزلات مثل حمض الكبريتوز :

التفاعل مع النشادر : أضف إلى ١ - ٣ نقاط من محلول كبريتات النحاس ١ - ٣ نقاط من محلول NH_3 المخفف . فيتكون عندئذ راسب أخضر مزرق من الملح القاعدي :



وعند وجود كمية زائدة من النشادر يظهر لون أزرق غامق ناجم عن نشوء ايونات معقدة :



شروط إجراء التفاعل . ١ - ينبغي إجراء التفاعل عند $pH \geq 9$.

٢ - ان جميع الايونات ، وخاصة الايونات Ni^{2+} و Co^{2+} ، التي تتفاعل مع النشادر مثلًا تتفاعل الايونات Cu^{2+} معه ، تعيق مراقبة التفاعل .

٣ - يجب عدم وجود المختزلات (وخاصة $SnCl_2$ والفورمالدهيد وحمض الزرنيخيك) التي تختزل في وسط نشادري الايونات Cu^{2+} إلى الايونات Cu^+ .

٤ - تعرقل أملاح الأمونيوم ترسيب ملح النحاس القاعدي ولكنها لا تعيق تشكل النشادر .

٥ - تعيق المركبات الأوكسيدية العضوية ترسيب هيدروكسيد النحاس وملح النحاس القاعدي ، حيث يتلون المحلول باللون الأزرق الغامق .

٦ - ينبغي إجراء التفاعل في غياب الايونات CN^- التي تكوّن مع الايونات Cu^{2+} راسبًا من $Cu(CN)_2$ يتفكك بسرعة إلى سيانيد النحاسوز والسيان الثاني $(CN)_2$. ويكون سيانيد النحاسوز مع كمية زائدة من سيانيد البوتاسيوم مركبًا معقدًا ثابتًا جدًا ويذوب في الماء إلا وهو $K_3[Cu(CN)_6]$. 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 في الماء تكون مع سيانيد البوتاسيوم

المنخفض و ٥.٠ ملل من محلول كبريتيد الهيدروجين في الماء. فيكون في حال وجود الأيونات Cd^{2+} راسب أصفر من CdS .

شروط إجراء التفاعل. ١- من الممكن ترسيب CdS في وسط ضعيف الحمضية أو قلوي على حد سواء.

٢- عند ترسيب CdS في وسط محايد أو قلوي ينبغي إضافة بعض أملاح الأمونيوم وذلك لمنع تشكل محاليل غروية.

٣- ان تواجد السيانيدات في المحلول (مثلا KCN) لا يعيق تكوين CdS (خلافا لـ CuS). وهذا يدل على عدم الثبات النسبي لمعقد سيانيد الكادميوم، حيث ان ثابت عدم استقرار معقد الكادميوم أكبر بكثير من ثابت عدم استقرار معقد النحاس.

٤- يجب أن تعزل مسبقا جميع الأيونات التي تترسب بكبريتيد الهيدروجين.

٥- يجب ألا توجد المؤكسدات التي تؤكسد الأيونات S^{-2} إلى كبريت حر.

٦- ينبغي أن يكون المحلول خاليا من اليوديدات التي تساعد على تكوين المحاليل الغروية.

التفاعل النقطي مع $K[BiI_4]$: نقتطع على ورقة ترشيح نقطة من محلول $K[BiI_4]$ ثم نقطة من المحلول المدروس. في حال وجود أيونات الكادميوم تظهر بقعة سوداء من BiI_3 تزول من جراء إضافة KI و $Na_2S_2O_3$:



بند ١٤ - تفاعلات الأيونات Bi^{3+}

اختزال الأيونات Bi^{3+} إلى فلز البزموت بواسطة قصدير الصوديوم: التفاعل في أنبوب اختبار. ضع في أنبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول ملح ما للبيزموت وأضف إليها بضع نقاط من $NaOH$ أو NH_3 حتى ظهور راسب ثم أضف ٢ - ٣



شروط إجراء التفاعل. ١- يجرى التفاعل عند $pH \leq 7$.

٢- يساعد التسخين الضعيف على حدوث التفاعل.

٣- تعطي أيونات الفضة بتفاعلها مع $KNCS$ راسبا أبيض، لذا ينبغي عزلها مسبقا.

٤- لا تعيق أيونات الكادميوم هذا التفاعل ولهذا يمكن استخدام التفاعل المذكور للكشف عن Cu^{2+} في وجود Cd^{2+} .

التفاعل النقطي مع $FeCl_3$ و $Na_2S_2O_3$: ضع في تجوفين متجاورين على صفيحة من البورسلين نقطة من المحلول المدروس وأخرى من الماء المقطر (تجربة مقارنة)، وأضف إلى كل من المحلول المدروس والماء (بصورة متوازنة) نقطة من محلول $FeCl_3$ ثم أضف إليهما في آن واحد نقطة من محلول $Na_2S_2O_3$ ذي التركيز ٠.٣ ع. حرك المحلولين بساق زجاجية وقارن سرعة زوال اللون في كلتا العينتين.

في تجربة المقارنة يزول لونه البنفسجي للأنيون المعقد $[Fe(S_2O_3)_2]^{-}$ وذلك من جراء أكسدته تدريجيا بأيونات الحديديك:



أما في حال وجود الأيونات Cu^{2+} ، فيزول اللون البنفسجي للمحلول حالا:



ويقوم التفاعل المذكور على الفعل الحفزي لأيونات النحاس.

بند ١٣ - تفاعلات الأيونات Cd^{2+}

التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين: ضع في أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول ملح الكادميوم وأضف إليها نقطة أو نقطتين من حمض الهيدروكلوريك

<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>

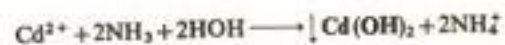


وتشتد الحلمأة في وجود NH_3 الذي يعدل الحمض الحر.

أما المجموعة BiO^+ ذات الشحنة المائلة ، والتي تدخل في تركيب الملح القاعدي المتكون في هذه الحالة ، فتسمى بالبيزموثيل .

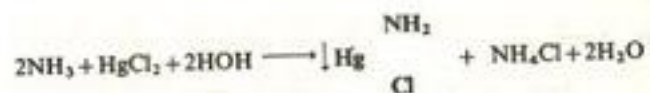
هذا ولا يذوب هيدروكسيد البيزموث وكذلك الأملاح القاعدية للبيزموثيل في كمية زائدة من NH_3 .

تأثير NH_3 على الكاتيونات الأخرى من المجموعة التحليلية الرابعة : عند تفاعل NH_3 مع أملاح الرصاص أو الكادميوم يتكون راسب لا بلوري أبيض من هيدروكسيد الرصاص أو الكادميوم :

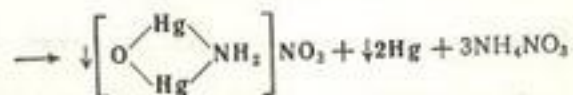
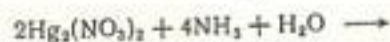
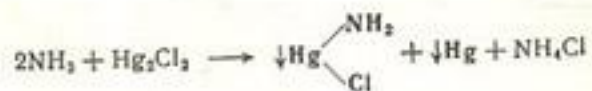


وتعطي أملاح الفضة راسبا معينا من AgOH يتفكك الى Ag_2O (بني اللون) و H_2O . و يذوب Ag_2O في كمية زائدة من NH_3 .

أما أملاح الزئبق ، فتعطي بتفاعلها مع NH_3 مركبات أمينية بيضاء :



ويكون NH_3 مع أملاح الزئبقوز راسبا أسود من فلز الزئبق :



كما يعطي NH_3 بتفاعله مع ايونات النحاس راسبا أخضر مزرقا من الملح

نقاط من محلول Na_2SnO_3 فيتكون عندئذ راسب أسود من فلز البيزموث :



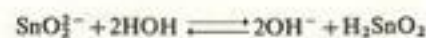
التفاعل التقطعي . في تجويف على صفيحة من البورسلين اخلط نقطة من المحلول المدروس الحمض قليلا بـ HCl مع نقطة من محلول PbCl_2 ونقطتين من محلول القصديريت الأخضر حديثا . فيتكون راسبا في حال وجود ولو آثار من ايونات البيزموث راسب أسود من الرصاص (أجر تجربة مقارنة) :



شروط إجراء التفاعل . ١ - ينبغي تفادي وجود كمية زائدة جدا من القلوي . ويفضل إجراء التفاعل عند $\text{pH} = 10$.

٢ - يتم الاختزال بمحلول من القصديريت محضر حديثا . فالقصديريت تختزل الايونات Pb^{2+} ببطء شديد . أما ايونات البيزموث فتحفز هذا التفاعل .

٣ - قد يؤدي التسخين الى ظهور راسب أسود من أكسيد القصديروز وذلك من جراء حلمأة القصديريت :



ومن المحتمل أيضا أن يحدث تفاعل أكسدة واختزال ذاتي للقصديريت تتحول بموجبه هذه الأخيرة الى فلز القصدير :



تأثير النشادر : يرسب NH_3 الأملاح القاعدية للبيزموث وهذه الأملاح بيضاء اللون ومتغيرة التركيب .

وتتحلما أملاح البيزموث بمجرد تخفيف محاليلها شديدة الحمضية بالماء حيث تتكون عندئذ الأملاح القاعدية . مثال ذلك :

القاعدي (انظر بند ١٢ - ص ٣٥٢) :
 يذوب هيدروكسيد النحاس والكاديوم وكذلك أكسيد الفضة في كمية زائدة من محلول النشادر حيث تتكون عندئذ النشادر. وتكون $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ذات لون أزرق شديد في حين تكون النشادر الأخرى عديمة اللون. وتستخدم تفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة مع NH_3 على نطاق واسع في العملية المنتظمة لتحليل الكاتيونات، إذ يستعان بها مثلا:

(أ) للكشف عن ايونات النحاس من اللون الأزرق المميز للايونات المعقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ للكشف عن ايونات البريموت (ظهور راسب أبيض من الملح القاعدي للبريموت) في وجود الكاديوم والنحاس اللذين لا يذوب هيدروكسيدهما في كمية زائدة من NH_3 . (جـ) لفصل كلوريد الفضة والزئبقوز اللذين يترسبان معا بحمض الهيدروكلوريك ومن ثم يذاب كلوريد الفضة في NH_3 .

بند ١٥ - 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 التي تهتم المحلل الكيميائي وانتبهوا بشكل خاص إلى تأثير تلك الكواشف التي تسمح بفصل مختلف الكاتيونات عن بعضها البعض والكشف عن كاتيونات معينة.

توجيهات عملية

التفاعلات التي ينصح بها للكشف عن كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

التفاعلات على الايونات Ag^+ :

- ١ - مع الكلوريدات (HCl أو $NaCl$): يتكون راسب أبيض قريشي من $AgCl$ ؛
- ٢ - مع كرومات البوتاسيوم: ظهور راسب أحمر طوي من Ag_2CrO_4 ؛
- ٣ - مع الفورمالدهيد في وسط نشادري: 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 - مع يوديد البوتاسيوم: ظهور راسب أحمر من HgI_2 يذوب في كمية زائدة من الكاشف مكوناً محلولاً عديم اللون من الايونات المعقدة $[HgI_4]^{2-}$ ؛
- ٢ - الاختزال بالنحاس: ظهور طبقة رقيقة فضية اللون من فلز الزئبق.

التفاعلات على الايونات Pb^{2+} :

- ١ - مع كرومات البوتاسيوم: يتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ ؛
- ٢ - مع يوديد البوتاسيوم: راسب أصفر من PbI_2 يتحول إلى بلورات صفراء ذهبية اللون من يوديد الرصاص؛
- ٣ - مع حمض الكبريتيك: يتكون راسب أبيض من $PbSO_4$ يذوب في وجود خلات الأمونيوم.

التفاعلات على الايونات Cu^{2+} :

- ١ - مع النشادر: يتكون راسب أخضر مزرق من $Cu_2(OH)_2SO_4$ يذوب في كمية زائدة من الكاشف مكوناً ايونات معقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ذات لون أزرق شديد؛
- ٢ - مع حديدوسيانيد البوتاسيوم: يظهر راسب أحمر من $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

التفاعلات على الايونات Cd^{2+} :

- ١ - مع كبريتيد الهيدروجين: يتكون راسب أصفر من CdS . ولا يعيق هذا التفاعل وجود مواد معقدة (مثل KCN و NH_3 وغيرها) في المحلول؛
- ٢ - مع $KBiI_6$: ظهور بقعة سوداء من BiI_3 تختفي من جراء إضافة $Na_2S_2O_3$.

تأثير بعض الكاتيونات على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

الجدول ١٥

الكاتيونات				الكاتيون
Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	$[Hg_2]^{2+}$	Ag^+	$(NH_4)_2S$ أو H_2S
٥	٤	٣	٢	١
راسب أسود من PbS	راسب أسود من HgS لا يذوب في HNO_3 ، ويذوب في H_2SO_4 الساخنة	راسب أسود من Hg_2S + HgS يذوب في HNO_3 ، ولا يذوب في H_2SO_4 الساخنة	راسب أسود من Ag_2S يذوب في HNO_3	
راسب أبيض من $Pb(OH)_2$ يذوب في زيادة من الكاتيون	راسب أبيض من HgO يذوب في الأحماض	راسب أسود من Hg_2O يذوب في الأحماض	راسب عبق مسود من Ag_2O يذوب في محلول NH_3 والأحماض	KOH أو $NaOH$
راسب أبيض من $Pb(OH)_2$	راسب أبيض من أسيرو كوريد الزئبق. يذوب في محلول أملاح الأيونيم	راسب أسود من Hg وأسيروترات الزئبق. يذوب في HNO_3 و H_2SO_4 الساخنة	راسب عبق مسود من الكاتيون	NH_3
راسب أبيض من $PbCl_2$ يذوب في HCl الساخن	—	راسب أبيض من Hg_2Cl_2 يذوب في HNO_3	راسب أبيض من $AgCl$ يذوب في محلول NH_3 و $Na_2S_2O_3$ و KCN	HCl

الكاتيونات				الكاتيون
Pb^{2+}	Hg_2^{2+}	$[Hg_2]^{2+}$	Ag^+	$(NH_4)_2S$ أو H_2S
٥	٤	٣	٢	١
راسب أبيض من PbS يذوب في زيادة من الكاتيون وفي محض المحلول	راسب أبيض من Hg_2S يذوب في زيادة من الكاتيون	راسب أبيض من Hg_2S يذوب في زيادة من الكاتيون $[Hg_2]^{2+} + Hg$ مكوّن	راسب أبيض من Ag_2S يذوب في HNO_3	H_2SO_4
راسب أبيض من $PbSO_4$ يذوب في القلويات ومحلول محلات الأمونيوم والأحماض المعدنية	—	راسب أبيض من Hg_2SO_4	راسب أبيض من Ag_2SO_4 يذوب في HNO_3	K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$
راسب أبيض من $PbCO_3$ يذوب في HNO_3 و $NaOH$	راسب أبيض من Hg_2CO_3 يذوب في HNO_3	راسب أبيض من Hg_2CO_3 يذوب في HNO_3	راسب أبيض من Ag_3PO_4 يذوب في محلول NH_3 والأحماض المعدنية	Na_2HPO_4
راسب أبيض من $Pb_3(PO_4)_2$ يذوب في القلويات	راسب أبيض من Hg_3HPO_4 يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من Hg_3HPO_4 يذوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من Ag_3PO_4 يذوب في محلول NH_3 والأحماض المعدنية	القلويات Sn و Al و Zn و Na_2SnO_2 و

الكاتيونات		الكاتيونات		الكاتيونات
Bi^{3+}	Cd^{2+}	Cu^{2+}		الكاتيونات
٤	٣	٢	١	
راسب أسود من Bi_2S_3 يذوب في HNO_3 وراسب أبيض من $Bi(OH)_3$ لا يذوب في محلول النشادر ويطوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $Ca(OH)_2$ يذوب في HNO_3 وراسب أصفر من CdS يذوب في HNO_3 في محلول النشادر والأحماض المعدنية	راسب أصفر برزق من $Cu(OH)_2$ يذوب في HNO_3 وراسب أسود من CuS يذوب في HNO_3 في محلول النشادر والأحماض المعدنية	راسب أصفر برزق، ملح لاصق يذوب في زيادة من الكاتيونات	$(NH_4)_2S$ أو H_2S KOH أو $NaOH$
—	—	—	—	NH_3
راسب بني سود من BiI_3 وراسب في تافس من BiI_4^- يذوب في HCl	—	—	—	HCl
		راسب أبيض دني من CdI_2 و BiI_3		KI

الكاتيونات		الكاتيونات		الكاتيونات
٤	٣	٢	١	
راسب أصفر من $(BiO)_2Cr_2O_7$ يذوب في الأحماض المعدنية	—	—	—	H_2SO_4
راسب أبيض من $BiPO_4$ لا يذوب في محلول النشادر وراسب التريوكسيد الكافور ويطوب في الأحماض المعدنية	راسب أبيض من $Ca_3(PO_4)_2$ يذوب في محلول NH_3 والأحماض المعدنية	راسب أزرق من $Ca_3(PO_4)_2$ يذوب في محلول NH_3 والأحماض المعدنية	Na_2HPO_4 K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$	Na_2HPO_4 K_2CrO_4 أو $K_2Cr_2O_7$
Bi	—	Ca^{2+} و Ca		الفلزات Zn و Sn^{2+} و Al و Na_2SnO_2

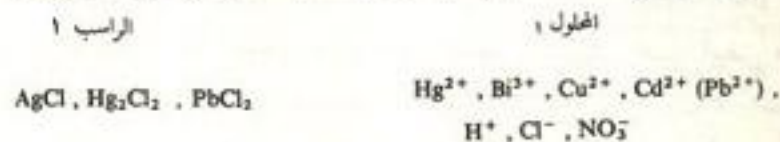
اختيار طريقة التحليل على معطيات التجارب العميدية .

التجارب التمهيدية : أجر التجارب التمهيدية التالية على عينات مستقلة من المحلول المدروس :

- ١ - عين بواسطة الدليل تفاعل وسط المحلول المدروس .
 - ٢ - تحقق من وجود كاتيونات فئة الفضة (العينة مع HCl) .
 - ٣ - في حال غياب كاتيونات فئة الفضة ، تحقق من وجود كاتيونات فئة النحاس (العينة مع H₂S) .
- اختر طريقة التحليل الملائمة بناء على نتائج التجارب التمهيدية .

سير (مختلط) 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 ذي التركيز ١,٢ ع . فينخفض عندئذ تركيز HCl من ١,٢ إلى ٠,٦ ع . تأكد من تمام الترسيب ثم افصل الراسب المتكون :



تحليل فئة الفضة

١ - فصل الايونات Pb²⁺ والكشف عنها : اغسل الراسب ١ جيداً بماء بارد بحمض بيضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك ، ثم عالجه مرتين أو ثلاث مرات بـ ٠,٥ ملل من ماء غال . فيذوب عندئذ PbCl₂ .



وإذا ظهرت عند تبريد المحلول ٢ بلورات ابرية دل ذلك على وجود كلوريد الرصاص . وللتأكد من ذلك حمض قسماً من المحلول ٢ بحمض الكبريتيك . ففي

التفاعلات على الايونات Bi³⁺ :
١ - اختزال الايونات Bi³⁺ بالقصديريت : ظهور راسب أسود من فلز البزموت .

التفاعلات التي ينصح بها لفصل كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

١ - تفصل كاتيونات المجموعة الرابعة عن كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة بتأثير HCl (تكون AgCl و Hg₂Cl₂ و PbCl₂) وكبريتيد الهيدروجين (تكون HgS و CdS و CuS و Bi₂S₃) على التوالي .

٢ - والمهم هنا بنوع خاص ما يلي :

(أ) فصل فئة الفضة عن فئة النحاس ؛

(ب) فصل الايونات Cd²⁺ والكشف عنها في وجود الايونات Cu²⁺ .

فكركبف يمكن تحقيق هذه العمليات :

في الحالة (أ) : انتبه إلى تأثير HCl و NaCl و KI و Na₂S₂O₃ ؛ في الحالة

(ب) : انتبه إلى تأثير KCN و Na₂S₂O₃ و Fe .

دوّن في دفتر المخبر تفاعلات فصل :

(أ) الايونات Ag⁺ عن الايونات [Hg₂]²⁺ و Pb²⁺ ؛

(ب) الايونات Hg²⁺ عن الايونات Bi³⁺ و Cd²⁺ و Cu²⁺ والايونات Bi³⁺ عن الايونات Cd²⁺ و Cu²⁺ .

فكر : (أ) ما هي الأخطاء المحتملة أثناء تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة ، وذلك في عملية ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة ؟ (ب) لماذا يجب إجراء ترسيب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة في وسط حمضي ؟ وهل أن كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة لا ترسب في وسط قلوي أو محايد لدى التأثير بكاشف المجموعة H₂S ؟

بند ١٦ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة

يمكن إجراء تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة الرابعة بطرق مختلفة . ويتوقف

حالة وجود ايونات الرصاص يظهر راسب أبيض من كبريتات الرصاص (الراسب ٣) . أفضل الراسب ٣ وعالجه بمحلول خلاص الأمونيوم . فيذوب عندئذ $PbSO_4$. أضف إلى المحلول الناتج كرومات البوتاسيوم فيتكون راسب أصفر من $PbCrO_4$ (انظر بند ١١ ، ص ٣٤٩) . أما في القسم الثاني من المحلول ، فيمكن الكشف رأساً عن الايونات Pb^{2+} على هيئة كرومات متجاوزين مرحلة تكوين $PbSO_4$.

٢ - فصل الايونات Ag^+ والكشف عن الايونات $[Hg_2]^{2+}$: أضف إلى الراسب ٢ ٠,٥ ملل من محلول النشادر . فيذوب عندئذ $AgCl$. وفي حال وجود ايونات الزئبقوز يسود الراسب :

الراسب ٤	المحلول ٣
$Hg + HgNH_2Cl$	$[Ag(NH_3)_2]^+$

ويتعرف على وجود ايونات الزئبقوز من اسوداد الراسب ٢ الملاحظ لدى معالجة هذا الأخير بالنشادر .

٣ - الكشف عن الايونات Ag^+ : عندما توجد الايونات $[Ag(NH_3)_2]^+$ في المحلول ٣ فإنه يتكون بعد تحميص 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 - ترسيب كبريتيدات الايونات Hg^{2+} و Bi^{3+} و Cu^{2+} و $(Pb^{2+})Cd^{2+}$: بعد فصل الراسب ١ خفف المحلول ١ بحجم مماثل من محلول كبريتيد الهيدروجين في الماء . فينخفض عندئذ تركيز حمض الهيدروكلوريك في المحلول من ٠,٦ ع إلى ٠,٣ ع وترسب الكبريتيدات الموافقة (الراسب ٦) . تأكد من تمام ترسيب الكبريتيدات . ففي حال عدم تمام الترسيب مرّر في المحلول 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 .

الراسب ٦	المحلول ٤
$HgS, Bi_2S_3, Cu, CdS (PbS)$	H^+, Cl^-, NO_3^-, H_2S

(لا يخضع للتحليل)

٢ - فصل HgS : لفصل HgS عن الكبريتيدات الأخرى ، عالج الراسب ٦ أثناء التسخين الضعيف بمحلول من حمض النتريك تركيزه ٣ ع . فيبقى HgS في الراسب وتذوب الكبريتيدات الأخرى . رشح الراسب أو أفصله بآلة الطرد المركزي :

الراسب ٧	المحلول ٥
$HgS, (PbSO_4), S$	$Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}(Pb^{2+})$

٣ - الكشف عن الايونات Hg^{2+} : عالج الراسب ٧ بمخلوط من حمض الهيدروكلوريك وفوق أكسيد الهيدروجين أو بالماء الملكي . فيتأكسد كبريتيد الزئبق وتتحول عندئذ الايونات Hg^{2+} إلى المحلول . وللتأكد من وجود الايونات Hg^{2+} افصل الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين بالغليان ورشح الكبريت المتحرر بنتيجة ذلك ثم أجر التفاعلات التي 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 - ترسيب هيدروكسيدات البزموت والرصاص : أضف إلى المحلول ٥ كمية زائدة من محلول النشادر ، فيتكون الراسب ١٠ الذي يحتوي على هيدروكسيدات البزموت والرصاص :

الراسب ١٠	المحلول ٦
$Bi(OH)_3, Pb(OH)_2$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}$

٢ - الكشف عن الايونات Bi^{3+} و Pb^{2+} : اغسل الراسب ١٠ بالماء . ثم أذبه

عملية تحليل علوة من كاتيونات المجموعة الخامسة الرابطة

الكاتيونات		الكربن	البيانات
$Cd^{2+}, Cu^{2+}, Br^{3+}, [Hg_2]^{2+}, Pb^{2+}, Ag^+$		٢	١
الفلز ١ : $Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Br^{3+}$ $Hg_2^{2+}, NO_3^-, Cl^-, H^+$	الفلز ١ : $AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2$	HCl (عمل ١, ٢ ع)	ترسيب كلوريدات كاتيونات مع الفضة
—	الفلز ٢ : $AgCl, Hg_2Cl_2$	ماء ساخن	فصل الايونات Pb^{2+} (الراب ١)
—	—	H_2SO_4 (أ) K_2CrO_4 (ب)	الكشف عن الايونات Pb^{2+} (الفلز ٢)
—	الراب ٤ : $HgNH_2Cl + Hg$ الفلز ٣ : $[Ag(NH_3)_2]^+$	NH_3	فصل الايونات Ag^+ والكشف عن الايونات $[Hg_2]^{2+}$ (الراب ٢)
—	الراب ٥ : $AgCl$ الراب ٥ : AgI	HNO_3 (أ) KI (ب)	الكشف عن الايونات Ag^+ (الفلز ٣)

٢		٢	١
Bi_2S_3, HgS : ٦ الراب ٦ : الفلز ٥ : Bi^{3+}, Cu^{2+} (الراب ٥ : Pb^{2+}, Cd^{2+})	الفلز ٦ : HgS : ٧ الراب ٧ : $(PbSO_4 + S)$	—	الفلز ٦ : $[HgCl_4]^{2-}$ الراب ٨ : $Hg_2Cl_2 + Hg$ الراب ٩ : HgI_2
الفلز ٤ : H_2S, NO_3^-, Cl^-, H^+ الفلز ٤ : لا يتغير التحليل	—	—	—
الفلز ٦ : $[Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	—	الراب ١٠ : $Pb(OH)_2, Bi(OH)_3$ (تفاعلات تأكسدية : انظر بند ١٢ ، ص ٣٥٥)	الفلز ٥ : تحليل الفلز ٥ . الطريقة الأولى : ترسيب معدن كرسبات الزرنيق والرصاص (الفلز ٥)
الفلز ٦ : H_2S	HNO_3 (عمل ٣ ع) مع التسخين	$HCl + H_2O_2$ $HNO_3 + 3HCl$ (أ) $SnCl_2, KI$ (ب)	الفلز ٦ : فصل HgS (الراب ٦)
الفلز ٦ : H_2S	الفلز ٦ : HgS	الفلز ٦ : Hg^{2+}	الفلز ٦ : الكشف عن الايونات Hg^{2+} (الراب ٧)
الفلز ٦ : H_2S	الفلز ٦ : HgS	الفلز ٦ : Hg^{2+}	الفلز ٦ : الكشف عن الايونات Hg^{2+} (الراب ٧)

١	٢	٣	٤
الكشف عن الأيونات Pb ²⁺ و Bi ³⁺ (الراسب ١٠)	HNO ₃ Na ₂ SnO ₃ (أ) H ₂ SO ₄ (ب) K ₂ CrO ₄ (ج)	الراسب ١١ Bi (أ) الراسب ١٢ PbSO ₄ (ب) PbCrO ₄ (ج)	الراسب ١٣ الراسب ١٤ الراسب ١٥ الراسب ١٦ الراسب ١٧ الراسب ١٨ الراسب ١٩ الراسب ٢٠
الكشف عن الأيونات Cu ²⁺ (المحلول ٦)	CH ₃ COOH + K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	المحلول ٧ (أ) الراسب ١٥ (ب)
الكشف عن الأيونات Cd ²⁺ (المحلول ٦)	Fe + H ₂ SO ₄ (أ) (تفاعل التفاعل) H ₂ S (ب)	—	المحلول ٥ : Cd ²⁺ . Cu ²⁺ . Bi ³⁺ يتم تحليته فيما بعد حسب الطريقة الأولى
الطريقة الثانية : فصل بقايا الأيونات Pb ²⁺ (المحلول ٥)	H ₂ SO ₄ (تفاعل التفاعل)	الراسب ١٠ PbSO ₄	—

تابع الجدول ١٦

في خفض النترك . واستخدام عينة من المحلول للكشف عن الأيونات Bi³⁺ بواسطة الفصديرات (انظر بند ١٤ ، ص ٣٥٥) . وفي العينة الأخرى من المحلول رسب الأيونات Pb²⁺ على هيئة كبريتات أو كرومات مما يؤكد مرة أخرى وجود الرصاص (انظر بند ١١ ، ص ٣٤٩) .

٣ - الكشف عن الأيونات Cu²⁺ : يحكم على وجود الأيونات Cu²⁺ من اللون الأزرق للمحلول ٦ والذي يظهر من جراء تكون نشادرات النحاس . وللتأكد من ذلك حمض ٢ - ٣ نقاط من المحلول ٦ بحمض الخليك وأضف إليها K₄[Fe(CN)₆] ، فيتكون في حال وجود الأيونات Cu²⁺ راسب أحمر من Cu₂[Fe(CN)₆].

٤ - الكشف عن الأيونات Cd²⁺ : يجب عزل الأيونات Cu²⁺ مسبقاً . وللفصل الأيونات Cu²⁺ عن الأيونات Cd²⁺ يستعان بالطريقة التي تعتمد على اختزال الأيونات Cu²⁺ إلى فلز النحاس . ولهذا الغرض أضف إلى المحلول الأزرق ٦ فلز الحديد ومحلولاً من H₂SO₄ تركيزه ٢ ع . اغل المحلول حتى زوال اللون ، فيحدث عندئذ التفاعل التالي :



افصل الراسب المؤلف من الحديد والنحاس وتحقق في المحلول الناتج ٧ من وجود الأيونات Cd²⁺ (انظر بند ١٣ ، ص ٣٥٤) .

وعندما لا يحتوي المحلول على الأيونات Cu²⁺ فإنه يستغنى عن معالجته بفلز الحديد حيث يحمض المحلول ٦ عندئذ بحمض الهيدروكلوريك ويكشف عن الأيونات Cd²⁺ بواسطة التفاعلات المذكورة في بند ١٣ (انظر ص ٣٥٤) .

الطريقة الثانية

فصل بقايا الأيونات Pb²⁺ وتحليل مخلوط من الأيونات Bi³⁺ و Cu²⁺ و Cd²⁺ : أضف إلى المحلول ٥ الموجود في جفة من البورسلين بضع نقاط من حمض الكبريتيك المركز . وبخر المخلوط على هب المصباح حتى ظهور أبخرة كثيفة من SO₂ . اترك المتبقى في الجفة ليبرد ثم افصل الراسب المتكون PbSO₄ في آلة الطرد

المركزي (الراسب ١٠ أ) . فبقى عندئذ في المحلول الايونات Bi^{3+} و Cu^{2+} و Cd^{2+} (المحلول ه أ) التي يكشف عنها حسب الطريقة الأولى .

هذا ويتضمن الجدول ١٦ مخططاً لطريقة تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة .

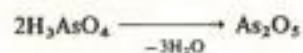
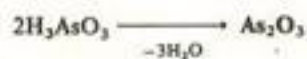
المجموعة التحليلية الخامسة من الكاتيونات

أ - القسم النظري

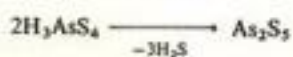
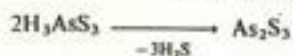
بند ١ - الأنهيدريدات الكبريتية والأحماض الكبريتية والأملاح الكبريتية للزرنخ والأنيمون والقصدير

ترسب ايونات المجموعة التحليلية الخامسة بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي 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 اوكسيجينية (As_2O_3 و As_2O_5 وغيرها) وهي عبارة عن مشتقات الأحماض الموافقة والحاوية على الأوكسجين ويتم الحصول عليها بتزع الماء عن هذه الأحماض :



والأنهيدريدات الكبريتية (أو الثيوأنهيدريدات) شبيهة بالأنهيدريدات ويحصل عليها بتزع كبريتيد الهيدروجين عن الأحماض الحاوية على الكبريت والتي تسمى بالأحماض الكبريتية (الثيوأحماض) :



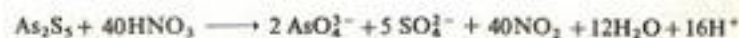
وعلى هذا ، فان البادئة «ثيو» thio تدخل في أوائل تسميات عدد من المركبات الكيميائية التي يشتمل تركيبها على الكبريت .

بند ٢ - الخواص المؤكسدة لثيو الكبريتيدات
ان جميع المركبات الكبريتية لا يونات المجموعة التحليلية الخامسة (بما في ذلك SnS) تذوب في محلول فوق كبريتيد الأمونيوم. ويرتبط فعل الاذابة هذا عند فوق كبريتيد الأمونيوم بخواصه المؤكسدة الواضحة الظهور. اذ يعتبر الأنيون المعقد لفوق كبريتيد الأمونيوم $[S_2]^{2-}$ ، والذي 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 وتحوّلها الى درجة أكسدة أعلى.

بند ٣ - تفاعلات ثيوأنهيدريدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

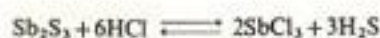
١ - ان المركبات الكبريتية للزرنيخ لا تذوب عمليا في الأحماض المعدنية المخففة ، ويتأكسد As_2S_3 و As_2S_5 بحمض النتريك المركز :



وعند التأثير بـ HNO_3 على المركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير يتكون راسب من حمض الميتاأنتيمونيك وحمض الميتاقصديريك وهما حمضان ضعيفا الذويان :



والمركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير ، خلافاً لـ As_2S_3 و As_2S_5 ، تذوب جيدا في حمض الهيدروكلوريك المركز حيث يجرى عندئذ التفاعل التالي :



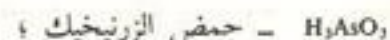
٢ - ان جميع المركبات الكبريتية لا يونات المجموعة التحليلية الخامسة (باستثناء

وتتجلى أهم خواص ثيوأنهيدريدات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير قبل كل شيء في علاقتها بالقلويات حيث تكوّن معها أملاحا وذلك على غرار الانهيدريدات (انظر بند ٣ ص ٣٧٥) :

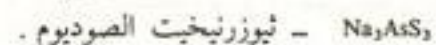
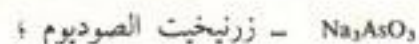


ملح كبريتي ملح

وتطلق تسمية الأحماض الكبريتية (الثيوأحماض thioacids) على تلك المركبات الكبريتية التي تشبه الأحماض الحاوية على الأكسجين والتي يحل فيها الكبريت محل الأكسجين مثال ذلك :



وتكوّن الأحماض الكبريتية أملاحا كبريتية . وهذه الأخيرة عبارة عن قرائن كبريتية لأملاح الأحماض الأكسجينية التي يحل فيها الكبريت محل الأكسجين . مثال ذلك :



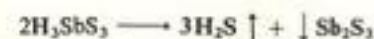
فلح ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ هو قرين لكبريتات الصوديوم Na_2SO_4 ويعتبر ملحا لحمض الكبريتيك تحل فيه ذرة كبريت محل ذرة أكسجين .

وتنفكك الأملاح الكبريتية تحت تأثير حمض الهيدروكلوريك مكونة الأحماض الكبريتية :

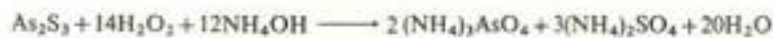
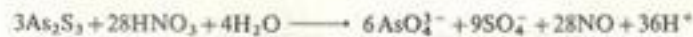


حمض كبريتي

والأحماض الكبريتية مركبات غير ثابتة تنفكك لحظة تشكلها معطية كبريتيد الهيدروجين وثيوأنهيدريدات :



وسط حمضي والهيوكلوريت . وفوق أكسيد الهيدروجين في وسط قلوي وغيرها) تؤكسد المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة . مثال ذلك :



أو



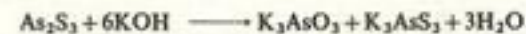
اذن . فترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة يجب أن يجرى بكبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي عند $pH=0.5$ وفي غياب المؤكسدات .

ولعزل المركبات الكبريتية للزرنخ والأنتيمون والقصدير عن كبريتيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة يعالج الراسب المكون من المركبات الكبريتية للمجموعتين الرابعة والخامسة بمحلول فوق كبريتيد الأمونيوم . فتذوب عندئذ ثيوأنهيدريدات المجموعة الخامسة مكونة أملاحا كبريتية . أما كبريتيدات المجموعة الرابعة فتبقى في الراسب . ولهذا لا يجوز القول بأن كبريتيد الهيدروجين هو وحده فقط الكاشف العام لكاتيونات المجموعة الخامسة وذلك لأنه يرسب في آن واحد المركبات الكبريتية للمجموعتين الرابعة والخامسة . فالكاشف العام لكاتيونات المجموعة الخامسة هو H_2S كمرسب و $(NH_4)_2S_2$ كمدبب .

الخواص الأمفوتيرية (قلوية حمضية) هيدروكسيدات الزرنخ والأنتيمون والقصدير : تتمتع هيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الخامسة بناء على موقع العنصر المناظر في الجدول الدوري (القصدير بالمجموعة الرابعة والزرنخ والأنتيمون بالمجموعة الخامسة) بطبيعة أمفوتيرية . ويتجلى ذلك في أن الهيدروكسيدات الموافقة تتفاعل مع الأحماض والقلويات على حد سواء . وفيما يلي أمثلة على ذلك :



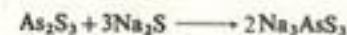
SnS تذوب في القلويات الكاوية مكونة أملاحا للأحماض الكبريتية والأحماض الحاوية على الأكسجين :



ويذوب كبريتيد القصدير في القلويات في وجود المؤكسدات :



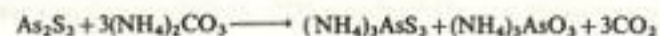
٣- تذوب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة في محاليل كبريتيدات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم . ويستثنى من ذلك SnS :



٤- ان جميع المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة تذوب في 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 :



٥- تذوب المركبات الكبريتية للزرنخ في NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$ وذلك خلافا للمركبات الكبريتية للأنتيمون والقصدير :

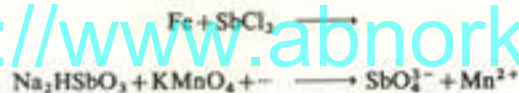


٦- لما كانت الثيوأنهيدريدات تذوب في محاليل القلويات وكبريتيدات الفلزات القلوية والأمونيوم . لذا فان كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم لا يرسبان المركبات الكبريتية للزرنخ والأنتيمون والقصدير (IV) من المحاليل القلوية . ولهذا فان ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة ينبغي أن يتم في وسط حمضي (عند $pH=0.5$) .

٧- المؤكسدات القوية (الماء الملكي وحمض النتريك وكلورات البوتاسيوم في

• يجب الأخذ بعين الاعتبار أنه بالإضافة الى المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة فان كبريتيد الزنك يذوب بسهولة أيضا في محلول مركز من Na_2S أو K_2S مكونا أملاحا كبريتية :





جـ - الأعمال المخبرية

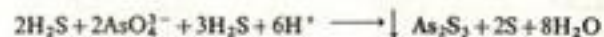
بند ٥ - تأثير H_2S على ايونات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

ان الكاشف العام المرسب لايونات المجموعة التحليلية الخامسة وهو كبريتيد الهيدروجين يرسب في وسط من حمض الهيدروكلوريك المركبات الكبريتية للزرنيخ (As_2S_3 و As_2S_5 صفراء) والأنتيمون (Sb_2S_3 و Sb_2S_5 حمراء برتقالية) والقصدير (SnS بني و SnS_2 أصفر).

وللترسيب التام لمركبات الزرنيخ الكبريتية نحمض محاليل الزرنيخات والزرنيخات تحميضاً شديداً بحمض الهيدروكلوريك ثم يمرر خلالها كبريتيد الهيدروجين :



وعند تأثير كبريتيد الهيدروجين على مركبات As^{3+} يتكون As_2S_3 الى جانب As_2S_5 . ويعود السبب في تكوين As_2S_5 الى اختزال As^{3+} بكبريتيد الهيدروجين وتحويله الى As^{5+} :

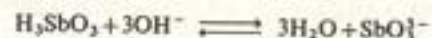


مرسب مؤكسد محلول

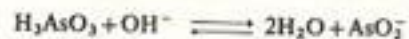
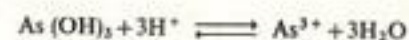
ويوجد Sn^{4+} و Sb^{3+} و Sb^{5+} في المحاليل الهيدروكلورية على هيئة ايونات معقدة $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ و $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ و $[\text{SbCl}_6]^-$. وعند تأثير كبريتيد الهيدروجين على هذه الايونات في وسط حمضي تحدث التفاعلات التالية :



* سورد فيما بعد للتبسيط الايونات البسيطة فقط .



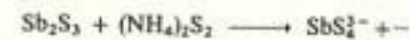
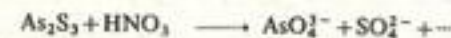
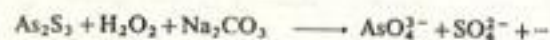
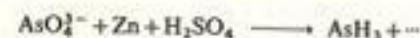
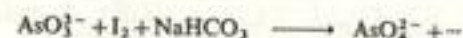
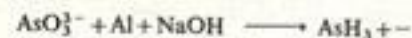
أو



ب - القسم العملي

بند ٤ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال لمركبات الزرنيخ والأنتيمون والقصدير

تمرن لوحدهك على إتمام المعادلات التالية لتفاعلات الأكسدة والاختزال :



شروط إجراء التفاعل : ١ - يجب أن يكون وسط التفاعل محايداً (pH = 7) وذلك لأنه في وسط قلوي يحدث تفاعل أكسدة واختزال ذاتي لليود .

٢ - تعرقل الايونات - المختزلات سير التفاعل .

الكشف عن الايونات As^{3+}

التفاعل مع مخلوط المغنيسيا : أضف إلى ٢ - ٣ نقاط من محلول الزرنيخات قليلاً من مخلوط المغنيسيا ($MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$) . فيتكون عندئذ راسب بلوري أبيض من زرنيخات المغنسيوم الأمونيومي (الشكل ٤٥) :

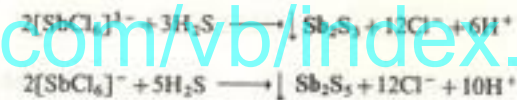


لا يتكون راسب مع ايونات الزرنيخات (خلافًا لما يحدث مع As^{3+}) . ويستعان بهذا التفاعل ليس فقط من أجل الكشف عن As^{3+} في وجود As^{5+} ، وإنما من أجل فصل هذين الايونين عن بعضها أيضاً .



الشكل ٤٥ . بلورات $MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O$

التفاعل مع موليبدات الأمونيوم : أضف إلى عدة نقاط من محلول ملح حمض

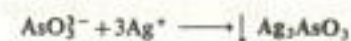


ويجب ألا يغيب عن ذهننا أن ترسيب المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة يتم في وسط من حمض الهيدروكلوريك فقط . فهذه المركبات لا تترسب في وسط محايد وقلوي نظراً لأنه تتكون عندئذ أملاح كبريتية ذوابة في الماء . ولا يترسب $(NH_4)_2S$ أو Na_2S المركبات الكبريتية في وسط محايد أو قلوي . هذا ويذيب الكاشف العام $(NH_4)_2S_2$ المركبات الكبريتية لكاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة مكوناً أملاحاً كبريتية .

بند ٦ - تفاعلات ايونات الزرنيخ

الكشف عن الايونات As^{3+}

التفاعل مع نترات الفضة : أضف إلى نقطة من محلول الزرنيخات نقطة من محلول $AgNO_3$. فيتكون عندئذ راسب أصفر من زرنيخات الفضة :



يذوب هذا الراسب في 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 إلى المحلول المدروس الحمض قليلاً من $NaHCO_3$ الصلب ، وبعد أن يذوب هذا الأخير أضف نقطة فنقطة من محلول اليود ، فيدل زوال لون اليود عندئذ على وجود Ag^{3+} .

تحدث عند اضافة محلول اليود أكسدة As^{3+} :



ولما كان التفاعل عكوساً ، فإنه يضاف $NaHCO_3$ (مخلوط منظم من $H_2CO_3 + NaHCO_3$) بهدف ربط ايونات الهيدروجين .

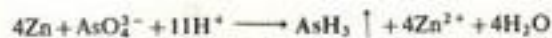
<http://www.abnorkemiatharwya.com/vb/index.php>



التفاعلات المشتركة للكشف عن As^{5+} و As^{3+}

تفاعل الاختزال الى AsH_3 : تختزل جميع مركبات الزرنيخ (As^{5+} و As^{3+}) في وسط حمضي بواسطة فلز الحارصين وتتحول الى غاز الأرزين .

يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :



ومن الممكن أيضا اختزال As^{5+} في وسط قلوي بواسطة الألومنيوم .

ضع في انبوب اختبار ١ - ٢ ملل من حمض الكبريتيك وأضف اليها بضع قطع من فلز الحارصين ثم عدة نقاط من المحلول المدروس (نافذة سحب الغازات !) .

سد الانبوب الذي ينطلق منه AsH_3 بقطعة من القطن منقاة بمحلول أسينات الرصاص . ضع على فوهة الانبوب ورقة ترشيح مبللة بمحلول من $AgNO_3$ تركيزه ٥٠٪ .

ففي حال وجود الزرنيخ تظهر على الورقة بقعة بنية أو سوداء . وللتأكد من نقاوة الكواشف (الحمض والحارصين) يجرى تفاعل مماثل بدون اضافة المحلول المدروس .

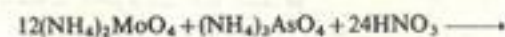
لا بد أن تراعى الملاحظات التالية عند اجراء تفاعل الاختزال هذا :

١ - يمكن اجراء التفاعل في وسط حمضي (باستخدام الحارصين) أو قلوي (بواسطة الألومنيوم) على حد سواء . وعلى هذا ، فإن pH الوسط يمكن أن تكون أعلى أو أقل من ٧ . وينبغي أن نتذكر دائما أن مركبات الزرنيخ تختزل في وسط حمضي . لذا فانه عندما نريد اجراء التفاعل في وسط قلوي لا بد أن تختزل مسبقا مركبات الزرنيخ الخماسي التكافؤ الى مركبات الزرنيخ الثلاثي التكافؤ وذلك بواسطة حمض الكبريتيك .

ومن الأفضل أن تستخدم سيانك الحارصين والنحاس من أجل اختزال الزرنيخ أيضا .

الزرنيخات بضع نقاط من HNO_3 وكمية زائدة من محلول السائل المولبديني $[(NH_4)_2MoO_4 + NH_4NO_3 + HNO_3]$. اغل المحلول ، فيتكون في وجود As^{5+} راسب

أصفر من زرنيخومولبدات الأمونيوم :



لا يتفاعل الزرنيخوز مع مولبدات الأمونيوم ، الا أنه بتسيجة الغليان الطويل للمحلول قد تحدث أكسدة As^{3+} الى As^{5+} وعندئذ يظهر راسب من زرنيخومولبدات الأمونيوم .

شروط اجراء التفاعل . ١ - يجب اجراء التفاعل في وسط من حمض النتريك عند $pH \geq 1$. ويلذوب الراسب في محاليل $NaOH$ و KOH و NH_3 .

٢ - لا بد أن يتم الترسيب في كمية زائدة من مولبدات الأمونيوم .

٣ - من الأفضل أن تضاف نترات الأمونيوم الى المحلول ، حيث تزداد عندئذ حساسية التفاعل بصورة ملحوظة .

٤ - يجرى التفاعل أثناء التسخين حتى الدرجة ١٠٠ م ، بيد أنه من الضروري الانتباه الى أن الغليان الطويل لمحلول من حمض النتريك يحوي As^{3+} يؤدي الى أكسدة هذا الأخير الى As^{5+} وظهور راسب من زرنيخومولبدات الأمونيوم .

٥ - يجب أن تعزل مسبقا ايونات الفوسفات ، التي تكوّن مع مولبدات الأمونيوم راسبا مشابها .

٦ - ينبغي ألا يحتوي المحلول على مواد تعتبر مختلات بالنسبة الى حمض الزرنيخيك ومولبدات الأمونيوم .

التفاعل مع نترات الفضة : أضف محلول $AgNO_3$ الى بضع نقاط من محلول الزرنيخات ، فيتكون عندئذ راسب شيكولاني من زرنيخات الفضة يذوب في حمض النتريك وفي النشادر :

٢- لا بد أن تكون المواد الأولية نقية كيميائياً ولا يجوز أن يحوى حتى ولو آثار من الزرنيخ .

٣- تعيق المواد العضوية والمؤكسدات هذا التفاعل ، لذا يجب أن تفكك مسبقاً .

٤- عندما يجرى التفاعل في وسط

حمضى ، فإن غاز الأستين يعرقل

الكشف عن الزرنيخ نظراً لأنه

يسلك سلوكاً مماثلاً لغاز الأرزين .

٥- إن التسخين ، وكذلك إضافة

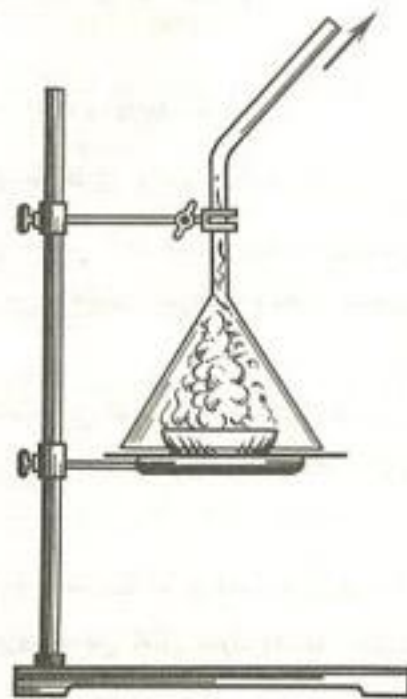
حمض الكبريتيك ، يساعدان

على تعجيل تفاعل اختزال

الزرنيخيك .

٦- إن غاز الأرزين سام جداً (نافذة

سحب الغازات !)



الشكل ٤٦- تصريف الغازات السامة المطلقة

ملاحظة : ينبغي أن تجرى تفاعلات اختزال مركبات الزرنيخ بكل دقة وحذر. ولتفادي استنشاق غاز الأرزين وغيره من الغازات والأبخرة السامة ينصح بتغطية المواد التي تطلق مثل هذه الغازات والأبخرة السامة بقمع زجاجي تربط نهايته عن طريق أنبوب مطاطي بجهاز للترغيب (الشكل ٤٦) .

بند ٧- تفاعلات ايونات الانيمون

الكشف عن الايونات Sb^{3+}

هناك عدد قليل جداً من التفاعلات الخاصة بالكشف عن Sb^{3+} و Sb^{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+} .



تأثير HI : يتفاعل Sb^{3+} ، خلافاً لـ Sb^{5+} ، مع حمض الهيدروبوديك واليوديدات في وسط حمضى حيث ينفصل عندئذ اليود .

التفاعل مع الميثيل البنفسجى : أضف إلى نقطة من المحلول المدروس ٣- ٥ نقاط من HCl المركز ثم نقطة من محلول الكاشف . ففي وجود Sb^{5+} تتكون في أول الأمر الايونات $[SbCl_6]^-$ ، ثم يظهر بعد ذلك معلق بنفسجى دقيق من مركب ضعيف الذوبان ناتج عن اتحاد الميثيل البنفسجى مع $[SbCl_6]^-$.

تفاعل التفكك المائى لكلووريدات الأنيمون : أضف ماء إلى بضع نقاط من محلول $SbCl_5$ أو $SbCl_3$ وسخن المخلوط . فتكون نتيجة الحلمأة رواسب بيضاء من أكسى كلووريدات الأنيمون :



شروط إجراء التفاعل . ١- يجب ألا يقل pH عن ٣- ٤ . إذ أن وجود كمية زائدة من الحمض يجعل ظهور الراسب أمراً صعباً .

٢- ينبغي تسخين المحلول نظراً لأن ذلك يساعد على ترسيب أكسى كلووريد الأنيمون وحمض أورثو الأنيمونيك .

٣- يحدث نفس التفاعل مع الايونات Bi^{3+} . إلا أنه يمكن التمييز بين مركبات الأنيمون والبيزموث الناتجة وذلك عن طريق إذابتها في حمض الطرطريك ، إذ أن مركبات الأنيمون تذوب في حمض الطرطريك في حين لا تذوب مركبات البيزموث في هذا الحمض .

٤- يجب أن تعزل مسبقاً من المحلول جميع المركبات الأكسيدية العضوية ،

وتتمتع مركبات القصدير بخواص اختزال واضحة جداً ، فهي تختزل ليس فقط مركبات الزرنيخ بل ومركبات البلاتين والذهب والفضة والزنابق والنحاس ، وكذلك مركبات الرصاص والزرنيخ وغيرها . وتتفصل الفلزات الحرة نتيجة هذه التفاعلات .

تأثير $(NH_4)_2S$: عند معالجة المحاليل الحاوية على الايونات Sn^{2+} بـ $(NH_4)_2S$ يتكون راسب من SnS بني اللون [خلافاً لـ Sn^{4+} الذي يذوب كبريتيده SnS_2 في محلول $(NH_4)_2S$.

التفاعل مع حمض الفوسفوموليبيديك : تختزل الايونات Sn^{2+} هذا الكاشف إلى أزرق الموليبيدوم .

الكشف عن الايونات Sn^{4+}

تأثير $(NH_4)_2S$: خلافاً لكبريتيد الهيدروجين ، فإن كبريتيد الألمونيوم لا يحترق 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^{4+} و Sn^{2+}

تلوين اللهب : صب في 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 في لهب المصباح العديم اللون . فن المفروض عندئذ ألا يتلون اللهب بلون أزرق فاتح .

أعد التجربة بعد إضافة المحلول المدروس الحاوي على ايونات القصدير إلى محلول حمض الهيدروكلوريك في الجفنة . فلدى تعريض قعر الانبوب المبلل بهذا المحلول إلى لهب المصباح العديم اللون يتلون اللهب بلون أزرق فاتح لا يلبث أن يزول بسرعة .

وخاصة حمض الطرطريك ، وذلك لأن الراسب لا يظهر في وجود هذه المركبات .

تفاعل اختزال ايونات الأنتيمون بفلز الحديد : حمض المحلول المدروس بـ حمض الهيدروكلوريك وأضف إليه بعض القطع من السلك الحديدي الرفيع المنظف مسبقاً بورق الصنفرة ، ثم سخن المخلوط . ففي حال وجود مركبات الأنتيمون تظهر ندف سوداء من الأنتيمون :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل عند $pH=1-2$.

٢ - يجب أن يكون المحلول خالياً من المؤكسدات القوية .

٣ - يفضل إجراء التفاعل أثناء التسخين .

٤ - عند إذابة السلك الحديدي في حمض الهيدروكلوريك لا يجوز أن تظهر ندف سوداء دون إضافة المحلول المدروس .

٥ - ان ايونات القصديريك ، التي ترافق عادة ايونات الأنتيمون ، لا تعرقل التفاعل ، فهي تختزل في محلول حمض الهيدروكلوريك إلى $SnCl_2$.

٦ - من الممكن استخدام فلزات أخرى كى تقوم بدور المختزلات هنا ، ولكن بشرط أن يكون جهدها أقل من جهد الأنتيمون ، مثال ذلك القصدير والخارصين والمغنسيوم والألمونيوم .

بند ٨ - تفاعلات ايونات القصدير

الكشف عن الايونات Sn^{2+}

تفاعلات الاختزال : أضف إلى بضع نقاط من محلول مشبع من كلوريد القصديروز في وسط من حمض الهيدروكلوريك ٥ نقاط من محلول شديد الحمضية لملح الزرنيخوز في نفس الحمض ، فيتكون عندئذ راسب عاتم من الزرنيخ .

١٠٢ ع. ففي حال وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة يتكون راسب من الكلوريدات الموافقة (انظر الباب الخامس ، بند ١٩ ، ص ٣٣٤).

المحلول ١	الراسب ١
$\text{Bi}^{3+} , \text{Cu}^{2+} , \text{Cd}^{2+} , \text{Hg}^{2+} , \text{As}^{3+} ,$	$\text{AgCl} , \text{Hg}_2\text{Cl}_2 , \text{PbCl}_2$
$\text{As}^{3+} , \text{Sb}^{3+} , \text{Sb}^{5+} , \text{Sn}^{2+} , \text{Sn}^{4+} (\text{Pb}^{2+})$	

٢- 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 التالي :

ضع المحلول ١ في انبوب اختبار وعدله بالنشادر (٦ ع) حتى يصبح التفاعل ضعيف الحمضية . عندئذ يظهر راسب من هيدروكسيدات وأوكسي كلوريدات والأملاح القاعدية لايونات المجموعتين الرابعة والخامسة (لا تعر ذلك اهتماماً) .

أضف الى المحلول المتعادل حجماً مماثلاً من محلول HCl ذي التركيز ١٠٢ ع فتصبح حمضية المحلول عندئذ من جراء التخفيف مساوية لحمضية محلول من HCl تركيزه ١٠٦ ع . سخن المحلول حتى الغليان ، ثم مرر فيه كبريتيد الهيدروجين . فالتسخين يساعد على تكوين انهيدريدات 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 تماماً .

تصبح حمضية المحلول بعد التخفيف الثاني مساوية تقريباً لحمضية محلول من

لم توضح حتى الآن أسباب تلويين الذهب . إلا أنه معروف أن هذه الظاهرة لا تسبب باجتراف SnH_4 الذي يتكون ، كما كان يعتقد سابقاً ، أثناء عملية اختزال مركبات القصدير بفلز الخارصين .

وأخيراً ، فإن ايونات الزرنيخ لا تعرقل هذا التفاعل .

شروط إجراء التفاعل . ١- يجب أن يكون الوسط حمضياً قوياً بحيث يتفق مع المحلول المركز لحمض الهيدروكلوريك .

٢- يجب أن يكون الخارصين نقياً كيميائياً .

٣- ينبغي إجراء هذه التجارب تحت نافذة سحب الغازات نظراً لأن مركبات الزرنيخ والفسفور الهيدروجينية المتكونة أثناء ذلك (والموجودة في المحلول) سامة جداً .

بند ٩- ملخص لتأثير الكواشف على ايونات

المجموعة التحليلية الخامسة

يتضمن الجدول ١٧ ملخصاً لتأثير الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة . توصل لوحده ، بناء على معطيات هذا الجدول ، إلى النتائج الموافقة .

بند ١٠- 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- ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : يتم فصل فئة الفضة بأن يضاف الى المحلول المدروس حجم مماثل من حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز

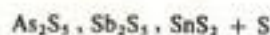
تأثير بعض الكاتيونات على ايونات المجموعة الصلبة الخامسة

الأيونات		الكاتيون				
$Sb^{3+} (SbCl_6)^{-}$	$Sb^{3+} (SbCl_6)^{-}$	Sb^{2+}	$Sb^{3+} (SbCl_6)^{-}$	$As^{3+} (AsO_3)^{-}$	$As^{3+} (AsO_3)^{-}$	$H_2S + HCl$
٧	٦	٥	٤	٣	٢	١
رواسب برتقالية $Sb_2S_3 + Sb_2S_5 + S$ عذوب في القلويات و $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ وصفى الهيدروكلوريك (الترك)	Sb_2S_3 عذوب في القلويات و $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ و لا يذوب في $(NH_4)_2S$	رواسب بني من Sb_2S_3 يذوب في حمض الهيدروكلوريك المركز و $(NH_4)_2S_2$	Sb_2S_3 يذوب في القلويات و $(NH_4)_2S$ و $(NH_4)_2S_2$ وصفى الهيدروكلوريك المركز	رواسب صفراء من $As_2S_3 + As_2S_5 + S$, As_2S_3 عذوب في محاليل البنتاوار و $(NH_4)_2CO_3$ و القلويات. لا عذوب في حمض الهيدروكلوريك	رواسب صفراء من $As_2S_3 + S$, As_2S_5 عذوب في محاليل البنتاوار و $(NH_4)_2S_2$ و $(NH_4)_2S$ عذوب في حمض الهيدروكلوريك	$(NH_4)_2S$
-	-	SbS_5	-	-	-	$(NH_4)_2S$
رواسب بيضاء $SbO(OH)_3$		رواسب بيضاء $Sb(OH)_3$ $Sb(OH)_2$ $Sb(OH)_4$		عذوب في القلويات وصفى الهيدروكلوريك		KOH , $NaOH$ NH_3
عذوب في I_2	-	-	-	رواسب بني عمير من $I_2 + AsI_3$	رواسب أسمر من AsI_3	$KI + HCl$ أو HI (مع التسخين)

٧	٦	٥	٤	٣	٢	١
رواسب بيضاء $SbO(OH)_3$		رواسب بيضاء $Sb(OH)_3$ $Sb(OH)_2$ $Sb(OH)_4$		عذوب في حمض الهيدروكلوريك		$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$
$HSbO_3$	$HSbO_3$	H_2SbO_3	H_2SbO_3	رواسب أصفر من $(NH_4)_2Fe(MoO_4)_2$ يذوب في محاليل القلويات والبنتاوار	-	$(NH_4)_2MoO_4 + NH_3 + NH_4Cl$
-	-	رواسب أسود من Ag	-	رواسب أصفر من Ag_2AsO_4 يذوب في محاليل البنتاوار وصفى البريك	رواسب أسفر من Ag_2AsO_4	$AgNO_3$
SbH_5	SbH_3	SbH_4	SbH_4	AsH_3	AsH_3	$Zn + H_2SO_4$

٤- تحليل ايونات المجموعة التحليلية الخامسة : تفكك الأملاح الكبريتية .
عالج المحلول ٣ بحمض الهيدروكلوريك المخفف على أن يضاف هذا الأخير نقطة
فقط حتى يصبح التفاعل حمضيا . عندئذ تفكك الأملاح الكبريتية ويظهر
راسب ملون من المركبات الكبريتية . وينبغي تفادي وجود كمية زائدة من HCl .

الراسب ٤



أغسل الراسب ٤ بالماء ورؤقه كل مرة . وبترك المحلول جانبا دون اجراء تحليل
عليه .

أما الراسب ٤ الحاوي على As_2S_5 و Sb_2S_5 و $SnS_2 + S$ ، فيمكن تحليله
بطريقتين .

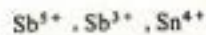
الطريقة الأولى (حمضية) . تقوم هذه الطريقة على التباين في مدى تأثير HCl
على المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة .

١- اذابة الراسب ٤ جزئيا : عالج الراسب ٤ أثناء التسخين بحمض
الهيدروكلوريك المركز . عندئذ يكون كبريتيد الزرنيخ هو وحده الذي لا يذوب .

الراسب ٥



المحلول ٤



٢- اذابة الراسب ٥ والكشف عن As^{5+} : أذب ، أثناء التسخين ، الراسب
٥ المغسول بمحلول HCl المخفف في ٥ - ١٠ نقاط من HNO_3 المركز أو في مخلوط من
 $H_2O_2 + NH_3$ ، ثم افصل الكبريت منه بألة الطرد المركزي . تأكد من وجود
 As^{5+} في المحلول بواسطة واحد من التفاعلات التالية :

(أ) أضف الى قسم من المحلول الناتج ٣ - ٥ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$
في حمض النتريك ثم سخن المحلول حتى الغليان . ففي حال وجود ايونات الزرنيخ
يتكون راسب أصفر من $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$.

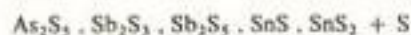
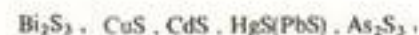
(ب) ضع على زجاجة ساعة نقطة أو نقطتين من السائل الناتج بعد عملية

HCl تركيزه ٠,٣ م و pH (الدليل هو المشيل البنفسجي) . تأكد بعد ذلك
من تمام الترسيب في المحلول البارد .

فإذا لم يتم الترسيب كلية ، وجب اضافة محلول كبريتيد الهيدروجين الى المخلوط
مرة أخرى بحجم يعادل $\frac{1}{8}$ الحجم الكلي للمحلول .

افصل المحلول عن الراسب بعد تمام الترسيب :

الراسب ٢



المحلول ٢

لا ينقع للتحليل

في هذه الحالة

٣- اذابة 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) . فهذه الطريقة تنتقل الأملاح الكبريتية للزرنيخ
والأنتيمون والقصدير إلى المحلول :

الراسب ٣



المحلول ٣

وبنتيجة الأمر يتسنى لنا تقسيم مخلوط الكاتيونات الى ثلاث فئات :

الراسب ١ : كلوريدات الفضة والزرنيقوز والرصاص .

الراسب ٣ : كبريتيدات البزموت والنحاس والكادميوم والزرنيق
والرصاص .

المحلول ٣ : الأملاح الكبريتية للزرنيخ والأنتيمون والقصدير .

هذا وبالإمكان 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) .

جدول تحليل محلول من ايونات المجموعة الأولى والعمامة

الأيونات		الكواشف	العمليات
$Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{4+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}, Hg_2^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^+, [Hg_2]^{2+}, Pb^{2+}$		٢	١
<p>الفلزات ١</p> $As^{3+}, As^{5+}, Hg_2^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}$ $(Pb^{2+}, Sn^{4+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+})$	<p>الفلزات ١</p> $AgCl, H_2C_2O_4, PbCl_2$ (تفاعلات تأكيدية انظر الجاب الخامس، بند ١٦، ص ٣٦٤)	<p>HCl ١، ٢</p>	<p>ترسيب كلوريدات كانيونات من الفضة</p>
<p>الفلزات ٢</p> $S + SnS_2, SnS, Sb_2S_3, Sb_2S_5, As_2S_3, As_2S_5, Hg_2S(PbS), Cds, CuS, Bi_2S_3$		<p>H₂S (مع الصفين)</p>	<p>ترسيب كبريتيدات المجموعة الزرقة والزيات الكبريتية للمجموعة الخامسة</p>
<p>الفلزات ٣</p> $S^{2-} + NH_4^+ + SnS_4^{2-}, SnS_3^{2-}, AsS_4^{3-}$		<p>(NH₄)₂S + (NH₄)₂S₂ (مع الصفين)</p>	<p>إزالة الزرقات الكبريتية للمجموعة الخامسة (الراب ٢)</p>

الأيونات		الكواشف	العمليات
<p>الفلزات ٣</p> $S + SnS_2, Sb_2S_3, As_2S_3$		<p>HCl (عنف)</p>	<p>تكوين الأملح الكبريتية (الفلزات ٣)</p>
<p>الفلزات ٤</p> $Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	<p>الراب ٥ $As_2S_3 + S$</p>	<p>HCl (مركز مع الصفين)</p>	<p>تحليل الراب ٤ الطريقة الأولى (حقيقية) : إزالة الراب ٤ جزئياً</p>
<p>الفلزات ٥</p> AsO_4^{3-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٦، ص ٣٨٠)		<p>HNO₃ أو NH₄OH + H₂O₂</p>	<p>إزالة الراب ٥ والكشف عن As⁵⁺</p>
<p>الفلزات ٦</p> Sn^{2+} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٨، ص ٣٨٦)	<p>الراب ٦</p> Sb (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٧، ص ٣٨٤)	<p>Fe (مع الصفين)</p>	<p>الكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير (الفلزات ٤)</p>

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

(ب) يمكن الكشف عن القصدير كذلك بتفاعل تلوين اللهب أو بواسطة تفاعلات أخرى (انظر بند ٨ ، ص ٣٨٧) .

هذا ونورد في الجدول ١٨ مخطط السير المنتظم لعملية تحليل مخلوط من ايونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة .

الطريقة الثانية (كربونات - نشادرية) . تقوم طريقة التحليل هذه على التباين في مدى تأثير $(NH_4)_2CO_3$ على المركبات الكبريتية لايونات المجموعة التحليلية الخامسة .

١ - إذابة الراسب ٤ جزئياً : عالج الراسب ٤ المغسول والحاوي على المركبات الكبريتية بعشر نقاط من محلول $(NH_4)_2CO_3$ الذي تضاف إليه مسبقاً نقطة من محلول NH_3 بهدف تعديل البيكربونات الموجودة فيه . افصل الراسب بألة الطرد المركزي .

المحلول ٤ أ	الراسب ٥ أ
$AsO_4^{3-} . AsS_4^{3-}$	$Sb_2S_5 . SnS_2$

٢ - إذابة الراسب ٥ أ والكشف عن ايونات الأنتيمون والقصدير : اغسل الراسب ٥ أ بمحلول ضعيف من النشادر ثم أذبه في عشر نقاط من HCl المركز . اكشف في المحلول عن ايونات الأنتيمون والقصدير كما هو مبين في الطريقة الأولى .

٣ - الكشف عن الزرنيخ : حنض 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 في محلول NH_3 وافصل الكبريت المتحرر ثم تأكد في الراشح من وجود ايونات الزرنيخ (انظر بند ٦ ، ص ٣٨٠) . هذا ويتضمن الجدول ١٨ مخططا للتحليل بهذه الطريقة أيضا .

بند ١١ - 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 يشرح في تفيد 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 في عملية التحليل لا بد من دراسة المادة باهتمام وتدوين نتائج المشاهدة (اللون والرائحة والحالة التجمعية والشكل البلوري ، 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 التمهيديّة التالية :

١ - عيّن قيمة pH المحلول بواسطة دليل مناسب .

٢ - يبيّن بتفاعلات موافقة ما إذا كانت توجد في المحلول المدرّوس كاتيونات تشترك في عملية التحليل اللاحقة مثل NH_4^+ و Na^+ و K^+ وغيرها .

٣ - تأكد من احتواء المحلول أو عدم احتوائه على ايونات تتأكسد وتختزل في عملية التحليل (Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، As^{3+} ، As^{5+} وغيرها) .

سير عملية التحليل

بعد إجراء التجارب التمهيديّة على عينات مستقلة من المحلول المدرّوس يبدأ بعملية التحليل المنتظمة .

١ - ترسيب كلوريدات كاتيونات فئة الفضة : لترسيب الكلوريدات أضف إلى المحلول المدرّوس حجماً مائلاً من حمض الهيدروكلوريك ذي التركيز ١.٢ ع .

الراسب ١	المحلول ١
كلوريدات كاتيونات فئة الفضة $PbCl_2 . Hg_2Cl_2 . AgCl$	كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة والرابعة (ما عدا Ag^+ و $[Hg_2]^{2+}$ وجزئياً Pb^{2+}) والمجموعة الخامسة + HCl (بكمية زائدة)

عظمة غسيل محلول من كاتيونات المجموعة الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة

الجدول ١٩

المسلمات	الكربنت	المسلمات	المسلمات
١	٢	٣	٤
ترسيب كلوريدات كاتيونات ثمة الفضة	HCl ١,٢	كربونات المجموعة الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Hg ₂ Cl ₂ , AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂	كاتيونات المجموعة الأولى والثانية والثالثة والرابعة والخامسة الأملاح الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻
ترسيب الكبريتيدات والوكريات الكبريتية لأيونات المجموعة الرابعة والخامسة	H ₂ S	١ كربونات ثمة الفضة: AgCl, PbCl ₂ , Hg ₂ Cl ₂ الراسب ١ يترسب كما هو مبين في الجدول الخامس ١، ١٦ ص ٣١٤	الأملاح الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻
فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة من الوكريات الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة	(NH ₄) ₂ S + (NH ₄) ₂ S ₂ (مع التسخين)	٢ الراسب ٢ كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة (م.ا.ع.ا. و Ag ⁺ و Pb ²⁺ و [Hg ₂] ²⁺ و [Hg] ²⁺): PbS, Bi ₂ S ₃ , CuS, CdS و PbS, HgS, Bi ₂ S ₃ والوكريات الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: As ₂ S ₃ , As ₂ S ₅ , Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₅ , SnS, SnS ₂ , S + SnS ₂	الأملاح الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻

المسلمات	الكربنت	المسلمات	المسلمات
١	٢	٣	٤
فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة من الوكريات الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة	(NH ₄) ₂ S + (NH ₄) ₂ S ₂	٣ يترسب الراسب ٣ كما هو مبين في الجدول الخامس ١، ١٦ ص ٣١٦ (تحليل ثمة النظم)	يترسب كبريتيدات كاتيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻
ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة	NH ₃ + (NH ₄) ₂ S	٤ الراسب ٤ كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الخامسة: MnS, FeS, FeS, CoS, NiS, ZnS, Al(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , ZnS	الأملاح الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻
ترسيب كبرونات كاتيونات المجموعة الثانية (بعد فصل الأيونات S ²⁻)	HCl (١) الفلان (ب) NH ₃ + (NH ₄) ₂ CO ₃	٥ الراسب ٥ كبرونات كاتيونات المجموعة الثانية: BaCO ₃ , SrCO ₃ , CaCO ₃	الأملاح الكبريتية لأيونات المجموعة الخامسة: S ²⁻ , SnS ²⁻ , NH ₄ ⁺ , SbS ₂ ⁻ , AsS ₄ ³⁻

قم بتحليل كل من الراسب ٣ والمحلل 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 عوضاً عن بولي كبريتيد الأمونيوم لأن كبريتيد القصديروز لا يذوب عملياً في كبريتيد الأمونيوم كما أن بولي كبريتيد الأمونيوم يؤكسد الزرنيخوز والأنتيمونوز والقصديروز إلى مركبات ذات تكافؤ أعلى .

٤ - ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة : إذا أضفنا إلى نقطة أو نقطتين من المحلول ٢ نقطة أو نقطتين من محلول النشادر ، فإنه يتكون في حال وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة راسب من الكبريتيدات والهيدروكسيدات . عندئذ ينبغي ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة من المحلول ٢ بأكمله ومن ثم تحليل الراسب حسب الطريقة المذكورة آنفاً (انظر الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص ٣١٢ وبند ٣٤ ، ص ٣٢٨) .

المحلل ٤	الراسب ٤
كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية + الثالثة : $S^{2-} + NH_4OH +$	كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة $Cr(OH)_3 + ZnS + MnS + Fe_2S_2$
	$FeS + CoS + NiS + Al(OH)_3$

وليس من الضروري أن يضاف NH_4Cl أثناء ترسيب كبريتيدات وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة . ذلك لأن أملاح الأمونيوم تتكون أثناء تعديل المحلول ٢ الحمضي بالنشادر .

٥ - ترسيب كربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية : ينقل المحلول ٤ إلى جفنة بورسلين صغيرة ويحمض فوراً بحمض الهيدروكلوريك ثم يغلى (تحت نافذة سحب الغازات) حتى يتحرر منه كلياً كبريتيد الهيدروجين المتكون أثناء العملية . والهدف من ذلك هو تفادي أكسدة الايونات S^{2-} إلى الايونات SO_3^{2-} (تجربة ورقة الدليل المبلة بمحلول أسيتات الرصاص والتي تسود في وجود H_2S) . يستعمل

افصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزي وأبدأ بدراسته كما هو مبين عند وصف تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة (انظر الباب الخامس ، بند ١٦ ، ص ٣٦٤) .

٢ - ترسيب الكبريتيدات وغيرها من المركبات الكبريتية لايونات المجموعتين الرابعة والخامسة : مرر كبريتيد الهيدروجين في 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 في اليوم التالي ، وجب نقله إلى كأس «بيكر» أو جفنة بورسلين وغليه فوراً (تحت نافذة سحب الغازات) حتى يتحرر منه H_2S كلياً . والهدف من ذلك هو تفادي أكسدة الايونات S^{2-} إلى SO_3^{2-} . فني وجود الايونات ترسب كبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم .

المحلل ٢	الراسب ٢
كاتيونات المجموعات الأولى والثانية والثالثة + $H_2S + HCl$ (كمية زائدة)	كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة (ما عدا $Ag^+ , [Hg_2]^{2+}$ وجزئياً $Pb^{2+} , Bi_2S_3 , CuS , CdS$ ، $(PbS)HgS$ والمركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة $S + SnS_2 , SnS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5$
	أما إذا احتاج الأمر تحليل المحلول ٢ رأساً ، فلا داعي عندئذ لفصل H_2S بالغليان .

٣ - فصل كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة عن المركبات الكبريتية لايونات المجموعة الخامسة : عالج الراسب ٢ مرتين مع التسخين بمحلول مخلوط من كبريتيد الأمونيوم وبولي كبريتيد الأمونيوم وافصل محتويات الأنبوب كل مرة بآلة الطرد المركزي . فتذوب المركبات الكبريتية المتكونة عن أيونات المجموعة الخامسة ، في حين تبقى كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة في الراسب .

المحلل ٣	الراسب ٣
الأملح الكبريتية للمجموعة الخامسة : $SbS_4^{3-} + AsS_4^{3-}$	كبريتيدات كاتيونات المجموعة الرابعة : $(PbS)HgS , CdS , CuS , Bi_2S_3$
$S^{2-} + NH_4^+ + SnS_3^{2-}$	

المحلول ٤ الخالي من الايونات S^{2-} لترسيب كربونات المجموعة التحليلية الثانية (انظر الباب الثالث، بند ٢٦، ص ٢٠٠)

المحلول ٥	الراسب ٥
كاثيونات المجموعة الأولى :	كربونات كاثيونات المجموعة الثانية :
NH_3 ، Mg^{2+} ، Na^+ ، K^+ ، NH_4^+	$BaCO_3$ ، $SrCO_3$ ، $CaCO_3$

يحلل كل من الراسب ٥ والمحلول ٥ كما هو وارد في الباب الثالث (بند ٢٥ . ص ١٩٧ وبند ٢٦ . ص ٢٠٠) .

هذا ويتضمن الجدول ١٩ مخططا عاما لفصل مخاليط كاثيونات المجموعات التحليلية الخمسة بطريقة كبريتيد الهيدروجين .

بند ١٢ - تعليمات عامة حول كيفية تحليل الكاثيونات

١ - ان معرفة الخواص التحليلية للكاثيونات معرفة دقيقة أمر هام جدا أثناء دراسة الأيونات . ولذلك ، فانه ينبغي في هذه المرحلة من العمل في مخبر التحليل الكيفي أن توضح العلاقة بين جميع الكاثيونات 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 (في وسط قلوي) و $KMnO_4$ و KI (في وسط حمضي) ... الخ . ولا بد أيضا من ربط خواص الايونات بوضع العناصر في جدول مندلييف الدوري وبينتها الألكترونية .

٢ - نادرا ما نضطر أثناء العمل الى اجراء تحليل منتظم على مخاليط من الكاثيونات معقدة جدا . فغالبا ما تكون المهمة الموضوعية أمامنا هي التحري في المادة المدروسة عن وجود أو عدم وجود عناصر منفردة تهم المثلل الكيميائي أو الجيولوجي أو الكيميائي التقني . وأحيانا يكون تركيب المادة المدروسة معروفا مسبقا ، ولكن يطلب تحديد وجود شوائب غريبة فيها . ولهذا كله ينبغي اتقان

طرائق تحليل مخاليط معقدة من الكاثيونات اتقانا جيدا والتعلم على اجراء التحليل المنتظم للكاثيونات كيفما وجدت في المحلول .

٣ - 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) غرض النظر عن التعليقات الخاصة بضرورة التأكد من تمام الترسيب والغسل وغيرها ؛
- (٥) ادخال كميات زائدة عن اللازم من الكواشف التي تشكل معقدات غير مرغوب فيها ؛
- (٦) العيوب التي 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 - ان القضية الهامة جدا في عدد من الحالات هي طرق التحليل وليس «النشخيص» (الكشف) بواسطة الكواشف الخاصة بهذه العناصر أو تلك . ولهذا يجب أن نعي اهتماما خاصا لطرق فصل الايونات وتركيز الكميات الضئيلة من المواد المحددة وكذلك فصل أو تخميد الشوائب الغريبة التي تعيق التحليل وغير ذلك .

٥ - ينبغي الأخذ بعين الاعتبار أن أكثر نتائج التحليل دقة هي التي يتم الحصول عليها بجمع طرق التحليل الكيميائية والفيزيائية والفيزيو- كيميائية .

لذلك فلا بد أثناء دراسة طرق التحليل الكيميائية من أن نعي الاهتمام اللازم للطرق الأخرى وأن نتعرف عليها من مختلف المراجع .

معلومات موجزة عن التفاعلات التحليلية لبعض العناصر النادرة

بند ١ - المميزات التحليلية العامة لأيونات الفانديوم والموليبدنوم والتنجستن

كانت بعض العناصر ، كالليثيوم والبريليوم والتيتانيوم والزركونيوم والفانديوم والموليبدنوم والتنجستن وغيرها ، تنسب حتى وقت قريب إلى العناصر النادرة . بيد أن هذه العناصر ومركباتها تستخدم في الوقت الحاضر على نطاق واسع في فروع الصناعة والتكنيك المختلفة بحيث لم تعد تعتبر عناصر نادرة . ولهذا ، فإن المحللين الكيميائيين يقومون في أغلب الأحيان بإجراء تحاليل على مركبات طبيعية متنوعة ومواد صناعية تحوى في تركيبها التيتانيوم والفانديوم والموليبدنوم والتنجستن وعناصر أخرى .

إن الكشف عن أيونات بعض العناصر النادرة لا بدخل ضمن المخطط العادى لطريقة التحليل بكبريتيد الهيدروجين ، لذا يستحسن أن تنسب هذه الأيونات إلى مجموعة الأيونات حيث أن الكشف عنها أو فصلها لا يتم غالباً بطرق الترسيب العادية فقط وإنما يحتاج إلى طرق خاصة (كالاستخلاص والتقطير وطريقة التحليل الكروماتوغرافية وطريقة التحليل بالطيف الضولى وغيرها) .

ستتطرق في البداية إلى تأثير كل من كبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الأمونيوم على الأيونات V^{5+} و Mo^{6+} و W^{6+} .

لا يرسب H_2S في محلول حمضى الفانديوم على هيئة كبريتيد وإنما يختزل حمض الفانديك إلى أيونات ثنائى الفانديل $V_2O_4^{2+}$ (يتلون المحلول بلون أزرق) وذلك على غرار المختزلات الأخرى (SO_2 ، $H_2C_2O_4$ وغيرهما) :



٦ - راقب ما هي التعقيدات التي قد تصادف :

- (١) أثناء ترسيب كلوريدات فئة الفضة بمحضر الهيدروكلوريك ؛
- (٢) أثناء ترسيب الانهيدريدات الكبريتية والكبريتيدات لكاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة ؛
- (٣) عند فصل الأنهيدريدات الكبريتية والكبريتيدات لأيونات المجموعتين الخامسة والسادسة تحت تأثير كبريتيد وبولى كبريتيد الأمونيوم ؛
- (٤) عند ترسيب كاتيونات المجموعة الثالثة بكبريتيد الأمونيوم ؛
- (٥) ما هي الكاتيونات التي قد تترسب أثناء تمرير كبريتيد الهيدروجين وذلك إلى جانب كبريتيدات المجموعة الرابعة والأنهيدريدات الكبريتية للمجموعة الخامسة ؟
- (٦) ما هو تأثير المؤكسدات والمختزلات أثناء السير المنتظم للتحليل ؟
- (٧) لماذا تختفى أحياناً كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية أثناء السير المنتظم للتحليل ؟

تنسب أحيانا ايونات الموليبدنوم (VI) إلى المجموعة التحليلية الخامسة .
لا يترسب H_2S كبريتيد التنجستن في محلول حمضي . وفي محلول قلوي يكون
الملح الكبريتي K_2WS_4 وهذا الملح يتكون أيضا من جراء تأثير كبريتيد الأمونيوم
على المحاليل الحاوية على W^{6+} . وعند تكميض محلول يحوي الملح الكبريتي
للتنجستن يظهر راسب بني فاتح من WS_3 يذوب في محلول $(NH_4)_2S$ مكونا
. WS_2

تنسب ايونات التنجستن (VI) أحيانا إلى المجموعة التحليلية الخامسة ، وذلك
على غرار الايونات Mo^{6+} .

يبد أن الايونات W^{6+} و Mo^{6+} و V^{5+} تتمتع بعدد من الخواص التي
تتصف بها ايونات اللافلزات ، لذا فإن ايونات هذه المجموعة تعتبر ايونات انتقالية
(وسطية) بين كاتيونات الفلزات و أنيونات اللافلزات ، وغالبا ما تدرس وتصنف
في عداد مجموعة الأنيونات كأيونات من الشكل VO_3^- و MoO_4^{2-} و WO_4^{2-} .

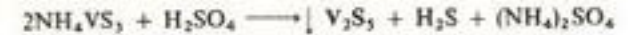
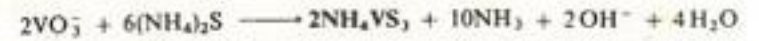
بند ٢ - تفاعلات ايونات الفانديوم

ان مركبات الفانديوم المعروفة في الكيمياء التحليلية هي مركبات الفانديوم (III)
و (III) و (IV) و (V) وأهمها مركبات الفانديوم الخماسي التكافؤ والتي تسمى
بالفانديات . وتلعب مركبات الفانديوم (V) دور المؤكسدات في وسط شديد
الحمضية .

خواص الفانديات : المحاليل المائية لفانديات البوتاسيوم والصوديوم عديمة اللون
و ذات تفاعل قلوي . والفانديات الوحيدة الذوابة هي فانديات الفلزات القلوية ،
بينما لا يذوب القسم الأكبر من الأملاح الأخرى في الماء . وتتلون المحاليل المائية
لفانديات عند تكميضها بلون أصفر برتقالي وذلك بسبب تشكل البولي فانديات .
تعتبر الفانديات مشتقات لحمض الميتافانديك HVO_3 ، وهو حمض ضعيف ذو
خواص أمفوتيرية واضحة :

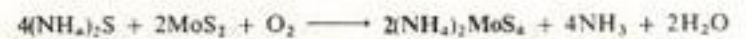


يميل الفانديوم إلى الترسيب مع كاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة ومع
التنجستن والموليبدنوم . وذلك عند ترسيبها بكبريتيد الهيدروجين من محلول حمضي .
أما كبريتيد الأمونيوم . فلا يرسب الفانديوم نظرا لشكل ملح كبريتي ذي لون بني .
فعند إضافة حمض ما يتفكك ملح الفانديوم الكبريتي (حيث يتكون راسب بني من
: V_2S_5)



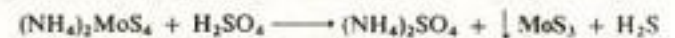
تنسب ايونات الفانديوم أحيانا إلى المجموعة التحليلية الخامسة نظرا لأنها تميل أثناء
التفاعل مع $(NH_4)_2S$ إلى تشكيل أملاح كبريتية (على غرار أيونات الزرنيخ
والانتيمون والقصدير الرباعي التكافؤ) تتفكك بالأحماض معطية مركبا كبريتيا
للفانديوم V_2S_5 . ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن ايونات الفانديوم لا تترسب كليا
مع أية مجموعة تحليلية أثناء عملية التحليل بكبريتيد الهيدروجين .

يحتزل كبريتيد الهيدروجين في وسط حمضي MoO_4^{2-} إلى Mo^{4+} و Mo^{5+} ،
وعندئذ يتلون المحلول بلون أزرق ، ثم يظهر بعد ذلك راسب بني من MoS_3 يذوب
في محلول $(NH_4)_2S$ مكونا الملح الكبريتي $(NH_4)_2MoS_4$ ذا اللون الأحمر :



يتكون الملح الكبريتي أيضا عند تمرير H_2S في محلول قلوي 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 :



ويستخدم هذا التفاعل لفصل الايونات MoO_4^{2-} عن غيرها من الأنيونات
والكاتيونات .

هذه المركبات في الكيمياء التحليلية هي مركبات التنجستن سداسي التكافؤ أى التنجستات .

خواص التنجستات : المحاليل المائية لتنجستات البوتاسيوم والصوديوم عديمة اللون وذات تفاعل قلوئى . والتنجستات الوحيدة الذوابة هي تنجستات الفلزات القلوية والمغنسيوم والأمونيوم . أما الأملاح الأخرى فلا تذوب في أغلب الأحيان . ولا تذوب $PbWO_4$ في حمض الخليك المخفف .

تعتبر التنجستات مشتقات لحمض التنجستيك 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 اللامالى أصفر اللون ويزدوب في محلول الشادر وفي القلويات ولا يذوب في الأحماض (خلاقاً لـ H_2MoO_4) ، ويكون مع الأحماض العضوية مركبات معقدة .

يختزل W^{6+} في وسط حمضى تحت تأثير المختزلات (فلز الخارصين والايونات Fe^{2+} و Sn^{2+} وغيرها) حيث يتحول من جراء ذلك إلى مركبات ذات درجة أكسدة أدنى وملونة بألوان مختلفة :

الايون WO_2^- عديم اللون ؛

$(WO_2)_2WO_4$ أزرق اللون ؛

WO_2 بنى اللون .

هذا ويستعان بالتفاعلات التالية للكشف عن الايونات WO_2^- .

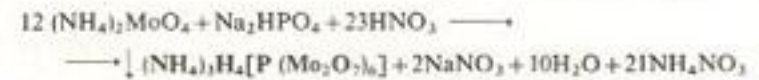
اختزال W^{6+} إلى W^{5+} : نقط على صفيحة من البورسلين نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس وحمض الهيدروكلوريك المركز و 3-5 نقاط من محلول $SnCl_2$. عندئذ يختزل W^{6+} إلى W^{5+} ويتلون المحلول بلون أزرق :



يجرى تفاعل مماثل مع الايونات MoO_4^{2-} حيث تختزل إلى أزرق الموليبدوم . وهذا فإنه في حال وجود ايونات الموليبدات يجب أن تحاصر هذه الايونات مسبقاً بشيوسيانات البوتاسيوم . عندئذ يتكون مركب معقد أحمر يزول لونه في حمض

Mo^{3+} و Mo^{2+} من لون بنى مسود .
وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الموليبدات

التفاعل مع الفوسفات : تعطى الأيونات MoO_4^{2-} في وجود الايونات PO_4^{3-} وفي وسط من حمض النتريك راسباً بلورياً أصفر من فوسفو موليبدات الأمونيوم وهذا الأخير عبارة عن ملح لحمض الفوسفوموليبديك $(NH_4)_2H_4[P(Mo_2O_7)_6]$:



الاختزال إلى أزرق الموليبدوم : تختزل أيونات حمض الموليبديك إلى أزرق الموليبدوم 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 . $K_2[MoO(NCS)_3]$. ولإجراء التفاعل تنقط على ورقة ترشيح نقطة من المحلول المدروس ونقطة من كل من المحلولين $KNCS$ و $SnCl_2$. ففي 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 (مثلاً $Na_2S_2O_3$) .

إذن . فوجود الأيونات Fe^{3+} في المحلول لا يعرقل الكشف عن الايونات MoO_4^{2-} بهذا التفاعل . ولكن الايونات F^- و PO_4^{3-} هي التى تعرقل تفاعل الكشف هذا .

بند ٤ - تفاعلات ايونات التنجستن

يشبه التنجستن إلى حد كبير العنصر المجاور له في الجدول الدورى أى الموليبدوم . ويكون التنجستن في مركباته ثلاثى أو رباعى أو خماسى أو سداسى التكافؤ . وأهم

الكشف عن الأنيونات

الباب الثامن

الخواص العامة للأنيونات

أ - القسم النظري

بند ١ - 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 (مثلاً Fe^{3+}) والأنيونات ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو NCS^- مثلاً) حيث يرافق ذلك تكوين مركبات تتمتع بخواص مميزة (في مثالنا هنا يكون $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ أزرق اللون و $Fe(NCS)_2$ أحمر اللون) . ومن الطبيعي الافتراض بأن الكشف عن الأنيونات يتم عن طريق استخدام محاليل من أملاح الكاتيونات (Fe^{3+} مثلاً) تعطى بتفاعلها مع الأنيونات (في هذه الحالة $[Fe(CN)_6]^{4-}$ أو NCS^-) مركبات موافقة ذات خواص مميزة .

فمثلاً ، نستخدم من أجل الكشف عن كاتيونات الرصاص تفاعلات مع الأنيونات التالية : الكرومات واليوديدات والكلوريدات والكبريتات وغيرها . ومن ناحية أخرى ، فإنه يمكن الكشف عن الأنيونات المذكورة بواسطة كاتيونات الرصاص التي تعطى بتفاعلها معها الرواسب التالية : $PbCrO_4$ أصفر و PbI_2 أصفر ذهبي و $PbCl_2$ أبيض وسهل الذوبان في الماء الساخن و $PbSO_4$ أبيض يذوب في 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 .

الهيدروكلوريك المركز . ويشكل التنجستن مع الثيوسيانات معقداً أصفر يختزل بفعل $SnCl_2$ إلى W^{5+} ذي اللون الأزرق . ففي هذه الحالة يتم الكشف عن الأنيونات WO_4^{2-} على النحو التالي : تنقط على ورقة ترشيح نقطة من حمض الهيدروكلوريك المركز ونقطة من المحلول المدروس ونقطة من كل من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم وكلوريد القصديروز . فيظهر في وسط البقعة في أول الأمر لون أخضر مصفر ناجم عن $H_2[WO(NCS)_2]$. لا يلبث أن يتحول بعدئذ إلى لون أزرق ناجم عن تشكل W_3O_9 .

(أ) أملاح الباريوم الذوابة (انظر بند ١) ؛
(ب) نترات الفضة (انظر بند ١) ؛

(ج) أملاح الرصاص الذوابة والتي تتكون مركبات ضعيفة الذوبان مع

الأيونات التالية : F^- ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، CN^- ، S^{2-} ، $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ،

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ، VO_3^- ، VO_4^{3-} ، BO_3^- ، CO_3^{2-} ، $C_2O_4^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ،

SiO_3^{2-} ، CrO_4^{2-} ، WO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، MoO_4^{2-} ؛

(د) مخلوط المغنيسيا ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$) الذي يتكون مركبات

ضعيفة الذوبان مع الأيونات التالية : F^- ، SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ،

AsO_4^{3-} ، WO_4^{2-} وغيرها .

٢ - الكواشف العامة التي تؤكسد الأيونات - المختزلات . مثال ذلك برمنجنات

البوتاسيوم . التي يزول لونها في وسط من حمض الكبريتيك وتحت تأثير

الأيونات - المختزلات التالية : Cl^- ، Br^- ، I^- ، CN^- ، NCS^- ، S^{2-} ،

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ ، NO_2^- ، $C_2O_4^{2-}$ ، SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، AsO_3^{3-} ، SeO_3^{2-} ، TeO_3^{2-} .

٣ - الكواشف العامة التي تختزل الأيونات - المؤكسدات . مثال ذلك : حمض

يوديد الهيدروجين (أو يوديد البوتاسيوم في محلول حمضي) الذي يختزل

الأيونات - المؤكسدات التالية مكونا يودا حرا : NO_2^- ، CrO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ،

AsO_4^{3-} ، VO_3^- ، MoO_4^{2-} ، $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

٤ - الكواشف العامة التي تسمح باجراء التجارب على أيونات الأحماض الطيارة .

مثال ذلك حمض الهيدروكلوريك المخفف الذي يفكك أملاح الأحماض الطيارة

مكونا أحماضا حرة (H_2CO_3 ، H_2SO_3 ، HNO_2 ، H_2S ، HCN ، CH_3COOH) .

٥ - الكواشف العامة ، التي تفكك الأيونات وأملاحها مكونة نواتج أبسط .

وكمثال عليها نذكر حمض الكبريتيك المركز ، الذي يفكك العديد من

أيونات ليس فقط للأحماض الطيارة ، وإنما أيونات 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 الأيونات : يمكن تقسيم الطرائق المعروفة في

الكشف عن الأيونات الى ثلاث مجموعات رئيسية :

فأيونات الباريوم تتكون أملاحاً ضعيفة الذوبان مع الأيونات التالية : F^-

(فلوريد) و BO_3^- (بورات) و CO_3^{2-} (كربونات) و CO_3^{2-} (أكسالات) و SO_3^{2-}

(كبريتيت) و $S_2O_3^{2-}$ (ثيوكبريتات) و SO_3^{2-} (كبريتات) و SiO_3^{2-} (سليكات)

و CrO_4^{2-} (كرومات) و PO_4^{3-} (فوسفات) و AsO_3^{3-} (زرنيخيت) و AsO_4^{3-}

(زرنيخات) و VO_3^- (فاندات) و MoO_4^{2-} (مولبيدات) و WO_4^{2-} (تنجستات)

وغيرها .

وتتكون أيونات الفضة أملاحاً ضعيفة الذوبان مع الأيونات التالية : Cl^-

(كلوريد) و Br^- (بروميد) و I^- (يوديد) و CN^- (سيانيد) و NCS^-

(ثيوسيانات) و SO_3^{2-} (كبريتيت) و $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (حديدو سيانيد) و $[Fe(CN)_6]^{3-}$

(حديدو سيانيد) و BO_3^- (بورات) و CO_3^{2-} (كربونات) و $C_2O_4^{2-}$ (أكسالات)

و S^{2-} (كبريتيد) و $S_2O_3^{2-}$ (ثيوكبريتات) و SiO_3^{2-} (سليكات) و CrO_4^{2-}

(كرومات) و PO_4^{3-} (فوسفات) و AsO_3^{3-} (زرنيخيت) و AsO_4^{3-} (زرنيخات)

و VO_3^- (فاندات) و MoO_4^{2-} (مولبيدات) و WO_4^{2-} (تنجستات) وغيرها .

بند ٢ - التصنيف التحليلي للأيونات

يعتمد تقسيم الأيونات الى مجموعات على علاقتها بمختلف الكواشف كموالحيل

أملاح الباريوم والاسترنسيوم والكالسيوم والمغنسيوم والفضة والرصاص وغيرها

وعلى علاقتها بالأحماض والمؤكسدات والمختزلات وما شابهها . فالأيونات تعطى

بتفاعلها مع هذه الكواشف رواسب ضعيفة الذوبان وغازات ومركبات ملونة

بالوان مميزة . هذا ولا يوجد تصنيف تحليلي للأيونات عام ومتعارف عليه .

الكواشف العامة والأيونات : ان الكواشف التي تمكثنا من تحديد انتماء

الأيونات المدروسة الى هذه المجموعة أو تلك وتسمح بفصل مجموعة من الأيونات

عن أخرى ، تصنف حسب طبيعة تأثيرها على النحو التالي :

١ - الكواشف العامة التي ترسب أيونات معينة على هيئة مركبات ضعيفة

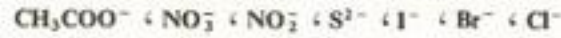
الذوبان . مثال ذلك :

وكذلك الأنيونات (التي لا نتعرض لدراستها في هذا الكتاب) مثل NCS^- ، CN^- ، ClO_4^- ، ClO_3^- ، BrO_3^- ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ، $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ، Fe^{3+} ، Se^{2-} .
اذن ، فأنيونات المجموعة الأولى لا تترسب بأيونات الباريوم .

وتتنسب الى المجموعة الثانية الأنيونات التي تتكون مع ايونات الباريوم أملاحا ضعيفة الذوبان في الماء (انظر بند ١ ، ص ١٦٤) ، وتعرض في هذا الكتاب الى البعض منها مثل : CO_3^{2-} ، SO_3^{2-} ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، CrO_4^{2-} ، SiO_3^{2-} ، AsO_3^{3-} ، BO_2^- ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} .

اذن تعطى أنيونات المجموعة الثانية عند تفاعلها مع ايونات الباريوم رواسب من أملاح الباريوم الموافقة .

بند ٣ - خواص المجموعة التحليلية الأولى للأنيونات



ان أملاح الباريوم العائدة لأنيونات المجموعة التحليلية الأولى ذوابة في الماء . وتقسم أنيونات المجموعة الأولى الى فئتين :

١ - الأنيونات التي تكون أملاح الفضة العائدة لها غير ذوابة عمليا في الماء وفي حمض النتريك المخفف البارد : $\text{S}^{2-} ، \text{I}^- ، \text{Br}^- ، \text{Cl}^-$.

٢ - الأنيونات التي تذوب أملاح الفضة العائدة لها في الماء : $\text{NO}_2^- ، \text{NO}_3^- ، \text{CH}_3\text{COO}^-$.

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 متجنبنا وتعطى مع Br^- راسبا أصفر متجنبنا ومع I^- راسبا أصفر باهتا متجنبنا 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

١ - الطرائق المنتظمة . التي 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 في عينة واحدة من المحلول المدروس .

تستخدم الطرائق المنتظمة في الكشف عن الأنيونات لدراسة المخاليل غير المعقدة . أما التحليل المنتظم لمخاليل من الأنيونات أكثر تعقيدا فيحتاج الى عدد أكبر من العمليات . ولهذا السبب تزداد درجة توسخ المحلول المدروس بالشوائب الغريبة التي تدخل عند اضافة الكواشف الجديدة . وبنتيجة ذلك . يصبح الكشف عن الأنيونات في نهاية عملية التحليل أمرا صعبا جدا .

ان مخططات طرائق هذه التحاليل معقدة وضخمة . الأمر الذي يجعلها لا تطبق عمليا على نطاق واسع .

٢ - طرائق التحليل الجزئية . وتعتمد على الكشف عن الأنيونات في عينات منفردة من المحلول المدروس . وهي تستخدم بنجاح في تحليل مخاليل لا تحتوي على أنيونات تعرقل بعضها بعضا . أما تحليل المخاليل الأكثر تعقيدا فيتطلب تجزئتها مسبقا الى مجموعات مستقلة . وهناك العديد من الأنيونات التي يمكن الكشف عنها بالطريقة الجزئية حتى ولو كانت متواجدة مع بعضها البعض . ويتم ذلك في عينات مستقلة من المحلول المدروس .

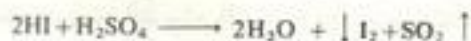
٣ - طرائق التحليل نصف المنتظمة . وتعتمد على تقسيم الأنيونات الى مجموعات . إلا أن تحليل المحلول المدروس لا يتم في عينة واحدة وإنما في عدة عينات .

وتمكننا طرائق التحليل نصف المنتظمة من الاستفادة من مزايا طريقتي التحليل المنتظمة والجزئية .

تصنيف الأنيونات استنادا الى ذوبانية أملاح الباريوم : يعتمد في هذا الكتاب على التصنيف الذي تقسم بموجبه الأنيونات الى مجموعتين تحليليتين :

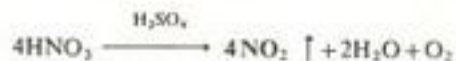
تتنسب الى المجموعة الأولى الأنيونات التي تعطى بتفاعلها مع ايونات الباريوم أملاحا ذوابة في الماء : $\text{NO}_2^- ، \text{CH}_3\text{COO}^- ، \text{NO}_3^- ، \text{S}^{2-} ، \text{I}^- ، \text{Br}^- ، \text{Cl}^-$.

وتتأكسد أملاح حمض يوديد الهيدروجين (اليوديدات) حتى في البرد حيث تنطلق اليود الحر ويتحول عندئذ حمض الكبريتيك إلى SO_2 :



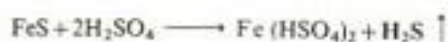
ويمكن التعرف على اليود الحر أثناء التسخين من تصاعد الأبخرة البنفسجية أو تلوينه لورقة من النشاء باللون الأزرق .

تتفكك جميع أملاح حمض النتريك (النترات) عند تفاعلها مع H_2SO_4 مكونة أبخرة بنية من ثاني أكسيد النتروجين :



ويؤثر حمض الكبريتيك المركز على أملاح حمض النتروزيك (النترينات) مثلا 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 :



وقد يتأكسد الكبريت مع استمرار التسخين ويتحول إلى ثاني أكسيد الكبريت :



وأخيرا تتفكك أملاح حمض الخليك (الأسيتات) محررة حمض الخليك . تأثير المؤكسدات والمختزلات : تتأكسد الأنيونات NO_2^- ، I^- ، Br^- ، Cl^- ، S^{2-} بفعل المؤكسدات القوية في ظروف موافقة . أما المختزلات القوية ، فتختزل الأنيونات NO_3^- و NO_2^- .

ولا تتأثر الأيونات CH_3COO^- نسبيا بفعل المؤكسدات والمختزلات .

والأسيتات رواسب بلورية بيضاء من $AgNO_3$ و CH_3COOAg تذوب بسهولة في الماء . هذا وإن أملاح HNO_3 هي الأملاح الوحيدة التي لا تعطي رواسب مع الأيونات Ag^+ .

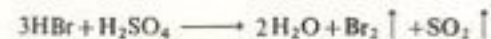
تأثير حمض الكبريتيك : لا يؤثر H_2SO_4 المخفف تأثيرا ملحوظا على أملاح حمض كلوريد الهيدروجين وحمض بروميد الهيدروجين وحمض يوديد الهيدروجين وحمض النتريك . أما أملاح حمض النتروزيك (النترينات) ، فتتفكك تحت تأثير حمض الكبريتيك المخفف معطية أبخرة بنية من NO_2 :



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 . ويمجرى التفاعل على نحو أفضل مع أملاح هذه الأحماض الجافة .

وهكذا ، فإن أملاح حمض كلوريد الهيدروجين (الكلوريدات) تتفكك كلها تقريبا وهي باردة (وتتفكك كلها على الإطلاق أثناء التسخين) بواسطة حمض الكبريتيك المركز . فيتكون عندئذ غاز كلوريد الهيدروجين العديم اللون حيث يمكن التعرف عليه بسهولة من تحوله لون ورقة عباد الشمس الزرقاء والمبللة بالماء إلى اللون الأحمر . أو من تشكل «سحب» بيضاء في وجود النشادر .

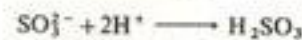
وعند تسخين أملاح حمض بروميد الهيدروجين (البروميدات) مع H_2SO_4 يتكون بروميد الهيدروجين والبروم وثاني أكسيد الكبريت :



ويمكن التعرف على غاز البروم المنطلق من اللون البني للأبخرة المتصاعدة ومن تلوينه لورقة من النشاء مبللة بمحلول يوديد البوتاسيوم باللون الأزرق .

المجموعة التحليلية الثانية : تعطى مع SO_3^{2-} راسبا بلوريا أبيض من Ag_2SO_4 ؛ ومع $S_2O_3^{2-}$ راسبا أبيض من $Ag_2S_2O_8$ يصفر بسرعة ثم يصبح بنيا ويتحول أخيرا إلى 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 .

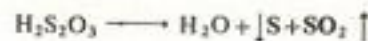
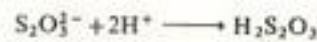
تأثير حمض الكبريتيك : يتفاعل H_2SO_4 المخفف مع أملاح حمض الكبريتوز حيث ينطلق عندئذ ثاني أكسيد الكبريت :



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 وثاني أكسيد الكبريت :

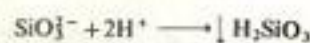


ويرافق التفاعل مع أملاح حمض الكربونيك انطلاق ثاني أكسيد الكربون الذي يمكن التعرف عليه من تعكر ماء الجير أو الباريتا .

وتتحول أملاح حمض الكروميك إلى بيكرومات ، الأمر الذي ينجم عنه تغير لون المحاليل من اللون الأصفر إلى البرتقالي :



وتتفكك أملاح حمض السليكونيك معطية حمض السليكونيك الحر :



وقد تتعرض الأنيونات لتحولات مختلفة تبعا لظروف سير تفاعل الأكسدة والاختزال ولطبيعة التأكسدات والمختزلات المستعملة . فمثلا تتأكسد الأنيونات Cl^- إلى Cl_2 وتتأكسد الأنيونات Br^- بصورة رئيسية إلى Br_2 والأنيونات I^- إلى I_2 و IO_3^- وتتأكسد ايونات النتريت إلى NO_3^- و ايونات الكبريتيد إلى S و SO_4^{2-} .
وتختزل الأنيونات NO_3^- إلى NO_2 و NO كما تختزل الأنيونات NO_2^- إلى NO .

بند ٤ - خواص المجموعة التحليلية الثانية للأنيونات

SiO_3^{2-} ، BO_2^- ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، CrO_4^{2-} ، PO_4^{3-} ، CO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_3^{2-}

خلافا لايونات المجموعة التحليلية الأولى ، التي تذوب أملاح الباريوم العائدة لها في الماء ، فإن جميع أملاح الباريوم لأنيونات المجموعة الثانية لا تذوب في الماء ، ولكنها تذوب (ما عدا $BaSO_4$) في أحماض الخليك والهيدروكلوريك والنتريك .

وتقسم المجموعة الثانية للأنيونات إلى ثلاث فئات .

١ - CO_3^{2-} ، SiO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ؛ ولا تذوب أملاح المغنسيوم العائدة لهذه الأنيونات في الماء ؛

٢ - SO_4^{2-} ، ولا يذوب ملح الباريوم العائد لهذا الأنيون في الأحماض المعدنية ؛

٣ - SO_3^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، AsO_3^{3-} ، CrO_4^{2-} ؛ وتذوب أملاح المغنسيوم العائدة لهذه الأنيونات في الماء ، أما أملاح الباريوم فتذوب في الأحماض 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 الأصفر . 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

والاختزال عند الأنيونات . وبفضل عملياً أن تكتب معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال بالنسبة لجميع حالات تحولات الأنيونات من حالة الأكسدة العليا إلى الدنيا وبالعكس .

ج - الأعمال المخبرية

التفاعلات المميزة لأنيونات المجموعة التحليلية الأولى

بند ٦ - تفاعلات الايونات Cl^-

يتوقف تواجد الايونات Cl^- في المحلول على وجود حمض الهيدروكلوريك HCl أو أملاحه (الكلوريدات) فيه . ويذوب أغلب الكلوريدات في الماء ما عدا كلوريدات الفضة $AgCl$ والزئبقوز Hg_2Cl_2 والرصاص $PbCl_2$ والنحاسوز $CuCl$ وكذلك أكسي 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 $AgNO_3$. ففي حال وجود الايونات Cl^- يتكون راسب أبيض متجبن من $AgCl$:



يسود 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 $AgCl$ مكوناً ايوناً معقداً $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$.

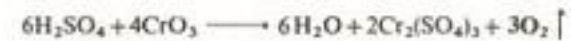
وإذا حمض الراشح بـ HNO_3 المخفف تفكك الايون المعقد وظهر الراسب $AgCl$ من جديد . فظهور الراسب يدل على وجود الايونات Cl^- في المادة المدروسة .

يؤثر حمض الكبريتيك المركز تأثيراً أكثر فعالية منه عند الحمض المخفف . وتفكك أملاح حمض الكروميك تحت تأثير H_2SO_4 المركز معطياً أنهيدريد الكروميك :



ان أنهيدريد الكروميك سام ! وهو مؤكسد قوى .

وعند غلي أنهيدريد الكروميك مع حمض الكبريتيك ينطلق غاز الأوكسجين :



تأثير المؤكسدات والمختزلات : تؤكسد المؤكسدات القوية بسهولة أنيونات أحماض الكبريتوز والثيوكبريتيك والزرنيخوز ، أما المختزلات القوية ، فمختزل 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 .

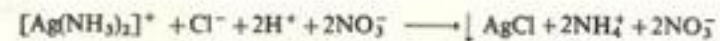
وهكذا يتأكسد الايون SO_3^{2-} بفعل المؤكسدات إلى SO_4^{2-} ويتأكسد الايون $S_2O_3^{2-}$ إلى $S_4O_6^{2-}$ و SO_4^{2-} ، والايون AsO_3^{3-} إلى AsO_4^{3-} وتختزل الايونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ بفعل المختزلات إلى S و S^{2-} ، والايون SO_3^{2-} إلى S^{2-} . والايون CrO_4^{2-} إلى Cr^{3+} ، والايون AsO_3^{3-} إلى AsH_3 و As ، والايون AsO_4^{3-} إلى AsH_3 و As .

ب - القسم العملي

بند ٥ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

من الصفات الرئيسية لأنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية كونها تدخل ، كما ذكرنا أعلاه ، في تفاعلات الأكسدة والاختزال . لذا ، فن المهم جداً أن يتمرن الطلاب بأنفسهم على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة

هذا وتجرى التفاعلات المذكورة حسب المعادلتين التاليتين :



وللتمييز بين كلوريد الفضة من جهة وبرومييد ويوديد الفضة من جهة أخرى تستخدم لإذابة الراسب محاليل منظمة مختلفة تحوى نشادراً حراً بتركيز غير كبيرة . ففي هذه المحاليل لا يذوب AgI و AgBr بينما يذوب AgCl . ومن بين هذه المحاليل نذكر المحلول المؤلف من محلول يحوى NH₃ بتركيز قدره ٠,٢٥ جزيئى جرامى و AgNO₃ بتركيز قدره ٠,٠١ جزيئى جرامى و KNO₃ بتركيز قدره ٠,٢٥ جزيئى جرامى .

ويكون تركيز النشادر الحر فى المحلول المنظم المذكور أعلاه قليلاً ؛ أضف إلى ذلك أن النشادر يوجد جزئياً فى حالة مرتبطة (على هيئة ايونات معقدة [Ag(NH₃)₂]⁺).

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل فى وسط من حمض النتريك .

٢ - يغسل الراسب AgCl جيداً لتحريره من الشوائب الغريبة .

٣ - يضاف المحلول 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 - تعرقل أنيونات حمضى سيانيد الهيدروجين (CN⁻) وثيوسيانيد الهيدروجين (NCS⁻) هذا التفاعل نظراً لأنها تشكل مع محلول AgNO₃ 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 KMnO₄ المركز و ٥ نقاط من H₂SO₄ المركز ثم سخن المحلول (تحت نافذة سحب الغازات !) . فيلاحظ عندئذ زوال لون محلول KMnO₄ جزئياً أو كلياً وانطلاق غاز الكلور الذى يمكن كشفه بواسطة ورقة من النشا مبللة بمحلول اليود (لون أزرق) .

يجرى التفاعل حسب المعادلة التالية :

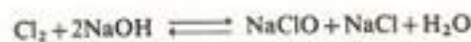


وللكشف عن Cl₂ المنطلق توجه نحو فوهة الأنبوب ورقة من النشا مبللة بمحلول اليود . فى حال وجود الكلور يظهر لون أزرق ناجم عن انطلاق اليود العنصرى :

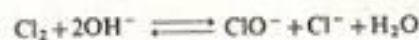


هذا وتؤثر على HCl تأثيراً مؤكسداً كل من المنجنيتات والمنجنات والبرمنجنات وثانى أكسيد المنجنيز وثانى أكسيد الرصاص وأنيديد الكروميك وأحماض الكلوريك والهيوكلوريك والنتريك وغيرها .

شروط إجراء التفاعل . ١ - تجرى جميع تفاعلات أكسدة الايونات Cl⁻ فى وسط حمضى قوى . وتتخذ كمية زائدة من حمض الهيدروكلوريك عندما يراد إجراء أكسدته . وعندما تتعرض الكلوريدات للأكسدة يمكن استخدام حمض الكبريتيك من أجل تميض المحلول . ولا تتأكسد الكلوريدات فى وسط محايد كما لا ينطلق كلور فى وسط قلوئى نظراً لأنه عند pH=7 يدخل بسهولة فى تفاعل أكسدة وإختزال ذاتى حيث يعطى مخلوط من كلوريد والهيوكلوريت :



أو بالشكل الايونى :



٢ - يفضل استخدام برمنجنات البوتاسيوم كمؤكسد ، حيث يزول لونها فى وجود الايونات Cl⁻ الأمر الذى يجعل التفاعل أكثر وضوحاً .

٣ - ينشط التسخين تفاعل الأكسدة والاختزال .

٤ - تجرى تفاعلات الأكسدة والاختزال فى المحاليل المركزة بفعالية أكبر .

- ٥- تعرقل التفاعل المختزلات القوية (بما في ذلك الايونات I^- و Br^-) التي تتأكسد بسهولة أكبر منها عند الايونات Cl^- .
- ٦- يبنى إجراء التفاعل تحت نافذة سحب الغازات نظراً لأن الكلور سام.

بند ٧ - تفاعلات الايونات Br^-

ان تواجد الايونات Br^- في محلول ما ناجم عن احتواء هذا المحلول على حمض بروميد الهيدروجين HBr أو أملاحه (البروميدات). وتذوب أغلب البروميدات في الماء ما عدا بروميدات الفضة $AgBr$ والزرنيقوز Hg_2Br_2 والرصاص $PbBr_2$ والنحاسوز $CuBr$ ، فهي ضعيفة الذوبان.

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات Br^- :

التفاعل مع نترات الفضة : تعطى الايونات Br^- (خلافًا للأيونات Cl^-) عند تفاعلها مع $AgNO_3$ راسباً أصفر باهتاً متجنباً من $AgBr$. وهذا الراسب يذوب في محاليل KCN و $Na_2S_2O_3$ غير أنه ضعيف الذوبان في محلول النشادر ولا يذوب في محلول $(NH_4)_2CO_3$ وفي المخاليط المنظمة الخاصة (انظر بند ٦ ، ص ٤٢٦).

تفاعل أكسدة حمض بروميد الهيدروجين والبروميدات إلى البروم الحر بواسطة ماء الكلور : ضع في 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 الأنبوب ، فيتلون البنزول في حال وجود الايونات Br^- بلون بني مصفر. ويمكن أن يجرى التفاعل في وجود مذيبات عضوية أخرى (كالكلورفورم وكبريتيد الكربون ورابع كلوريد الكربون والبترين والاثير وغيرها) تستخلص البروم المتحرر. ففي هذه الحالة تتلون طبقة المذيب العضوي في وجود البروم بلون أصفر أو أحمر أو بني وذلك تبعاً لتركيز البروم وطبيعة المذيب.

وبصلح هذا التفاعل للكشف عن الايونات Br^- في وجود الايونات Cl^- و I^- .

شروط إجراء التفاعل . ١- يجرى التفاعل في وسط محايد ، ويساعد تميض المحلول على الأكسدة ، ولا يجوز إجراء التفاعل في وسط قلوي نظراً لأن البروم

الحر يكون مع القلويات بروميدات وهيبوبرومينات .

٢- يجب إضافة ماء الكلور نقطة نقطة . 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- تعرقل التفاعل المختزلات القوية التي تتأكسد بماء الكلور.

٤- عندما تتواجد اليوديدات في المحلول الخاضع للتحليل ، فإنها تتأكسد هي الأخرى بماء الكلور. وعندئذ يتكون اليود الحر الذي يلون المذيب العضوي بلون بنفسجي محمر يجب اللون الناجم عن البروم. ففي مثل هذه الحالات يضاف مزيد من ماء الكلور وينخفض المحلول ، فتتأكسد عندئذ اليوديدات واليود الحر وتتحول إلى حمض اليوديك HIO_3 العديم اللون ، ويتوقف لون طبقة المذيب العضوي بعد ذلك على وجود البروم أو كلوريد البروم فيه فقط .

٥- تتأكسد البروميدات الصعبة الذوبان بواسطة ماء الكلور في ظروف أكثر تعقيداً .

التفاعل مع حمض الكبريتوز والفوكسين : ضع المحلول المدروس على زجاجة ساعة وأضف إليه ٥ نقاط من محلول مائي لأنهدريد الكروميك تركيزه ٢٥٪. وعندئذ تتأكسد البروميدات حتى وهي باردة :



تلصق على زجاجة ساعة أخرى ورقة ترشيح رطبة ومبللة بمحلول الفوكسين الذي أزيل لونه بواسطة حمض الكبريتوز الناتج من تفاعل $NaHSO_3$ مع حمض الهيدروكلوريك . تغطي الزجاجة الحاوية على المحلول المدروس بالزجاجة الملتصقة عليها ورقة الترشيح .

والهدف من هذا التفاعل هو الحصول على لون بنفسجي مزرق عند تفاعل أنجرة البروم مع حمض الكبريتيك والفوكسين .

شروط إجراء التفاعل . ١- يجرى التفاعل عند درجة حرارة الغرفة نظراً لأن التسخين ولو على حمام مائي يؤدي في وجود أيونات البروم إلى تكوين كلوريد

أو أملاحه (اليوديدات) فيه . وتذوب معظم اليوديدات في الماء ما عدا يوديدات الفضة AgI والزئبقوزا Hg₂ والرصاص PbI₂ والزرنيخيك HgI₂ والنحاس CuI والبيزموث BiI₃ فهي 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 متجنباً لا يذوب إلا في محاليل سيانيد البوتاسيوم و Na₂S₂O₃ (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 البروميديات بماء الكلور (انظر بند ٧ ، ص ٤٢٨) : ضع في 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 الأنبوب . ففي وجود الايونات I⁻ تتلون طبقة البنزول بلون بنفسجي محمر :



لا ينفصل اليود الحر عند وجود كمية زائدة من Cl₂ كما أن طبقة البنزول لن تتلون عندئذ :



ويمكن أن تقوم بدور المؤكسدات هنا أيضاً جميع المؤكسدات المستخدمة في أكسدة HCl و HBr .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يمكن إجراء تفاعل أكسدة اليوديدات بالكلور في وسط محايد على أن يضاف ماء الكلور إلى محلول اليوديد . ويسهل تحميض المحلول تفاعل الأكسدة . ولا يجوز إجراء التفاعل في وسط قلوي نظراً لأنه عند تفاعل اليود الحر مع القلويات تتكون اليوديدات والهيوبودينات وهي مركبات عديمة اللون .

٢ - ينبغي إضافة ماء الكلور نقطة فنقطة . ففي حال وجود كمية زائدة من ماء

الكروميلي CrO₂Cl₂ الذي يلون هو الآخر الورقة المبللة بحمض الكبريتوز والفوكسين .
٢ - لا ينطبق هذا التفاعل على الايونات Cl⁻ و I⁻ .

٣ - تعرقل المختزلات الكشف عن البروم .

٤ - إذا جرى التفاعل ببطء فإن النتيجة النهائية تظهر بعد مرور ١٠ - ١٥ دقيقة .

التفاعل النقطي مع الفلورسين : تخلط في أنبوب اختبار ميكروفي نقطة أو نقطتان من المحلول المدروس مع كمية صغيرة من PbO₂ وحمض الخليك . يغلغ الأنبوب بسدادة مثبت فيها قمع صغير (الشكل ٤٧) . ويغلى القمع بورقة ترشيح مشبعة بمحلول الفلورسين . وتسخن محتويات الأنبوب بحذر . فينتقل البروم الذي يتفاعل مع الفلورسين ملوناً ورقة الترشيح بلون أحمر . ومن الممكن إجراء هذا التفاعل بين زجاجتي ساعة كما هو الحال أثناء الكشف عن ايونات البروميد بواسطة حمض الكبريتوز والفوكسين .



الشكل ٤٧ . جهاز ميكروفي مزود بقمع لدراسة الغازات المفلطحة

يتحول الفلورسين تحت تأثير البروم إلى رباعي بروم الفلورسين (الايوزين) ، وهذا الأخير عبارة عن صبغة حمراء اللون .

ولكى يستخدم هذا التفاعل في الكشف عن حمض بروميد الهيدروجين أو البروميديات ، تؤكسد قبل كل شيء الايونات Br⁻ إلى بروم حر . وتم الأكسدة بواسطة ثاني أكسيد الرصاص في وسط من حمض الخليك .

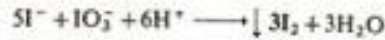
لا تعرقل الكلوريدات هذا التفاعل ، أما اليوديدات فتتأكسد في ظروف التفاعل إلى اليود ، الذي يؤثر على الفلورسين تأثيراً مائلاً لتأثير البروم . ولهذا يجب فصل اليوديدات مسبقاً . وتعرقل المختزلات هذا التفاعل أيضاً .

بند ٨ - تفاعلات الايونات I⁻

يعود تواجد الايونات I⁻ في محلول ما إلى وجود حمض يوديد الهيدروجين HI

تستمر إضافة محلول $KMnO_4$ حتى ظهور اللون الأحمر حيث تتوقف عندئذ ،
وتحتفل الكمية الزائدة من هذا المحلول بنقطة أو نقطتين من فوق أكسيد
الهيدروجين . أما الكمية الزائدة من هذا الأخير ، فتفكك عن طريق غلي المحلول .

ويكشف عن اليودات بسهولة عند إضافة يوديد البوتاسيوم إلى المحلول
الحاصل . ففي هذه الحالة ينفصل اليود بكمية أكبر منها عند الأكسدة بالبرمنجنات
مباشرة :



أكسدة حمض يوديد الهيدروجين واليوديدات بـ حمض النتروزيك : ضع نقطة
أو نقطتين من المحلول المدروس على صفيحة من الخنزف وأضف إليها نقطة من كل
من محلول النشا و KNO_2 وحمض الخليك .

يؤكسد حمض النتروزيك وأملاحه في وسط حمضى الايونات I^- إلى اليود
الذى يلون محلول النشا بلون ازرق .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل على البارد في وسط حمضى
ضعيف .

٢ - لا يتأكسد حمض بروميد الهيدروجين وأملاحه بـ حمض النتروزيك في ظروف
مماثلة .

٣ - تعرقل التفاعل المختزلات التى تتأكسد باليود الحر .

٤ - لا تتأكسد اليوديدات غير الذوابة بـ حمض النتروزيك .

التفاعل مع أملاح النحاس والزنك والرصاص والبيزموث : لقد تعرضنا أثناء
دراسة الكاتيونات إلى العديد من تفاعلات الايونات I^- . فاليوديدات تكوّن مع
أملاح النحاسيك راسباً بنياً من $CuI + I_2$. ومع أملاح الزئبكيك راسباً أحمر من
 HgI_2 يذوب في 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 البيزموث راسباً بنياً مسوداً من BiI_3

الكلور تتأكسد الايونات I^- إلى الايونات IO_3^- ، وفي محلول شديد الحمضية
من حمض الهيدروكلوريك يتكون ICl_3 ويزول لون المحلول عندئذ .

٣ - يجرى التفاعل في وجود البنزول أو غيره من المذيبات العضوية (كالكلوروفورم
وكبريتيد الكربون ورابع كلوريد الكربون والبنزين والايثير وغيرها) التى
تستخلص اليود الحر . ففي هذه الحالة تتلون طبقة المذيب العضوى بلون
بنفسجى محمر أو بنى وذلك تبعاً لتركيز اليود المتحرر وطبيعة المذيب المستعمل .

٤ - يمكن أن يستخدم بدلاً من المذيبات العضوية كاشف آخر يدل على وجود
اليود ألا وهو محلول النشا الذى يتلون بواسطة اليود بلون أزرق .

٥ - تعرقل التفاعل المختزلات القوية التى تتأكسد بواسطة ماء الكلور .

٦ - لا تتأكسد اليوديدات ضعيفة الذوبان بواسطة ماء الكلور .

تفاعل أكسدة حمض يوديد الهيدروجين واليوديدات بواسطة برمنجنات
البوتاسيوم : ضع في أنبوب اختبار ٣ - 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 $KMnO_4$. ففي حال وجود الايونات I^- يزول لون محلول
 $KMnO_4$ في البرد وينفصل اليود . هذا ويسهل التسخين المعتدل سير التفاعل :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل في وسط حمضى ضعيف (من
حمض الكبريتيك أو حمض الخليك) . أما في المحاليل المخالطة أو القلوية
فتتأكسد الأيونات I^- إلى IO_3^- .

٢ - يجب أن يكون المحلول خالياً من المختزلات التى تتأكسد بالبرمنجنات .

٣ - من الممكن رفع حساسية المحلول عن طريق أكسدة اليوديدات مسبقاً بمحلول
 $KMnO_4$ الذى يضاف نقطة فنقطة إلى المحلول المدروس المحمض بـ حمض
الكبريتيك والمسخن قليلاً :



يذوب في كمية زائدة من اليوديد ملوناً المحلول بلون برتقالي مصفر (انظر الباب الخامس بنود ٩، ١٠، ١١، ١٢، ١٤).

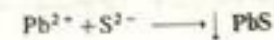
بند ٩ - تفاعلات الايونات S^{2-}

يتوقف تواجد الايونات S^{2-} في 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:



وتستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات S^{2-} :

التفاعل مع محلات الرصاص: أضف إلى نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس ٢ - ٣ نقاط من محلول $Pb(CH_3COO)_2$. فيتكون في وجود الايونات S^{2-} راسب أسود من PbS :



التفاعل مع حمض الهيدروكلوريك: بوضع في أنبوب اختبار قليل من المادة المدروسة الصلبة أو ٢ - ٣ نقاط من محلول مائي يحتوي على الايونات S^{2-} . تضاف بضع نقاط من حمض الهيدروكلوريك وتغلق فوهة الأنبوب 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:

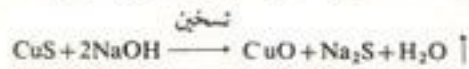


شروط إجراء التفاعل: ١ - يجب أن تسحق مسبقاً في هاون من البورسلين الكبريتيدات غير الذوابة في الماء.

٢ - ينصح بإضافة HCl ذي التركيز ١٥٪ نقطة فنقطة.

٣ - يسهل التسخين سير التفاعل.

٤ - ان بعض الكبريتيدات الصعبة الذوبان وخاصة تلك التي تدخل في تركيب الخامات ($As_2S_3, HgS, NiS, CoS, Cu_2S, CuS$) لا تذوب في حمض الهيدروكلوريك محمراً كبريتيد الهيدروجين. ولهذا، فإنها تحول في بداية الأمر إلى حالة ذوابة عن طريق صهرها مع NaOH:



ثم تعالج بمحض الهيدروكلوريك:



ومن الممكن أيضاً خلط المادة الجافة الصعبة الذوبان (الكبريتيد) مع غبار الحارصين ثم معالجتها بمحض الهيدروكلوريك:



٥ - تعرقل المؤكسدات سير التفاعل نظراً لأنها تؤكسد الايونات S^{2-} إلى كبريت.

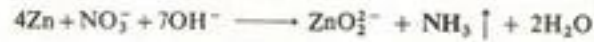
٦ - لا ينصح باستخدام حمض النتريك أو حمض الكبريتيك بدلاً من حمض الهيدروكلوريك وذلك لأنه قد يحدث في مثل هذه الحالة تفاعلات أكسدة واختزال ثانوية.

التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم: ضع المحلول المراد تحليله في أنبوب اختبار وأضف إليه محلول HCl ثم أغلق رأساً فوهة الأنبوب بسدادة مزودة بانبوبة وصل ومرر الغاز المنطلق في أنبوب اختبار يحوى محلولاً من $KMnO_4$ محمضاً بمحض الكبريتيك. ففي حال وجود كبريتيد الهيدروجين يزول اللون الأحمر للمحلول ويظهر تعكر ناجم عن تحرر الكبريت.

يتلخص هذا التفاعل في 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.

تفاعل اختزال النترات إلى نشادر بواسطة الحارصين أو الألومنيوم : ضع في أنبوب اختبار ٥ نقاط من محلول نترات البوتاسيوم أو الصوديوم وأضف إليها ٠.٥ ملل من محلول NaOH أو KOH ثم ٢٥ - ٥٠ ملج من غبار (برادة) الحارصين أو مسحوق الألومنيوم . سخن المخلوط بغية تعجيل التفاعل .

تختزل برادة الحارصين (أو مسحوق الألومنيوم) في المحاليل القلوية النترات إلى نشادر :



وبكشف عن النشادر المنطلق عندئذ بالطرائق المذكورة آنفاً .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى اختزال النترات بواسطة فلز الحارصين في وسط شديد القلوية يوافق محلولاً مركزاً من الصودا الكاوية أو البوتاسا الكاوية . أما الاختزال بواسطة مسحوق الألومنيوم . فيتم في محاليل ضعيفة القلوية وذلك لأن التفاعل يجرى بعنف شديد في المحاليل الشديدة القلوية .

٢ - يجب أن تعزل مسبقاً أملاح الأمونيوم . ولهذا الغرض تضاف في أول الأمر إلى المحلول المدروس مادة قلوية كاوية ويغلى المخلوط في جفنة من البورسلين ثم يجرى التأكد من تمام فصل أملاح الأمونيوم بواسطة ورقة من عباد الشمس الأحمر مبللة بالماء وتوضع في الأبخرة المنطلقة . تضاف إلى المتبق برادة الحارصين وكمية إضافية من القلوي ثم يغلى المخلوط مرة ثانية . فإذا انطلق النشادر من جديد ، دل ذلك على وجود الايونات NO₃⁻ في المحلول .

٣ - تعطى النتريئات (أملاح حمض النتروزيك) تفاعلاً مماثلاً ، لذا ينبغي أن تفكك مسبقاً (أنظر بند ١١ ص ٤٤١) .

٤ - تفكك الأيونات الحاوية على النتروجين مثل CN⁻ ، NCS⁻ ، [Fe(CN)₆]²⁻ وغيرها في الظروف نفسها مكونة النشادر ، ولذا ينبغي أن تعزل مسبقاً . ولهذا الغرض تضاف إلى المحلول المدروس المحمض بمحمض الخليك كمية زائدة من محلول Ag₂SO₄ . يرشح الراسب الناتج من سيانيدات وثيوسيانات الفضة وغيرها من أملاح الفضة ، وترسب الكمية الزائدة من ايونات الفضة بواسطة الصودا أو البوتاسا الكاوية على هيئة Ag₂O .

شروط إجراء التفاعل ١ - لتفكيك الكبريتيدات يجب استعمال محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه ١.٥٪ . إلا أنه يستخدم حمض أقل تركيزاً من الأول في حال انطلاق الغازات بعنف وظهور زبد أو رغاوة فوق المحلول من جراء ذلك .

٢ - لا ينصح باستخدام حمض الكبريتيك أو حمض النتريك بدلاً من حمض الهيدروكلوريك وذلك لأنه قد يحدث في مثل هذه الحالة تفاعلات أكسدة واختزال ثانوية .

٣ - يزول لون محلول KMnO₄ من جراء تأثير مختزلات أخرى أيضاً وخاصة SO₂ .

٤ - يجب أن يكون تركيز محلول KMnO₄ المستخدم كبيراً إلى حد يسمح ليس فقط بملاحظة زوال لون المحلول وانما بمراقبة تكوّن التعكر الناجم عن تحرر الكبريت . هذا ولا تنسب المختزلات الأخرى بما في ذلك ثاني أكسيد الكبريت تعكر المحلول .

التفاعل مع نتروبروسيد الصوديوم : أضف إلى نقطة من المحلول المراد تحليله نقطة من مادة قلوية وأخرى من محلول نتروبروسيد الصوديوم . فيظهر عندئذ في حال وجود الكبريتيدات لون أرجواني (بنفسجي محمر) .

ويفسر هذا التفاعل بأن ايونات الكبريتيدات تكون مع نتروبروسيد الصوديوم [Na₂[Fe(CN)₅NO] في محلول قلوي مركباً معقداً Na₄[Fe(CN)₅NOS] ملوناً بلون أرجواني .

بند ١٠ - تفاعلات الايونات NO₃⁻

يتوقف تواجد الايونات NO₃⁻ في محلول ما على وجود حمض النتريك أو أملاحه (النترات) فيه .

تذوب جميع أملاح حمض النتريك في الماء . ونورد أدناه التفاعلات المستخدمة للكشف عن الايونات NO₃⁻ .

٢ - تتفاعل النترات مع $FeSO_4$ على غرار تفاعل النترات . ويتطلب الكشف عن النترات أن تكون حمضية الوسط بما في ذلك الحمضية محلول مخفف من حمض الخليك (pH=3-4) ولهذا السبب ينبغي أن تفكك النترات مسبقاً .

٣ - ان المركب المعقد الناتج غير ثابت ويتفكك بالتسخين ، لذا يجرى التفاعل بالتبريد .

٤ - تعرقل الكلورات والكرومات والبيوديدات والبروميديات وبعض الأيونات 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 المحلول بحدز . ثم افصل برادة النحاس من المحلول وأضف إلى هذا الأخير بضعة مليمترات من محلول النشادر المركز إلى أن يصبح التفاعل قلوياً . ففي وسط حمضي يؤكسد حمض النتريك وأملاحه فلز النحاس مكونة نترات النحاس .

ان ايونات النحاس المتكونة في 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 - يجب إجراء التفاعل في وسط حمضي قوى يشبه محلولاً مركزاً باعتدال من حمض النتريك (أو الكبريتيك) .

٢ - تعرقل ايونات النتريت سير التفاعل ، ولذا ينبغي أن تفكك مسبقاً .

٣ - يجب أن تكون برادة النحاس نظيفة (لما عدا ولا تعلق سطحها الدهون) .

بند ١١ - تفاعلات الايونات NO_2^-

يتوقف تواجد الايونات NO_2^- في محلول ما على وجود أملاح حمض النتروزيك فيه . وتذوب جميع النترات في الماء . وأقلها ذوبانية نترات الفضة .

٥ - ان الكلورات ، التي تعيق عادة الكشف عن النترات ، لا تؤثر في هذه الحالة على سير التفاعل التحليلي .

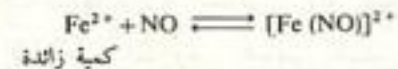
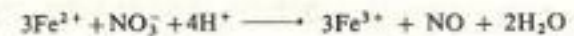
التفاعل مع ثنائي فينيل أمين : ضع في جفنة من البورسلين ٣ نقاط من ثنائي فينيل أمين $(C_6H_5)_2NH$ و ٥ نقاط من H_2SO_4 المركز ونقطتين من المحلول المدروس . ففي حال وجود الايونات NO_2^- يظهر لون أزرق غامق ناجم عن نواتج أكسدة ثنائي فينيل أمين بحمض النتريك . وهذا التفاعل يستخدم للكشف عن الايونات NO_2^- أيضاً . لذا فإن الكشف عن الايونات NO_2^- ممكن فقط في غياب الايونات NO_2^- .

وعلاوة على ذلك ، فإن ثنائي فينيل أمين يتأكسد بعدد من الايونات الأخرى . لذا فإن الايونات MnO_4^- و $Cr_2O_7^{2-}$ و $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 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) التي تتأكسد بمخلوط من حمض النتريك والكبريتيك .

التفاعل مع كبريتات الحديدوز : ضع في انبوب اختبار قليلاً من المحلول المدروس وحجماً مماثلاً من H_2SO_4 المركز ثم نقط بالسحاحة ببطء على جدار الانبوب محلول $FeSO_4$.

فتكون 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 الذي يكون مع كمية زائدة من ملح الحديدوز مركباً معقداً غير ثابت يلون المحلول بلون بني :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل في وسط حمضي قوى حيث يستخدم لهذا الغرض محلول مركز من $FeSO_4$.

٣- ان المختبرات الأخرى التي تتأكسد بالبرمنجنات تعرقل الكشف عن الايونات NO_2^- .

تأثير كاشف جريس : تتفاعل النترات مع الأمينات العطرية في وسط حمضي مكونة مركبات تتميز بلونها البارز . ومن بين تفاعلات ايونات النترات 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 ميتا - فينيلين - ثنائي - أمين في ١٠٠٠ ملل من الماء ، ويكون هذا المحلول محمضاً بحمض الكبريتيك . ويصلح لهذا الغرض أيضاً كاشف جريس - ايلوسفايا ، وهو عبارة عن مخلوط (١ : ١) من محلولين : محلول من ٠.٥ ج من حمض السولفانيليك في ١٥٠ ملل من حمض الخليك ذي التركيز ٣٠٪ والثاني محلول من ٠.٢ ج من α - نافتيل أمين في ٢٠ ملل من الماء و ١٥٠ ملل من حمض الخليك ذي التركيز ٥٪ . ويلون كاشف جريس المحاليل العديمة اللون والتي نحوى ولو آثاراً من النترات بلون بني في حين يلونها كاشف جريس - ايلوسفايا بلون أحمر .

يجرى التفاعل على زجاجة ساعة أو صفيحة من البورسلين . فللكشف عن النترات تحمض نقطتان أو ثلاث نقاط من المحلول المدروس بنقطة أو نقطتين من حمض الخليك ثم تضاف إلى المحلول الحمض ٥ نقاط من محلول جريس المحضر حديثاً ويحرك المخلوط بساق زجاجية ثم يترك ليستقر فترة من الزمن (من ٥ إلى ١٠ دقائق على الأكثر) . ففي حال وجود الايونات NO_2^- يظهر لون بني مصفر .

تفاعل اختزال النترات بالمخارصين : يجرى هذا التفاعل كما هو مبين أعلاه في بند ١٠ (انظر ص ٤٣٧) .

التفاعل مع فلز النحاس : ان شروط إجراء هذا التفاعل هي نفسها المعمول بها أثناء الكشف عن الايونات NO_2^- (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 :

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الايونات NO_2^- :
تفاعل لشكل كوبلتي نترت البوتاسيوم $K_2[Co(NO_2)_6]$: ضع في انبوب اختبار ٥ نقاط من المحلول المدروس الحاوي على الايونات NO_2^- و ٣ - ٥ نقاط من محلول $Co(NO_2)_2$ و ٢ - ٣ نقاط من حمض الخليك المخفف و ٣ نقاط من محلول KCl . فيتكون عندئذ راسب بلوري أصفر من كوبلتي نترت الصوديوم $K_2[Co(NO_2)_6]$ (انظر الباب الثاني ، بند ٢٥ ، ص ١٠٥) . هذا ولا تعرقل الايونات NO_2^- الكشف عن الايونات NO_2^- .

تفاعل أكسدة حمض يوديد الهيدروجين : لقد تمت دراسة هذا التفاعل بالتفصيل في بند ٨ ، ص ٤٣٣ .

التفاعل مع كبريتات الحديدوز : خلافاً للظروف التي يجرى عندها التفاعل المائل (انظر بند ١٠ ، ص ٤٣٨) مع الايونات NO_2^- ، فإن حمضية المحلول أثناء الكشف عن الايونات NO_2^- يجب أن توافق حمضية محلول مخفف من حمض الخليك (pH = 3-4) . أما الشروط الأخرى لسير التفاعل فتبقى كما هي عليه أثناء الكشف عن الايونات NO_2^- . ويستخدم هذا التفاعل للكشف عن ايونات النترات في وجود ايونات النترات بشرط أن يتم في وسط ضعيف الحمضية .

التفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم : ضع في انبوب اختبار ٣ - ٥ نقاط من محلول $KMnO_4$ و ٢ - ٣ نقاط من H_2SO_4 المخفف وسخن المخلوط حتى الدرجة ٥٠ - ٦٠ م . أضف بعد ذلك بضع نقاط من محلول KNO_3 أو $NaNO_2$. فيزول عندئذ لون محلول $KMnO_4$ نظراً لأن الايونات NO_2^- تتأكسد في وسط حمضي إلى الايونات NO_3^- في 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 النترات الحمضية تنفكك بسرعة معطية أكاسيد النتروجين .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب أن تكون pH المحلول أقل بقليل من ٧ .
٢ - يسهل التسخين (دون الغليان) سير التفاعل .

الخليك عند سحق ثنائي أكسجين خلاص الحديد الخفاف مع NaH_2PO_4 .
التفاعل مع أملاح اللثانوم والبيود : ضع على صفيحة من البورسلين ٢ - ٣
نقاط من المحلول المدروس ونقطة من محلول ملح اللثانوم ونقطة من محلول البيود
المخفف في بوديد البوتاسيوم وبعد فترة من الزمن أضف نقطة من محلول NH_3 .
فيظهر عندئذ في حال وجود الايونات CH_3COO^- لون أزرق.
إن آلية هذا التفاعل غير واضحة بشكل كاف.

بند ١٣ - عرض لتأثير الكواشف على أيونات المجموعة التحليلية الأولى

يظهر بوضوح من الجدول ٢٠ تأثير بعض الكواشف على أيونات المجموعة
التحليلية الأولى.

قم بنفسك استناداً إلى معطيات الجدول ٢٠ بوضع النتائج الموافقة.

بند ١٤ - تحليل بعض المخاليط من أيونات المجموعة التحليلية الأولى

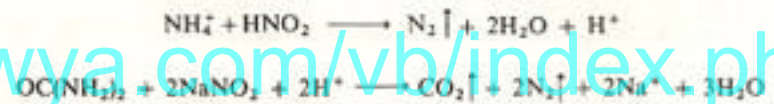
تحليل مخلوط من الايونات I^- ، Br^- ، Cl^-

الطريقة الأولى - يضاف إلى بضعة نقاط من المحلول المدروس حجم مماثل من
 HNO_3 ذي التركيز ٦ ع و ٣ - ٥ نقاط من محلول AgNO_3 . فإذا كان المحلول
المدروس حاوياً على أيونات الهالوجين ظهر الراسب ١ :

المحلول ١	الراسب ١
أيونات لا ترسب بالأيونات Ag^+ في وسط حمضي (لا ينضج المحلول ١ في هذه الحالة لتحليل فيها بعد)	AgI ، AgBr ، AgCl

يفصل الراسب ١ بآلة الطرد المركزي ويغسل بالماء ثم يعالج بمحلول من مخلوط
كربونات وبيكربونات الأمونيوم. فيعطى AgCl عندئذ نشادرات الفضة :

المحلول ٢	الراسب ٢
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	AgI ، AgBr



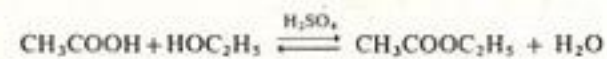
وتستخدم هذه التفاعلات على نطاق واسع في التحليل الكيفي . وذلك بغية
تفكيك النترينات التي تعرقل الكشف عن الايونات الأخرى .

بند ١٢ - تفاعلات الايونات CH_3COO^-

يتوقف تواجد الايونات CH_3COO^- في محلول ما على وجود حمض الخليك
أو أملاحه (الخلات) فيه . وتذوب جميع الخلات في الماء . وأقلها ذوبانية
خلات الفضة وخلات الزئبق . تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات
الخلات :

تفاعل تكوين خلاص الاثيل : صب في انبوب اختبار ٠.٥ ملل من محلول
خلات الصوديوم و ١ ملل من الكحول الاثيل و ٠.٥ ملل من H_2SO_4 المركز.
فتكون خلاص الاثيل أثناء تسخين هذا المخلوط .

يتفاعل حمض الخليك وأملاحه مع الكحول الاثيل في وجود حمض
الكبريتيك مكوناً خلاص الاثيل التي يمكن التعرف عليها من رائحتها الذكية :



شروط إجراء التفاعل . ١ - يجب أن يكون تفاعل الوسط حمضياً قوياً .

٢ - بعجل التسخين تفاعل تكوين الخلات .

٣ - إن وجود نترات أو كبرينات الفضة (اللتين تعتبران مادتين حفازتين هنا) في
المحلول بعجل التفاعل . لذا ينصح بإضافة بضعة بلورات من إحدى هاتين
المادتين إلى المخلوط المتفاعل .

التفاعل مع FeCl_3 : تعطى أملاح الحديدك عند تفاعلها مع ايونات
الخلات لوناً أحمر يشبه لون الشاي . و يترسب من هذا المحلول أثناء الغليان راسب
بني محمر من ثنائي أكسجين خلاص الحديد $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$. وتنتشر رائحة حمض

الأيونات				الكواشف
CH ₃ COO ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂	
راسب يذوب من AgNO ₃ (من الأعلى) CH ₃ COONa ₂ (الركيزة) . يذوب في الماء في الماء.	-	-	-	AgNO ₃ BaCl ₂ أو Ba(NO ₃) ₂
-	-	راسب أسود من راسب أسود من AgI يذوب في HNO ₃	راسب أصفر من راسب أصفر من AgI لا يذوب في محلول النشاوار	راسب أبيض من راسب أبيض من AgCl يذوب في محلول النشاوار و (NH ₄) ₂ CO ₃
-	-	راسب أسود من HNO ₃ يذوب في HNO ₃	راسب أصفر باهت من PbBr ₂ من محلول النشاوار والأحماض المعدنية	راسب أبيض من PbCl ₂
-	-	H ₂ S	HI	HCl
-	-	SO ₂ · H ₂ S	I ₂	HBr
-	-	SO ₄ · SO ₂ · S	IO ₃ · I ₂	HBr وجزئياً HBr
-	-	-	-	Br ₂ · BrO ₃ · Br ₂
-	-	-	-	HCl
-	-	-	-	HCl
-	-	-	-	· CO ₃ · Cl ₂ · CO ₃ · CO ₃
-	-	-	-	الفلورايد

يفصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزي ويغسل بمحلول كربونات الأمونيوم ويعالج بمحلول الشادر . فيعطي AgBr عندئذ نشادات القضة :

الراسب ٣
AgI

المحلول ٣
[Ag(NH₃)₂] Br

الكشف عن الأيونات Cl⁻ : أضف إلى عينة من المحلول ٢ HNO₃ وإلى عينة أخرى محلول KI . ففي وجود HNO₃ يتفكك المعقد Cl[Ag(NH₃)₂] ويظهر الراسب AgCl من جديد . وفي وجود KI يتفكك المعقد المذكور مكونا راسبا أصفر باهتا من AgI ، الأمر الذي يدل على وجود الأيونات Cl⁻ في المحلول الأصلي .

الكشف عن الأيونات Br⁻ : أضف إلى المحلول ٣ بضع نقاط من محلول KI . فإذا كان الراسب ٢ مغسولا جيدا بمحلول كربونات الأمونيوم ، ذل ظهور راسب أصفر باهت من AgI على وجود الأيونات Br⁻ في المحلول الأصلي .

الكشف عن الأيونات I⁻ : ان ظهور الراسب ٣ يدل على تواجد الأيونات I⁻ في المحلول الأصلي . وللتأكد من ذلك يذاب الراسب في محلول Na₂S₂O₈ . فإنياته هنا يؤكد النتيجة المذكورة أعلاه .

الطريقة الثانية . يقسم المحلول المدروس إلى أربع عينات . يكشف في العينة الأولى عن الأيونات Cl⁻ كما هو مبين في الطريقة الأولى . ويكشف في العينة الثانية عن الأيونات I⁻ و Br⁻ بواسطة ماء الكلور (أنظر بند ٧ ، ص ٤٢٨ و بند ٨ ، ص ٤٣١) . وفي العينة الثالثة يكشف عن الأيونات Br⁻ باستخدام تفاعلها مع الفوكسين وحمض الكيريتوز (أنظر بند ٧ ، ص ٤٢٩) . وأخيرا يكشف في العينة الرابعة عن الأيونات I⁻ بتفاعلها مع حمض النتروزيك (أنظر بند ٨ ، ص ٤٣٣) .

تحليل مخلوط من الأيونات NO₂⁻ و NO₃⁻

تستخدم عدة طرق للكشف عن الأيونات NO₂⁻ و NO₃⁻ عند تواجدهما معا في المحلول .

NO₂⁻ في المحلول الناتج وذلك بواسطة تفاعل من التفاعلات المذكورة آنفاً (أنظر بند ١٠ ص ٤٣٦).

وعندما يكون من المتعذر ، لسبب ما من الأسباب ، استخدام أفضل الطرائق لتفكيك النترات . فإنه من الممكن الاستعانة بطريقة تفكيك النترات بأملح الأمونيوم .

تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة الأولى



تجارب تمهيدية : تختل التجارب التمهيدية مكانة كبرى في عملية تحليل الأنيونات .

أجر التجارب التالية على عينات مستقلة من المحلول المراد تحليله :

١ - عين تفاعل الوسط . فالوسط الحمضي يدل على وجود أحماض حرة في العينة وضعت من أجل التحليل أو تكونت نتيجة حلمأة الأملاح الناشئة عن كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض القوية .

وعندما pH=1-2 يستبعد وجود الأنيونات غير الثابتة في وسط حمضي (NO₂⁻ وغيرها) كما يستبعد أيضاً تواجد المؤكسدات والمختزلات معا .

ويدل الوسط القلوي على وجود قلوبات حرة أعطيت من أجل التحليل أو تم الحصول عليها في 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 - علاج المحلول المدروس المحايد في عينات مستقلة بمحاليل BaCl₂ أو Ba(NO₃)₂ و AgNO₃ و Pb(CH₃COO)₂ و NiSO₄ . وبعد ذلك يمكن استخلاص النتائج التالية :

(أ) إذا لم يتكون راسب أثناء إضافة محلول BaCl₂ عند pH=7 ، دل ذلك على

الطريقة الأولى تجرى تفاعلات الكشف عن الأيونات NO₂⁻ في عينات مستقلة من المحلول .

١ - التفاعل مع KI في محلول من حمض الخليك . يرافق هذا التفاعل انفصال اليود الحر .

٢ - تفاعل زوال لون محلول حمضي من KMnO₄ .

وعندما توجد الأيونات NO₂⁻ في المحلول فإنها تفكك بتسخين المخلوط المدروس مع أملاح الأمونيوم أو البوليما أو حمض النتروزيك أو حمض السولفامينيك (أنظر بند ١١ ص ٤٤١). وبعد ذلك يجرى أحد تفاعلات الكشف عن الأيونات NO₂⁻ (أنظر بند ١٠ ص ٤٣٧): (١) الاختزال إلى النشادر ، (٢) تكوّن حلقة بنية من [Fe(NO)]SO₄ (مركب غير ثابت) ، (٣) أكسدة فلز النحاس وغيرها .

الطريقة الثانية . يسخن في أنبوب اختبار حوالي ٠.٥ ج من البوليما مع ٣ ملل من الماء الممض بحمض الهيدروكلوريك ثم يسح بخذر على جدار الأنبوب قسم من المحلول المدروس الممض قليلاً بمحلول HCl . فتظهر عندئذ على السطح الفاصل بين المحلولين فقاعات من النتروجين المنطلق ، الأمر الذي يدل على وجود الأيونات NO₂⁻ .

ولتأكيد وجود الأيونات NO₂⁻ تجرى بالاضافة لذلك تفاعلات ثانوية أخرى :

(أ) تفاعل تشكل راسب بلوري أصفر من كوبلتي نترت البوتاسيوم
K₂[Co(NO₂)₆]

(ب) تفاعل تشكل مركبات ملونة (أنظر بند ١١ ص ٤٤١) .

وبعد الاقتناع بوجود الأيونات NO₂⁻ يسخن مخلوط المحلول المدروس الممض بحمض الهيدروكلوريك مع البوليما حتى الغليان ويتابع الغليان حتى تتفكك كلياً الأيونات NO₂⁻ . وللتأكد من تمام تفكك النترات تضاف كمية قليلة من البوليما ويغلى المخلوط من جديد . ففي هذه الحالة لن ينطلق غاز النتروجين . وإذا لم يتم التفكك كلياً يتابع غلي المحلول فترة أخرى من الزمن . ثم يكشف عن الأيونات

عدم وجود أنيونات المجموعة التحليلية الثانية التي تترسب بأيونات الباريوم .
(ب) إذا لم يتكون راسب عند إضافة محلول $AgNO_3$ دل ذلك على عدم وجود الأنيونات التي تترسب بأيونات الفضة ، وبالعكس ، فإن ظهور الراسب يعنى وجود هذه الأنيونات علماً بأن الرواسب البيضاء تدل على احتمال غياب الأنيونات I^- و S^{2-} (تعطى الأنيونات I^- راسباً أصفر والأنيونات S^{2-} راسباً أسود) .

(ج) إذا لم يتكون راسب عند إضافة محلول $Pb(CH_3COO)_2$ دل ذلك على غياب الأنيونات التي تترسب بأيونات الرصاص ، وبدل ظهور رواسب بيضاء على احتمال غياب الأنيونات التي تتكون مع أيونات الرصاص رواسب ملونة (I^- و S^{2-}) .

(د) إذا لم يتكون راسب عند إضافة محلول $NiSO_4$ دل ذلك على غياب الأنيونات S^{2-} التي تتكون مع الأيونات Ni^{2+} راسباً أسود .

٣- للكشف عن المؤكسدات في المحلول يحمض هذا الأخير بحمض الكبريتيك ثم يضاف إليه محلول KI . ففي حال وجود المؤكسدات يتحرر اليود (تلون ورقة النشا بلون أزرق وتلون طبقة CCl_4 وغيرها) .

وإذا لم يطرأ أى تغير على المحلول من جراء إضافة KI في وسط حمضى دل ذلك على عدم وجود المؤكسدات في هذا المحلول .

٤- يمكن التأكد من وجود المختزلات في المحلول المدروس بالطرائق التالية :

(أ) حمض المحلول المدروس بـ H_2SO_4 المخفف وأضف إليه نقطة أو نقطتين من محلول $KMnO_4$ المخفف جداً . ففي حال وجود المختزلات يزول لون البرمنجنات . كما أن التسخين على حمام مائى يساعد على سير تفاعل الأكسدة والاختزال . وإذا لم يزل لون محلول $KMnO_4$ في وسط حمضى دل ذلك على عدم وجود المختزلات في المحلول المدروس .

(ب) حمض المحلول المدروس بـ H_2SO_4 المخفف وأضف إليه نقطة أو نقطتين

من محلول اليود المخفف . ففي حال وجود المختزلات (الأيونات S^{2-} مثلاً) يزول لون اليود البنى .

٥- علاج المحلول المدروس بحمض الكبريتيك المخفف أولاً 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_2^- أو S^{2-} أو NO_3^- . ويمكن التمييز بين هذه الغازات بالتفاعلات الموافقة أو من رائحتها المميزة . هذا وبدل انتشار رائحة حمض الخليك على وجود الأيونات CH_3COO^- في المحلول .

السير المنتظم لعملية التحليل : بعد أن تجهز المادة لعملية التحليل تجرى بعض التفاعلات الخاصة على أيونات 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 ترسب الأيونات S^{2-} بكية زائدة من محلول $NiSO_4$. ففي هذه الحالة يتكون راسب أسود من NiS .

سخن المحلول الحاوى على الراسب الأسود إلى أن يتوضع الراسب على قعر الإناء .

تجرى التفاعلات التأكيديّة (أنظر بند ٩ ، ص ٤٣٤) لاثبات وجود الأيونات S^{2-} .

ولفصل أيونات الكبريتيد بفصل الراسب NiS بآلة الطرد المركزي ويغسل بالماء المقطر :

المحلول ١	الراسب ١
$(SO_4^{2-}) , CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^-$	NiS

فصل الأيونات Cl^- و Br^- و I^- : حمض المحلول ١ بحمض النتريك ورسب الأيونات Cl^- و Br^- و I^- بمحلول $AgNO_3$. سخن المخلوط حتى الغليان وتابع الغليان

عناقل تحليل مخلوط من أنيونات المجموعة التحليلية الأولى

الأنيونات		الكواردين	المبيد
CH_3COO^- , NO_3^- , NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^- , S^{2-}		٢	١
<p>١ اطلاق $(SO_4^{2-})CH_3COO^-$, NO_3^- , NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^-</p>		<p>١ الراسب NiS (تفاعلات تأكسدية)</p>	<p>فصل الأيونات S^{2-} (المبيد ١)</p>
<p>٢ اطلاق $(SO_4^{2-})CH_3COO^-$, NO_3^- , NO_2^- → NO + NO_2 لا يعمل</p>	<p>٢ الراسب $AgCl$, $AgBr$, AgI (النظر بند ١٤ ص ١١٣)</p>	<p>$(AgNO_3 + HNO_3)$ (أثناء المبيد)</p>	<p>فصل الأيونات I^- , Br^- , Cl^- (المبيد ١)</p>
<p>٣ اطلاق $(SO_4^{2-})CH_3COO^-$, NO_3^- , NO_2^- , Ag^+</p>	<p>٣ الراسب AgI , $AgBr$, $AgCl$, Ag_2S</p>	<p>Ag_2SO_4</p>	<p>فصل الأيونات NO_3^- , NO_2^- (المبيد ٢)</p>
<p>٤ اطلاق $(SO_4^{2-})CH_3COO^-$, NO_3^- , NO_2^- كمية زائدة من $NaOH$</p>	<p>٤ الراسب Ag_2O</p>	<p>$NaOH$ (أثناء المبيد)</p>	<p>ترسيب كمية زائدة Ag^+ من (الفلو ٣)</p>

<p>٣</p>		٢	١
<p>اطلاق I_2 زوال اللون</p>		<p>NO_3^- و NO_2^- $KI + CH_3COOH$ $KMnO_4 + H_2SO_4$</p>	<p>عناقل الكيف (أ) الكيف من NO_3^- (الفلو ٤)</p>
<p>٥ اطلاق $(SO_4^{2-})CH_3COO^-$, NO_3^- كمية زائدة من HCl</p>	<p>اطلاق غاز N_2</p>	<p>HCl + البريت (مع الصحن)</p>	<p>(ب) تتكون NO_3^- (الفلو ٤)</p>
<p>٦ اطلاق CH_3COO^- (الفلو ٦)</p>	<p>اطلاق غاز NH_3</p>	<p>$Zn + NaOH$ (مع الصحن)</p>	<p>(ج) الكيف من NO_3^- (الفلو ٥)</p>
<p>تكوين ايل أنيونات $CH_3COOC_2H_5$</p>		<p>$C_2H_5OH + H_2SO_4$</p>	<p>الكيف من CH_3COO^- (الفلو ٤)</p>

رشح الراسب ٤ وسلمه لمخضر المخبر لأنه لن يخضع للتحليل فيما بعد . اكشف في 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^- في حال وجودها معا (ص ٤٤٥) .

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : ضع عينة صغيرة من القسم المتبقى من المحلول ٤ في أنبوب اختبار وأضف إليها ٠,٥ ملل من الكحول الايثيلي و ٥ - ١٠ نقاط من H_2SO_4 المركز ثم سخن المخلوط . ففي حال وجود CH_3COOH تنتشر رائحة ايثيل أسيتات المذكية المميزة .

ولتأكيد وجود الأيونات CH_3COO^- تجرى التفاعلات التأكيديّة التالية (أنظر بند ١٢ . ص ٤٤٢) :

(أ) أحصل على راسب بني محمر من ثنائي أكسي أسيتات الحديد ؛

(ب) أجر على المحلول تجربة ظهور لون أزرق غامق بواسطة أملاح اللثانوم واليود .

هذا ويتضمن الجدول ٢١ المخطط العام لتحليل أيونات المجموعة التحليلية الأولى .

التفاعلات المميزة لأيونات المجموعة التحليلية الثانية

بند ١٥ - تفاعلات الأيونات SO_3^{2-}

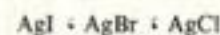
يعزى وجود الأيونات SO_3^{2-} في محلول ما إلى أملاح حمض الكبريتوز (الكبريتينات) بصورة رئيسية . وحمض الكبريتوز نفسه مركب غير ثابت ويتفكك حسب المعادلة :



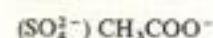
ان معظم الكبريتينات صعب الذوبان في الماء . ولا تذوب من بينها سوى كبريتينات الفلزات القلوية والمغنسيوم والأمونيوم .

إلى أن يتجمع (يتخثر) الراسب ويروق المحلول فوقه . عندئذ تتفكك الأيونات NO_2^- مكونة الأيونات NO_2^- و NO_3^- . ومن الضروري تفادي إضافة كمية زائدة من $AgNO_3$. اغسل الراسب جيدا .

الراسب ٢



المحلول ٢



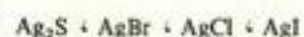
(لا يخضع للتحليل)

هذا ويمكن تحليل مخلوط الأيونات Cl^- و Br^- و I^- بطرائق مختلفة (أنظر ص ٤٤٣) .

وبما أن المحلول ٢ يتضمن الأيونات SO_3^{2-} ($NiSO_4$) والأيونات NO_2^- ($AgNO_3$) ، كما تتحول فيه الأيونات NO_2^- إلى الأيونات NO_3^- ، لذا فإنه لا يخضع للتحليل . ويفضل للكشف عن الأيونات التي لا ترسب بنترات الفضة أن تستخدم عينة جديدة (العينة ٢) من المحلول المدروس .

فصل الأيونات NO_2^- و NO_3^- و CH_3COO^- : حمض قسما من المحلول الأصلي بـ H_2SO_4 المخفف . وأضف إليه محلول Ag_2SO_4 حتى ترسب كاملا الأيونات S^{2-} و Cl^- و Br^- و I^- .

الراسب ٣



المحلول ٣

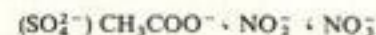


ترسب كمية زائدة من الأيونات Ag^+ : رشح الراسب ٣ . وهذا الراسب لن يخضع للتحليل فيما بعد (سلمه لمخضر المخبر) نظرا لأن وجود الأيونات S^{2-} ، Cl^- ، Br^- ، I^- قد تم التأكد منه سابقا . أضف إلى المحلول ٣ محلولاً من $NaOH$ تركيزه ٢ ع حتى يصبح التفاعل شديد القلوية ثم أغل المخلوط . عندئذ يتكون راسب من Ag_2O :

الراسب ٤



المحلول ٤



وللكشف عن الأيونات SO_3^{2-} نستخدم التفاعلات الآتية :
تفاعل أكسدة حمض الكبريتوز باليود : ضع في أنبوب اختبار ٣ - ٤ نقاط
من محلول يحوى الأيونات SO_3^{2-} . ثم نقطة أو نقطتين من محلول اليود . تتأكسد
الكبريتينات إلى كبريتات ويصبح تفاعل الوسط حمضيا كما يزول لون محلول اليود
البنى :



وللتأكد من تكوين الكبريتات تضاف إلى المحلول الناتج بعد التفاعل نقطتان
أو ثلاث نقاط من محلول HCl ذى التركيز ٢ ع وبضع نقاط من محلول $BaCl_2$.
فيشكون عندئذ راسب أبيض من $BaSO_4$.
ومن الممكن استخدام مؤكسدات أخرى عوضا عن اليود (كبرمنجنات
البوتاسيوم والهالوجينات والكرومات وغيرها) .

شروط إجراء التفاعل . ١ - تجرى معظم تفاعلات أكسدة الكبريتينات
في وسط حمضى أو محايد . والمهم هنا بنوع خاص أن يراعى هذا الأمر عند
أكسدة الأيونات SO_3^{2-} باليود وذلك لأنه في وسط قلوى يزول لون I_2 من
جاء تفاعل الأكسدة والاختزال الذاتى .

٢ - يسهل التسخين تفاعلات الأكسدة والاختزال .

٣ - يتغير سير التفاعل تبعا لترتيب اضافة المواد . أى اضافة المحلول المدروس إلى
محلول اليود أو العكس . فعند اضافة محلول اليود إلى الكبريتيت يجرى التفاعل
التالى على الأغلب :



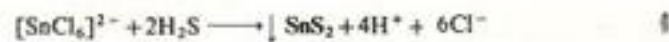
أما عندما يضاف محلول الكبريتيت أو حمض الكبريتوز إلى محلول
اليود ، فتكون الكبريتات بصورة رئيسية .

• ان اليود لا يذوب عمليا في الماء (٠.٢٩ جرام من الماء عند الدرجة ٢٠°م) . فلتحضير المحلول من
اليود تذوب بلورات منه في محلول مركز من KI حيث يذوب اليود جيدا فيه مكوناً KI ثم يخفف المحلول
الناتج بالماء .

٤ - تعرقل المختزلات ، كأيونات الثيوكبريتات مثلا ، الكشف عن حمض
الكبريتوز بهذه الطريقة وذلك لأن الثيوكبريتات تدخل في تفاعل مماثل مع
اليود . ولكن إذا أصبح الوسط الحامض 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 - يجب أن يخلو المحلول من المؤكسدات التى تؤكسد الأيونات SO_3^{2-} .

تفاعل اختزال حمض الكبريتوز : ضع في أنبوب اختبار ٣ - ٥ نقاط من
محلول ملح لحمض الكبريتوز (Na_2SO_3 مثلا) و ٣ - ٥ نقاط من محلول $SnCl_2$
في 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 :



ومن الممكن استخدام مختزلات أخرى عوضا عن $SnCl_2$. ففلز الحارصين أو
المغنسيوم مثلا يختزل الأيونات SO_3^{2-} في وسط حمضى إلى H_2S أيضا .

شروط إجراء التفاعل . ١ - يستعمل المختزل $SnCl_2$ على هيئة محلول مركز لهذا
الملح .

٢ - يجرى تفاعل اختزال الكبريتينات في المحاليل ، كقاعدة عامة ، في وسط
حمضى .

٣ - يجب أن تكون المواد الأصلية المستخدمة في التفاعل نقية كيميائيا وذلك
لتفادى حدوث أخطاء أثناء الكشف عن الأيونات SO_3^{2-} .

٤ - يسهل تسخين المحاليل تفاعل الاختزال ، كما أن التسخين يعتبر أمرا ضروريا
أثناء اختزال المواد الصلبة .

٥ - يجب أن تعزل مسبقا الأيونات الحاوية على الكبريت وبخاصة الأيونات SO_4^{2-}
و $S_2O_3^{2-}$.

محلول نتروروبوريد الصوديوم. عندئذ يتكون راسب أبيض من حديدوسيانيد الحارصين. أضف إلى المخلوط المتكون نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس المحايد. فيتلون الراسب في حال وجود الأيونات SO_3^{2-} بلون أحمر.

يعطى نتروروبوريد الصوديوم $Na_2[Fe(CN)_6NO]$ بتفاعله مع الكبريتات وحمض الكبريتوز الحر مركبا ذا لون أحمر وردي. وعندما يضاف إلى المحلول محلول مركز من ملح الحارصين وحديدوسيانيد البوتاسيوم يصبح التفاعل أكثر وضوحا وحساسية نظرا لأن الراسب الأبيض المتكون من $Zn_2[Fe(CN)_6]$ يتلون في وجود الأيونات SO_3^{2-} و $Na_2[Fe(CN)_6NO]$ بلون أحمر.

تعرقل الكبريتيدات الذوابة هذا التفاعل بالرغم من أنها لا تتفاعل الا في وسط قلوي فقط. ولتفادي تأثير الكبريتيدات تجرى العملية على النحو التالي: ترسب ايونات الكبريتيد بواسطة محاليل كلوريد الزئبقوز أو أسيتات الحارصين وذلك على هيئة كبريتيدات الزئبق أو الحارصين الصعبة الذوبان. ثم يفصل الراسب. أما الراشح الناتج فيستخدم للكشف عن الأيونات SO_3^{2-} بالتفاعلات المذكورة أعلاه.

لا تعرقل ايونات الثيوكبريتات هذا التفاعل نظرا لأنها لا تكون مع نتروروبوريد الصوديوم مركبات ملونة بلون أحمر.

بند ١٦ - تفاعلات الأيونات $S_2O_3^{2-}$

تفاعل أكسدة الثيوكبريتات باليود: كقاعدة عامة، تؤكسد المؤكسدات القوية (مثل الكلور والكرومات والبرمنجنات) الثيوكبريتات إلى كبريتات. أما المؤكسدات الضعيفة (مثل I_2 و Fe^{3+}) فتؤكسدها إلى رباعي ثيونات.

يحتل تفاعل الثيوكبريتات مع اليود مكانة خاصة بين هذه التفاعلات. وهو يستعمل بشكل واسع في التحليل الكيفي والتحليل الكمي. فلدى تفاعل الثيوكبريتات مع اليود يزول لون محلول اليود ويبقى تفاعل الوسط عندئذ محايدا (خلافا للتفاعل مع الكبريتات). ويستعان بهذه الخاصية العائدة للثيوكبريتات في الكشف عن الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ في عينة واحدة.

التفاعل مع كلوريد الاسترشيوم: أضف إلى ٣ - ٥ نقاط من المحلول المدروس ٢ - ٣ نقاط من محلول الشاكر ذي التركيز ٢ ع (حتى يصبح التفاعل ضعيف القلوية) و ٣ - ٥ نقاط من محلول $SrCl_2$ ذي التركيز ٢ ع. سخن المخلوط على حمام مائي. فيتكون في وجود الأيونات SO_3^{2-} راسب أبيض من $SrSO_3$:



وللتأكد من أن الراسب هو فعلاً $SrSO_3$ ، يغسل مرتين أو ثلاث مرات بـ ٠,٥ ملل من الماء المقطر ويذاب في نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول HCl ذي التركيز ٢ ع. يضاف إلى المحلول الناتج ٢ - ٣ نقاط من فوق أكسيد الهيدروجين أو ماء الكلور. فيتكون عندئذ راسب غير ذواب وأبيض اللون من $SrSO_4$. أما كبريتت الاسترشيوم، فسهلة الذوبان في الأحماض المعدنية.

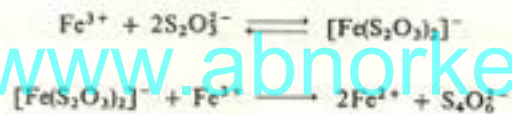
وفي ظروف مماثلة لا تكوّن الأيونات $S_2O_3^{2-}$ مع أملاح الاسترشيوم راسبا، الأمر الذي يسمح بفصل الأيونات SO_3^{2-} عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$.

شروط إجراء التفاعل: ١ - لا يجوز أن يكون pH المحلول أقل من ٧. لأنه حتى في وسط ضعيف الحمضية تتكون بيكبريتت الاسترشيوم $Sr(HSO_3)_2$ الذوابة في الماء.

٢ - يجب أن يكون المحلول خاليا من الأيونات التي تكوّن راسبا مع أيونات الاسترشيوم.

٣ - عند التحقق من ذوبانية $SrSO_3$ المتكونة يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الكبريتات تتأكسد بسهولة إلى كبريتات، كما أن الراسب الحاوي على كبريتات الاسترشيوم لا يذوب في الأحماض المعدنية المخففة. ولتفادي الأكسدة ينبغي إجراء عملية الترسيب في غياب المؤكسدات، التي تؤكسد الكبريتات إلى كبريتات، وكذلك تجنب التسخين الذي يسهل أكسدة الأيونات SO_3^{2-} إلى الأيونات SO_4^{2-} .

التفاعل مع نتروروبوريد الصوديوم: ضع على صفيحة من البورسلين نقطة من محلول مركز من أسيتات الحارصين ونقطة من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ وأخرى من



ان ايونات النحاس تعجل حفزياً عملية زوال اللون كما أن وجودها يجعل من الصعب جدا ملاحظة ظهور اللون البنفسجي الغامق .

شروط اجراء التفاعل . ١ - بالرغم من أن التفاعل يبدأ في وسط محايد أو ضعيف القلوية الا أنه يجري ، في الواقع ، في محلول حمضي نظراً لأن محلول FeCl_3 المضاف ذو تفاعل حمضي .

٢ - تلون الأسيئات الخاليل في وجود الايونات Fe^{2+} بلون أحمر بني ، كما تلونها الثيوسيانات بلون أحمر دموي ، لذا فهي تعرقل التفاعل .

٣ - ان المؤكسدات التي تؤكسد الثيوكبريتات وكذلك المختزلات التي تختزل الايونات Fe^{3+} تعرقل جميعها التفاعل أيضاً .

٤ - لا تعرقل التفاعل الايونات SO_3^{2-} ، كما أن ظهور اللون البنفسجي الغامق صفة مميزة للايونات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ فقط .

بند ١٧ - تفاعلات الايونات SO_3^{2-}

التفاعل مع كلوريد الباريوم : ضع في انبوب اختبار نقطة أو نقطتين من المحلول المدروس و ٢ - ٣ نقاط من محلول HCl ذي التركيز ٦ ع ثم أضف الى هذا الخليط نقطة أو نقطتين من محلول BaCl_2 . ففي حال وجود الايونات SO_3^{2-} يتكون فوراً راسب أبيض من BaSO_4 .

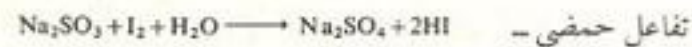
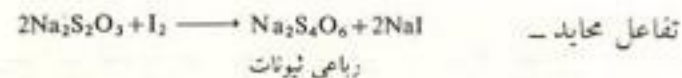
لا يذوب هذا الراسب البلوري الأبيض BaSO_4 في حمض الهيدروكلوريك .

شروط اجراء التفاعل . ١ - يجب أن تكون pH المحلول أقل من ٢ .

٢ - ان الايونات الغريبة الحاوية على الكبريت ، والتي تتأكسد في وسط حمضي بالمؤكسدات القوية متحولة الى ايونات SO_3^{2-} ، تعرقل جميعها التفاعل .

٣ - ان الأنيونات الأخرى التي تعطى رواسب من جراء تفاعلها مع ايونات الباريوم في وسط محايد لا تعرقل عملياً الكشف عن الايونات SO_3^{2-} .

إذا كان تفاعل المحلول المدروس حمضياً وجب تعديله بدقة بمحلول Na_2CO_3 على أن يضاف مسبقاً الى العينة محلول لدليل ما ، ثم يضاف بعد ذلك نقطة نقطة ، محلول اليود في يوديد البوتاسيوم . ففي أول الأمر تتفاعل مع اليود ايونات الكبريتيت حيث يزول لون المحلول عندئذ ويصبح تفاعله حمضياً . يعادل المحلول الحمضي 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 محايداً . وعندما يكون تركيز الايونات $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ كبيراً بدرجة كافية ، فإن زوال لون اليود يستمر أثناء اضافة المحلول فيها بعد الا أن تفاعل هذا الأخير يبقى محايداً :



شروط اجراء التفاعل . ١ - تجرى الأكسدة بنجاح في وسط محايد . وفي وسط حمضي تتفكك الثيوكبريتات حيث ينفصل الكبريت الحر عندئذ . أما في وسط قلوي فيزول لون اليود من جراء تفاعل الأكسدة والاختزال الذاتي .

٢ - تعرقل الايونات التي تتفاعل مع اليود سير التفاعل .

٣ - يمكن بهذا التفاعل الكشف عن ايونات الثيوكبريتات في وجود ايونات الكبريتيت بشرط أن توجد الايونات الأولى بكمية كافية .

تفاعل أكسدة الثيوكبريتات بكلوريد الحديدك : ضع في انبوب اختبار ٢ - ٣

نقاط من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وأضف إليها نقطة من محلول FeCl_3 . فيظهر حالاً لون بنفسجي غامق يختفي تدريجياً (خلال دقيقة أو دقيقتين) ويصبح المحلول عديم اللون . أعد هذه التجربة مرة أخرى على أن تضاف مسبقاً الى المحلول المدروس نقطة من محلول CuSO_4 . عندئذ لن يظهر اللون البنفسجي للمحلول ، وإذا صدف وظهر هذا اللون فانه يختفي فوراً .

يعزى ظهور اللون البنفسجي الغامق الى تشكل الايونات المعقدة غير الثابتة $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^-$ ، التي تتفكك من جراء أكسدة ايونات الثيوكبريتات بايونات الحديدك الى ايونات رباعي الثيونات علماً بأن Fe^{3+} تختزل الى الايونات Fe^{2+} :

ويمكن استخدام جهاز ميكروني خاص لهذا الغرض أيضا (الشكل ٤٩) .
يصنع من انبوبة زجاجية قطرها ٧ ملم .

ويتم تفكك الكربونات بالأحماض حسب المعادلة التالية :



ولدى تفاعل ثاني أكسيد الكربون المنطلق هنا مع ماء الجير أو ماء الباريثا تتكون كربونات الكالسيوم أو الباريوم الضعيفة الذوبان ويتعكر المحلول :



شروط اجراء التفاعل . ١ - من الضروري اجراء التفاعل في محلول تكون فيه $\text{pH} < 7$ ويجب أن توافق حمضية هذا المحلول حمضية محاليل من حمض الخليك معتدلة التركيز ($\text{pH}=3$) . أما تفكك الكربونات الضعيفة الذوبان فيتم في وسط أشد حمضية .
٢ - ان بعض الكربونات الطبيعية (الدولوميت $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ والمغنيسيت MgCO_3 مثلا) تتفكك بصعوبة بالأحماض المعدنية . الا أن التفاعل يجري بسرعة أكبر عندما يتفاعل الحمض مع مسحوق ناعم من هذه المعادن .

٣ - يسهل التسخين سير هذا التفاعل ، ولكن يجدر الاشارة الى أن العديد من الكربونات يتفاعل مع الأحماض تفاعلا نشطا بحيث يمكن الاستغناء عندئذ عن التسخين .

٤ - من المفضل وقف تمرير الغاز خلال ماء الجير أو الباريثا بعد ظهور الراسب ، وذلك لأن

الشكل ٤٩ . جهاز ميكروني للكشف عن ثاني أكسيد الكربون :
١ - كورة توضع فيها المادة المدروسة ، ٢ - أنبوبة توصيل ، ٣ - ماصة للحمض ، ٤ - غطاء مغطى

الكربونات تتحول في وجود كمية زائدة من ثاني أكسيد الكربون الى بيكربونات سهلة الذوبان في الماء :

تفاعل زوال لون الراسب البني الخمر من روديزونات الباريوم : نقتطع على ورقة ترشيح نقطة من محلول BaCl_2 ونقطعة من محلول روديزونات الصوديوم أو حمض الروديزونيك . عندئذ تتكون بقعة حمراء من روديزونات الباريوم . بلل البقعة الحمراء بنقطة أو نقطتين من المحلول المدروس . ففي وجود الكبريتات ينحني حالاً لون روديزونات الباريوم . وتعطى ايونات الباريوم بتفاعلها مع روديزونات الصوديوم أو حمض الروديزونيك راسبا بنيا حمرا لا يتفكك بـ HCl المخفف . ويزول فوراً لون روديزونات الباريوم تحت تأثير الكبريتات وحمض الكبريتيك ويعود ذلك إلى تشكل كبريتات الباريوم غير الذوابة . ويعتبر هذا التفاعل تفاعلاً خاصاً بالكبريتات ولا يستخدم إلا للكشف عنها .

بند ١٨ - تفاعلات الايونات CO_3^{2-}

لا تذوب معظم الكربونات في الماء . والكربونات الذوابة هي فقط كربونات الفلزات القلوية (باستثناء Li_2CO_3) والأمونيوم .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات الكربونات :

تفاعل تكوين ثاني أكسيد

الكربون : ضع في أنبوب اختبار (شكل ٤٨) ١ ملل من المحلول المدروس وأضف اليه محلولاً من HCl تركيزه ٤٢ . اغلق بسرعة فوهة الانبوب بسدادة تمر فيها انبوبة توصيل . اغمس الطرف الآخر لانبوبة التوصيل في ماء الجير أو الباريثا الموجود في أنبوب اختبار ثان (شكل ٤٨ ، أ) . فيكون ثاني أكسيد الكربون لدى مروره خلال محلول $\text{Ca}(\text{OH})_2$ راسبا أبيض أو عكراً من CaCO_3 . وهناك شكل آخر لهذا الجهاز أكثر حداثة من المذكور أعلاه ، وهو مبين في شكل ٤٨ ، ب .

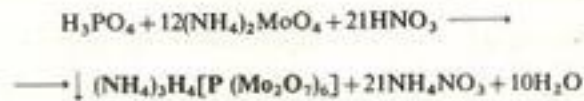


الشكل ٤٨ . الكشف عن الأيونات CO_3^{2-} بإطلاق ثاني أكسيد الكربون :

أ - بواسطة أنبوبي اختبار وأنبوبة توصيل . ب - بواسطة أنبوبيين ملتصقين ولها فتحة مشتركة

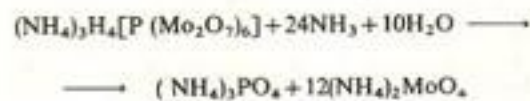
الحاف ٢ - ٣ نقاط من المركز ٢ - ٣ نقاط من محلول NH_4NO_3 و ٥ - ٦ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ في حمض النتريك .

ففي وجود الايونات PO_4^{3-} يتكون حتى في البرد راسب أصفر من فوسفومولبدات الأمونيوم $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$:



وفوسفومولبدات الأمونيوم $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ هي ماح أمونيومي لحمض الفوسفومولبديك $H_3[P(Mo_2O_7)_6]$.

تذوب فوسفومولبدات الأمونيوم بسهولة في القلويات والنشادر :



شروط اجراء التفاعل . ١ - يجب اجراء التفاعل في محلول توافق حمضيه حمضية محاليل مركزة من حمض النتريك ($pH < 1$) .

٢ - يعجل التسخين تكوين الراسب .

٣ - تساعد نترات الأمونيوم وكذلك وجود كمية زائدة من المولبدات على ظهور الراسب .

٤ - يجب أن تعزل مسبقا ايونات الزرنيخات ، التي تعطى تفاعلا مماثلا أثناء تسخينها مع مولبدات الأمونيوم . وقد يتكون الراسب أثناء غليان المحلول المذكور كذلك على حساب الايونات AsO_3^{3-} التي تتأكسد بحمض النتريك متحولة الى ايونات AsO_4^{3-} . ولا حاجة لعزل الايونات AsO_4^{3-} عندما يجري التفاعل على البارد .

هذا ولا تتفاعل الايونات AsO_4^{3-} مع مولبدات الأمونيوم في وجود الطرطرات .

٥ - تعجل بعض المركبات (كأملاح الروبيديوم) عملية تكوين راسب من فوسفومولبدات الأمونيوم ، أضف الى ذلك أن التفاعل يجري في وجود هذه المركبات حتى في محاليل الفوسفات المخففة جدا .



٥ - أن الكبريتات والثيوكبريتات ، التي تتفكك في ظروف مماثلة مكونة ثاني أكسيد الكبريت ، تعرقل هذا التفاعل ولذا يجب أن تؤكسد مسبقا .

بند ١٩ - تفاعلات الايونات PO_4^{3-}

لا تذوب معظم الفوسفاتات في الماء . وهذه الظاهرة تعقد جدا عملية التحليل العادية للكاتيونات في وجود الايونات PO_4^{3-} . ولذا تطبق طرائق خاصة من أجل تحليل مخلوط من الكاتيونات في وجود الايونات PO_4^{3-} . ولا تذوب في الماء سوى الفوسفات والفوسفات الحمضية والثنائية الحمضية للفلزات القلوية والأمونيوم وكذلك الفوسفات الثنائية الحمضية للعديد من الفلزات . أما الفوسفات الأخرى (باستثناء فوسفات الزركونيوم واليزموت والفوسفات الحمضية لذين الفلزين) ، فتذوب في الأحماض المعدنية . ولا تذوب في حمض الخليك الفوسفات التالية : $FePO_4$ و $CrPO_4$ و $AlPO_4$ و $BiPO_4$ و $Zn(HPO_4)_2$ و $Zr_3(PO_4)_8$.

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 في حمض الخليك (انظر الباب الرابع ، بند ٢٥ ، ص ٢٨٣) .

التفاعل مع مخلوط المغنيسيا : يعطى مخلوط المغنيسيا $(MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3)$ 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 في بوتقة صغيرة أو جفنة من البورسلين وأضف اليها ٢ - ٣ نقاط من NH_4OH المركز . بخر المحلول حتى الجفاف تحت نافذة سحب الغازات . عندئذ ينطلق HCl الذي يعرقل الكشف عن الفوسفات بواسطة مولبدات الأمونيوم . وفي حال غياب HCl (والمختزلات) يستغنى عن عملية التبخير مع حمض النتريك . ويضاف الى المتبقى

٦- تعرقل المختزلات . وكذلك HCl . هذا التفاعل نظرا لأنها تختزل الايونات MoO_4^{2-} الى أزرق المولبدنوم .

التفاعل مع موليبدات الأمونيوم والبنتردين : ضع في انبوب اختبار ٢ - ٣ نقاط من محلول فوسفات الصوديوم ونقطة أو نقطتين من HNO_3 المركز و ٢ - ٣ نقاط من حمض الطرطريك و ٣ نقاط من محلول $(NH_4)_2MoO_4$ في حمض النتريك و ٥ نقاط من محلول أسيتات الصوديوم . عندئذ يتكون حمض الفوسفومولبدنيك . أضف الى المحلول الناتج محلول النشادر في الماء الى أن يصبح التفاعل محايدا ثم أضف نقطتين أو ثلاث نقاط من محلول البنتردين في حمض الخليك . ففي وجود الايونات PO_4^{3-} يظهر لون أزرق .

تعرقل المختزلات وكذلك بعض المؤكسدات هذا التفاعل . لذا فهي تعزل بغليان المحلول مسبقا مع ٢ - 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 $(NH_4)_2MoO_4$ في حمض النتريك والذي يحتوي على حمض الطرطريك . سخن الورقة بلطف فوق مصباح كهربائي . أضف نقطة أو نقطتين من محلول البنتردين في حمض الخليك ثم عرض الورقة لأشعة النشادر وذلك بغية تعديل الحمض . ففي حال وجود الايونات PO_4^{3-} تتكون بقعة زرقاء .

ان حمض الفوسفومولبدنيك $H_7[P(Mo_2O_7)_6]$ وأملاحه مثل $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$ هي مؤكسدات قوية . فهي تؤكسد العديد من المركبات العضوية واللاعضوية . التي لا تؤكسد بحمض المولبدنيك . فمثلاً ، لا يتأكسد البنتردين بحمض المولبدنيك ، إلا أنه يتأكسد بسهولة بحمض الفوسفور مولبدنيك وفوسفوموليبدات الأمونيوم في وسط من حمض الخليك . فيتكون عندئذ مركبان كيميائيان بلون أزرق هما : أزرق البنتردين وهو ناتج أكسدة البنتردين وأزرق المولبدنوم وهو ناتج اختزال حمض المولبدنيك .

ان حمض الزرنيخومولبدنيك $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$ والسليكومولبدنيك $H_6[Si(Mo_2O_7)_6]$ وأملاحهما تتفاعل مع البنتردين تفاعلاً مماثلاً . ولكن عندما يجرى التفاعل في ظروف معينة . فإنه يمكن الكشف عن ايونات الفوسفات في وجود ايونات حمض الزرنيخيك والسليكون . ولهذا الغرض يضاف إلى المحلول المدروس حمض الطرطريك (أو ملح سيحت $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) الذي يمنع تكوين حمض الزرنيخومولبدنيك والسليكومولبدنيك .

ان تفاعل ايونات الفوسفات مع موليبدات الأمونيوم والبنتردين تفاعل حساس جدا . إذ يمكن بواسطته الكشف عن كميات ضئيلة جدا من الايونات PO_4^{3-} .

شروط اجراء التفاعل : ١ - عند ترسيب فوسفوموليبدات الأمونيوم يجب أن يكون pH الوسط أقل بكثير من ٧ . وقبل إضافة البنتردين يعادل الحمض الحر بالنشادر .

- ٢ - يجرى التفاعل على البارد وذلك لتفادي تكون الملح الزرنيخو مولبدنومي .
- ٣ - ان إضافة حمض الطرطريك أو طرطرات الصوديوم الحمضية الى المحلول المدروس تمنع تشكل حمض الزرنيخومولبدنيك والسليكومولبدنيك .
- ٤ - ينصح بأن يضاف محلول أسيتات الصوديوم الى المحلول المدروس وذلك قبل إضافة البنتردين اليه .
- ٥ - ان شدة اللون الأزرق المتكون تتعلق بوجود حمض الفوسفوريك ولهذا فان المحاليل المخففة جدا تركز مسبقا بالتبخير .
- ٦ - لا يجوز اجراء التفاعل المذكور في وجود مواد تختزل حمض المولبدنيك الى أزرق المولبدنوم . كما أن بعض المؤكسدات تعرقل سير هذا التفاعل أيضا .
- ٧ - يجرى تكوين فوسفوموليبدات الأمونيوم على نحو أفضل في وجود كمية زائدة من موليبدات الأمونيوم .

بند ٢٠ - تفاعلات الايونات CrO_4^{2-}

يكون الأنيون CrO_4^{2-} راسب 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 بني 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 في الكشف عن الايونات CrO_4^{2-} .
تأثير فوق اكسيد الهيدروجين : أضف الى ٢ - ٣ نقاط من المحلول المدروس

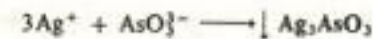
بند ٢١ - تفاعلات الأيونات AsO_3^-

لقد تعرفنا على العديد من تفاعلات الأيونات AsO_3^- أثناء دراستنا لتفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة .

ولا تذوب معظم أملاح حمض الزنيخوز (الزرنبيخات) في الماء ما عدا أملاح الفلزات القلوية والأمونيوم والمغنسيوم (وذلك خلافا للزرنبيخات) .

وللكشف عن الأيونات AsO_3^- ينصح باستخدام التفاعلات التالية : تشكل رواسب صفراء من As_2S_3 و Ag_3AsO_3 (انظر الباب السادس ، بند ٦ ، ص ٣٨٠) .

إن أكثر هذه التفاعلات تطبيقاً في مختبرات التحليل الكيفي هو التفاعل مع نترات الفضة الذي يرافقه تشكل راسب أصفر من زرنبيخات الفضة (خلافاً للأيونات AsO_4^{3-} التي تعطي رساباً شوكلوانى اللون) يذوب في حمض النتريك ومحلول NH_3 :



ويستدل على وجود الأيونات AsO_3^- من لون الملح المترسب .

وإذا أخذنا عينة أخرى من المحلول المدروس وأكسدنا الأيونات AsO_3^- مسبقاً بفوق أكسيد الهيدروجين في محلول قلوى ثم عادنا الكمية الزائدة من المادة القلوية وأضفنا $AgNO_3$ ، ظهر في حال وجود الأيونات AsO_3^- في المحلول الأصلي راسب شوكلوانى اللون من Ag_3AsO_4 :

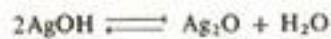


ينصح بإجراء هذه التجربة على النحو التالى : خذ انبوي اختبار ونقط في كل منها ٢ - ٣ نقاط من المحلول المدروس . أضف في أحد الانبوين نقطة أو نقطتين من محلول $AgNO_3$. ففي حال وجود الأيونات AsO_3^- يتكون راسب أصفر من Ag_3AsO_3 . أضف في الانبوب الآخر ٥ نقاط من فوق أكسيد الهيدروجين و ٢ - ٣ نقاط من محلول الصودا الكاوية حتى يصبح التفاعل قلوياً . سخن المخلوط حتى

الغليان . عندئذ تتأكسد الأيونات AsO_3^- إلى الأيونات AsO_4^{3-} وتتفكك الكمية الزائدة من فوق أكسيد الهيدروجين . أضف بعد ذلك نقطة أو نقطتين من محلول $AgNO_3$. فإذا كانت الأيونات AsO_3^- موجودة حقاً في المحلول الأصلي تكون راسب شوكلوانى اللون من Ag_3AsO_4 .

شروط اجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل في وسط ضعيف القلوية عند $pH=7.5-8$.

٢ - يفضل اجراء الترسيب ليس بمحلول $AgNO_3$ وإنما بمحلول $[Ag(NH_3)_2]^+$ الذى يحضر بإضافة نقطة فقط من محلول النشادر إلى محلول $AgNO_3$ إلى أن يذوب راسب أكسيد الفضة الذى يتكون في البداية :



٣ - يمكن أكسدة الأيونات AsO_3^- إلى الأيونات AsO_4^{3-} بمؤكسدات متنوعة إلا أن أفضلها في هذه الحالة هو H_2O_2 الذى تتفكك الكمية الزائدة منه بسهولة عند غليان المحلول .

بند ٢٢ - تفاعلات الأيونات AsO_4^{3-}

لقد تعرفنا على العديد من تفاعلات الأيونات AsO_4^{3-} عند دراسة تفاعلات كاتيونات المجموعة التحليلية الخامسة .

ولا تذوب معظم أملاح حمض الزرنبيخيك (الزرنبيخات) بما في ذلك زرنبيخات المغنسيوم (خلافاً للزرنبيخات) في الماء ، أما الأملاح الذوابة منها ، فهي أملاح الفلزات القلوية والأمونيوم .

وللكشف عن الأيونات AsO_4^{3-} ينصح باستخدام التفاعلات التالية : تفاعلات تكوين راسب أصفر من As_2S_3 ورساب شوكلوانى اللون من Ag_3AsO_4 ورساب أبيض من $MgNH_4AsO_4$ ورساب أصفر من $(NH_4)_2H_4[As(MoO_7)_6]$

وتفاعل الاختزال الى AsH_3 (انظر الباب السادس ، بند ٦ ، ص ٣٨٣) .
ان جميع التفاعلات المذكورة حساسة جدا ، ويمكن استخدامها بنجاح في
الكشف عن الايونات AsO_4^{3-} . فللكشف عن الزرنيخات يكفي ، مثلا ، استخدام
التفاعل مع محلول $AgNO_3$.

بند ٢٣ - تفاعلات الايونات BO_2^-

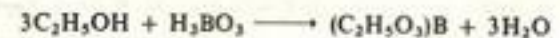
يتوقف تواجد الايونات BO_2^- في محلول ما على وجود حمض البوريك أو
أملاحه (البورات) فيه .

وأملح حمض البوريك ، أى البورات ، هي مشتقات حمض الميثابوريك
ورابع البوريك HBO_2 و $H_2B_4O_7$ وليست مشتقات حمض الاورثوبوريك
 H_3BO_3 .

ولا تذوب البورات في الماء باستثناء بورات الفلزات القلوية والأمونيوم .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن ايونات البورات :

التفاعل مع الكحولات : يجرى التفاعل في بوتقة أو جفنة من البورسلين .
وتستخدم البورات في هذا التفاعل وهي جافة أما عندما يراد تحليل محلول منها
فبيخر مسبقا حتى الجفاف . أضف الى المادة الجافة المدروسة قليلا من الكحول
وحمض الكبريتيك المركز . حرك المخلوط بساق زجاجية ثم أحرقه بلهب المصباح .
ففي وجود البورات يتلون اللهب بلون أخضر ، حيث تعطى البورات وحمض
البوريك بتفاعلها مع الكحولات في وسط من حمض الكبريتيك اثبات حمض
البوريك :

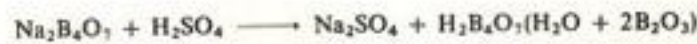


ان اثبات حمض البوريك مواد طيارة وهي تلون لهب المصباح العديم اللون
بلون أخضر مميز .

ويمكن تنفيذ هذا التفاعل على النحو التالي أيضا : يجرى بحدوث مخلوط محضرا من

حمض البوريك ورابع بورات الصوديوم مع حمض الكبريتيك الى أن يصبح في
حالة عجينية . يرد المخلوط ويلاه بالكحول أو الجليسرين . اغمس عروة سلك من
البلاتين في 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 :



بلون فلوريد البورون لهب المصباح العديم اللون بلون أخضر .

تخلط في بوتقة المادة المدروسة الجافة مع مسحوق فلوريد الكالسيوم ويبلل
المخلوط بوضع 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 في حالة عدم وجود مركبات النحاس
والباريوم .

ولتفادي 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 تكفي لتلوين اللهب بلون أخضر . أما أملاح الباريوم
والنحاس ، فليست على هذه الدرجة من التطايرية ولن تلون اللهب في هذه
الحالة .

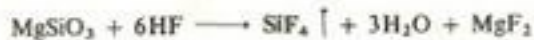
بند ٢٤ - تفاعلات الايونات SiO_3^{2-}

لا تذوب السليكات في الماء ما عدا سليكات الفلزات القلوية ، التي تتمتع في
المحاليل المائية بتفاعل شديد القلوية .

الغاز المتطلق . ففي حال وجود SiF_4 يعكس الماء الكائن على النهاية الكروية من جراء التفكك المائي لفلوريد السليكون :



ويقوم هذا التفاعل على أنه عند اتحاد H_2SO_4 مع CaF_2 يتكون حمض فلوريد الهيدروجين . ويتفاعل هذا الأخير مع السليكات بنطلق فلوريد السليكون :



ويصلح هذا التفاعل للكشف عن حمض السليكون .

شروط اجراء التفاعل . ١ - يستخدم أحيانا بدلا من مخلوط حمض الكبريتيك مع فلوريد الكالسيوم حمض فلوريد الهيدروجين النقي كيميائيا والمخالي حتى من آثار من حمض سليكو فلوريد الهيدروجين ويبلغ تركيزه ٤٨٪ من HF .

٢ - عند ادخال نهاية العود الزجاجي المبللة بالماء في الابخرة يجب مراعاة عدم اقتراب قطرات الماء من المخلوط وذلك لأن العكس يزول لدى تفاعل H_2SiO_3 مع HF .

وبصورة مماثلة ، فان الكمية الزائدة من فلوريد الكالسيوم (وبالتالي HF) تعيق الكشف عن حمض السليسيك نظرا لأنه في هذه الحالة لن يتكون H_2SiO_3 أبدا في قطرات الماء .

٣ - ان الأحماض الطيارة ، وكذلك الأيونات التي تتفكك بالأحماض ، لا تعرقل الكشف عن السليكات بهذا التفاعل .

٤ - ينبغي اجراء التجربة تحت نافذة سحب الغازات وبمجرد شديد وذلك لتفادي الحروق الناجمة عن حمض فلوريد الهيدروجين .

بند ٢٥ - عرض لتأثير الكواشف على أيونات المجموعة التحليلية الثانية

بين الجدول ٢٢ تأثير بعض الكواشف على أيونات المجموعة التحليلية الثانية .

قم بنفسك باستخلاص النتائج الموافقة اعتادا على معطيات الجدول ٢٢ .

تستخدم التفاعلات التالية للكشف عن الأيونات SiO_3^{2-} :
تفاعل تكوين حمض السليسيك : عند اضافة الأحماض المخففة الى محاليل السليكات يتكون راسب أبيض هلامي من حمض السليسيك . ويساعد كلوريد الأمونيوم على تفتت H_2SiO_3 :

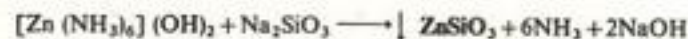


الا أنه يتصح باجراء تفاعل اضافي للتأكد من وجود الأيون SiO_3^{2-} وذلك لأن أيونات الألومنيوم والقصدير والأنتيمون تعطى أيضا أثناء غليانها مع NH_4Cl رواسب لابلورية من الهيدروكسيدات . ولهذا الغرض يبخر المحلول المدروس حتى الجفاف وينقل المتبقى الى ورقة ترشيح ويبلل بمحلول تركيزه ٥٪ من صبغة أزرق الميثيلين في حمض الخليك . وبعد المعالجة بالماء البارد يبقى على ورقة الترشيح راسب هلامي من حمض السليسيك الذي يتلون بواسطة أزرق الميثيلين بلون أزرق .

شروط اجراء التفاعل . ١ - يجرى التفاعل في وسط من حمض الهيدروكلوريك مع اضافة محلول من NH_4Cl تركيزه ٦ ع .

٢ - يساعد التسخين على حلماة السليكات .

٣ - اذا احتاج الأمر فصل حمض السليسيك بأكماله من المحلول فانه ينصح باضافة محلول نشادري من هيدروكسيد الخارصين $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$. عندئذ يتكون سليكات الخارصين الأقل ذوبانية في الماء من حمض السليسيك :



تفاعل تكوين فلوريد السليكون : اخلط عينة صغيرة من مسحوق المادة المدروسة على صفيحة من الرصاص مع كمية مماثلة من فلوريد الكالسيوم الذي لا يحتوي على شوائب من السليكات وأندريد السليكون . أضف بعد ذلك الى المخلوط H_2SO_4 المركز ثم سخنه بلطف . ففي وجود السليكات ينطلق غاز فلوريد السليكون SiF_4 .

وللكشف عن SiF_4 يعرض عود زجاجي ذو نهاية كروية مبللة بالماء المقطر لأبخرة

الأيونات						الكواشف
PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	NO_3^-	
١	٥	٤	٣	٢	١	$Ba(CH_3COO)_2$
راسب أبيض من $Ba_3(PO_4)_2$	راسب أبيض من $BaCO_3$	راسب أبيض من $BaSO_4$ لا يذوب في الأحماض	راسب أبيض من BaS_2O_3 (من المحاليل المركزة)	راسب أبيض من $BaSO_3$	راسب أبيض من $BaSO_3$	
راسب أصفر من Ag_3PO_4 يذوب في الأحماض	Ag_2CO_3 يذوب في الأحماض	Ag_2SO_4 (من المحاليل المركزة). يذوب في الماء	راسب يبيض من $Ag_2S_2O_3 \rightarrow Ag_2S$ يسود بسرعة. لا يذوب في HCl	Ag_2SO_3 يذوب في الأحماض	$AgNO_3$	
راسب أبيض من $Sr_3(PO_4)_2$	راسب أبيض من $SrCO_3$	راسب أبيض من مصبغ اللورين في الأحماض	—	راسب أبيض من $SrSO_3$ الأحماض	$Sr(CH_3COO)_2$	
راسب يبيض من $Ca_3(PO_4)_2$	راسب يبيض من $CaCO_3$	راسب أبيض من $CaSO_4$ (من المحاليل المركزة). يذوب في الماء	—	راسب أبيض من $CaSO_3$ الأحماض	$Ca(CH_3COO)_2$	

١	٥	٤	٣	٢	١
راسب أبيض من $MgNH_4PO_4$ يذوب في الأحماض	—	—	—	—	$MgCl_2 +$ $+ NH_3 +$ $+ NH_4Cl$
—	$CO_2 \uparrow$	—	$SO_2 \uparrow + S \downarrow$	$SO_2 \uparrow$	H_2SO_4 (ضعيف)
—	$CO_2 \uparrow$	—	$SO_2 \uparrow$	$SO_2 \uparrow$	H_2SO_4 (مركزة)
—	—	—	$SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}$	SO_3^{2-}	الأكسيدات
—	—	S^{2-}, SO_3^{2-}	S^{2-}, S	S^{2-}, S	الفلزات

الاسيونات						الكرونيك
SiO_3^{2-}	BO_3^-	AsO_3^{2-}	AsO_3^-	CrO_3^{2-}		
1	9	4	3	2	1	
B_2SiO_5 لا يذوب في الأحماض	$Ba_2(BO_3)_2$ (من المحلول المركز)	رواسب يبطاء من $Ba_3(AsO_3)_2$	رواسب يبطاء من $Ba_2(AsO_3)_2$ ذوب في الأحماض	رواسب أصفر من $BaCO_3$	$Ba(CH_3COO)_2$	
سبب الذوبان في الأحماض As_2SiO_5 سبب الذوبان في الأحماض	رواسب يبطاء من $AgBO_2$	رواسب شوكولاتي As_2AsO_4 من	رواسب أصفر من As_2AsO_4 ذوب في الأحماض	رواسب بني عمير من As_2CO_3	$AgNO_3$	
$SrSiO_3$ سبب الذوبان في الأحماض	$Sr(BO_3)_2$	رواسب يبطاء من $Sr_2(AsO_4)_2$	رواسب يبطاء من $Sr_2(AsO_3)_2$ ذوب في الأحماض	رواسب أصفر من $SrCO_3$	$Sr(CH_3COO)_2$	
$CaSiO_3$ سبب الذوبان في الأحماض	$Ca(BO_3)_2$	رواسب يبطاء من $Ca_2(AsO_4)_2$	رواسب يبطاء من $Ca_2(AsO_3)_2$ ذوب في الأحماض		$Ca(CH_3COO)_2$	

1	5	4	3	2	1
رواسب أبيض من $MgSiO_3$ الذوبان في الأحماض	—	رواسب أبيض من $MgNH_4AsO_4$ ذوب في الأحماض	—	—	$MgCl_2 + NH_3 + NH_4Cl$
رواسب أبيض ملامع من H_2SiO_3	—	—	—	$Cr_2O_3^{2-}$	H_2SO_4 (مخفف)
رواسب من H_2SiO_3	—	—	—	$CO_3, Cr_2O_3^{2-}$	H_2SO_4 (مركز)
—	—	—	AsO_3^{2-}	—	الوكسيدات
—	—	As^0, AsO_3^-	AsH_3, As^0	Cr^{3+}	النترات

بند ٢٦ - تحليل بعض المخالط من أيونات المجموعة التحليلية الثانية
الكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$ في وجود الأيونات SO_3^{2-}

هناك تفاعلات كثيرة مشتركة بين الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$:

- ١ - فعل المؤكسدات (زوال لون محلول اليود والبرمنجنات وغيرها) .
 - ٢ - فعل المختزلات (الخاصين والمغنسيوم وكلوريد القصديروز وغيرها) التي تختزل الأيونات $S_2O_3^{2-}$ و SO_3^{2-} إلى الأيونات S^{2-} .
 - ٣ - فعل محاليل أملاح الباريوم ، التي تكون رواسب بيضاء .
- ولهذا فإنه يصعب غالباً بواسطة هذه التفاعلات تعيين الأيون الموجود في المحلول من بين هذه الأيونات .
- يبد أنه هناك تفاعلات تسمح بالكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$ في وجود الأيونات SO_3^{2-} .

الكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$: ١ - عند إضافة محلول من $AgNO_3$ إلى المحلول المدروس يتكون في أول الأمر راسب أبيض يتحول لونه تدريجياً إلى لون أسود .

- ٢ - يرافق إضافة H_2SO_4 انفصال الكبريت وثاني أكسيد الكبريت .
- ٣ - تؤدي إضافة محلول من $FeCl_3$ إلى ظهور لون بنفسجي غامق في أول الأمر ثم يختفي تدريجياً .
- ٤ - تؤدي إضافة محلول محايد من $HgCl_2$ إلى حدوث تفاعل تفكك متبادل يتكون من جرائه حمض حر وراسب أسود من HgS .

الكشف عن الأيونات SO_3^{2-} : ١ - عند التأثير بمحلول من اليود في وسط محايد ينتج لون هذا المحلول ويصبح تفاعل الوسط حمضياً كما تتكون الأيونات SO_4^{2-} ، التي تترسب بفعل $BaCl_2$ على هيئة $BaSO_4$.

٢ - تؤدي إضافة نيتروبروسيد الصوديوم إلى ظهور لون أحمر .

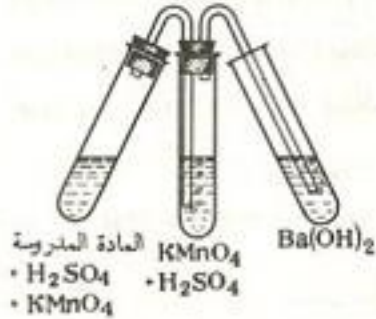
٣ - عند إضافة محلول من $SrCl_2$ يتكون راسب من $SrSO_3$. ويستعان بهذا

التفاعل ليس فقط للكشف عن الأيونات SO_3^{2-} وإنما لفصل الأيونات SO_3^{2-} عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$ أيضاً .

الكشف عن الأيونات CO_3^{2-} في وجود الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$

أضف إلى المحلول المدروس حمض الكبريتيك ومحلولاً مشبعاً من أنهيدريد الكروميك أو $K_2Cr_2O_7$ أو $KMnO_4$. في هذه الحالة تتأكسد الكبريتات

والثيوكبريتات إلى كبريتات . ولأكسدة SO_3^{2-} بأكمله يمرر خلال أنبوب اختبار مملوء حتى ثلثه بمحلول حمض من $KMnO_4$. أما ثاني أكسيد الكربون فيمرر خلال محلول $KMnO_4$ دون أن يطرأ عليه أي تغيير ويتمتصه ماء الباريتا (الشكل ٥٠) مكوناً راسباً أبيض من $BaCO_3$. ومن الممكن أيضاً إجراء التجربة في الجهاز المبين على الشكل ٤٨ .



الشكل ٥٠ - جهاز للكشف عن الأيونات

CO_3^{2-} في وجود الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$.
ب (انظر ص ٤٦٠) ، حيث يملأ أحد الأنبوبين بالمادة المدروسة وحمض الكبريتيك والمؤكسد بينما يملأ الأنبوب الآخر بماء الباريتا .

تحليل مخلوط من الأيونات AsO_3^{3-} و AsO_4^{3-} و PO_4^{3-}

يقوم تحليل مخلوط من الزرنيخات والزرنيخات والفوسفات على فصل الأيونات AsO_3^{3-} مسبقاً عن الأيونات AsO_4^{3-} التي تترسب مع الأيونات PO_4^{3-} على هيئة زرنيخات وفوسفات المغنسيوم - الأمونيوم . أضف إلى 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 مائي . ففي وجود الأيونات AsO_4^{3-} و PO_4^{3-} يترسب الراسب ١ .

الراسب ١
 $MgNH_4AsO_4$ ، $MgNH_4PO_4$

المحلول ١
 AsO_3^{3-} + كمية زائدة من مخلوط المغنسيا

حمض الهيدروكلوريك المركز. ففي وجود الايونات AsO_4^{3-} يتحرر اليود الذي يمكن التعرف عليه من تلوين محلول النشا.

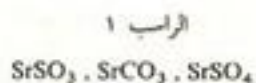
بعد الكشف عن AsO_4^{3-} يعالج القسم المتبقى من الراسب بـ HNO_3 ويجرى تفاعل PO_4^{3-} مع $(NH_4)_2MoO_4$ على البارد. ففي هذه الظروف يتكون فقط راسب أصفر من الفوسفومولبدات يدل على وجود الايونات PO_4^{3-} .

الطريقة الثالثة. اخلط قسما من الراسب ١ مع بضع قطرات من الماء. أضف الى نقطتين من المخلوط الناتج نقطة من محلول نترات الفضة. ففي وجود الايونات AsO_4^{3-} يتكون راسب من Ag_3AsO_4 شوكلواني اللون بينما يتكون راسب أصفر من PO_4^{3-} في حال وجود الايونات PO_4^{3-} . أما عندما تتواجد هذه الايونات معا، فيظهر راسب وردي مؤلف من مخلوط من زرنبيخات وفوسفات الفضة.

وللكشف عن الايونات AsO_3^{3-} يحمض المحلول ١ بحمض الهيدروكلوريك ويمرر فيه كبريتيد الهيدروجين. ففي وجود الايونات AsO_3^{3-} يتكون راسب أصفر من As_2S_3 . ومن الممكن أيضا الكشف عن الايونات AsO_3^{3-} بإضافة 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_4^{2-} و SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ و CO_3^{2-}

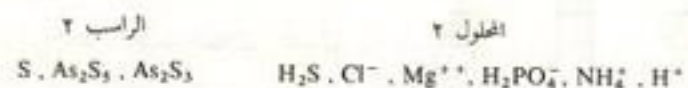
تأكد في أول الأمر من وجود أو عدم وجود الايونات SO_4^{2-} في عينة مستقلة من المحلول الأصلي (انظر بند ١٧، ص ٤٥٩). أضف بعد ذلك الى ١٠ نقاط من المحلول المخايد الأصلي بضع نقاط من $SrCl_2$.



يجرى التحليل في حال اثبات عدم وجود ايونات الكبريتات في المحلول الأصلي على النحو التالي: اغسل الراسب ١ جيدا بمحلول مخفف من النشادر وانقله الى انبوب اختبار ثم أضف اليه بضع نقاط من محلول $Ba(OH)_2$ ٠,٥ ملل من محلول H_2O_2 ذي التركيز ٣٪. عندئذ تتأكسد الايونات SO_3^{2-} الى الايونات SO_4^{2-}

وعندما لا يتسبب الراسب ١ يعني ذلك أن الايونات AsO_4^{3-} و PO_4^{3-} غير موجودة في المحلول المدروس. وعندما يتكون الراسب ١، فإنه يفصل بالة الطرد المركزي ويحلل باحدى الطرائق المدونة أدناه:

الطريقة الأولى. اغسل الراسب ١ بمحلول مخفف من النشادر ثم أذبه في 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). فإذا كانت الايونات AsO_4^{3-} موجودة في المحلول، ظهر راسب أصفر من As_2S_3 و As_2S_5 والكبريت:



رشح هذا الراسب المؤلف من المركبات الكبريتية واغسله جيدا ثم أذبه في HNO_3 . تأكد في المحلول الناتج من وجود As^{5+} فيه (انظر الباب السادس، بند ٦، ص ٣٨١).

يضاف الى المحلول ٢، الذي يحتوي وجود الايونات $H_2PO_4^-$ فيه، HNO_3 ويبخر حتى الجفاف تقريبا وذلك لفصل الكلوريدات والكبريتيدات منه. يذاب المتبقى مرة أخرى في HNO_3 المركز ويسخن حتى الغليان ثم يبخر من جديد. بعد هذه المعالجة الثانية يذاب المتبقى الجاف في حمض النتريك ويرشح منه الكبريت المتحرر ثم يضاف الى الراشح محلول $(NH_4)_2MoO_4$. ففي حال وجود الايونات $H_2PO_4^-$ يتكون راسب أصفر من فوسفومولبدات الأمونيوم. 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 فإنه يمكن تبخيره حتى فصل كبريتيد الهيدروجين كليا منه ثم إضافة محلول النشادر. عندئذ يجب أن يتكون راسب أبيض من فوسفات المغنسيوم - الأمونيوم.

الطريقة الثانية. اغسل الراسب ١ جيدا وأذب قسما منه في حمض الهيدروكلوريك المخفف. أضف الى المحلول الناتج محلول KI ويضع مليلترات من

يمكن كشفها بسهولة بامرارها خلال محلول من $KMnO_4$ محمض بمحمض الكبريتيك ومحلول من $Ca(OH)_2$ (انظر أعلاه). ويكشف عادة عن ايونات الكربونات عند اجراء التجارب التمهيدية على المحلول الاصلى.

يمكن الكشف عن الايونات $S_2O_3^{2-}$ في المحلول ١ باحدى الطريقتين التاليتين :

١- أضيف الى المحلول المحايد ١ محلول اليود. ففي وجود الايونات $S_2O_3^{2-}$ يزول اللون ، علما بأن المحلول يبقى محايدا .

٢- أضيف الى الراشح حمض الهيدروكلوريك ، ثم سخن المحلول . ففي وجود الايونات $S_2O_3^{2-}$ يتفصل من المحلول بيظم راسب من الكبريت ويتصاعد غاز ثافى 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^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} ، PO_4^{3-} ، CrO_4^{2-} ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ، BO_3^{3-} ، SiO_3^{2-}

تجارب تمهيدية : ١- عين طبيعة وسط المادة المدروسة . فالوسط الحمضى يدل على وجود أحماض حرة وبدل 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- حدد فى عينات خاصة كيفية تأثير محلول من $BaCl_2$ على المحلول الاصلى عندما يكون محايدا أو محمضا بمحمض الهيدروكلوريك°.

وعندما لا يتكون راسب من جراء اضافة $BaCl_2$ الى المحلول المحايد ، يمكن الاستنتاج بأن المحلول المدروس يتخلو من الأنيونات التى تتكون بتفاعلها مع ايونات الباريوم مركبات صعبة الذوبان ، غير أن الايونات $S_2O_3^{2-}$ و BO_3^{3-} و AsO_3^{3-} قد توجد فى هذا المحلول نظرا لأنها تكون رواسب مع الايونات Ba^{2+} من المحاليل المركزة فقط .

• عندما لا تعطى عينة المحلول المحايد رسبا مع $BaCl_2$ فلا حاجة عندئذ لاجراء تفاعل هذا المحلول وهو محض مع $BaCl_2$.

ويتكون راسب من $BaSO_4$ لا يذوب فى حمض الهيدروكلوريك وذلك خلافا لجميع أملاح الباريوم الأخرى . صبب 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 محلولاً من $Ba(OH)_2$ أو $Ca(OH)_2$. ففي وجود الايونات CO_3^{2-} 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 التى يمكن استخدامها لتحليل الراسب حتى ولو كان خاليا من الكبريتات .

١- ضع الراسب المغسول ١ فى انبوب اختبار وأضف اليه H_2SO_4 حتى يصبح التفاعل حمضيا ثم اغلق 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^{2-} . أما تعكر المحلول $Ba(OH)_2$ فيدل على وجود الايونات CO_3^{2-} (انظر بند ١٨ ، ص ٤٦٠) .

٢- اغسل الراسب ١ جيدا بماء بارد ثم اذبه وهو على ورقة ترشيح بكية قليلة من حمض النتريك المخفف . أضيف الى الراشح نقطة أو نقطتين من محلول $KMnO_4$ ونقطتين أو ثلاث نقاط من محلول $Ba(NO_3)_2$. ففي حال وجود الايونات SO_3^{2-} يزول لون البرمنجنات ، فى حين تعطى ايونات الكبريتات المتكونة نتيجة الأكسدة رسبا من $BaSO_4$.

وهاتان الظاهرتان ، أى زوال لون البرمنجنات مع ظهور راسب أبيض من $BaSO_4$ ، تعتبران برهانا كافيا على وجود الايونات SO_3^{2-} فى المحلول .

ولكن يجب الأخذ بعين الاعتبار أن الظاهرتين المذكورتين أعلاه تظهران أيضا عند وجود الايونات $S_2O_3^{2-}$ فى المحلول ، 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

وإذا تكوّن راسب في وسط حمضي أيضا ، دل ذلك على احتمال وجود الأيونات SO_4^{2-} .

٣ - حدد التأثير الذي يحدثه $AgNO_3$ على المحلول المدروس فإذا لم يتكون راسب من جراء إضافة محلول $AgNO_3$ الى المحلول المدروس دل ذلك على أن هذا الأخير يتخلو من الأيونات التي تكون راسبا مع ايونات الفضة ، أي جميع أنيونات المجموعة الثانية باستثناء الأيونات SO_4^{2-} .

ان ظهور الراسب عند إضافة محلول $AgNO_3$ يدل على وجود جميع أنيونات المجموعة الثانية أو قسم منها في المحلول . ويدل تشكل راسب أبيض على احتمال عدم وجود الأنيونات التي تكون مع ايونات الفضة رواسب ملونة ، وهذه الأنيونات هي على وجه التحديد الأنيونات $S_2O_3^{2-}$ و PO_4^{3-} و CrO_4^{2-} و AsO_3^{3-} و AsO_4^{3-} . ويدل تكون راسب اصفر على وجود الأنيونات PO_4^{3-} أو AsO_3^{3-} ويؤكد ظهور راسب أسود على وجود الأنيونات $S_2O_3^{2-}$ ، والراسب الأحمر يعنى وجود الأيونات CrO_4^{2-} . بينما يدل الراسب الشوكولاتي على وجود الأيونات AsO_4^{3-} .

٤ - تحقق من كيفية تأثير المحلولين KI و $KMnO_4$ على المحلول الأصلي الحمض . فهذان التفاعلان يسمحان بتحديد وجود أو عدم وجود المؤكسدات والمختزلات في المحلول .

وإذا لم يتغير المحلول الأصلي الحمض بحمض الكبريتيك من جراء إضافة محلول KI ، دل ذلك على عدم وجود المؤكسدات CrO_4^{2-} و AsO_4^{3-} . أما انفصال البود الحر (تلون ورقة النشا بلون أزرق) في حال غياب أنيونات المجموعة الأولى (NO_3^-) ، فيدل على وجود الأيونات CrO_4^{2-} أو AsO_4^{3-} .

ان زوال لون محلول مخفف من $KMnO_4$ عند اضافته على البارد الى المحلول الحمض المدروس يدل ، في حال غياب أنيونات المجموعة الأولى (NO_3^- ، S^{2-}) ، على وجود الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ و AsO_3^{3-} في المحلول الأصلي .

٥ - بين 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 - تحقق من وجود الأيونات CO_3^{2-} (انظر بند ١٨ ، ص ٤٦٠) والأيونات PO_4^{3-} (انظر بند ١٩ ، ص ٤٦٢) .

السير المنتظم لعملية التحليل : قبل البدء بتنفيذ عملية التحليل المنتظمة ينبغي اجراء تفاعلات خاصة على بعض الأنيونات ، وذلك في عينات مستقلة من المحلول . ولن تكون النتائج التي نحصل عليها عندئذ نهائية ، فهي تستخدم فقط كموجه يساعد على اختيار الطريقة الممكنة لتحليل مخلوط من الأنيونات ، وذلك لأننا نستطيع بواسطة هذه النتائج أن نحدد تقريبا تركيب المخلوط المدروس .

بعدئذ بشرع في تنفيذ عملية التحليل المنتظمة التي تلخص في تقسيم المخلوط المدروس الى فئات مناسبة لتسهيل التحليل ثم الكشف عن الأنيونات المنفردة .

فصل الأيونات SiO_3^{2-} والكشف عنها : أضف الى قسم من المحلول المدروس الموجود في 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 ٤٢ .

المحلول ١	الراسب ١
SO_4^{2-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-}	$S + H_2SiO_3$
PO_4^{3-} ، BO_3^-	

وإذا انفصل الكبريت وتصاعد SO_2 عند تحميص العينة المدروسة بحمض الهيدروكلوريك دل ذلك على وجود الأيونات $S_2O_3^{2-}$ واحتمال وجود الأيونات SO_3^{2-} في المحلول . وعندما يتصاعد SO_2 فقط يعنى ذلك أن الأيونات SO_3^{2-} موجودة فقط .

أضف من جديد الى المتبقى الجاف الموجود في جفنة من البورسلين حمض الهيدروكلوريك والماء . فالراسب الجيلاتيني المتكون ما هو الا حمض السليسيك . ضع الراسب على قمع ترشيح ورشح المحلول تحت التفريغ ثم اغسل الراسب

عائلة عمل مخلوط من أنيونات المجموعة الخامسة الثانية

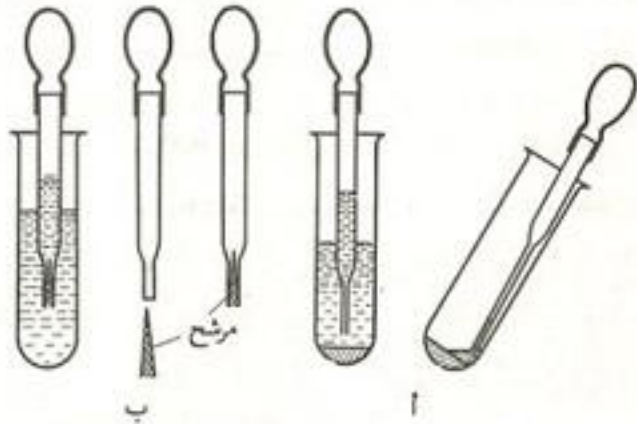
الفلون ٢٣

الأيزونات		الكوارتز	المبيات
$S_2O_3^{2-}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, BO_3^-, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}$		٢	١
<p>الفلون ١ $BO_3^-, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, Cr_2O_7^{2-}, SO_4^{2-}$</p>	<p>الفلون ١ $S + H_2SiO_3$ (بمفاعلات تأكسدية أظفر بند ٢٤ ، ص (٤٧١)</p>	<p>HCl + NH₄Cl (مع الصفين)</p>	<p>فصل SO_3^{2-} والكثف مع (المية الأولى)</p>
<p>الفلون ٢ $Ba^{2+}, BO_3^-, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, Cr_2O_7^{2-}$</p>	<p>الفلون ٢ $BaSO_4$</p>	<p>BaCl₂</p>	<p>الكثف من SO_3^{2-} وفصلها (الفلون ١)</p>
<p>الفلون ٣ $BO_3^-, AsO_3^{3-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}$</p>	<p>الفلون ٣ $BaCO_3$ (بمفاعلات تأكسدية أظفر اليب الثالث ، بند ٢٢ ، ص (١٧٣)</p>	<p>CH₃COONa</p>	<p>الكثف من $Cr_2O_7^{2-}$ وفصلها (الفلون ٢)</p>

الفلون ٤		الفلون ٤ أ	الفلون ٤ ب	الفلون ٤ ج	الفلون ٤ د
<p>الفلون ٤ $BO_3^-, AsO_3^{3-}, NH_3, Cl^-, Mg^{2+}$</p>	<p>الفلون ٤ $MgNH_4PO_4, MgNH_4AsO_4$</p>	<p>الفلون ٤ أ $H_2AsO_4, H_3PO_4, Mg^{2+}$</p>	<p>الفلون ٤ ب As_2S_5, As_2S_3 (بمفاعلات تأكسدية أظفر بند ٢٢ ، ص (٤٦٩)</p>	<p>الفلون ٤ ج $NH_4Cl + NH_3 + MgCl_2$</p>	<p>ترسيب AsO_4^{3-} (الفلون ٣)</p>
<p>الفلون ٤ H_2BO_3</p>	<p>الفلون ٤ $MgNH_4AsO_4$ (بمفاعلات تأكسدية أظفر بند ٢١ ، ص (٤٦٨)</p>	<p>الفلون ٤ PO_4^{3-} (بمفاعلات تأكسدية أظفر بند ١٩ ، ص (٤٦٢)</p>	<p>الفلون ٤ H_2S</p>	<p>HCl + H₂S أو H₂O₂</p>	<p>الكثف من AsO_3^{3-} (الفلون ٤)</p>

ماء محض بـ HCl اجمع ماء الغسل مع الراشح . هذا ويمكن فصل السائل عن الراسب بواسطة القطارة (الشكل ٥١) بدلا من سحبها تحت التفريغ

وللتأكد نهائيا من أن الراسب المتكون هو حمض السيليك تجري عليه الشفاعات التأكيدية التالية : التلوين بأزرق الميثيل ، وتكوين فلوريد السليكون ، والكشف عن حمض السيليك بتفاعله مع $(NH_4)_2MoO_4$ والبتريدين .

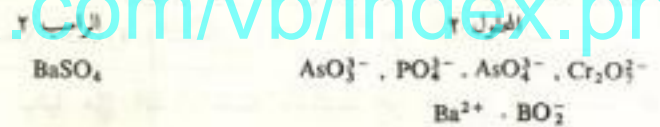


الشكل ٥١ . فصل المحلول عن الراسب بواسطة الامة :
أ - محلول شفاف ، ب - محلول عكر

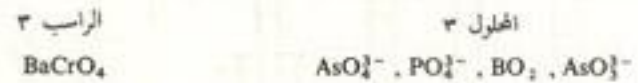
الكشف عن الأيونات SO_4^{2-} وفصلها : للكشف عن الأيونات SO_4^{2-} ، يضاف محلول من $BaCl_2$ في وسط حمضي . ففي هذه الحالة لن يكون $BaCl_2$ راسبا مع الأنيونات الأخرى . وبما أن الكمية الزائدة من $BaCl_2$ تعرقل فيما بعد الكشف عن الأنيونات الأخرى ، لذا يضاف محلوله في أول الأمر الى نقطة أو نقطتين فقط من المحلول ١ الناتج بعد ترسيب حمض السيليك . فإذا لم يتكون راسب عندئذ لن تكون هناك حاجة لاضافة محلول $BaCl_2$ الى المحلول الأصلي بأكمله . أما عندما يتكون راسب فإن فصل الأيونات 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 الخليط الناتج ٠,٥ ملل مما تبقى من المحلول ١ . فهذه الطريقة يمكن تحقيق ترسيب كامل تقريبا لـ $BaSO_4$ وتفادي وجود كمية زائدة كبيرة من $BaCl_2$.

الأيون (تفاعلات التأكيدية)	الأيون (تفاعلات التأكيدية)	الأيون (تفاعلات التأكيدية)	الأيون (تفاعلات التأكيدية)	الأيون (تفاعلات التأكيدية)
الأيون SO_4^{2-} (تفاعلات التأكيدية)	الأيون CO_3^{2-} و SO_3^{2-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ص ٤٧٨)	الأيون PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، BO_3^{3-} ، AsO_3^{3-}	الأيون H_2SiO_3 ، $SrSiO_4$	الكشف عن BO_3^{3-} (الأيون التأكيدية)
الأيون CO_3^{2-} و SO_3^{2-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ص ٤٧٨)	الأيون PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، BO_3^{3-} ، AsO_3^{3-}	الأيون H_2SiO_3 ، $SrSiO_4$	الكشف عن BO_3^{3-} (الأيون التأكيدية)	الكشف عن BO_3^{3-} (الأيون التأكيدية)
الأيون CO_3^{2-} و SO_3^{2-} (تفاعلات تأكيدية انظر بند ٢٦ ص ٤٧٨)	الأيون PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، $Cr_2O_7^{2-}$ ، BO_3^{3-} ، AsO_3^{3-}	الأيون H_2SiO_3 ، $SrSiO_4$	الكشف عن BO_3^{3-} (الأيون التأكيدية)	الكشف عن BO_3^{3-} (الأيون التأكيدية)

يسخن المخلوط ويفصل الراسب بآلة الطرد المركزي :



الكشف عن الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ وفصلها : للكشف عن الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ ييخر المحلول ٢ بلطف وتضاف اليه بضع نقاط من محلول أسيتات الصوديوم بغية خفض حموضته . ففي حال وجود الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$ يتحول اللون الأحمر البرتقالي للمحلول الى لون أصفر ويتكون راسب أصفر من $BaCrO_4$:

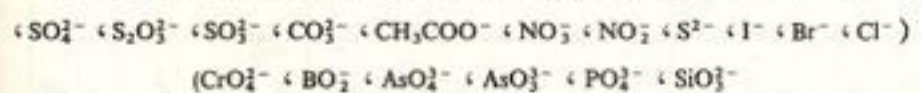


وإذا لم يترسب الراسب $BaCrO_4$ رأساً ، فإنه تضاف نقطة أو نقطتان من محلول $BaCl_2$ أيضاً . وإذا لم يظهر الراسب حتى بعد الإضافة الثانية لمحلول $BaCl_2$ ، دل ذلك على عدم وجود الأيونات CrO_4^{2-} في المحلول . وعندما يتكون الراسب ٣ ، فإنه ينبغي فصله بآلة الطرد المركزي وإذابته في حمض معدني ثم إجراء تجارب تأكيدية للكشف عن الأيونات CrO_4^{2-} (انظر بند ٢٠ ، ص ٤٦٥) .

الكشف عن الأيونات AsO_4^{3-} و AsO_3^- و PO_4^{3-} وفصلها : يجرى هذا الكشف كما هو مبين على الصفحة ٤٧٩ . أما تحليل مخلوط من الأيونات SO_4^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ و CO_3^{2-} ، فيتم حسب ما هو مبين على الصفحة ٤٧٩ أيضاً . ويكشف عن الأيونات BO_2^- في المحلول ١ (انظر ص ٤٨٥) أو في عينة مستقلة من المحلول المدروس (انظر بند ٢٣ ، ص ٤٧٠) .

هذا ونورد في الجدول ٢٣ مخططاً لتحليل مخلوط من أنيونات المجموعة الثانية .

بند ٢٧ - تحليل مخلوط من أنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية



تجرى في البداية تجارب تمهيدية على المخلوط (انظر بند ٢٦ ، ص ٤٧٨) ثم تجرى تفاعلات خاصة على الأنيونات . وبعد ذلك فقط بشرع في عملية التحليل المنتظمة للأنيونات .

تجارب تمهيدية : يتم في البداية التحقق من وجود أنيونات الأحمض الطيارة وضع في أنبوب اختبار ميكروفي ٣ - ٤ نقاط من المحلول المدروس وأضيف اليها ٣ - ٤ نقاط من محلول H_2SO_4 ذي التركيز ٦ ع . حدد فيها إذا كان الغاز المنطلق يحوي أكاسيد النتروجين (وجود الأيونات NO_2^- في المحلول) وثاني أكسيد الكبريت (وجود الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ في المحلول) وكبريتيد الهيدروجين (وجود الأيونات S^{2-} في المحلول) .

١ - يتم الكشف عن أكاسيد النتروجين على النحو التالي * : أغمس ساقاً زجاجية (ذات نهاية كروية) في مخلوط من محلولي KI والنشا ثم عرض نهايتها الكروية لأبخرة الغاز المنطلق . فإذا تلون مخلوط المحلولين الكائناً على النهاية الكروية باللون الأزرق ، دل ذلك على وجود أكاسيد النتروجين .

٢ - للكشف عن ثاني أكسيد الكبريت تغمس النهاية الكروية للساق الزجاجية في محلول مخفف من اليود مخلوط مع محلول النشا ، ثم تعرض لأبخرة الغاز المنطلق في حال وجود الأيونات SO_3^{2-} و $S_2O_3^{2-}$ أو S^{2-} يختفي اللون الأزرق من على السطح الكروي للساق الزجاجية .

ويمكن أيضاً وضع نقطة من مخلوط نتروروسيد الصوديوم مع محلول مشبع من أسيتات الخارصين في عروة سلك من البلاتين ثم تعريضها لأبخرة الغاز المنطلق . فإذا تلوّنت هذه النقطة باللون الأحمر دل ذلك على وجود SO_2 في الغاز .

٣ - للكشف عن كبريتيد الهيدروجين توضع في عروة سلك من البلاتين نقطة من محلول نشادري لنتروروسيد الصوديوم وتعرض لأبخرة الغاز المنطلق . ففي حال وجود كبريتيد الهيدروجين تتلون النقطة بلون بنفسجي محمر .

ومن الممكن أيضاً وضع نقطة من محلول أسيتات الرصاص في عروة هذا السلك . ففي 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^{2-} : قبل البدء بالكشف عن الأيونات CO_3^{2-} تؤكد أيونات الكريتوز والنيوكريتيك التي تعرقل الكشف عن الأيونات CO_3^{2-} . ولهذا الغرض تضاف إلى ٣ - ٥ نقاط من المحلول المدروس عند $\text{pH} = 7$ - ٥ نقاط من فوق أكسيد الهيدروجين ذي التركيز ٣٪. وعندما ينتهي التفاعل بشرع في الكشف عن الأيونات CO_3^{2-} .

يحمض المحلول المدروس بـ ٣ - ٤ نقاط من محلول H_2SO_4 ذي التركيز ٢ ع ثم تدخل فوراً النهاية الكروية للساق الزجاجية المبللة بماء الجير في الأنبوب دون أن تمس جدرانه. فيدل تعكر ماء الجير عندئذ على وجود الأيونات CO_3^{2-} . وعندما تبقى نقطة من المحلول فترة طويلة في جو ثاني أكسيد الكربون، فإن التعكر الناشئ (راسب من CaCO_3) يزول في آخر الأمر نظراً لتكون الملح الحمضي $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ الذواب في الماء.

الكشف عن الأيونات BO_3^- : الطريقة الأولى. يجر حتى الجفاف في بوتقة صغيرة ٣ - ٤ نقاط من المحلول المدروس. وبعد التبريد اخلط جيداً المتبقى الجاف مع كمية قليلة من CaF_2 . بلل المحلول الناتج بـ ٢ - ٤ نقاط من H_2SO_4 المركز. فيتكون عندئذ مركب طيار للبورون هو BF_3 .

ضع المحلول الناتج في عروة سلك من البلاطين وقرب العروة من لب المصباح دون أن يمسه اللهب. فني وجود BF_3 يتلون طرف اللهب بعد فترة قصيرة بلون أخضر.

الطريقة الثانية. يجر في بوتقة صغيرة ٣ - ٤ نقاط من المحلول المدروس. بلل المتبقى الجاف بـ حمض الكبريتيك وعالجه أثناء التسخين بخمس نقاط من الاثير الاثيل لحمض السليسيك أو من مخلوط مؤلف من حجوم متساوية من الكحول الميثيلي و H_2SO_4 المركز. أشعل الأبخرة المنطلقة فني حال وجود البورات تتكون اثيرات حمض البوريك الطيارة ويتلون اللهب بلون أخضر.

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : أضف إلى ٥ - ١٠ نقاط من المحلول المدروس عند $\text{pH} = 7$ ، نقطة فنقطة، محلول AgNO_3 إلى أن يتوقف تشكل الراسب. افصل الراسب في آلة الطرد المركزي. استخدم الراشح لاجراء تفاعلات

تأكيدية على الأيونات CH_3COO^- . ولهذا الغرض تضاف إلى الراشح ٥ - ٦ نقاط من محلول FeCl_3 أو $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. فني حال وجود الأيونات CH_3COO^- يظهر لون بني محمر. ولدى تسخين المحلول على حمام مائي يترسب راسب بني محمر من ثاني أكسي أسيتات الحديد.

افصل الراسب بالطرد المركزي ثم جففه. اسحق قسماً من الراسب مع KHSO_4 على زجاجة ساعة أو في بوتقة صغيرة. فني حال وجود أيونات الأسيتات تنتشر رائحة حمض الخليك المميزة.

السير المنتظم لعملية التحليل : أضف إلى عينة مستقلة من المحلول المدروس ($\text{pH} = 9-10$)، نقطة فنقطة، محلولاً مشبعاً من أسيتات الكالسيوم حتى ينتهي ترسيب الراسب الأبيض. ويساعد التسخين، وكذلك حك جدران الأنبوب بساق، على الإسراع في عملية الترسيب.

افصل الراسب بالطرد المركزي :

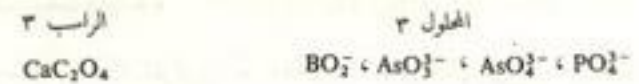
الراسب ١	المحلول ١
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ، Ca SiO_3 ، Ca SO_3 ، Ca CO_3 ، I^- ، $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ، S^{2-} ، CrO_4^{2-} ، SO_4^{2-}	CH_3COO^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، Br^- ، Cl^-
$\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ ، $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$ ، $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$	

الكشف عن الأيونات SO_3^{2-} و SiO_3^{2-} : اغسل الراسب ١ مرتين أو ثلاث مرات بالماء المقطر ثم أذبه أثناء التسخين في محلول من HCl تركيزه ٢ ع. فني حال وجود الأيونات SO_3^{2-} يتصاعد غاز SO_2 (اجر التفاعلات التأكيدية، أنظر بند ١٥، ص ٤٥٣). وإذا لم يذب الراسب ١ بأكمله في حمض الهيدروكلوريك، دل ذلك على وجود حمض السليسيك (الراسب ٢). افصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزي واغسله بالماء المقطر ثم اجر عليه التفاعلات التأكيدية (أنظر بند ٢٤، ص ٤٧١).

الراسب ٢	المحلول ٢
H_2SiO_3 (تفاعلات تأكيدية)	BO_3^- ، AsO_3^- ، AsO_4^- ، PO_4^- ، Ca^{2+}

بند ٢٤ - ص ٤٧١

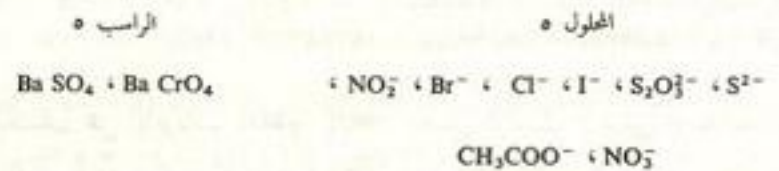
فصل الأيونات Ca^{2+} : لفصل الأيونات Ca^{2+} التي تعرقل فيها بعد تحليل المحلول ٢ ، أضف إلى هذا المحلول أسيتات الصوديوم ، وذلك بغية تعديل حمض الهيدروكلوريك وأكسالات الأمونيوم . فيترسب عندئذ CaC_2O_4 :



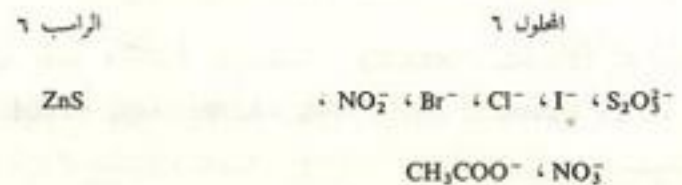
حلل المحلول ٣ كما هو وارد في بند ٢٦ ، ص ٤٧٩ .

الكشف عن الأيونات CrO_4^{2-} و SO_4^{2-} وفصلها : تحقق في المحلول ١ من وجود الأيونات CrO_4^{2-} و SO_4^{2-} وذلك بالطريقة المذكورة في بند ٢٦ ، ص ٤٨٩ .

تعرقل الأيونات CrO_4^{2-} الكشف عن الأيونات S^{2-} و $S_2O_3^{2-}$. لفصلها (أى الأيونات CrO_4^{2-}) عن بقية الأيونات الأخرى الموجودة في المحلول يضاف إلى المحلول ١ ، نقطة فنقطة ، محلول $Ba(NO_3)_2$ ذو التركيز ١ ع إلى أن ينهى ترسيب الراسب الأصفر $BaCrO_4$. وينبغي تفادي وجود كمية زائدة من أيونات الباريوم كى لا يترسب BaS_2O_3 . يفصل الراسب في آلة الطرد المركزي .



الكشف عن الأيونات S^{2-} وفصلها : ضع في أنبوب اختبار ميكروفي نقطة من المحلول ٥ ونقطة من محلول نشادري للملح ما من الحارصين ، فيدل ظهور راسب أبيض عندئذ على وجود الأيونات S^{2-} في المحلول . وعندما يكشف وجود الأيونات S^{2-} يضاف إلى المحلول ٥ بأكمله ، نقطة فنقطة ، محلول يجوى الأيونات $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ إلى أن ينهى تشكل الراسب .



عصا تحليل محلول من الأيونات المجموعتين الأولى والثانية (تحليل الراسب ١)

الرسب ٣ CaC_2O_4	المحلول ٤ Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	المحلول ١	المحلول ٢	المحلول ٣	المحلول ٤	المحلول ٥	المحلول ٦	الكشف عن	
		المحلول ١	المحلول ٢	المحلول ٣	المحلول ٤	المحلول ٥	المحلول ٦	الكشف عن	
		المحلول ١	المحلول ٢	المحلول ٣	المحلول ٤	المحلول ٥	المحلول ٦	الكشف عن	
		المحلول ١	المحلول ٢	المحلول ٣	المحلول ٤	المحلول ٥	المحلول ٦	الكشف عن	
الراسب ٣	الراسب ٤	الراسب ٥	الراسب ٦	الراسب ٧	الراسب ٨	الراسب ٩	الراسب ١٠	الراسب ١١	
Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}	Ca^{2+} ، BO_2^- ، AsO_3^{3-} ، AsO_4^{3-} ، PO_4^{3-}

مخطط تحليل مخلوط من أيونات المجموعتين الأولى والثانية (تحليل المخلوط ١)

المخلوط ٢٥

المخلوط ١		الكواشف	العمليات
CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-}		٢	١
المخلوط ٥	CH_3COO^- , NO_2^- , NO_3^- , I^- , Br^- , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}	$Ba(NO_3)_2$	الكشف عن SO_3^{2-} و CO_3^{2-} و فصلها
المخلوط ٦	NO_2^- , I^- , Br^- , Cl^- , $S_2O_3^{2-}$, CH_3COO^- , NO_3^-	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	الكشف عن S^{2-} و فصلها
المخلوط ٦	SO_2 المتطاير المتأخر به (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٦ ص ١٥٧) (ب) راسب أسود من Ag_2S	HCl (أ) (محلول تركيزه ٦ ع) $AgNO_3$ (ب) (محلول في حمض النيتريك)	الكشف عن $S_2O_3^{2-}$ (قسم من المخلوط ٦)

المخلوط ٧		٣	٢	١
الراسب	SO_2 المتطاير المتأخر به (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٦ ص ١٥٧) (ب) راسب أسود من Ag_2S	انفصال I_2	HNO_3 (محلول تركيزه ٣ ع) $NaNO_2$ و (أثناء التسخين)	الالكشف عن I^- (قسم من المخلوط ٦)
الراسب	SO_2 المتطاير المتأخر به (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٦ ص ١٥٧) (ب) راسب أسود من Ag_2S	انفصال I_2	HNO_3 (محلول تركيزه ٣ ع) $NaNO_2$ و (أثناء التسخين)	عزل $S_2O_3^{2-}$ و I^- (المخلوط ٦)
الراسب ٧	$AgBr$, $AgCl$ (تفاعلات تأكيدية انظر بند ١٤ ص ١٤٣)	—	$AgNO_3$	فصل Br^- و Cl^- (المخلوط ٦ بعد فصل الكبريت)

أفضل الراسب ٧ بألة الطرد المركزي 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 : ضغ في أنبوب اختبار ميكروفي عينة جديدة (١٠ - ١٥ نقطة) من المحلول المدروس الأصلي وأضف إليها محلول حمض الخليك ذا التركيز ٦ ع إلى أن ينقطع انطلاق فقاعات من ثاني أكسيد الكربون ثم أضف ، نقطة فنقطة ، محلول Ag_2SO_4 إلى أن ينتهي تشكل الراسب . عندئذ ترسب جميع الأيونات على هيئة أملاح الفضة باستثناء الأيونات NO_2^- ، NO_3^- ، CH_3COO^- . افضل الراسب بألة الطرد المركزي واستخدم الراشح (المحلول ٩) للكشف عن الأيونات NO_2^- و NO_3^- . اعزل الكمية الزائدة من الأيونات Ag^+ بإضافة بضع نقاط من محلول $NaOH$ ذي التركيز ٢ ع إلى المحلول ٩ . عندئذ يتكون الراسب Ag_2O (الراسب ١٠) الذي يفصل ويسلم مع الراسب ٩ إلى المسؤول عن المخبر بينما يستخدم الراشح (المحلول ٩ أ) في التحليل اللاحق .

الكشف عن الأيونات CH_3COO^- : يجرى التفاعل في عينات مستقلة من المحلول الأصلي (انظر بند ١٢ ، ص ٤٤٢) .

هذا ويمثل الجدولان ٢٤ و ٢٥ مخطط التحليل لمخلوط من أنيونات المجموعتين الأولى والثانية .

تأكد بعد فصل الراسب في آلة الطرد المركزي ، من تمام الترسيب . أذب الراسب ٦ في أربع نقاط من محلول HCl ذي التركيز ٦ ع ، ثم تأكد في هذا المحلول من وجود الأيونات $S_2O_3^{2-}$ (انظر بند ٩ ، ص ٤٣٤) .

الكشف عن الأيونات $S_2O_3^{2-}$: حمض ٢ - ٣ نقاط من المحلول ببضع نقاط من محلول HCl ذي التركيز ٦ ع وسخن المخلوط على حمام مائي مدة ٢ - ٣ دقائق . فيدل عندئذ انفصال الكبريت وتساعد 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 ذي التركيز ٢ ع وكمية مماثلة من محلول $AgNO_3$. ففي حال وجود الأيونات $S_2O_3^{2-}$ يتكون راسب أبيض من $Ag_2S_2O_3$ يسود تدريجيا في الهواء .

الكشف عن الأيونات I^- : للكشف عن الأيونات I^- يضاف إلى ١ - ٢ نقطة من المحلول ٦ ثلاث أو أربع نقاط من محلول مشبع من $NaNO_2$ و ٥ - ٦ نقاط من رابع كلوريد الكربون و ٢ - ٣ نقاط من محلول حمض الخليك ذي التركيز ٢ ع . ففي حال وجود اليوديدات يفصل اليود I_2 الذي بلون رابع كلوريد الكربون بلون بنفسجي .

فصل الأيونات $S_2O_3^{2-}$ و I^- : إذا تم اكتشاف الأيونات $S_2O_3^{2-}$ و I^- وجب فصلها من المحلول . وهذا الغرض يضاف إلى المحلول ٦ خمس أو ست نقاط من محلول HNO_3 ذي التركيز ٣ ع ثم يضاف ، نقطة فنقطة ، محلول مشبع من $NaNO_2$. عندئذ تتأكسد اليوديدات والنترينات والثيوكبريتات . يسخن المحلول بلطف بغية فصل اليود ثم يجرى التأكد بواسطة النشا من فصله كليا . أما الكبريت المتحرر فيفصل بألة الطرد المركزي .

فصل الأيونات Cl^- و Br^- : يضاف إلى الراشح (المحلول ٦ أ) الناتج بعد فصل الكبريت محلول $AgNO_3$ نقطة فنقطة إلى أن ينتهي ظهور الراسب .

الراسب ٧

المحلول ٧

 $AgBr + AgCl$ CH_3COO^- , NO_3^-

يحتفظ براسب الكربونات والهيدروكسيلية والهيدروكسيدات من أجل تحليل الكاتيونات . أما محلول الصودا فيستعمل لتحليل الأنيونات . وتسمى هذه الطريقة في معالجة المادة المحللة بمحلول الكربونات بالسحب الصودي .

ولفصل الأنيونات التي تعرقل تحليل الكاتيونات ، تستخدم أحيانا طريقة الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني (أنظر أدناه) .

اذن ، فتهيئة المادة المجهولة لعملية التحليل تقوم أساسا على العمليات التالية :

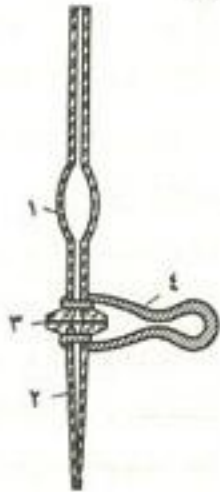
- ١- سحق المادة وخلطها جيدا ؛
 - ٢- أخذ العينة المتوسطة ؛
 - ٣- تحويل المادة الصلبة إلى محلول ؛
 - ٤- فصل الأنيونات التي تعرقل تحليل الكاتيونات .
- وبعد أن يحضر المحلول بهذه الطريقة بشرع في عملية التحليل .

بند ٢ - 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 في الماء والأحماض والقلويات

ينبغي ، قبل كل شيء ، أن نحاول إذابة المادة الصلبة في الماء (الماء البارد أولاً ثم الساخن) ، ثم يوضع قسم من المستخلص المائي على زجاجة ساعة ويبخر على حمام مائي فإذا ذابت المادة ولو جزئياً ، بقي بعد التبخير راسب على زجاجة الساعة . وعندما لا تذوب المادة في الماء ينبغي فصل الراسب بآلة الطرد المركزي أو بواسطة الماصة الميكروية (شكل ٥٢) . وبعد ذلك نحاول إذابة المادة المدروسة في حمض



الشكل ٥٢ . ماصة ميكروية لفصل الرواسب الميكروية :
١ - أنابيب زجاجية .
٢ - موضع ورقة الترشيح .
٣ - ماصة ميكروية .
٤ - كلاب

الباب التاسع

تحليل مادة مجهولة

بند ١ - 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 في مطاحن خاصة وتسحق في هاون (جرن) من الخزف أو العقيق اليماني . ويفرمل المنتج المسحوق ثم يخلط جيدا وتتخذ منه عينة متوسطة يوافق تركيبها الكيميائي وخواصها تركيب وخواص كتلة المادة المسحوقة بأكملها (توجد معلومات مفصلة حول كيفية أخذ عينة متوسطة في الكتاب الثاني) .

تحوّل عينة صغيرة من العينة المتوسطة للمادة الصلبة إلى محلول ويخصص قسم من هذا المحلول لعملية التحليل .

وعندما يستخدم محلول جاهز في عملية التحليل ، يخلط جيدا ويحلل قسم منه .

ولن نتطرق في هذا الكتاب لتحليل الغازات .

ولفصل الأنيونات ، التي تعيق تحليل الكاتيونات ، يغلى المحلول الخاضع للتحليل مع محلول مركز من Na_2CO_3 . عندئذ ترسب الكربونات والكربونات الهيدروكسيلية والهيدروكسيدات غير الذوابة وتتحول الأنيونات والكربونات الذوابة إلى محلول الصودا .

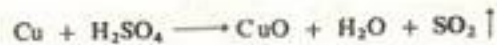
عامة يجب تفادي وجود كمية زائدة من الأحماض .
إذابة الفلزات : لا تتفاعل الفلزات (باستثناء الفلزات القلوية والقلوية الأرضية) مع الماء ولا تتحول إلى محلول . أما ذوبان الفلزات في حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك ، فيرافقه عادة انطلاق غاز الهيدروجين :



غير أن انطلاق الهيدروجين لا يحدث دائماً عند إذابة الفلز في الحمض . فمثلاً ، تنطلق أكاسيد النتروجين ، بدلاً من الهيدروجين ، عند إذابة الفلزات في حمض النتريك :



وينطلق ثاني أكسيد الكبريت من جراء تأثير حمض الكبريتيك المركز على بعض الفلزات :



ان قدرة الفلزات على الدخول في تفاعل مع الماء والأحماض مكونة هذه المنتجات أو تلك ، تتعلق بقيم جهود الأكسدة والاختزال العادية للمواد المتفاعلة .

فكلما انخفض جهد الأكسدة والاختزال العادي ذاب الفلز بسهولة أكبر في الماء والأحماض .

ولنتظر مثلاً إلى سلسلة جهود الأكسدة والاختزال :

الفلز	Cu	Zn	Ca
جهد الأكسدة والاختزال مقدراً بالنقط	+0.3448	-0.762	-2.87
	+1.50	+0.854	

يدروكلوريك المخفف . فإذا لم تذوب في الحمض المخفف تذاب في حمض يدروكلوريك المركز . ويدرس أيضاً سلوك المواد نحو أحماض النتريك والكبريتيك لفلوريك والبيروكلوريك والماء الملكي ومحلول النشادر والقلويات الكاوية المذيبات العضوية (كالأحماض العضوية والكحولات والكيثونات والاثيرات غيرها) . وتستخدم المذيبات العضوية في أكثر الأحيان لإذابة المركبات العضوية لتي لا تذوب في الماء والأحماض والقواعد اللاعضوية .

ومن المستحسن اختيار مذيب معين تذوب فيه المادة المدروسة دون أن يتبقى منها شيء . أما إذا بقي بعد المعالجة المقترحة جزء من المادة غير ذواب ، فإنه يحل على حدة .

هذا ونحول المواد غير الذوابة في 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 في الماء ، وجب في أول الأمر أن يستخلص بالماء ذلك القسم منها الذي يذوب في الماء . أما القسم غير الذواب فيحاولون كالعادة إذابته في الأحماض . وعندما تذوب المادة المدروسة جزئياً يفضل في كل مرة أن يستخلص منها كل شيء يذوب في المذيب المعنى .

ينتمي إلى المركبات غير الذوابة في الماء عدد كبير من أملاح وهيدروكسيدات جميع الكاتيونات (باستثناء هيدروكسيدات الفلزات القلوية والقلوية الأرضية والأمونيوم) وأكاسيد الفلزات الثقيلة والعديد من النواتج الطبيعية وغيرها . ويدخل في عداد المركبات غير الذوابة في الأحماض الكثير من الأملاح وكذلك أحماض التنجستين والسليسيك والقصدريك والأنثيمونيك وأكاسيد الحديد والألومنيوم والكروم المحمصة جداً .

وعندما نريد أن نذيب في الأحماض مركبات غير ذوابة في الماء ، ينبغي 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

تذاب السبائك في الأحماض أو القلويات أو تنصهر مع Na_2CO_3 و NaNO_3 و KHSO_4 وغيرها. ويجرى تكسير السبائك قبل إذابتها، فيحصل بواسطة المثقب على نخاعة منها ويحصل بواسطة المنشار أو المبرد على برادة أو نثارة. وتسحق السبائك الهشة في هاون من الفولاذ. وعندما لا تذوب السبيكة في أحماض الكبريتيك والهيدروكلوريك والنتريك، فإنها تعالج بالماء الملكي. وتتفاعل السبائك الحاوية على الألومنيوم والخرصين مع القلويات الكاوية حيث ينطلق عندئذ الهيدروجين وتتكون الألومينات والخرصينات.

وعند إذابة سبيكة حاوية على القصدير والأنتيمون في حمض النتريك تتكون رواسب من حمض الميتاقصديريك والأنتيمونيك. وتنصهر هذه الرواسب مع Na_2CO_3 والفحم فيختزل عندئذ كل من الأنتيمون والقصدير إلى فلز، فيفصلان، ثم يذابان في مخلوط من حمض الهيدروكلوريك والنتريك، ويحلل المحلول الناتج بعد ذلك.

وعندما تحتوى السبيكة على الكربون أو الجرافيت يبقى بعد ذوبانها في الحمض راسب أسود قد يحتوى كذلك على حمض السليسيك.

وفي عملية تحليل السبائك تعين بصورة رئيسية الفلزات الداخلة في تركيبه، وعلاوة على ذلك، فإنه يتم التأكد من وجود الكربون والسليكون والفوسفور والزرنيخ وغيرها في السبيكة. ولهذا الغرض تؤكسد عينة من السبيكة، فيتحول من جراء ذلك الكربون إلى 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.

إن أفضل مذيبين للسبائك هما حمض الكبريتيك والنتريك، فعند إذابة الفلزات فيها تتكون مركبات غير متطايرة. وبالإضافة لذلك تذوب في هذين الحمضين الفلزات التي لا تتفاعل مع حمض الهيدروكلوريك.

ولتعجيل ذوبان الفلز في حمض الكبريتيك يضاف أحياناً إلى هذا الأخير فوق أكسيد الهيدروجين المركز.

وعندما تذاب السبيكة في القلويات فإن الألومنيوم والخرصين ينتقلان

إلى جهد الأوكسدة والاختزال الأصغر في هذه السلسلة يعود إلى الكالسيوم (-2.87V) والجهد الأكبر يعود إلى الذهب ($+1.50\text{V}$). وبالفعل، فإن الكالسيوم لا يذوب في الأحماض فحسب، بل وفي الماء أيضاً، في حين لا يذوب الذهب في الماء ولا في الأحماض. أما الخارصين، الذى يتمتع بجهد سالب لكنه أكبر من جهد الكالسيوم، فلا يذوب في الماء ولكنه يذوب في أحماض الهيدروكلوريك والكبريتيك والنتريك. ولا يذوب النحاس والزرنيق، اللذان يتمتعان بجهد أوكسدة واختزال موجب، في هذه الأحماض مطلقاً الهيدروجين. ويفسر ذلك بأن أيونات الهيدروجين لا تؤكسد الفلزات التي تتمتع بجهد موجب. فللزات مثل النحاس والزرنيق تستطيع بتأكسدها بجمضى النتريك والكبريتيك أن تختزل هذين الحمضين محولة إياهما إلى أكاسيد النروجين وثاني أكسيد الكبريت.

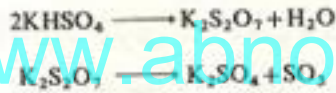
تتكون الأحماض الموافقة عند إذابة السبائك الحاوية على الأنتيمون والقصدير والزرنيخ والفوسفور والتنجستن والكبريت وغيرها في حمض النتريك.

وعند إذابة الفلزات أو السبائك في الماء الملكي تتكون كلوريدات من هذه الفلزات أو تتكون مركبات معقدة.

إن بعض الفلزات واللافلزات (Sn و Zn و Al و Si وغيرها) يذوب في القلويات. ولهذا تذاب بعض السبائك (السبائك الألومنيومية مثلاً) عند تحليلها في محلول من NaOH تركيزه ٢٥٪. عندئذ يذوب الألومنيوم والخرصين والقصدير والسليكون في حين يبقى على هيئة راسب كل من الحديد والمغنسيوم والمنجنيز والنحاس وغيرها من مكونات السبائك المدروسة غير الذوابة في القلويات.

إذابة السبائك: تقسم السبائك إلى مجموعات (سبائك حديدية وغير حديدية وخفيفة وغيرها) وذلك حسب العناصر الرئيسية الداخلة في تركيبها.

يمكن تمييز بعض الخلائط من شكلها الخارجى. فن السهل مثلاً تمييز سبيكة من حديد الصلب عن مثلتها من البرونز أو الباييت. وهذا يسهل كثيراً اختيار مخططات التحليل.



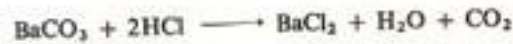
أما SO_3 المنطلق ، فيعطى مع أكاسيد الفلزات أملاحاً ذوابة في الماء :



تجرى عملية الصهر مع $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ في 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 البيروكبرينات . 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 في الماء .

تصهر السليكات والألومينوسليكات الضعيفة الذوبان في الأحماض وكذلك الأكاسيد المقاومة للنار مع مواد صاهرة قلوية .

ويقوم فعل Na_2CO_3 على تحويل المركبات غير الذوابة إلى كربونات تذوب في الأحماض المعدنية :



ان وجود مواد إضافية (مضافات) في المركبات المراد صهرها يخفف 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 في بوتقات من البلاتين . أما الصهر مع مخلوط من Na_2CO_3 و Na_2O فيتم في 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

بأكملها إلى المحلول كما تستقل جزئياً فلزات أخرى . أما القسم المتبقى غير الذواب ، فيذاب في الأحماض بعد غسله جيداً بالماء الساخن . هذا ويحل المحلولان القلوي والحمضي كل على حدة .

تحويل المواد غير الذوابة في الماء والأحماض والقلويات إلى حالة ذوابة

ان الوسائل العامة المثبتة في تحويل المركبات الضعيفة الذوبان في الماء والأحماض والقلويات إلى حالة ذوابة هي :

- ١- الحصول على السحب الصودي ؛
- ٢- الصهر مع بيروكبرينات البوتاسيوم $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ أو مع كبرينات البوتاسيوم الحمضية KHSO_4 ؛
- ٣- 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 في الماء والأحماض والقلويات تصهر هذه المادة من مخلوط من Na_2O_2 و Na_2CO_3 . فيجرى عندئذ التفاعل التالى :



تعالج الصهارة الناتجة بالماء الساخن : فيذوب كل من Na_2O و Na_3PO_4 ، أما Fe_2O_3 فيبقى على هيئة راسب . ويذاب أكسيد الحديد في الحمض . ويحل الراشح المتكون بعد فصل Fe_2O_3 وكذلك المحلول الناتج من إذابة Fe_2O_3 كل على حدة .

تصهر المركبات غير الذوابة في الأحماض (أكسيد الحديد الطبيعي وأكاسيد الألومنيوم والتيتانيوم والكروم وغيرها) مع KHSO_4 أو $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. وتحويل بيكبرينات البوتاسيوم أثناء التسخين إلى $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ التى تنفكك بعد ذلك مطلقة SO_3 :

الأولى يوضع المخلوط في بوتقة وترش عليه بصورة منتظمة كمية من Na_2CO_3 تعادل ضعف كميته. تسخن البوتقة في الدقائق الخمس عشرة الأولى وهي مكشوفة ، أى بدون غطاء ، ثم تسخن ٢٠ - ٣٠ دقيقة وهي مغطاة . وبعد ذلك تبرد بسرعة حيث يغطس أسفلها في كأس من الماء البارد كي 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 في 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 الأيونات التي تكون رواسب مع الأيونات Ba^{2+} و Ag^+ .

تنتقل أغلبية الأيونات وبعض الكاتيونات إلى الراشح . فايونات العناصر الأمفوتيرية (Sn ، Zn ، Al) تنتقل على هيئة AlO_2^- و ZnO_2^{2-} و SnO_2^- وما شابهها . وعندما يعادل بحذر المحلول القلوي الناتج بمحضر الهيدروكلوريك ترسب هيدروكسيدات الألومنيوم والخاصين والقصدير وغيرها . وتضاف رواسب الهيدروكسيدات إلى المتبقى غير الذواب في الماء ثم تذاب جميعاً في حمض الخليك أو الهيدروكلوريك أو النريك .

يستخدم محلول الكربونات القلوي لتحليل الأيونات ، أما المحلول الحمضي فيخصص لتحليل الكاتيونات .

بند ٣ - تعيين تركيب مادة مجهولة مستقلة

تجرى تجارب تمهيدية على المادة المجهولة قبل الشروع في تحليلها بصورة منتظمة .

تجارب تمهيدية : تسمح التجارب التمهيدية بالتأكد من وجود بعض الأيونات التي يتعذر الكشف عنها أثناء التحليل المنتظم . فبعض الأيونات مثلاً لا يترسب كلياً في أبة مجموعة من المجموعات التحليلية والبعض الآخر يبقى في الراسب أثناء

عملية ترسيب الكاتيونات والأيونات بصورة منفردة وهناك فئة ثالثة من الأيونات تتفكك أو تتعرض لتغيرات جذرية أثناء التخميض أو التسخين وما شابه ذلك . وأخيراً تضطر إلى ادخال عدد من الأيونات إلى المخلوط المدروس أثناء عملية التحليل المنتظمة . ولهذا كله يكشف مسبقاً عن الأيونات المذكورة بالطريقة الجزئية وفي عينات خاصة من المحلول الأصلي ،

وقبها يلي عدد من التجارب التمهيدية :

١ - التسخين في أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار (انظر الباب الأول ، بند ٧ ، ص ٥٧) ؛

٢ - تلوين اللهب (انظر الباب الأول ، بند ٨ ، ص ٥٩) ؛

٣ - الحصول على خرزات ملونة (انظر الباب الأول ، بند ٩ ، ص ٦٠) ؛

٤ - إذابة المادة (إذا كانت صلبة) في الماء والأحماض والقلويات وغيرها (انظر بند ٢ ، ص ٥٠١) ؛

٥ - اختبار وسط المحاليل المائية ؛

٦ - فعل حمض الكبريتيك المخفف (انظر الباب الثامن ، البنود ٤ و ٣) ؛

٧ - فعل حمض الكبريتيك المركز (انظر الباب الثالث ، البنود ٣ و ٤) ؛

٨ - فعل المؤكسدات والمختلات (انظر الباب الثامن ، بنود ٢ و ٣ و ٤) ؛

٩ - الكشف عن بعض الكاتيونات : NH_4^+ (انظر الباب الثاني ، 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 في أبواب هذا الكتاب ، لذا فلا داعي للتوقف عندها ودراستها مجدداً .

وبعد الانتهاء من التجارب التمهيدية يشرع في عملية التحليل المنتظمة .

التحليل المنتظم : يتم في أول الأمر الكشف عن الكاتيونات مفترضين أن تركيب المادة المدروسة لا يتميز بوجود كاتيونات من نوع واحد فقط تكوّن أملاحاً

ولنفرض أنه براد تحليل مادة بضاء اللون ذات بنية بلورية ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) مثلاً. ومن الطبيعي أن يحلل الكيميائي الذي 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 نترت (صفراء) أو غيرها من المركبات التي تكون معها كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية مركبات ملونة.

تجارب تمهيدية : ١ - التسخين في أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار. تنطلق أثناء التسخين في أنبوب كهذا أبخرة الماء ، التي تتكاثف على جدران الأنبوب الباردة. فانطلاق أبخرة الماء يدل على وجود ماء متبلور في المادة الأصلية ، كما يدل أيضاً على أن المادة الأصلية قد تكون حمضاً أو قاعدة أو ملحاً حمضياً أو قاعدياً.

٢ - تلوين اللهب . تلون المادة المدروسة لهب المصباح العديم اللون بلون أصفر مميز. فيمكن الافتراض عندئذ أن الصوديوم يدخل في تركيب هذه المادة.

ملحوظة . ان هذه النتيجة ليست قطعية . فاللون الاصفر للهب قد يجب الألوان الناجمة عن وجود عناصر أخرى . ومن ناحية أخرى ، فإن اللون الأصفر قد ينجم عن شوائب مركبات الصوديوم الموجودة في المادة الرئيسية . ولذا فإن الحكم النهائي على وجود الصوديوم والعناصر الأخرى لا يمكن ثبته إلا استناداً إلى التحليل الكيميائي الكامل ومعطيات التحليل العنقي .

٣ - الحصول على خزرات ملونة . لا تلون المادة المدروسة خرزة البورق . إذن ، فلا تدخل في تركيبها مركبات تكون خزرات ملونة (انظر الباب الأول ، بند ٩) .

٤ - ذوبان المادة . المادة المدروسة تذوب في الماء . وهذا يعني أنها ليست من ضمن فوسفاتات وكربونات كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية التي لا تذوب في الماء أو فوسفات وكربونات المغنسيوم أو كبريتات وأكسالات كاتيونات المجموعة الثانية .

٥ - اختبار الوسط . تذاب المادة في الماء ، ويعين pH الوسط (انظر الباب

بسطة وانما تدخل فيه كاتيونات من مجموعات مختلفة قد تكون أملاحاً ثنائية أو معقدة . والمادة المدروسة بعد 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 بشرح في تحليل الأنيونات (انظر الباب الثامن ، بنود ١٤ و ٢٦ و ٢٧) .

ولنتعرض الآن بعض الأمثلة على ذلك .

مثال التعرف على مركب مستقل مكون من عدد محدود

من الكاتيونات والأنيونات

لندرس مثلاً 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 (ولكن Cl^- ، SO_4^{2-} ، CO_3^{2-} ، OH^- ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، CrO_4^{2-} ، PO_4^{3-}).

يتم التعرف على مركبات من هذا النوع حسب الترتيب التالي : تجارب تمهيدية ، تحليل منتظم للكاتيونات وتحليل الأنيونات .

فإذا دلت الدراسة على أن كاتيونات الفلزات لا تدخل في تركيب المادة المدروسة ، وأن وسط المحلول المائي حمضي ، كانت هذه المادة ، على ما يبدو ، حمضاً يمكن الحكم على تركيبه من خلال الأنيون .

وإذا لم تكشف في المحلول المائي للمادة المراد التعرف عليها أيونات أخرى باستثناء الأيونات OH^- التي تجعل هذا المحلول قلوياً ، أمكن اعتبار هذه المادة ، على ما يبدو ، هيدروكسيدياً أو أكسيدياً لفلز قلوي أو قلوي أرضي .

واستناداً إلى التجارب التمهيديّة ومعطيات التحليل المنتظم يمكن الحكم على تركيب المادة المدروسة كما تستخرج صيغتها المحتملة .

تذوب في الماء وعدمية الرائحة وتلون لب المصباح بلون أصفر وتتفكك أثناء تحميصها مطلقاً الماء. ومحلولاها المائي ذو تفاعل محايد ويكون مع كلوريد الباريوم راسباً أبيض لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك. ويتفاعل محلولاها مع خلايا اليورانيل مكوناً راسباً أصفر من خلايا 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 في تركيبها.

ان الشكل الخارجي للمادة يدعو إلى الافتراض بأن تركيبها يخلو من الايونات الملونة تلويناً شديداً مثل الكرومات والبيكرومات والمنجنات والبرمنجنات وكوبلتى نريت وايونات الكوبلت وغيرها.

تجارب تمهيدية : ١ - التسخين في أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار.
تسامى المادة جزئياً لدى تسخينها في هذا الأنبوب ويتكون عندئذ متبج 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 والزرنيق وقد يدخل في تركيبها الزرنيخ والأنتيمون. وبدل انطلاق أبخرة الماء على وجود ماء متبلور في المادة الأصلية. ولكن يجب أن نتذكر أن الماء يتحرر أيضاً أثناء تسخين المركبات العضوية والهيدروكسيدات والأملاح القاعدية والحمضية.

٢ - تلوين اللهب. لا تلوّن المادة المدروسة لب المصباح العديم اللون بلون مميز، وهذا يعنى أن المادة لا تحتوى على أملاح البوتاسيوم والكالسيوم والاسترنشيوم والباريوم والنحاس والرصاص والأنتيمون والزرنيخ واليورون وبعض المركبات الأخرى التي تلوّن اللهب (انظر الباب الأول، بند ٨، ص ٥٩).

٣ - الحصول على خزرات ملونة. تلوّن المادة المدروسة خزرة البورق في لب المصباح المؤكسد بلون أصفر بى وتلوّن في اللهب المختزل بلون أخضر. ومن هنا ينتج أن المادة المدروسة تحوى مركبات الحديد.

٤ - ذوبان المادة. تذوب المادة المدروسة في الماء. وهذا يعنى أنها ليست من المواد

الرابع بند ٧). فيظهر أن المحلول المائي للمادة المدروسة ذو $pH=7$ اذن، فهذه المادة ليست حمضاً أو قاعدة أو ملحاً محلياً.

٦ - تأثير حمض الكبريتيك المخفف. لا تطراً على المادة أية تغيرات من جراء فعل حمض الكبريتيك المخفف. اذن، فهذه المادة ليست من الكربونات وذلك لأنه بين العدد المحدود من الأنيونات لا تتفكك سوى الكربونات بفعل الأحماض المخففة مطلقاً CO_2 .

٧ - تأثير حمض الكبريتيك المركز. لا تطراً أية تغيرات على المادة بفعل حمض الكبريتيك المركز. وهذا يعنى أن المادة الأصلية لا تتفكك بحمض الكبريتيك.

٨ - 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 - الكشف عن بعض الكاتيونات (الأمونيوم). لا يوجد الأمونيوم.

السير المنتظم لعملية التحليل : يجرى التحليل المنتظم لكاتيونات المجموعتين الأولى والثانية ويكشف عن ايونات الصوديوم بتفاعل تشكل البلورات مع خلايا اليورانيل تحت الميكروسكوب.

وبعد الكشف عن الكاتيونات يشرع بتحليل الأنيونات، ولهذا الغرض يعالج المحلول المائي للمادة المدروسة بمحلول كلوريد الباريوم. فيتكون راسب أبيض لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك وهذا يعنى أن ايونات الكبريتات تدخل في تركيب المادة وأن المادة نفسها عبارة عن $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$.

والحقيقة أن المادة المتعرف عليها - $Na_2SO_4 \cdot nH_2O$ - بيضاء اللون وبلورية،

غير الذوابة في الماء كالفوسفات والزرنيخات والسليكات والأكسالات والكربونات والهيدروكسيدات والكبريتيدات (باستثناء الأملاح الموافقة للفلزات القلوية والقلوية الأرضية والأمونيوم) ، وكلوريدات الفضة والزرنيقوز والرصاص ، وكبريتات الباريوم والاسترنشيوم والكالسيوم والرصاص والزرنيقوز وغيرها .

٥ - اختبار الوسط . تذاب المادة في الماء ويعين pH الوسط . فإذا كان الوسط حمضياً دل ذلك على أن المادة المدروسة قد تكون حمضاً أو ملحاً لقاعدة ضعيفة وحمض قوي . أما إذا كان الوسط قلوياً ، فإن المادة قد تكون قاعدة أو أكسيداً قاعدياً أو ملحاً لقاعدة قوية وحمض ضعيف .

وطالما يكون المحلول المائي للمادة المدروسة ذا تفاعل حمضي فهذا يعني أن المادة قد تكون إما حمضاً حراً أو أكسيداً حمضياً أو ملحاً مكوناً من كاتيونات القواعد الضعيفة وأنيونات الأحماض القوية .

٦ - تأثير حمض الكبريتيك المخفف . نضيف H_2SO_4 المخفف إلى عينة مستقلة من محلول المادة المدروسة ، فلا نلاحظ أي تأثير لهذا الحمض على المادة . هذا يعني أن تركيب المادة يتخلو من الكربونات والكبريتات والثيوكبريتات والنترينات التي تتفكك بفعل حمض الكبريتيك المخفف مطلقة ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وثاني أكسيد النتروجين على الترتيب .

٧ - تأثير حمض الكبريتيك المركز . بعد التأثير بـ H_2SO_4 المخفف على المادة المدروسة (المحلول المدروس) يضاف إلى العينة نفسها حمض الكبريتيك المركز . ولا داعي 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 ، الأمر الذي يؤدي إلى ترفض محتويات الأنبوب . (انتبه ! قد يسبب حمض الكبريتيك حروقاً في الوجه واليدين) .

لا يؤثر حمض الكبريتيك المركز تأثيراً ملحوظاً على المادة المدروسة . هذا يعني أن تركيب هذه المادة يتخلو من الكلوريدات والثيوسيانات والأكسالات

والكلورات والبروميدات والبيروكسيدات والنترات وفوق الأكاسيد والكرومات والبرمنجنات وغيرها من المركبات التي تتفكك بفعل حمض الكبريتيك المركز مطلقة على التوالي : 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 - تأثير المؤكسدات والمختزلات . تضاف إلى عينات مستقلة من محلول المادة المدروسة نقطة أو نقطتان من :

(أ) مخلوط من H_2SO_4 المخفف + KI ؛

(ب) مخلوط من H_2SO_4 المخفف + $KMnO_4$.

لا يلاحظ في الحالة الأولى انفصال اليود الحر . يعني ذلك أن تركيب المادة المعينة يتخلو من المؤكسدات .

يلاحظ في 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^+ في المادة المدروسة .

(ب) في عينة مستقلة يكشف عن ايونات الحديدك بواسطة $K_4[Fe(CN)_6]$ ويدل عدم تكوين الراسب على أن المحلول لا يحوى الايونات Fe^{2+} .

(ج) يجرى في عينة مستقلة تفاعل على ايونات الحديدوز بواسطة $K_3[Fe(CN)_6]$. فتشكل راسب من أزرق تيرنبل يدل على أن المحلول يحتوي 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+} .

يمر في محلول حمضي كبريتيد الهيدروجين فلا يتشكل راسب ، وبدل ذلك على عدم وجود ايونات المجموعتين الرابعة والخامسة . يعالج المحلول الحمضي 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+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} .

تجرى في عينات مستقلة من الراشح تفاعلات للتأكد من وجود الايونات Mg^{2+} و Na^+ و K^+ . وتدل النتائج السلبية لهذه التفاعلات على عدم وجود هذه الايونات في 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 في المحلول .

وبعد الكشف عن الكاتيونات يشرع بالكشف عن الأنيونات :

(أ) يعالج المحلول المدروس بنترات الباريوم ، فيتكون راسب لا يذوب في الأحماض . وهذا يعني أن الايونات SO_4^{2-} موجودة في المحلول .

(ب) يضاف محلول من $AgNO_3$ إلى المحلول المدروس المعدل مسبقاً بمحلول Na_2CO_3 . لا يتكون راسب . هذا يعني أن الايونات التي 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 هي : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot nH_2O$.

وفي الواقع فإن $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ مادة بلورية ذات لون أخضر

باهت ، تذوب في الماء ، وعديمة الرائحة ولا تلون لهب المصباح وتتسامى جزئياً مطلقاً الماء . والمحلول المائي لهذا الملح ذو تفاعل حمضي . وتتفاعل هذه المادة مع الصودا الكاوية حيث ينطلق النشادر وترسب $Fe(OH)_2$. وتتفاعل مع حديدوسيانيد البوتاسيوم مكونة أزرق تيرنيل . وتعطى مع نترات الباريوم راسباً من $BaSO_4$ لا يذوب في الأحماض . ولا تتفاعل مع نترات الفضة ويؤيد البوتاسيوم والأحماض . وتزبل لون محلول البرمنجنات وغير ذلك .

مثال ٢ : لنفرض أنه يراد تحليل مادة صلبة مجهولة سوداء اللون . ويطلب تعيين تركيبها .

المظهر الخارجي 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 (FeS ، CoS ، NiS ، CuS ، Bi_2S_3 ، PbS ، HgS ، Ag_2S ، Fe_2S_3 وغيرها) أو أكسيداً أو هيدروكسيداً للكوبلت الثلاثي التكافؤ أو النيكل أو المنجنيز الرباعي 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 في أنبوب من الزجاج الصعب الانصهار . ولا يلون هذا المركب لهب المصباح العديم اللون . وتتلون خرزة البورق في اللهب المؤكسد بلون بني محمر وتتلون في اللهب المختزل بلون رمادي مائل إلى البنفسجي .

يدل الماء المنطلق أثناء التسخين على أن المادة المدروسة قد تحتوي على ماء متبلور أو مركبات عضوية أو هيدروكسيدات أو أملاح قاعدية أو حمضية . وعلى ما يبدو ، فإن المادة لا تحوى أملاحاً تلون لهب بألوان مميزة . أما تلوين خرزة البورق ، فيؤكد وجود مركبات النيكل .

لا تذوب المادة المدروسة في الماء وحمض الهيدروكلوريك المخفف ولكنها تذوب في حمض الهيدروكلوريك المركز حيث ينطلق عندئذ غاز الكلور . ويكون المحلول الناتج ملوناً باللون الأخضر . ولا تظراً على المحلول أية تغيرات واضحة

على عدم وجود كاتيونات المجموعتين الأولى والثانية
٢- الكشف عن الأنيونات . يغلى القسم المتبقى بعد تحليل الكاتيونات والعاثد
لمحلول المادة في حمض الهيدروكلوريك ، مع Na_2CO_3 . فيترسب النيكل
عندئذ ويفصل بالترشيح . يعادل الراشح ثم يستخدم المحلول الصودي المخضر
بهذه الطريقة من أجل الكشف عن الأنيونات .

وبمقارنة نتائج هذه الدراسة نصل الى نتيجة مفادها أنه لا توجد في المحلول ،
باستثناء الايونات Cl^- ، أية أنيونات أخرى . ولكن الايونات Cl^- قد أدخلت الى
المحلول عند اضافة حمض الهيدروكلوريك . لذا فمن الضروري التأكد من أن المادة
الأصلية تحتوي فعلا على ايونات الكلوريد (انظر الباب الثامن ، بند ٦ ،
ص ٤٢٥) . فنتائج التحليل تؤكد أن المادة الأصلية لا تحتوي على الايونات Cl^- .

اذن ، فالمادة المدروسة هي أكسيد أو هيدروكسيد النيكل . ويذوب كل من
أكسيد وهيدروكسيد النيكلوز في حمض الهيدروكلوريك المخفف الا أن لونها
أخضر وليس أسود .

وبناء على هذا ، نصل الى نتيجة تقول بأن المادة المدروسة هي أكسيد أو
هيدروكسيد النيكل الثلاثي التكافؤ . والحقيقة أن Ni_2O_3 و $\text{Ni}(\text{OH})_2$ لا يذوبان في
حمض الهيدروكلوريك المخفف ، ويشبه لون كل منها لون المادة المدروسة .
والبرهان الأساسي على هذه النتيجة هو أن كلا من أكسيد وهيدروكسيد النيكل
الثلاثي التكافؤ يؤكسد بالفعل ايونات الكلور مكونا غاز الكلور .

أما ظهور قطرات من الماء على جدران انبوب الاختبار فيقتنع المحلل الكيميائي
بأن المركب المدروس هو $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

مثال على تحليل محلول مادة مستقلة

ان تحليل محلول من مادة مستقلة أبسط من تحليل هذه المادة وهي صلبة ،
وذلك لأنه يستغنى هنا عن عملية تحويل المادة المدروسة الى محلول .

فتلا ، يراد تحليل محلول أخضر اللون لمادة مستقلة ، ويطلب تعيين تركيب
المادة المذابة .

ندما يضاف اليه حمض الكبريتيك المركز أو المخفف .
وبناء على لون المحلول يمكن الافتراض بأن المادة المدروسة تحوي مركبات
لنيكل أو النحاس أو الكروميك . أما انطلاق غاز الكلور فيدفع الى الاستنتاج بأن
لمادة المدروسة هي مؤكسد يؤكسد الايونات Cl^- الى كلور حر .

ولا حاجة هنا الى اجراء تجارب لاحقة للتأكد من وجود المؤكسدات ($\text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4$) .

وتعطي تجربة الكشف عن المختزلات نتائج سلبية ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$) كما
تعطي التجارب التمهيدية للكشف عن الايونات NH_4^+ و Fe^{3+} و Fe^{2+} نتائج سلبية
أيضا .

السير المنتظم لعملية التحليل : ١- الكشف عن الكاتيونات . (أ) يمكن
التوصل الى نتيجة مفادها أن المادة المدروسة لا تحوي كاتيونات فئة الفضة وذلك
لأنه لا يتكون راسب عند معالجتها بحمض الهيدروكلوريك . يخفف قسم من محلول
المادة في حمض الهيدروكلوريك بالماء ، ويلاحظ تشكل الراسب المحتمل (تفكك
المركبات المعقدة) . فاذا لم يتكون الراسب اعتبر ذلك برهانا نهائيا على أن المادة
المدروسة لا تحوي كاتيونات فئة الفضة .

(ب) لا يتكون راسب أثناء التأثير على المحلول الحمضي بكبريتيد الهيدروجين .
اذن ، فكاتيونات المجموعتين الرابعة والخامسة غير موجودة .

(ج) يقلى المحلول الحمضي المشبع بكبريتيد الهيدروجين بمحلول من NH_3 .
يتكون عندئذ راسب أسود ، مما يدل على أن كاتيونات المجموعة
التحليلية الثالثة موجودة في المحلول . ترسب كبريتيدات
وهيدروكسيدات كاتيونات المجموعة الثالثة بمحلول $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. يفصل
الراسب الناتج ويحلل (انظر الباب الرابع ، بند ٣٣ ، ص ٣١٢) .
فيثبت من نتيجة التحليل وجود ايونات النيكل .

(د) يحاول في المحلول الناتج بعد فصل كبريتيدات وهيدروكسيدات
كاتيونات المجموعة الثالثة الكشف عن وجود كاتيونات المجموعتين
التحليليتين الأولى والثانية كما هو مبين في المثال ١ . فتدل نتيجة التحليل

فلو كانت الأيونات NH_4^+ موجودة في وسط شديد القلوية لا انفصل النشادر. ولتشكل راسب فيما لو كانت الأيونات Fe^{3+} و Fe^{2+} موجودة في وسط قلوي. إذن ، فهذه الكاتيونات ليست موجودة في محلول المادة المدروسة .

التحليل المنتظم : ١ - يضاف الى عينة صغيرة من المحلول المدروس ، نقطة فنقطة ، حمض الهيدروكلوريك وذلك بهدف ترسيب كلوريدات فئة الفضة (كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة) . ولدى تحميض المحلول بمحذر يظهر تعكر يخفى عند اضافة HCl . إذن توجد في المحلول المدروس كاتيونات تكوّن اما هيدروكسيدات تذوب في كمية زائدة من المادة القلوية أو مركبات معقدة تتفكك بالحمض . ويبدو أنه لا توجد في المحلول كاتيونات فئة الفضة ، التي ترسب بحمض الهيدروكلوريك على هيئة كلوريدات ، وأملاح كبريتية تتفكك بفعل الحمض مكونة رواسب من الثيوأنهيدريدات ، وأملاح ذوابة لحمض السيلسيك (السليكات) تتفكك مكونة حمض السيلسيك .

٢ - يمرر في المحلول الحمضي كبريتيد الهيدروجين . لا يتكون راسب ، مما يدل على عدم وجود أيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة .

٣ - يعادل بالنشادر المحلول الحمضي المشبع بكبريتيد الهيدروجين . فيظهر عندئذ راسب أخضر مائل الى الرمادي . يرشح هذا الراسب ويدرس فيتين وجود الأيونات Cr^{3+} فيه .

٤ - يحمض الراشح ويغلى لفصل H_2S منه . يضاف الى المحلول الخالي من الأيونات S^{2-} مخلوط من محاليل NH_4Cl و NH_3 و $(NH_4)_2CO_3$. لا يتكون راسب ، الأمر الذي يؤكد عدم وجود الأيونات Ba^{2+} و Sr^{2+} و Ca^{2+} في المحلول .

٥ - تجرى على عينات مستقلة من الراشح تفاعلات لاكتشاف كاتيونات الفلزات القلوية ، فيتأكد وجود الأيونات K^+ .

الكشف عن الأنيونات : (أ) يعادل المحلول المدروس ويضاف اليه محلول $Ba(NO_3)_2$. لا يتكون راسب . إذن فالأنيونات التي تترسب بالأيون Ba^{2+} غير موجودة .

يمكن الافتراض ، بناء على المظهر الخارجي للمحلول ، بأن أيونات النحاس أو النيكل أو الكروميك تدخل في تركيب المادة المدروسة .

تجارب تمهيدية : ١ - تلوين اللهب . تلون المادة المدروسة لهب المصباح العديم اللون بلون بنفسجي . إذن يحتمل وجود أيونات البوتاسيوم في المحلول .

٢ - الحصول على خرزات ملونة . تلون المادة المدروسة خرزة البورق بلون أخضر . إذن ، فن المحتمل وجود أيونات الكروم والنحاس والمولبدنوم والفانديوم .

٣ - تعيين pH المحلول . لنفرض أن pH الوسط تساوى 13 . فهذا يعنى أن الوسط شديد القلوية . عندئذ لا يلاحظ انطلاق NH_3 . ولا توجد في محلول قلوي الكاتيونات التي 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 التي لاتعطى في محلول قلوي أكاسيد وهيدروكسيدات صعبة الذوبان (Li^+ ، Na^+ ، K^+ ، Ba^{2+} ، Sr^{2+} ، Ca^{2+} ، As^{3+} ، As^{5+}) ، وكذلك الكاتيونات التي تذوب هيدروكسيدات في كمية زائدة من المادة القلوية (Cr^{3+} ، Zn^{2+} ، Al^{3+} ، Cu^{2+} ، Pb^{2+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+} ، Sn^{4+} ، Sn^{2+}) .

٤ - تأثير حمض الكبريتيك . لا تطرأ أية تغيرات ملحوظة على المحلول أثناء التأثير عليه بحمض الكبريتيك المخفف والمركز .

٥ - تأثير المؤكسدات والمختزلات . تحمض عينة مستقلة بالحمض ويضاف اليها محلول KI . فلا يتفصل اليود . إذن لا توجد مؤكسدات في المحلول . تحمض عينة أخرى بـ H_2SO_4 وتضاف اليها بضع نقاط من محلول $KMnO_4$ ويسخن المحلول . فيزول لون محلول $KMnO_4$ مما يدل على وجود المختزلات فيه ، كما يتلون المحلول بلون برتقالي ، الأمر الذي يؤكد وجود الأيونات Cr^{3+} التي تتأكسد متحولة الى الأيونات $Cr_2O_7^{2-}$.

٦ - الكشف عن بعض الكاتيونات . يبدأ عادة تحليل الكاتيونات بالكشف عن الأيونات 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 يحتوي على راسب ، ولا تنتشر منه رائحة النشادر .

تحتوي على شوائب غريبة . ولهذا تغسل العينة المسحوقة بالاثير وتجفف قبل البدء بعملية التحليل .

أما الخاصة الثالثة (الناجمة عن مواصفات تتمتع بها بعض السلع المعدنية) ، فتلخص في أن العينة المأخوذة من المادة المراد تحليلها (قطعة من آلة أو جهاز ما) يجب أن تبقى في 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 تلتف القطعة .

التعرف على نوع السبيكة : يجرى الكشف عن العناصر الكيميائية الموجودة في 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 والخاصين والمنجنيز والنيكل وغيرها ، أما السبائك النحاسية فتحوى القصدير والخاصين والرصاص والأنتيمون واليزموت 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 في حمضى الكبريتيك والهيدروكلوريك . وللكشف عن الحديد تذاب السبيكة أثناء التسخين في 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 في حال وجود الايونات Fe^{2+} .

(ب) بمحضر المحلول الاصلى بمحضر النترك ويضاف اليه محلول من $AgNO_3$ فلا يتكون راسب . ولا يتكون راسب عند تعديل المحلول أيضا . إذن لا توجد الأنيونات التى تترسب بالايون Ag^+ .

(ج) تجرى تفاعلات خاصة على الأنيونات التى لا تترسب بالايونات Ag^+ و Ba^{2+} . وتكون النتائج سلبية .

يمكن التوصل من التجارب السابقة الى نتيجة مفادها أن الايونات K^+ و Cr^{3+} تدخل في تركيب المادة المدروسة . وعلى ما يبدو ، فإنه توجد في المحلول المدروس أورثوكروميت البوتاسيوم K_2CrO_3 أو ميتاكروميت البوتاسيوم $KCrO_2$.

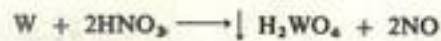
والحقيقة أن كروميت البوتاسيوم مادة تذوب في الماء ولونها أخضر . والمحلول المائى لكروميت البوتاسيوم ذو تفاعل شديد القلوية . وتلون الأملاح البوتاسيومية لهب المصباح العديم اللون بلون بنفسجى ، كما تلون مركبات الكروم خرزة البورق بلون أخضر . ولا تدخل في تركيب كروميت البوتاسيوم أية أنيونات باستثناء الأنيونات CrO_4^{2-} و CrO_2^- . ولا تفصل مركبات الكروميك I_2 من محلول KI وهى تزيل لون محلول $KMnO_4$ مكونة مركبات الكروم السداسى التكافؤ .

بند ٤ - تحليل السبائك

يتميز تحليل السبائك بعدد من الخصائص . وتلخص الخاصة الأولى (الناجمة عن توزيع العناصر الكيميائية في السبائك بشكل غير منتظم) في 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 تنقب المادة في اتجاهات مختلفة .

والخاصة الثانية (الناجمة عن طريقة أخذ العينة الوسطية) تلخص في أن العينة المأخوذة عن طريق الثقب الآلى والسحق في بوتقة من الفولاذ ، يجب ألا

في حال وجود التنجستن يتكون راسب أصفر من حمض التنجستينك مع شائبة من H_2SiO_3 :



انقل المخلوط إلى أنبوب اختبار وافصله بآلة الطرد المركزي :

الراسب ١	المحلول ١
$H_2SiO_3 + H_2WO_4$	$Ti^{4+}, Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, V_4O_{11}^{2-}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}$

الكشف عن التنجستن : اغسل الراسب ١ بـ حمض الهيدروكلوريك المخفف وتأكد من وجود التنجستن . ولهذا الغرض يختزل قسم من الراسب في محلول حمض الهيدروكلوريك القوي بواسطة الحارصين أو $SnCl_2$. فيظهر لون أزرق في 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 .

الراسب ٢	المحلول ٢
$Mn(OH)_2, Ti(OH)_4, Cr(OH)_3, Fe(OH)_3, Co(OH)_2, Ni(OH)_2$	MoO_4^{2-}, VO_3^-

افصل الراسب ٢ بآلة الطرد المركزي واغسله

الكشف عن Ti^{4+} : أذب قسماً من الراسب ٢ ، المغسول جيداً ، في حمض الهيدروكلوريك المخفف واكشف عن Ti^{4+} بواسطة H_2O_2 وفي 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 سابقاً (أنظر الباب الرابع . بند ٣٣ ، ص ٣١٢) .

الكشف عن الفانديوم : اكشف عن V^{5+} حيث أن وجوده يعطى لونا أحمر

الشبه (brass) والبرونز (bronze) تحتوي على عنصر أساسي هو النحاس ، وتتميز بلون أصفر أو ذهبي ، وتذوب في HNO_3 . وللكشف عن النحاس تذاب كمية قليلة من السبيكة في بضع نقاط من HNO_3 المركز ثم يضاف إليها محلول مركز من النشادر . ففي وجود الأيونات Cu^{2+} يظهر لون أزرق شديد .

السبائك الخفيفة تحتوي على عنصر أساسي هو الألومنيوم ولونها أبيض - فضي ، وتذوب في $NaOH$. وللكشف عن الألومنيوم تعالج كمية قليلة من السبيكة بضع نقاط من محلول $NaOH$ المركز . فينتقل الهيدروجين في حال وجود الألومنيوم . هذا ولا تتفاعل القلوبات مع السبائك المغنيسومية .

تستخدم طرائق مختلفة لإذابة السبائك وذلك تبعاً لتركيبها . فللكشف مثلاً عن المغنسيوم في السبائك المغنيسومية تعالج العينة بنقطة من محلول حمض من $Fe_2(SO_4)_3$. فإذا ظهر راسب بني محمر من $Fe(OH)_3$ دل ذلك على وجود المغنسيوم . هذا وإن السبائك الألومنيومية لا تتفاعل على هذا النحو .

بعد تعيين نوع السبيكة تذاب كمية قليلة منها في الأحماض أو القلوبات أو تصهر مع صهارات مناسبة .

وبعد ذوبان السبيكة يكشف عن أيونات العناصر المنفردة بتفاعلات خاصة أو يجري تحليل منظم لهذا الغرض .

تحليل الفولاذ : يمكن أن توجد في أنواع الفولاذ ، بالإضافة إلى الحديد ، العناصر التالية : المنجنيز والكروم والنيكل والكوبلت والفانديوم والمولبدنوم والتنجستن والتيتانيوم والزركونيوم والكربون والسليكون والفوسفور والكبريت وغيرها . وعادة لا يكشف عن الفوسفور والكبريت والكربون وغيرها . وعادة لا يكشف عن الفوسفور والكبريت والكربون في أنواع الفولاذ وإنما يتم تعيينها كيمياً .

يؤخذ ٠,١ جرام من مسحوق ناعم من الفولاذ ويذاب مع التسخين في ١-٢ مل من H_2SO_4 المخفف في جفنة من البورسلين . وبعد انتهاء التفاعل تضاف بضع نقاط من HNO_3 المركز بغية أكسدة الكربون والكربيدات الموجودة في المادة السوداء التي تكونت من جراء التفاعل .

ناجما عن التأثير الذي يحدثه H_2O_2 على الأيون VO_2^+ (أنظر الباب السابع ، بند ٣ ، ص ٤١٠)

الكشف عن المولبدنوم : اكشف عن Mo^{6+} حيث يتكون في وجوده مركب معقد من Mo^{6+} مع الأيونات NCS^- ملون بلون أحمر (أنظر الباب السابع ، بند ٣ ، ص ٤١٢).

بند ٥ - تحليل مخلوط من المواد اللاعضوية

خلافا لدراسة المواد وهي على انفراد ، فانه يفضل عند تحليل مخلوط من المواد اللاعضوية أن تعين فقط الكاتيونات أو الأنيونات التي يحتوي عليها المخلوط المعنى . وعلى هذا الأساس ، فان المهمة هنا تنحصر في القيام بتحليل منتظم لمخلوط من الكاتيونات والأنيونات .

يخضع المخلوط لتجارب تمهيدية (أنظر بند ٣ ، ص ٥٠٨) ثم يقسم إلى ثلاث عينات يكشف في إحداها عن الكاتيونات ويكشف في العينة الثانية عن الأنيونات بعد أن تخضّر بصورة موافقة ، أما العينة الثالثة فنترك كعينة احتياطية تستخدم في حال ما إذا اقتضى الأمر القيام بتفاعلات تأكيدية للكشفيين السابقين . وتسبق دراسة الأنيونات عملية الكشف عن الكاتيونات وذلك لأن وجود بعض الكاتيونات في المحلول يحتم عدم وجود عدد من الأنيونات .

وهكذا ، فإذا طلب منا تحليل مادة تذوب في الماء ودل التحليل على أن كاتيونات الباريوم والفضة تدخل في تركيبها فانه من العبث عندئذ التفتيش في محلول هذه المادة عن الأيونات SO_4^{2-} و Cl^- .

وإذا كانت المادة المدروسة عبارة عن محلول محايد شفاف وعديم اللون ، فانه من الطبيعي أن نتوقع عدم وجود أيونات ملونة فيها ، وأن الكاتيونات والأنيونات التي تتحد مكونة رواسب في محلول محايد غير موجودة أيضا . فمثلا ، ان وجود كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة ينفي وجود الفوسفات والكربونات والكبريتيدات وما شابهها ، كما أن وجود كاتيون الكالسيوم ينفي 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 التي تتكون في محلول قلوي راسبا من الهيدروكسيدات (مثل Bi^{3+} و Hg^{2+} وغيرها) وكذلك جميع الأنيونات الملونة والكاتيونات التي تتكون مركبات تذوب في محلول قلوي (مثل Cr^{3+} و Cu^{2+} وغيرها) . ففي هذه الحالة يمكن افتراض وجود أملاح الفلزات القلوية المتكونة من الأحماض الضعيفة : كالسيانيدات والألومينات والكربونات والكبريتات والشيورزنيخات والقصديريتات والقصديرات والفوسفات والزرنيخات والرصاصيات والرصاصات والحارصينات والأنتيمونات والفانادات والتنجستات والمولبدات وغيرها .

وإذا كان المحلول المدروس ملونا وتفوح منه رائحة النشادر ولا يحتوي على راسب دل ذلك على خلوه من الكاتيونات التي تترسب بمحلول NH_3 على هيئة هيدروكسيدات (مثل الأيونات Fe^{3+} و Bi^{3+} وغيرها) والأنيونات التي تعطى في محلول قلوي رواسب مع بعض الكاتيونات الموجودة في المحلول المدروس (مثل الأيونات CO_3^{2-} و PO_4^{3-} التي تكون رواسب مع أيونات الكالسيوم) . ومن المحتمل في هذه الحالة أن توجد في المحلول المدروس الكاتيونات التي تتكون مع NH_3 مركبات معقدة ملونة (Cu^{2+} و Ni^{2+} و Co^{2+} وغيرها) .

ان الملاحظات والملاحظات 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 والملاحظات والتحليل المنتظم . وأخيرا تدون نتائج التحليل في دفتر المخبر .

٣- الترسيب المشترك ؛

٤- تقطير المركبات المتطايرة وبعض الطرائق الأخرى .

ويجمع 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 الطيفي ازدادت دقة تعيين هذه الشوائب من ١٠-١٠% إلى ١٠-١٠% .

بند ١- معلومات موجزة حول طرائق التحليل الطيفية

كما هو معروف . فإنه عند غمس سلك من البلاتين في مركب كيميائي طيار بحيث يلتصق قليل منه على السلك ثم تعريض هذا السلك للهب المصباح العديم اللون ، فإن اللهب يتلون بلون مميز . فمركبات الصوديوم ، مثلا، تلون اللهب بلون أصفر وتلونه مركبات البوتاسيوم بلون بنفسجي 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 - ٣٠٠٠ مطلقا) وتعطي 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 في الضوء المرئي في حين يوافق اللون البنفسجي طول الموجة الأصغر . وتسمى الطريقة التي تعتمد على دراسة طيف أبخرة المادة المدروسة بالتحليل الطيفي . ففي التحليل الطيفي الكمي يوزع الاشعاع الاجمالي لكل عنصر في الفراغ حسب أطوال الموجات وذلك في أجهزة ضوئية خاصة . ويسمى اشعاع مصدر الضوء المتكون فيها والموزع حسب أطوال الموجات بالطيف الخطي .

يبين الشكل ٥٣ مخطط جهاز الطيف المشوري الذي يسمى براسم الطيف (spectrograph) أو المطياف . يمر الضوء القادم من المصدر خلال الفتحة أو الشق ١ ويسقط على العدسة المجمعة ٢ التي توجه حزمة متوازية من الضوء نحو المشور

الباب العاشر

الطرائق الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية في التعرف على المواد . طرائق فصل المواد

تعرف، بالإضافة إلى الطرائق الكيميائية في التحليل الكمي ، طرائق أخرى للتعرف على العناصر الكيميائية ومركباتها . فمثلا ، يمكن الكشف عن هذه المادة أو تلك بطرائق التحليل الفيزيائية دون اللجوء إلى التفاعلات الكيميائية (أنظر «المهيد» بند ٩) أو بالطرائق الفيزيائية الكيميائية وذلك بدراسة وملاحظة الظواهر الفيزيائية التي تحدث أثناء التفاعلات الكيميائية (أنظر «المهيد» بند ١٠) .

ونورد فيما يلي طرائق التحليل الكمي التي تنتمي إلى هذه الفئة من الطرائق المسماة غالبا بالطرائق الآلية :

١- الطريقة الطيفية ؛

٢- الطريقة الاشعاعية ؛

٣- الطريقة الكروماتوغرافية ؛

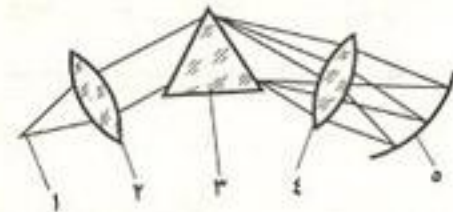
٤- الطريقة الاستقطابية وغيرها .

وغالبا ما تجمع الطرائق الكيميائية مع طرائق التحليل الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية مما يؤمن حساسية أكبر ويعطي نتائج أدق . فازدياد كل من حساسية وانتقائية الطرائق يلعب دورا هاما في تحليل المواد النقية جدا التي تحوى كميات قليلة جدا من الشوائب . ولتعيين الكميات القليلة (آثار) من الشوائب تستخدم طرائق الفصل المسبق وتركيز (اغناء) الشوائب الميكروية . ومن بين هذه الطرائق :

١- الطرائق الكروماتوغرافية ؛

٢- الاستخلاص ؛

٣. وتحلل مؤشر الجهاز الطيف الضوء حسب أطوال الأمواج . وتخرج الحزم الضوئية ذات أطوال الأمواج المختلفة من المؤشر وتسقط على العدسة المقربة ٤ ، ثم تنجمع على السطح البؤري ٥ حيث يظهر عليه عدد من الأشكال الوحيدة اللون تمثل الفتحة ١ . أى نحصل عندئذ على مجموعة من الخطوط .



الشكل ٥٣ . مخطط راسم الطيف المؤشر :

١ - الشق . ٢ - العدسة المحدبة . ٣ - المؤشر . ٤ - العدسة المقربة . ٥ - السطح البؤري

ان الطيف الذرى لأى عنصر هو طيف خاص بذلك العنصر ، أى أن ذرات هذا العنصر تعطى دوماً في ظروف معينة عدداً ثابتاً من الخطوط ذات أطوال الموجات المعروفة بدقة . ولهذا ، فإنه عندما تكشف في طيف مادة مدروسة عدة خطوط (خطان أو ثلاثة عادة) خاصة بعنصر معين فإنه يمكن القول بأن هذا العنصر موجود في المادة . وتسمى مثل هذه الطريقة بالتحليل الكيفى الانبعاثى أو التحليل الطيفى الذرى الانبعاثى . وتنتمى هذه الطريقة إلى طرق التحليل الفيزيائية وتستخدم في التحليل الكيفى والكمى على حد سواء . هذا ويستعان بمداول الخطوط الطيفية من أجل دراسة وتحليل الأطياف .

اذن ، فالخطوط الأساسية للتحليل الطيفى يتضمن ثلاث مراحل رئيسية هي :

١ - تبخير المادة المدروسة وإثارة ذراتها ؛

٢ - تحليل الاشعاع الاجمالى إلى طيف بواسطة جهاز الطيف ؛

٣ - تسجيل الاشعاع والتعرف على مكونات الطيف .

ان كل مرحلة من المراحل المذكورة يمكن تنفيذها بعدة طرق مختلفة اختلافاً مبدئياً ، مما يؤدي إلى وجود عدد كبير من أساليب التحليل الصالحة للتطبيق .

ونذكر على سبيل المثال أن عمليتي التبخير والإثارة يمكن تحقيقهما ليس فقط في اللهب من مختلف الأنواع (الغاز المضىء - الهواء - الأسيثيلين - الهواء - الأسيثيلين - الأكسجين) وإنما في عدد كبير من مصادر الضوء الكهربائية كالأقواس الكهربائية (٤٠٠٠ - ٧٠٠٠ درجة مطلقاً) أو الشرارات (٥٠٠٠ - ١٠٠٠٠ درجة مطلقاً) . هذا ويمكن بواسطة المولدات الكهربائية الحصول على تفرجات كهربائية بالمواصفات المطلوبة .

ان الحصول على الأطياف وتسجيلها يتم أيضاً في أجهزة طيفية متنوعة التصميم ، ولكن لا بد من أن تدخل في تركيبها جميعاً العدسات والفتحات والمواشير أو شبكات الانعكاس وأجهزة للتسجيل .

ولدى ادخال مركبات من عناصر مختلفة في لهب المصباح يلاحظ بالعين المجردة أن هذا اللهب قد تلون بألوان مختلفة كالأصفر والأزرق والأخضر والأحمر وغيرها . فتلون 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 في طيف الصوديوم وخط اللون البنفسجى هو الغالب في طيف البوتاسيوم وخط اللون الأخضر هو الغالب في طيف النحاس وهكذا .

ولقد دلت دراسة الأطياف الضوئية على أنها لا تقتصر على المجال المرئى (٤٠٠٠ - ١٧٦٠٠) بل تتعداه إلى مجال الأمواج القصيرة (أقل من ٤٠٠٠ ، أطياف ما فوق البنفسجى) ومجال الأمواج الأطول (أكبر من ١٧٦٠٠ ، الأطياف تحت الحمراء) . ولهذا ، فإن دراسة الخواص الضوئية لمختلف المركبات تغطى ليس فقط المجال المرئى وإنما مجالى الطيف ما فوق البنفسجى وتحت الأحمر أيضاً .

ان إجراء التحليل الطيفى في كل مجال من هذه المجالات يتطلب استخدام أجهزة ضوئية خاصة تختلف على وجه الخصوص بالمادة التى تصنع منها المواشير والعدسات . كما أن تسجيل الضوء المنكسر في الجو يمكن أن يتم في أجهزة مختلفة النوع أيضاً . أما أجهزة الطيف الأكثر انتشاراً ، فهى :

١- أجهزة التسجيل البصري: السيلومتر والسكيتوسكوب والسيلوسكوب

٢- أجهزة التسجيل التصويري: راسم الأطياف؛

٣- أجهزة التسجيل الضوئي الكهربائي: مقاييس الكوانتا.

ففي المجال المرئي يمكن إجراء التحليل الطيفي بواسطة الأجهزة من الأنواع الثلاثة المذكورة. ويمكن التعرف على خطوط الطيف التي نشاهدها على عينية جهاز لطيف ذي التسجيل البصري وذلك بقياس أطوال الموجات ثم مقارنة نتائج القياسات مع الجداول الموافقة.

ويسمح التحليل الطيفي بتعيين التركيب العنصري للمادة فقط.

وندرج في الجدول ٢٦ أطوال أمواج أكثر الخطوط وضوحاً عند بعض العناصر القلوية والقلوية الأرضية. وتظهر هذه الخطوط في المجال المرئي للطيف وذلك عند تعريض مركب من هذا العنصر أو ذاك للهب.

ويدخل التحليل الطيفي ضمن الطرائق الفيزيائية الأكثر استعمالاً في التحليلين الكيفي والكمي للمواد. فبواسطته يمكن اكتشاف آثار ضئيلة جداً من العناصر نظراً لأنه يمتاز بحساسية عالية. وهو يسمح باكتشاف كثير من العناصر في حال وجودها معاً. والتحليل الطيفي يعطي نتائج دقيقة ويتميز عن طرائق التحليل الكيميائية في أنه لا يحتاج إلى فصل المواد مسبقاً. وعلاوة على ذلك فإن التحليل الطيفي لا يتطلب وقتاً طويلاً كما تكفي كمية صغيرة من المادة المدروسة (عدة مليجرامات) للقيام بمثل هذا التحليل.

وفي الوقت الحاضر يستعمل التحليل الطيفي بشكل واسع في الصناعات الكيميائية والميتالورجية وفي أعمال التنقيب الجيولوجي، وفي الفيزياء الفلكية بهدف تعيين تركيب الأجرام السماوية. وفي غيرها من فروع العلم والتكنيك. ونذكر على سبيل المثال أنه بواسطة التحليل الطيفي تم تعيين تركيب الشمس والعديد من النجوم.

وكان الكيميائي الألماني ر. بنزن (١٨١١ - ١٨٩٩) أول من وضع أسس

التحليل الطيفي في عام ١٨٥٩. وذلك بالاشتراك مع العالم الفيزيائي النظري الألماني ج. كيرشوف (١٨٢٤ - ١٨٨٧). فبواسطة التحليل الطيفي استطاع هذان العالمان اكتشاف عنصري السيزيوم والروبيديوم. ولقد تم فيما بعد بهذه الطريقة اكتشاف الثاليوم والاندسيوم وعناصر كيميائية أخرى.

الجدول ٢٦

أطوال أمواج أكثر الخطوط وضوحاً عند بعض العناصر*

العنصر	طول الموجة، Å	لون اللهب
الليثيوم	٧٦٩٩,٠	أحمر قرمزي
	٧٦٦٤,٩	
	٦٧٠٧,٨	
	٦١٠٣,٦	
	٤٦٠٢,٩	
الصوديوم	٥٨٩٥,٩	أصفر
	٥٨٨٩,٩	
البوتاسيوم	٤٠٤٧,٢	بنفسجي
	٤٠٤٤,١	
الكالسيوم	٤٦٣٩,١	أحمر طوي
	٤٤٥٤,٨	
	٤٤٣٥,٠	
	٤٢٢٦,٧	
الباريوم	٦٥٩٦,٩	أخضر مصفر
	٥٥٣٥,٥	
	٤٩٣١,٤	

* يقاس طول موجة الاهتزاز الضوئي بالنانومتر (1 nm = 10⁻⁹m) أو بالأنجستروم (1 Å = 10⁻⁸cm = 10⁻¹⁰m) وتكثف بتردد اهتزاز يقاس بالهرتز، Hz. وهناك علاقة تربط بين طول الموجة والتردد هي: $c = \lambda \nu$ ، حيث λ طول الموجة و ν تردد الاهتزاز و c سرعة الضوء.

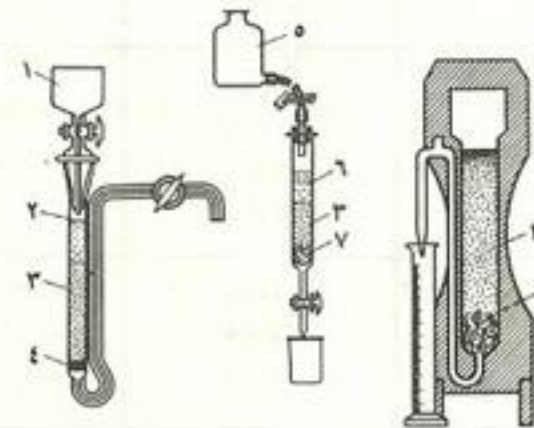
بند ٢ - معلومات موجزة حول طرائق التحليل الكروماتوغرافية
يستخدم على نطاق واسع في العمليات التحليلية ما يسمى بطرائق التحليل الكروماتوغرافية .

وكان العالم الروسي م . تسفيت أول من اقترح طريقة التحليل الكروماتوغرافية في عام ١٩٠٣ .

ويتلخص بإيجاز مبدأ طريقة التحليل الكروماتوغرافية فيما يلي : يمرر محلول من مخلوط المواد التي يراد فصلها في أنبوبة زجاجية مملوءة بمادة مازة صلبة . وتسمى المواد الصلبة ، التي يحدث على سطحها امتصاص (امتزاز) مكونات منفردة من المخلوط المدروس بالمازات . أما الأنبوبة الزجاجية المملوءة بالماز ، فتسمى بعمود الامتزاز (الشكل ٥٤) .



م . م . تسفيت (١٨٧٢ - ١٩١٩) : عالم روسي مشهور في الفسيولوجيا والنبات والكيمياء الحيوية . أول من اقترح طريقة التحليل الكروماتوغرافية



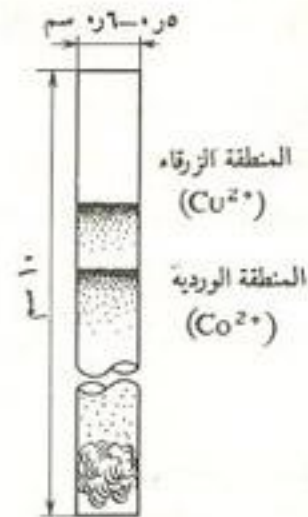
الشكل ٥٤ . أعمدة الامتزاز :

١ - قع ، ٢ - مستوى السائل النهائي ، ٣ - الماز ، ٤ - مرشح مسامي ، ٥ - وعاء ضخ ، ٦ - المحلول ، ٧ - قطن زجاجي

وبالنظر الى اختلاف القابلة على الامتزاز والى تفاوت سرعة انتقال المواد الموجودة في المحلول المدروس . فان مكونات المخلوط تستقر في مواضع مختلفة على طول عمود الامتزاز وتشكل مناطق مستقلة (طبقات) . وتمتاز المواد التي تتمتع بقدرة أكبر على الامتزاز في القسم العلوي من عمود الامتزاز ، في حين تتجمع المواد الأقل قدرة على الامتزاز في القسم الأسفل . أما المواد غير القادرة على الامتزاز بالماز المعنى فتتمر بحرية عبر العمود وتتجمع في الراسخ .

المخطط الكروماتوغرافي : عندما يستمر مرور عينات جديدة من المحلول خلال طبقة الماز فان المواد الأكثر امتزازا تبقى في القسم العلوي من العمود . أما المواد الأقل امتزازا ، فتنتقل من سطح الماز الى الطبقات الأدنى . وبالنسبة تتكون على عمود الماز طبقتان أو أكثر . ولدى غسل العمود بمذيب مناسب تنفصل هذه المناطق عن بعضها البعض بشكل أوضح وتنتقل الى أسفل العمود .

وإذا كان الماز عديم اللون وكانت المواد الممتزة ملونة ، ظهرت على عمود الماز مناطق ملونة تشكل ما يسمى بالمخطط الكروماتوغرافي .
فمثلا ، عند امرار محلول مائي لأملاح النحاس والكوبلت خلال طبقة من ماز يتألف من اكسيد الألومنيوم ، يلاحظ ظهور طبقتين ملونتين . فالطبقة العليا الملونة بلون أزرق تحتوي على الايونات Cu^{2+} ، أما الطبقة السفلى الملونة بلون وردي فتحتوي على الايونات Co^{2+} .
فانطلاقا من هذه الطبقات الملونة يتم الحكم على وجود كاتيونات النحاس والكوبلت في المحلول المدروس (الشكل ٥٥) .



الشكل ٥٥ . المخطط الكروماتوغرافي للأيونات Co^{2+} و Cu^{2+} على أكسيد الألومنيوم

وبنفس الطريقة يتم فصل مخاليط من مواد ملونة أخرى . وعندما تكون المواد الممتزة عديمة اللون فان المناطق التي تتشكل منها تكون عديمة اللون أيضا . فملاحظة هذه الطبقات يمرر خلال العمود كاشف يكوّن مع الايونات أو المواد الممتزة

ان الاختلاف في قيم معامل التوزيع يجعل سرعة انتقال السائل غير متساوية كما يؤمن فصل مكونات المخلوط .

ويعرف معامل توزيع المادة بين مذيبين لا يمتزجان بأنه النسبة بين تركيز المادة في أحد المذيبين (المذيب المتحرك في حالتنا هذه) وتركيزها في المذيب الآخر (الساكن) :

$$K = \frac{C_{mob}}{C_{immov}}$$

ويلعب الماء عادة دور أحد المذيبين في الكروماتوغرافيا التوزعية . فهو يستخدم كمذيب ساكن ويكون موجودا في مسام الحامل كالنشا والسليكا جل . ويتم الفصل بواسطة الكروماتوغرافيا التوزعية على الشكل التالي : يدخل مخلوط المواد الذي



يراد تحليله والمذاب في الماء في العمود . وبعد أن يتشرب القسم العلوي من الحامل بهذا المخلوط يغسل العمود بمذيب متحرك (كالكحول البيوتيلي أو مخلوط من المذيبات) . وتم في عملية الغسل إعادة توزيع مستمرة لمواد المخلوط بين السائلين اللامتازجين (ماء - مذيب) . ولما كانت مكونات المخلوط المختلفة تتمتع بمعاملات توزيع مختلفة فإن سرعة انتقال المكونات المستقلة متباينة أيضا . فالسرعة العظمى تكون عند المادة التي تتمتع بمعامل توزيع أكبر من غيرها . هذا وتتكون أثناء الغسل مناطق مستقلة من المواد النقية .

وفي الفترة الأخيرة تستخدم كحوامل للمذيب الساكن ، بدلا من العمود ، أوراق ترشيح لا تحتوي على شوائب معدنية . ففي هذه الحالة تنقط نقطة من المخلوط المدروس المائي . وليكن مثلا مخلوط من محاليل أملاح الحديدديك والكويلت ، على طرف ورقة الترشيح . وتعلق الورقة في حجرة مغلقة (الشكل ٥٦) على أن يغمس طرفها المبلل بالمخلوط المدروس في

مركبات ملونة . عندئذ تتلون المناطق العديمة اللون بالألوان الموافقة . فمثلا ، عندما يمرر خلال عمود يحوي منطقة من الأيونات Fe^{2+} محلول من $K_3[Fe(CN)_6]$ تتلون طبقة الماز بلون أزرق غامق .

وتتلخص أفضلية الطريقة الكروماتوغرافية على طرائق التحليل الفيزيائية الكيميائية الأخرى في أنها تطبق في عدد من الحالات التي لا يصلح فيها تطبيق الطرائق الأخرى في فصل المخاليط . وتسمح هذه الطريقة بفصل كميات صغيرة من مواد ذات خواص كيميائية متقاربة جدا . وهي سهلة التطبيق ، لذا تستخدم بشكل واسع في فصل مخاليط متنوعة جدا من المواد اللاعضوية والعضوية .

التحليل الكروماتوغرافي : يميز حسب آلية الفصل بين الأنواع التالية لطريقة التحليل الكروماتوغرافية : الكروماتوغرافيا الامتزازية والتوزعية والكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني والكروماتوغرافيا الترسيبية والكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال والكروماتوغرافيا بالامتزاز وتشكل المعقدات .

الكروماتوغرافيا الامتزازية تعتمد على الامتزاز الانتقالي للمكونات المستقلة في المخلوط المدروس وذلك بواسطة مازات مناسبة . ويجرى تنفيذ هذه الطريقة بامرار المخلوط 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 المخلوط ودرجة الحرارة وغيرها .

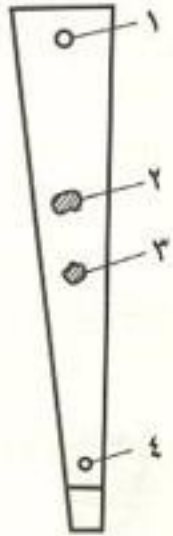
وتطبق الكروماتوغرافيا الامتزازية على الأغلب من أجل فصل اللاالكتروليتات والأبخرة والغازات .

والكروماتوغرافيا التوزعية تعتمد على استخدام التباين في معاملات توزيع 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 .

الشكل ٥٦ . حجرة الكروماتوغرافيا على الورق :

١ - سدادة مع كلاب
٢ - لششبيت الورقة .
٣ - قطعة أنبوب اختبار .
٤ - الرمال .
٥ - الرمال .

المذيب ، ولكن الكحول n - البيوتيلي مثلاً . يتسرب المذيب الى ورقة الترشيح ويبللها . وعندئذ تتحرك كل مادة من مواد المخلوط المدروس بسرعتها الخاصة في الاتجاه الذي ينتشر فيه المذيب . وبعد انتهاء فصل الايونات تجفف الورقة ويرش عليها الكاشف ($K_4[Fe(CN)_6]$ مثلاً) الذي يكون مركباً ملوناً مع الايونات Fe^{2+} و Co^{2+} وغيرها . وتسمح المناطق المتكونة عندئذ على هيئة بقع ملونة بتعيين تركيب المخلوط (الشكل ٥٧) . ويسمى هذا النوع من الكروماتوغرافيا التوزيعية بالكروماتوغرافيا على الورق .



الشكل ٥٧ . منظر المخطط الكروماتوغرافي على الورقة بعد الاضمار :

- ١ - فتحة الكلاب . ٢ - منطقة للكون الأول .
- ٣ - منطقة للكون الثاني .
- ٤ - مكان التوضع الأول للمواد المراد فصلها .

ان الكروماتوغرافيا على الورق باستخدامها للكواشف العضوية تسمح باجراء التحليل الكيفي على مخاليط معقدة من الكاتيونات والانيونات . ويمكن الكشف عن عدد من المواد على مخطط كروماتوغرافي واحد وبواسطة كاشف واحد ، ويعود ذلك الى أن كل مادة تتصف ليس فقط بلون موافق لها وإنما بمكان تجمع معين على المخطط الكروماتوغرافي .

وتستخدم الكروماتوغرافيا على الورق بنجاح في فصل مكونات تشابه كثيراً في خواصها الكيميائية حيث يكون من المتعذر تعيين هذه المكونات بالطرق الكيميائية العادية .

ومن بين أنواع الكروماتوغرافيا التوزيعية هناك أيضاً الكروماتوغرافيا في الطبقات الرقيقة . فالفصل هنا يتم على صفائح مغطاة بطبقة رقيقة من الحامل (أكسيد الألومنيوم والكينيلوجور والسليكا جل وغيرها) الذي يحمل المذيب الساكن .

تعتبر الكروماتوغرافيا السائلة - الغازية نوعاً هاماً من أنواع الكروماتوغرافيا التوزيعية . وهي تستخدم على نطاق واسع في مختلف مجالات العلم والصناعة وذلك من أجل تحليل الغازات وأبخرة السوائل السهلة الغليان . وتقوم هنا بدور الطور الساكن مذيبات مختلفة ضعيفة التطاير في حين تستخدم غازات النتروجين

والهيدروجين والهيليوم وغيرها بمثابة طور متحرك .

وتجرى الكروماتوغرافيا السائلة الغازية في أجهزة تسمى بالكروماتوغرافات . وتعتمد الكروماتوغرافيا بالتبادل الايوني على قدرة مكونات المخلوط المدروس على الدخول في تفاعلات تبادل مع ايونات الماز المتحركة . ففي هذه الحالة يمر المخلوط المدروس خلال عمود كروماتوغرافي مملوء بمبيبات دقيقة من مادة ذات تبادل ايوني (ايونيت) : كاتيونيت أو أنيونيت .

والايونيتات هي مركبات بوليمرية عضوية ولاعضوية غير ذوابة وتحتوي على مجموعات فعالة (ايونوجينية) . وتستطيع الايونات المتحركة في هذه المجموعات عند التلامس بمحاليل الالكتروليات أن تدخل في تبادل مع كاتيونات أو أنيونات المادة المذابة .

ويستخدم كايونيتات كل من أكسيد الألومنيوم (في الكروماتوغرافيا) والكربون السولفوني والراتينجات العضوية الصناعية ذات التبادل الايوني .

تقسم الايونيتات الى كاتيونيتات قادرة على التبادل الكاتيوني وأنيونيتات قادرة على التبادل الأنيوني والى مواد ذات تبادل ايوني وتتمتع بخواص أمفوتيرية أي أنها قادرة على التبادل الأنيوني والكاتيوني معاً .

تحتوي الكاتيونيتات على المجموعات الفعالة التالية : $-SO_3H$ و $-COOH$ و $-OH$. وهذه المجموعات مرتبطة بنيوياً بهيكل الايونيت ولا تستطيع الانتقال الى المحلول . ولا يبقى فيها من الايونات المتحركة سوى ايونات الهيدروجين أو الكاتيونات التي تحمل محلها . وتوجد في الأنيونيتات مجموعات فعالة مثل $-NH_2$ و $=NH$ و $=N$. أما أنيونات التبادل ، فهي ايونات الهيدروكسيل التي تتكون على سطح الايونيت أثناء اماهته .

تتناوب عملية التبادل مع عملية تجديد الايونيت . ويمكن توضيح ذلك بالمعادلات التالية .

التبادل الكاتيوني :



أو بشكل عام :

$$RH + KAn \rightleftharpoons RKt + HAn$$
 حيث R شق معقد .
 ولتجديد الكاتيونيت يمرر الحمض خلال العمود :



التبادل الأيوني :



أو بشكل عام :



ولتجديد الأنيونيت تمرر مادة قلوية خلال العمود :



نستخدم الكروماتوغرافيا بالتبادل الأيوني في الكيمياء التحليلية من أجل فصل الأيونات وتركيزها ولفرز الكاتيونات والانيونات عن بعضها البعض .

تعتمد الكروماتوغرافيا الترسيبية على التباين في ذوبانية الرواسب التي 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 مشبعاً بالكاشف - المرسب الذي يكون مع أيونات المخلوط رواسب ذات ذوبانية مختلفة .

ويتم تحضير المرسب على الحامل اما عن طريق تشريب الحامل بمحلول المرسب أو بسحق الحامل مع المرسب .

وتوضع الرواسب المتكونة في تسلسل معين على طول العمود وذلك تبعاً لذوبانيتها .

فمثلاً ، عند امرار محلول من مخلوط أملاح الزئبقيك والرصاص خلال عمود يحتوي على حامل مشرب سلفاً بمحلول يوديد اليوتاسيوم تتكون طبقتان ملونتان : العليا ملونة بلون أحمر برتقالي (HgI₂) والسفلى ملونة بلون أصفر (PbI₂) .

وتلتصق الرواسب على العمود من جراء توقفها في مسام الحامل والتأثير المتبادل السطحي بين بلورات الراسب وحيبيات الحامل ومن جراء امتزاز الحامل لكمية المرسب التي اشتركت في التفاعل .

الكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال : يعود فصل المواد في الكروماتوغرافيا بالأكسدة والاختزال الى اختلاف سرعات تفاعلات الأكسدة والاختزال التي تجري بين المؤكسد والمختزل الموجودين في العمود من جهة وإيونات المخلوط المدروس من جهة أخرى .

فمثلاً ، عند اجراء التحليل الكروماتوغرافي على مخلوط من الأيونات I⁻ و Br⁻ و Cl⁻ في عمود يحوي ، بالإضافة الى الحامل ، مؤكسدا هو فوق يودات البوتاسيوم . تتوزع المناطق من أعلى العمود الى أسفله حسب ازدياد جهود الأكسدة والاختزال :

في الأعلى - منطقة اليود (E⁰_{I₂/I⁻} = 0.5345 V)

في الوسط - منطقة البروم (E⁰_{Br₂/2Br⁻} = 1.087 V)

في الأسفل - منطقة الكلور (E⁰_{Cl₂/2Cl⁻} = 1.358 V)

الكروماتوغرافيا بالامتزاز وتشكل المعقدات : يتوقف فصل المواد في هذا النوع على الاختلاف في ثوابت عدم استقرار مركباتها المعقدة . والحوامل المستخدمة في هذه الطريقة هي ماجات تستطيع مع المادة المكونة للمعقد ونواتج تفاعلها مع كاتيونات الفلزات .

بند ٣ - طريقة الاستخلاص

بالإضافة الى طريقة التحليل الكروماتوغرافي ، فإنه تستخدم طريقة أخرى لفصل المخاليط الحاوية على مواد تذوب في المذيبات العضوية بشكل أفضل منه في الماء . وتقوم هذه الطريقة على استخلاص المادة المذابة من المخلوط المائي بواسطة مذيب عضوي لا يمتزج مع الماء . ونسمى هذه العملية بالاستخلاص . وتتوزع المادة الذوابة في الماء والمذيب العضوي بين طبقتين لا تمتزجان من السائل . وعندئذ

تكون النسبة بين التركيزين (C) في 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 في المذيب العضوى أكبر من ذوبانيته في الماء بمئة مرة .

يتنى المذيب العضوى بحيث تذوب فيه المادة المدروسة جيدا وتذوب فيه مكونات الناتج المدروس الأخرى بشكل سيء أو لا تذوب البتة .

ويستعمل الاستخلاص أيضا من أجل فصل الشوائب غير المرغوب فيها . ولفصل المادة في حالة نقية يبخر ناتج الاستخلاص ويحفف ثم يقطر أو تبلور المادة نفسها .

تتمتع طريقة الاستخلاص بالمذيبات العضوية بعدد من المزايا وذلك بالمقارنة مع طرائق الفصل الأخرى :

١- يمكن استخلاص المادة المدروسة من محلول مخفف جدا ، الأمر الذى يرفع حساسية هذه الطريقة ؛

٢- تفصل المادة المستخلصة في حالة نقية ،

٣- يمكن فصل وعزل المواد التى من الصعب أو المستحيل عزلها بالطرائق الأخرى ،

٤- من الممكن هنا أن تجرى بسرعة ودقة ليس فقط عمليات الفصل بل وعمليات تركيز بقايا العناصر وفصل المادة الرئيسية والشوائب عن بعضها البعض ، وذلك في مواد نقية جدا (كالمواد شبه الموصلة مثلا) ،

٥- 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 - ١٠٠٠ مرة . وهكذا فإنه عند جمع طريقة التحليل الطيفي مع طريقة التركيز المسبق واسطة استخلاص الشوائب المدروسة نحصل على طريقة جديدة تعتبر من أكثر طرائق التحليل انتشارا وأكثرها مستقبلية في الكيمياء التحليلية . وهى تختص في تحليل المواد النقية جدا والحلوية على شوائب بنسبة ١٠^{-٥} - ١٠^{-٦} % .

وكمثال آخر نذكر عملية الاستخلاص بالكحول الايسواميلى لمركب معقد من الجاليوم يتكون مع اللوموجاليون : اذ يسمح جمع طريقة الاستخلاص مع طريقة التحليل الضيائية ببلوغ دقة عالية جدا في تعيين الجاليوم تبلغ 10⁻² µg/5ml .

وتستخدم طريقة الاستخلاص بجمعها مع الطرائق الأخرى في التحليل الكيفي والتحليل الكمي للفلزات والسبائك والحامات المعدنية والمياه الطبيعية والكواشف النقية كيميائيا وغيرها .

فمثلا ، تستخلص ايونات الحديديك بالاثير على هيئة HFeCl₄ 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 الايسواميلى والاثير . أما مركبات الفلزات الأخرى مع الكواشف العضوية كالكوبفيرون والأوكسى كينولين وثنائى ثيوكرامات والديتيزون (ثنائى فليل ثيوكرامات) وغيرها ، فتستخلص بالاثير والكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون وغيرها . فمثلا ، تستخلص ايونات الفضة والنحاس والزنبيق والرصاص والقصديروز وغيرها على هيئة ديتيزونات (ثنائى فليل ثيوكرامات) بالكلوروفورم أو رابع كلوريد الكربون . وتتلون المحاليل الناتجة عندئذ بألوان مختلفة :

أصفر	AgHDz ⁺
أحمر بنفسجى	Cu (HDz) ₂
أصفر برتقالى	Hg (HDz) ₂

• Dz هو الرمز المختصر لايون الديتيزون .

الحديد أو الألومنيوم . ومن السهل أيضا ترسيبه مع المركبات العضوية . فعند التأثير بكمية زائدة من الثيوسيانات في وسط حمضي يتكون اليورانيوم أنيونا من الثيوسيانات الضعيف التحلل $[UO_2(NCS)_2]^-$. وهذا الأنيون يمكن ترسيبه مع رواسب من ثيوسيانات الكاتيونات العضوية الثقيلة الصعبة الذوبان مثل ثيوسيانات الأدلة الملونة (كالميثيل البنفسجي وغيره) .

تفصل مع اليورانيوم جميع العناصر التي تكون أنيونات ثيوسياناتية معقدة أو ثيوسيانات غير ذوابة أى Zn^{2+} ، Fe^{2+} ، Ag^+ ، Hg^{2+} ، Cd^{2+} ، Bi^{3+} ، Mo^{6+} وغيرها . ويتناقص عدد هذه العناصر التي تترسب مع اليورانيوم في وجود EDTA (الملح الصوديومي الثنائي لاثيلين ثنائي أمين رباعي حمض الخليك ، والمعقد III والتريلون B) . يرشح الراسب ويوصل . فيبقى اليورانيوم المفصول عن أملاح ماء البحر في الصول . ومن ثم فإن تعيينه فيما بعد ليس بالأمر الصعب . هذا ومن الممكن اجراء الترسيب المشترك الكمي لليورانيوم بهذه الطريقة من محلول تركيزه ١ : ١٠ (٠,١ مكغ من اليورانيوم في ١ لتر) .

بند ٥ - طريقة التقطير

تستخدم طريقة التقطير بشكل واسع في الحالات التي يتقطر فيها أثناء التسخين الجزء المراد تعيينه من المادة أو المحلول المدروس . ولهذا الغرض تسخن المادة أو مخلوط المواد المدروس في 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 $86^\circ C$) .

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 في بوتقة من البلاطين بحمض فلوريد الهيدروجين يتحول SiO_2 أثناء تبخير المخلوط حتى الجفاف إلى SiF_4 ويتطاير . وعندئذ لا تكون أكاسيد العناصر الأخرى ، مثل TiO_2 ، مركبات طيارة .

وللكشف كفيًا عن المنتجات الطيارة ، يستعان بالتفاعلات التحليلية

Hg₂Dz أحمر ارجواني
Pb(HDz)₂ أحمر زنجفرى
Sn(HDz)₂ أحمر

وبالنظر الى أن هذه المركبات المعقدة للأيونات ملونة بألوان مختلفة ، فإن الأيونات المدروسة لا يمكن فصلها عن بعضها فحسب بل ويمكن تعيين نسبتها بدقة عالية أيضًا .

بند ٤ - طريقة الترسيب المشترك

عندما يكون تركيز الأيونات المراد كشفها قليلا (يحوى المحلول آثارًا من الأيونات المطلوبة) ، فانه من المتعذر الكشف عن هذه الأيونات أو ترسيبها بالكواشف العادية . ففي هذه الحالات تضاف الى المحلول المدروس كمية قليلة من مادة غريبة وترسب بكاشف مناسب على هيئة مركب معين صعب الذوبان . عندئذ تمتاز (تتجمع) الأيونات المراد كشفها على الراسب أثناء تشكله . ويسمى هذا الراسب بالجمع (collector) .

اذن ، فالجمعيات هي مواد تدفع الكميات القليلة من الأيونات الموجودة في المحلول المدروس الى الترسيب عليها .

فمثلا ، اذا أضفنا أيونات الألومنيوم الى محلول يحتوي على كمية قليلة من أيونات التيتانيوم ، التي لا تترسب بواسطة الكواشف العادية ، ثم أضفنا محلولاً مائياً من النشادر فانه يتكون عندئذ راسب من هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$ الذى تتجمع حوله أيونات التيتانيوم .

هذا وتستخدم طريقة الترسيب المشترك على الجمع بشكل واسع في المجال التحليلي .

ونذكر على سبيل المثال أن كمية اليورانيوم التي يحتوي عليها ماء البحر ضئيلة جدا لدرجة أنه من المتعذر تعيين هذه الكمية مباشرة سواء في الماء أو في المادة الجافة المتبقية بعد تبخير الماء . وتستخدم وسائل مختلفة لتركيز كمية اليورانيوم . فن الممكن فصل كميات ضئيلة من اليورانيوم بترسيبه المشترك مع هيدروكسيد أو فوسفات

العادية : وهي في حالة CO_2 تفاعل تشكل راسب أبيض من $BaCO_3$ عند مرور هذا الغاز في ماء الباريات ، وفي حالة H_2O تفاعل امتصاص كبريتات النحاس المحمصة للماء وتشكل بلورات زرقاء من $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ، وفي حالة H_2S تفاعل تشكل راسب بني مسود من PbS مع أسيتات الرصاص ... الخ .

وأخيراً تستعمل طريقة التقطير بشكل واسع في التحليل الكمي من أجل تعيين الكربونات التي تتفكك بالأحماض المطلقة CO_2 وفي تعيين نسبة الماء في المواد المدروسة وتقدير نسبة الماء المتبلور في البلورات المائية وكذلك الخسارة الناجمة عن تحميص المعادن الطبيعية وغير ذلك .

بند ٦ - توجيهات عامة حول طرائق التحليل

تدل الخبرة الطويلة على أن تطوير العمل المستقل واتقان فن التجربة الكيميائية والمنطق الواعي والمنطقي (وليس الآلي) نحو حل المسائل المطروحة أمام الطلاب يعتمد على المبادئ العشرة التالية :

١ - التمرن بشكل واسع على التجارب المتعلقة بعناصر البحث العلمي . وهذه التجارب هي دراسة مختلف المواد ذات التركيب المجهول : كالأملح والأحماض والقواعد واللافلزات والسبائك والصخور والخامات والمعادن والمياه المعدنية والمخصبات (الأسمدة) والكواشف الكيميائية ومواد البناء وحيث الأفران والمواد شبه الموصلية والمواد الأولية الصناعية والسلع نصف المصنعة وغيرها .

وفيما يلي قائمة موجزة بالمواد المقترحة والتي تلعب دوراً هاماً من وجهة النظر التدريسية : البيريت (FeS_2) والانتيمونيت (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) والزنجنجر (HgS) والفليوريت (CaF_2) والسيافين (KCl) والكوارتز والمغنيسيت ($MgCO_3$) والكالسيت ($CaCO_3$) والباريت ($BaSO_4$) والأنتيدريت ($CaSO_4$) والجص ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) والأيانيت [$Ca_3(F,Cl)(PO_4)_3$ أو $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F,Cl)_2$]

والشلك ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) وحجر جهنم (الكفى) ونترات البوتاسيوم والسورفوسفات والكرنيليت والبوركسيت والبراسيت والفولستانتيت والفولاذ والبرونز والشبه والبايت والنيكروم والفضة الألمانية والكونستانتان والمنجنين والألوميل والجير والرمل السليكاني والأسمنت والزجاج والخزف والبلورات المائية لأملح الكوبلت والنحاس والحديد والصوديوم والبوتاسيوم والباريوم والكالسيوم والمغنسيوم والألومنيوم والبيزموت والخصصين وغيرها .

٢ - وضع مخططات التحليل الكيفي للمخاليط البسيطة والمعقدة والمركبات الطبيعية والمواد التكنيكية والسبائك وما شابهها دون اللجوء إلى التجربة .

٣ - اكتشاف أسماء المواد المدروسة استناداً إلى نتائج التحليل .

٤ - حل المسائل التالية :

(أ) تحضير المادة المعنية لعملية التحليل فيما إذا كانت تذوب أو لا تذوب في الماء والأحماض والقلويات ؛

(ب) تحويل المواد التي لا تذوب في الماء والمذيبات الأخرى إلى حالة ذوابة ؛

(ج) إجراء عملية «السحب الصودي» ؛

(د) فصل مخاليط الكاتيونات أو الأنيونات بعدة طرائق (طريفان أو ثلاث) ؛

(هـ) التأثير على جميع الكاتيونات أو الأنيونات بالكواشف التالية : H_2SO_4 ، HCl ،

$H_2O_2 + H_2SO_4$ ، $(NH_4)_2S$ ، H_2S ، Na_2HPO_4 ، NH_3 ، Na_2CO_3 ، $NaOH$

، Na_2O_2 ، $KMnO_4 + H_2SO_4$ ، $KI + H_2SO_4$ وغيرها .

٥ - معرفة كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال وتفاعلات الترسيب والذوبان وتشكل المعقدات والتبادل الأيوني .

٦ - التنبؤ باحتمال وجود أو عدم وجود هذه الكاتيونات (أو الأنيونات) أو تلك في الظروف المعطاة (اللون ، الوسط ، المحلول ، الراسب ، وجود الأيونات NH_3 ، Cl^- ، SO_4^{2-} ، PO_4^{3-} وغيرها) .

٧- معرفة طرائق الكشف ليس فقط عن المكونات الأساسية فحسب بل وعن الشوائب الموجودة في المادة أيضا.

٨- التقييد بشروط اجراء التفاعلات ومعرفة العواقب الناجمة عن الاخلال بهذه الشروط.

٩- الاطلاع على مراجع مدرسية اضافية وعلى مؤلفات حديثة في الكيمياء التحليلية.

١٠- وأخيرا يستحسن تنفيذ العمل المطلوب ومن ثم كتابة ملخص عن الموضوع المقدم من قبل الاستاذ.

دليل الموضوعات

(أ)	
أهيدريدات كبريتية ٢٧٢	أهيدرة الكروماتوغرافيا ٥٢٩
أنيونات ٦٢	ارتاج ١٥٦
أنيونات ٦٢	امانة ٢٤١
تحليل مخلوط من PO_4^{3-} ، AsO_4^{3-} ، AsO_3^{3-} ٤٧٩	استراز ١١٥٦، ٥٢٤
--- Cl^- ، Br^- ، I^- ٤٤٢	أمونيوم ٩٩
--- Cl^- ، Br^- ، I^- ، NO_2^- ، NO_3^- ، S^{2-} ---	قائدات ٤١٠
٤٤٧ CH_3COO^-	كربونات ٧٩، ١٧٤، ٢٨٠، ٢٩١، ٢٩٥
--- NO_2^- ، NO_3^- ٤٤٥	موليدات (٢٨١، ٤٦٢)
--- SO_3^{2-} ، SO_4^{2-} ، $S_2O_3^{2-}$ ، CO_3^{2-} (A)	الكشف عنه ١١٠، ١١٨، ٢٠٠، ٢١٨
--- أنيونات المجموعة الأولى ٤٤٢	أكسالات ١٧٧
--- الثانية ٤٨٢	فوق كبريتيد ٢٧٥
--- المجموعتين الأولى والثانية ٤٩٠	تفاعلات ١١٠
الكواشف العامة ٤١٦	ثيوسيانات ٢٨٤، ٢٠٠
تصنيف ٤١٦	أملاحه - تفكيكها وتصلبها ١١٢
طرق الكشف عنها ٤١٧	أمونيتية ٢٢٦
صفات ٤١٥، ٤١٦، ٤٢٢	أملاح : اذابة ٥٠٢
تفاعلات المجموعة الأولى (٤١١)، (٤٢٥)	أملاح شائعة ٢٥٨
المجموعة الثانية ٤٢٢	أنابيب اختبار ١٠، ٤٧
تفاعلات المجموعة الثانية ٤٢٤، ٤٧٢	أنشمن
أنيونيات ٥٢٩	الكشف عنه ٢٨٤، ٢٩٧
ايوترومن ١١٤	تفاعلات ٢٨٤
أواي كيميائية ٢١	العركبات الكبريتية ٢٧٢
تنظيف ٢٨	أهيدريد الكروميك ٤٢٤
أجن الهيدرونيوم ٦٢	أهيدريدات ٢٧٢

٢١ الحدى	٢٤ مترج	٢٩ بوتاسيوم	٢٥٥ ايونات غروية
٢٢ ترسيب	٢٢٦ اذابة	٣١٢ كرومات	٢٦٣ ايونات الهيدروجين
١٨٦ بالطريقة الجزئية	تعليل	٢٤٦، ٢٤٠ كوليلى نترت	تركيزها
مع مضع ٥٤٤	درى انبعاش ٥٣٠	سداسى كلوريلاتينات ٥٦	- فى المحاليل المنظفة ٢٢١
ترافى ١٥٦	جزئى ٧٦	حديد وسيانيد ١٧٨، ١٨٩، ٢٨٧، ٢٨٧	- حساب ٢٦٧، ١٦٦
ترشح ٢٢، ٢٥	أل ٥٢٨	٣٥٢	ايونات ٦٣
ميكرونى ٤٩	نقضى ٥٢	هيدروكسيد ٢٧٩، ٢٨٥، ٢٩١، ٣٠٢	تعليل مخلوط منها ٥٢
تركيز	كفى ١١، ١٥، ١٦	نترت ٢٩٩	اماهة ٢٤١
أصغرى ٧١	كى ١١، ١٥	الكشف منه ١٠٥، ١١٨، ١٢٤، ١٣٤، ٢٠٠	ضارة ٧٥
أقصى (حدى) ٧١	عارى ٤٨	برمضانات ٤٢٢، ٤٣٥، ٤٤٠	الكشف عنها ٦٧
توازن ١٦٦	طيفى كلى ٢٠	تفاعلات ١٠٥	حركيتها ١٤٨
المحاليل ٨٧، ٩٧	طرائق ١٦	ثيوسانات ٣٥٢	فصلها ٦٧
فعال ١٥٠	طريقة التحليل الميكرونى ٤٨	كرومات ١٨٣، ٢٤٤، ٢٤٩	الهيدروكسيل ٦٣
جزئى وزنى للتحلول ٨٨	بالطريقة الرطبة ٤٧	بوتالات ٢٤، ٢٧	- تركيزها ٢١٢
شاسى (تصعد) ٥٧	بادة مجهولة ٥٠٠	زات صفائح مسامية ٢٦	- فى المحاليل المنظفة ٢٢٢
تسم - اسماءات أولية ٤٢	- فى المحلول ٥١٩	بورات	ايونيات ٥٣٩
تكوين المعدلات ٢٦٥	- صلبة ٥٠٨	الكشف عنها ٧٠، ٤٩٢	(٣)
تعادل ٩٦	حصى ١١	تفاعلاتها ٧٠	باريم
تفاعل المينسكى ٣٠٦	كيميائى شبه ميكرونى ٤٨	المعرق (زاج بورات الصوديوم) ٥٧	الكشف منه ٢٠١
تفاعل تشوجايف ٢٩٧	مخلوط من الايونات ٥٣	بيكرومات	ترسيبه ١٨٨
تفاعل نقضى	المواد اللاعضوية ٥٦٦	كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠	فصله ١٨٦، ١٨٩
الأوكسجين ٢٧٨	طيفى ٥٢٨	- الثانية ١٧٤	تفاعلات ١٨٣
الباريم ١٨٧	الساك ٥٢٢	- الثالثة ٢٧١	- مع أنيونات المجموعة الأولى ٤١٩
البروم ٤٢٠	الفولان ٥٢٤	- الكشف عنها وفصلها ٤٦٥، ٤٩٠	- - - الثانية ٤٢٢
البريوم ٣٥٦	بالطريقة الحافة ٥٦	(٣)	روديزونات ٤٦٠
الكاديوم ٣٥٥	كيميائى فوق ميكرونى ٤٨	ثانائى	كلوريد ٤٦٠
الكوبلت ٣٠٠	كروماتوفرانى ٥٢٨، ٥٢٤	طريقة يدى نثاره ٥٤	بنزلة ٢٥٧
النحاس ٣٥٤	انبعاث ٥٣٠	طريقة جزئية ٧٧	برونز
النكل ٢٩٧	الطرق الكيميائية الفيزيائية ٥٢٨	تعليل نقضى ٥١	تعليله ٥٢٤
الفضة ٣٤٥	- الفيزيائية ٥٢٨	تأثير منظم ٢٢٠	بريوم
الاسترشم ١٨٢	- الكيميائية ١٧	تبخير ٢٦، ٣٠	الكشف منه ٣٥٥، ٣٦٧
الكرومات ٤٥٩	تصعيق ٥٧	تجمع ٩٦، ٢٥٨	تفاعلات ٣٥٥
تفاعلات	تختر (تجمع) ٢٥٦	تعلل (تلك) الكتروليتى ١٢، ١٢	ألامه ٤٢٢
تعليلية ٦٢	تخفيف	حساب الثوابت ١٦٨	بريوميل ٣٥٧
الحلأه ١٦٦، ٢٢٨	تأثيره على التجاذب بين الايونات ١٢٧	ثابت ١٦٨	بلورات مائية ٨٥
جزئية ٧٧	قانون ١٢٢	درجة ١٢، ١٦٦	بلزيمى ٤٦٤

حمام	عادية ٢٤٣	تفاعلات (١١)	انتقائية ٧-
مائي ٢٤٤	الاكسدة والاختزال ٢٤٤	مجموعات (١٢)	نوعية ١٤
هوائي ٢٤٥	نقوى الجيوب ٢٤٤	توازن	كوايت التوازن ١٢٧
رطبي ٢٤٥	الاكترويدات القياسية ٢٤٤	دينامي ١٢٧	انحاء ٢٠٢٠١٥٠
كهربيائي ٢٤٨	جو أخص ١٤٨	ثابت ١٢٧	التبادل ١٥٢
حمض الأسمالك ٧٦	(ج)	كيميائي ١٢٧	الكشف عن الأيونات ٦٧
حصص الأيونات ٧٥	حامل أنابيب اختبار ٢١	في الحمل اللاتجانسة ١٥٤	- من العناصر ٦٧
حمض بروميد الهيدروجين (٢٨)	حاصل (جدا)	- المتجانسة ١٢٩	عكوسة ولاعكوسة ٩٤
حمض المترك ٧٦	الفاضة ١٦٧	تيتانيوم	الاكسدة والاختزال ٢٢٣٠٢٥٢٠٢٦٦
حمض الميسيليك ٧٦	أحماض ٢١٢	الكشف عنه ٢٠٣٠٣١٢	١٢٤٠٢٣٧
حمض الميسيليك ٤٧٢	الذوبان ١٥٧	الكشف منه في القلويات ٥٢٥	فقد سحق السابون ٥٧
حمض الفانديك ٤٠٧	حجرة	فصله (٣١١) ٣١٢	نوعية ٧٠
حمض الفوسفورميدنيك ٤٦٤	غازية ١١٠	تفاعلات ٣٠٣	بالطريقة الحادة ٥٦
حمض الكبريتوز ٥٥٤	كروماتوغرافية ٥٢٧	(د)	كتابة معادلات ١٨
حمض الكبريتيك	حديد	ثابت	خاصة ٧٠
تفاعله مع أنيونات المجموعة الأولى ٤٢٠	ثنائي الكافور ٢٧٠	عدم استقرار المعقدات ٢١٢	حساسية ٧٠
- - - الثانية ٤٢٢	كشفه ٢٨٧	التوازن ١٢٧	تفاعلات تشكل البلورات تحت المجهر
- - - كانيونات المجموعة الثانية ١٧٨	أكسدة ٢١٥٠٢٨٨	التفكك الألكتروني ١٢٩٠١٦٨	اليوتاسيوم ١٠٩
حمض النتروز ٤٢٣٠٤٤١	فصله ٢٢٥	ثنائي أكسيد الكربون ٤٦٠	الكالسيوم ١٧٨
حمض بيلاتينو الهيدروكربونيك ٥٦	تفاعلات ٢٨٧	ثنائي فانديل ٤٠٧	المغنسيوم ١١٥
حمض بوديد الهيدروجين ٤٢١	ثلاثي الكافور ٢٧٠	ثنائي فانديل أمين ٤٢٨	الزئبق ٢٨١
حوامل ٥٤٠	الكشف عنه ٢٨٢	ثنائي ميثيل جلوكوسيم ٢٨٨٠٢٩٧	الصوديوم ١٠٤
(ح)	كبريتاته ٤٢٨	شوكرياميد ٧٦	العاصرين ٢٩٠
عاصرين	كبريتات ٤٤٢	ثوسينات	تقطر ٥٢٩٠٥٤٥
فلز (٢٧) ٤٤١	حديدى سانيديات	كانيونات المجموعة الثانية ١٧٤	تلوين الذهب ٥٦
الكشف عنه ٢٨٩٠٢١٤	كانيونات المجموعة الأولى ١٠٠	- - الثالثة ٢٧١	بالباريوم ١٨٧
فصله ٣١٤	- - الثانية ١٧٤	(ج)	بالجر ٤٧١
تفاعلات ٢٨٩	- - الثالثة ٢٧١	الجدول الدوري لتدلييف ٨٢	باليوتاسيوم ١٠٩
أملاحه ٢٧١	حرائق	جروح - استعافات أولية ٤٢	بالكالسيوم ١٨٢
يورانيل ١٠٤	الحفا ٤٢	جفنة بورسلين ٢٤	بالصوديوم ١٠٩
غلبة جلفانية ٢٤٠	حريق - استعافات أولية ٤٢	جمل لاتجانسة ١٢٦	بالفضة ٢٨٧
(د)	حساسية التفاعلات ٧٠	توازن كيميائي ١٥٤	بالاسترشميوم ١٨٢
دفتر المضرب ٤٢	ارتفاع ٧٤	جمل متجانسة ١٢٦	تلوين المحلول ٦٦
دوارق كيميائية ٢٢	حملات ٢١٨	توازن كيميائي ١٢٩	تجسجس ٤٠٧
دورق مخروطي	درجتها ٢٣١	جهاز كيم ٢٤٢	الكشف عنه ٥٢٥
(بقاعدة مسطحة) ٢٤	أنواعها ٢١٨	جيود	ترسيبه ٤٠٩

<http://www.abnorkemiathanwya.com/vb/index.php>

فانديت ٤٠٩	نوسفات أحادية الحضية ١١٤، ١٨٢، ١٨٣
فانديل ٤١٠	٢٨٣، ٢٨٥، ٢٨٦، ٢٨٧
فانديوم ٤٠٧	٤٢٦، ٤٥٦
الكشف عنه ٤٠٩	الكشف عنه ١٢٩، ١٣٥، ٢٠٠
تفاعلاته ٤٠٩	أسيات (٢٨١، ٢٨٣، ٢٨٦)
ترسيبه المشترك ٤٠٨	كولتي نترت ١٠٥
فرشاة لقسر الأواني ٢١	هيدروكسيد ٢٧٩، ٢٨٥، ٢٩١، ٢٠٣
فصله	تفاعلاته ١٠١
نترات ٣٨٠، ٤١٧، ٤٢٥، ٤٢٨، ٤٣١	تليوريد ١٨٢
الكشف عنها ٢٤٢، ٣٥٨، ٣٦٦	صولات ٢٥٤
فصلها ٣٦٦	(ط)
تفاعلاتها ٣٢٢	طرائق
- مع أسيات المجموعة الأولى ٤١٩	التحليل بدون كبريتيد الهيدروجين ٨١
- - - الثانية ٤٢٢	شبه ميكرونية ٤٨
فترات	عادية ٤٨
الكشف عنها ٦٨	فوق ميكرونية ٤٨
ازابتها ٥٠٣	ميكرونية ٤٨
ظهوريات كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	تحليل الملغرات تحت المجهر ٥٥
يورمالدهيد ٣٤٥	قياس الكثافة ٢٠
نوسفات	طريقة كورناكوف ٢٠
فصلها ٤٩٠	(ع)
تفاعلاتها ٤١٢، ٤١٢	عاد الشمس ٢١٨
الكشف عنها ٤٧٩، ٤٨٢	عناصر
- في وجود AsO_4^{3-} و AsO_3^{3-} ٤١٠	نارية ٤٠٧
فوق أكسيد الهيدروجين ٢٩٢، ٣٠٣، ٤١٠	الكشف عنها ٦٧
٤٦٥	عبارة المحلول ٨٩
فولاز	(ح)
تحليل ٥٢٤	غازات
فيتولفتالين ٢١٨	سكاليد متفجرة ٤١
(د)	انطلاقها ٦٦
فانين	مضغوطة ٤١
التخفيف ١٤٢	غشاء لينة ١٤٧
برتوليه ١٥٠	(ف)
فعل الكتل ١٣٦	ناظية
- - تطبيقه ١٤٦	حاصل ١٤٩
	حاصل ١٦٧

زرنيخيات ٤١٩	(ز)
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	١٥٧
- - الثالثة ٢٧١	حساب ١٧٢
الكشف عنها ٤٦٨، ٤٧٨، ٤٩٠	رواسب ١٥٩، ١٦٣
تفاعلاتها ٤٦٨	جدا (حاصل) ١٥٧
زئبق	تطبيقات ١٦٦
الكشف عنه ٢٤٦، ٣٥٩	(ر)
تفاعلاته ٣٤٦	رصاص
ألاحه ٢٣	أسيات ٤٣٤
كوريد ٢٩٠	الكشف عنه ٢٤٩، ٢٦٥
(س)	فصله ٣٦٥
ساق زجاجة ٢٤، ٢٨	تفاعلات ٢٤٩
سيانك	الرقم الهيدروجيني ٢١٤
تحليلها ٥٢٢	الرقم الهيدروكسيلي ٢١٤
التعرف على نوعها ٥٢٢	رواسب
ازابتها ٥٠٤	لايلورية ١٥٥
سحق المساحق - طريقة تحليل ٦١	يلورية ١٥٥
سليكات	ثلوث ١٥٦
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	تكوين ١٥٩
- - الثالثة ٢٧١	فصل ٥٠، ٢٥
الكشف عنها ٤٧١، ٤٨٥	ذوبانية ١٥٩، ١٦٣
فصلها ٤٨٥	بنية ١٥٥
ازابتها ٥٠٧	أنواع ١٥٥
تفاعلاتها ٤٧١	(ز)
سليكن	زرقة بروسيا ٢٨٢
الكشف عنه في الفولاز ٥٢٥	زرنبيخ
تليوريد ٤٧٢	الكشف عنه ٣٨٠، ٣٩٨
سعة نظفة ٢٢١	خصاسي التكافؤ ٢٧١
(ش)	تفاعلاته ٣٨٠
شيك من الأمستوس ٢١	ثنوأنهيدريدات ٢٧٢
(ص)	ثلاثي التكافؤ ٣٨٠
صفحة من البورسلين ٢٤	زنيخات ٤١٩
صوديوم	كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤
طرطرات مائية ١٠٧	- - الثالثة ٢٧١
كربونات ١١٦، ٢٨٠، ٢٩١، ٢٩٥، ٢٩٩	الكشف عنها ٤٥٢، ٤٦٨، ٤٧٨
٣٠٢	تفاعلاتها ٤٥٢، ٤٦٨

بالقيمة الرقمية ٥٢٨	كحوليات ٤٧٠	صناتها ٢٨	التفكك المتبادل ١٥٠
كبريتات ٤١٩	كبريتات ٤١٩	كاثيونات ٥٢٩	اوسماتك ١٤٢
كبريت ٤١٩	كاثيونات المجموعة الثانية ١٧٤	كاتود ٦٢	فصدور
كواشف	- - الثالثة ٢٧١	كاسيوم	ثنائي التكاثر ٢٨٧
عامة ٧٩	- - الرابعة ٢٤٢	الكشف عنه ٢٥٤ . ٢٧١	الكشف عنه ٢٧٧ . ٢٧٥
خاصة ٧٠	الكشف عنها ٤٢٥	تفاعلات ٢٥٤	تفاعلات ٢٨٦ . ٢٧٥
درجة نقاوتها ٦٤	فصلها ٤١٨ . ٤٤٩	كاشف جريس ٤٤١	مركبات كبريتية ٢٧٢
طريقة استعمالها ٢٤	تفاعلاتها ٤٢٥	نسلر ١١١	كلوريد ٢٤٧
حفظها ٢٤ . ١٢٧	كربونات	كالسيوم	رباعي التكاثر ٢٨٧
الأيونات ٤١٦	كاثيونات المجموعة الثانية ١٧٤ . ٢٠٠	الكشف عنه ١٧٧ . ٢٠٢	نواتج
كواشف	٢٠٦	ترسيبه ٢٠١	ثابت التحلل (التفكك) ١٤٠
كاثيونات الفئة الأولى من المجموعة الأولى	- - الثالثة ٢٧١	فصله ٤٩٤	نوع رافعة كبريتية ٢٤٤ . ٢٤٢
١٨	الكشف عنها ٤٦٠ . ٤٩٠ . ٤٧٩	تفاعلات ١٧٧	نوى بين الأيونات ١٤٦
- المجموعة الثانية ١٧٤	تفاعلاتها ٤٦٠	كبريت	(ك)
- - الثالثة ١٨٠ . ٢٧١	كروم ٢٧٠	الكشف عنه ٤٦	كاثيونات
- - الرابعة ١٨٠ . ٢٧١ . ٢٢١ . ٢٤٠	الكشف عنه ٢٢٢ . ٢٨٠	كبريتات ٤١٩	المجموعة الخاصة ٢٧٢
- - الخاصة ١٨٠ . ٢٧٢ . ٢٧٩	فصله ٢٠٥	كاثيونات المجموعة الثانية ١٧٤	- - كاشفها العام ٢٧٢
كولت ٢٧٠	تفاعلات ٢٨١	- - الثالثة ٢٧١	- - تفاعلاتها ٢٨٠
الكشف عنه ٢٠٥ . ٢١٢	أملاحه ٢٧١	الكشف عنها ٥٠٩	- الرابعة ٢٢١
فصله ٢١٢ . ٢١٠	كرويات ٤١٩	فصلها ٥٠٩	- - كلوريداتها ٢٤٤
تفاعلات ٢١١	كاثيونات المجموعة الأولى ١٠٠	تفاعلاتها ٥٠٩	- - فصلها ٢٦٤
أملاحه ٢٧١	- - الثانية ١٧٤	كبريتات	- - كواشفها ٢٥٨
كولتق نترت ١٠٠ . ١٧٤	- - ترسيبه جزئي ١٨٤	الكشف عنها ٥٠٢	- - تفاعلاتها ٢٢٧
كيميا تحليلية	- - الثالثة ٢٨١	تفاعلاتها ٥٠٢	المجموعة الثالث ١٧٠
تطورها ١٠	الكشف عنها ٢١٥ . ٢٢٢ . ٢٩٤	كبريتيد الهيدروجين ٢٨٩ . ٢٢١ . ٢٥٤	- - كواشفها ٢٠٤
(ل)	فصلها ٢١٥ . ٢٩٤	٢٧١	- - تفاعلاتها ٢٧٦
لا الكتروليتات ٦٢	تفاعلاتها ٤٦٥	تحضيره ٢٢٢ . ٢٤٢	- - صناتها ٢٧٠
لثانيون	كروميوموفان	كبريتات ٤١٧	- الثانية ١٧٤ . ١٧٨
أملاحه ٤٤٢	امتزازية ٥٢٦	كاثيونات المجموعة الثانية ١٧٤	- - ترسيبها بالكربونات ٢٠٠
ليشم ٩٩	- مع تكوين المعقدات ٥٤١	- - الثالثة ٢٧١	- - فصلها ٢٠٠
(م)	على الورق ٥٢٧	- - الرابعة ٢٢١ . ٢٦٦	- - تجزئتها ١٩٥
مادة متسامية ٥٨	غازية سائلة ٥٢٨	- - والخاصة . تجزئتها ٢٨٩ . ٢٠٢	- - تفاعلاتها ٢٠٦
مازات ٥٢٤	بالتبادل الأيوني ٥٢٩	الكشف عنها ٤٢٤ . ٤١٢	- - صناتها ١٧٤
*٤	بالأكسدة والاعتزال ٥٤١	فصلها ٤٤١ . ٤١٢	- الأولى ٧٨ . ٦٢
رقم الهيدروجيني ٢١٤	بالترسيب ٥٤٠	ديانيتها ١٧٢ . ٢٢٥ . ٢٢٨	- - تأثير الكواشف عليها ١١٧
تحلله ٢١١	بالتوزيع ٥٢٦	تفاعلاتها ٤٢٤	- - تفاعلاتها ١٠١

تفاعلات ٢٧٦، ٢٨٥، ٢٩٩، ٣٥٢	موشور النيلة ١٠٩	برشعات ٢٥	حاصله الأيون ٢١٢
٢٨٦	مؤنيدات (١)	مركبات النيران ٢٠	التقليد ٨٥
نظرة أرنيموس ٢٤	موليدوم ٤٠٧	صايح للتصغير ٢٠	المربوب ٢٦٦
التسويق ٢٦٢	الكشف عنه ٥٢٦	صباح	الجنس ١٨٠
ديباني - هيوكل ١٤٧	ترسيمة ٤٠٨	غازي ٢١، ٢٨	الكثير ٢٩٦، ٤٢٨، ٤٢١
نيلك ٢٧٠	تفاعلاته (١١)	كعولي ٢٨	متأهيات ٨٥
الكشف عنه ٢٩٦، ٣٠٥، ٣١٤	مؤكسدات ١٠٠، ٢٢٢، ٢٧٦، ٤٢١، ٤٢٤	معامل	مجموع الأيونات ٥٤٤
فصله ٣١٠، ٣١٣، ٣٢٥	المثيل الأحمر ٢١٨	الفاغنية ١٤٩	مجموعات تحليلية ٧٩، ٨٤، ١١٨
تفاعلاته ٢١٦	المرتقالي ٢١٨	التنوع ٥٢٧	سحبر ٥٥
أملأه ٢٧١	البنفسج ٢١٨، ٢٨٥	معدنات	معاليل
(هـ)	(و)	كاتيونات المجموعة الثالثة ٢٥٨	مولية وجزئية جرامة ٨٨
هيدرات ٨٥	نترات (١٨)	- - - الغاسية ٢٣٢، ٢٣٩	شعبة ٨٦
هيدروصولات ٢٥٤	كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	ثابت عدم استقرارها ٢٦٢	فسر شعبة ٨٦
هيدروكسيدات	- - - الثالثة ٢٧١	تشكلها ٢٦٥، ٢٦٦	عبارة ٨٩
ألوثيرية ٢٢٦	الكشف عنها ٤٣٦، ٤٤٥	تفككها ٢٦٥، ٢٦٦	مفرطة التشبع ٨٦
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	فصلها ٤٩٩	بنائها ٢٦٢	مغلفة ٨٧
- - - الثالثة ٢٧١، ٢٧٦، ٢٧٧	تفاعلاتها ٤٣٦، ٤٩٩	مقسوم ٩٩	حقيقية ١٤٩
- - - الرابعة ٢٧٧	٥- نترزو - β - نافتول ٢٠١	الكشف عنه ١١٤، ١١٨، ١٢٤	عبارها ٩١
هيدروكوريدات كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	نترت (١٨)	فصله ١١٨	منظمة ٢٢٠
(ز)	كاتيونات المجموعة الثالثة ٢٧١	تفاعلاته ١١٤	تصنيفها ٨٦
ورقة دليل عام ٢١٩	الكشف عنها ٤٣٩، ٤٤٥، ٤٩٩	أملأه ٩٩	غروية ٢٥٤
(ح)	فصلها ٤٩٩	مقاييس (أسطوانات) مدرجة ٢٥	تركزها ٨٧، ١٧
يوت	تفاعلاتها ٤٣٩	مكافئ جراس ٩٠	معدنات ٤٠
الكشف عنه ٧٠	نترت ثلاثي ١٠٨	مكونات المعقدات ٢٦٢	سحبر كيميائي
مؤكسد ٣٨٠، ٤٥٤، ٥٥٧	نحاس ٢٣٩، ٤٤١	مخ كبريتي ٢٧٢	قواعد العمل فيه ٣٦
مؤنيدات (١٨)	الكشف عنه ٦٠، ٢٥٢، ٢٥٩، ٢٧١	شوق ٢٤	مختزلات ٢٤٥
كاتيونات المجموعة الثانية ١٧٤	فصله ٢٧١	شحنات	تأثيرها على أنيونات المجموعة الأولى (٢)
- - - الثالثة ٢٧٠	تفاعلاته ٣٥٢	كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠	- - - الثانية ٤٢٤
الكشف عنها ٤٣٠، ٤٩٨	أملأه ٢٢٢	- - - الثانية ١٧٤	- - - كاتيونات المجموعة الأولى ١٠٠
فصلها ٤٤٧، ٤٤٩، ٤٩٨	نشارر	شحنز	- - - الثالثة ٢٢٢
تفاعلاتها ٤٣٠	الكشف عنه ١١٠	الكشف عنه ٢٩٤، ٢١٤، ٢٢٢	- - - الرابعة ٣٥٩
		فصله ٢٢٥	- - - الخامسة ٢٨٨
		تفاعلاته ٢٩٢	مغطط كربوناتوفراسي ٥٢٥
		أملأه ٢٧١	مغلوط المغنيسيا ٢٨١، ٣١٧، ٤٦٢
		مواد سرعة الاشتعال ٤٠	مغلوط راسم الطيف ٥٢٠، ٥٢٢
		مواد عبارة ٤٠	

٥٢	٣ - التحليل التقطعي
٥٤	٤ - طريقة نانايف في التحليل بدون نثارة
٥٥	٥ - طريقة تحليل البلورات تحت الميكروسكوب
٥٦	٦ - التحليل بالطريقة الحلاقة
٥٧	٧ - طرق التحليل المعتمدة على تسخين وصهر وتحميص المواد
٥٩	٨ - طريقة تلوين الذهب
٦٠	٩ - طريقة تكوين عرصات ملونة
٦١	١٠ - طريقة السحق

الكشف عن الكاتيونات

٦٢	الباب الثاني . المجموعة التحليلية الأولى من الكاتيونات
٦٢	أ - القسم النظري
٦٢	١ - مفهوم التفاعلات التحليلية كتفاعلات تجرى بين الأيونات . الكواشف
٦٥	٢ - الظواهر الناشئة أثناء سير التفاعلات التحليلية
٦٦	٣ - الشروط التي يجب أن تتوفر في التفاعلات النوعية
٦٦	٤ - التفاعلات التحليلية العامة والخاصة
٦٧	٥ - تفاعلات كشف وفصل الأيونات
٦٧	٦ - الكشف عن عناصر مستقلة
٧٠	٧ - خاصية وحساسية التفاعلات التحليلية
٧٤	٨ - طرق رفع حساسية التفاعلات
٧٦	٩ - مفهوم الطريقتين الجزئية والمنظمة في التحليل الكيفي
٧٨	١٠ - التصنيف التحليلي للكاتيونات
٨٢	١١ - قانون متبدلييف الدوري كأساس لدراسة الخواص الكيميائية التحليلية للعناصر
٨٤	١٢ - المجموعات التحليلية وجدول د . متبدلييف الدوري
٨٥	١٣ - المحلول كوسط لإجراء التفاعلات التحليلية
٨٦	١٤ - تصنيف المحاليل
٨٧	١٥ - تأثير المذيب على خواص المادة المذابة
٨٧	١٦ - الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز المحاليل
٩٢	١٧ - الالكتروليتات القوية والضعيفة
٩٣	١٨ - درجة التفكك الالكتروليتي
٩٤	١٩ - التفكك المتدرج
٩٤	٢٠ - التفاعلات العكوسة واللاعكوسة

المحتويات

ص

٥	تمهيد
٥	١ - التحليل والتخليق
٨	٢ - موضوع الكيمياء التحليلية ومهامها
٩	٣ - أهمية الكيمياء التحليلية وارتباطها بفروع العلم الأخرى
١٠	٤ - نبذة موجزة عن تطور الكيمياء التحليلية
١٣	٥ - الرقابة الكيميائية على الصناعة
١٥	٦ - التحليل الكيفي والكمي
١٦	٧ - طرق التحليل
١٧	٨ - طرق التحليل الكيميائية
١٩	٩ - طرق التحليل القيرزية
٢٠	١٠ - طرق التحليل القيرزية الكيميائية
٢١	وسائل العمل المخبري
٢١	١١ - الأواني الكيميائية وكيفية استخدامها
٢٨	١٢ - بعض الأجهزة المستعملة في محابر التحليل الكيفي
٣٤	١٣ - كيفية استعمال الكواشف
٣٦	١٤ - القواعد العامة للعمل في محبر الكيمياء التحليلية
٣٨	١٥ - قواعد الأمن المخبري
٤٣	١٦ - كيفية استعمال دفتر المخبر
٤٥	١٧ - استعمال المراجع والنشرات الدورية الخاصة بالكيمياء التحليلية
٤٦	الباب الأول . أسس التحليل الكيفي
٤٦	وصف موجز لطرق التحليل الكيفي
٤٧	١ - التحليل بالطريقة الرطبة
٤٨	٢ - طرق التحليل العادية والميكروية

١٥	بند	حساب التراكيب المتوازنة للأيونات ودرجة التفكك الألكتروليتي
١٦	بند	كتابة معادلات تفاعلات التحلل المتبادل
١٧	بند	حساب كل من ذوبانية وحاصل الإذابة للألكتروليتات الضعيفة الذوبان في الماء
١٧٣	بند	والهاليد المائية الحاوية على أيونات مشتركة مع الراسب
١٧٤	بند	الأعمال المخبرية
١٧٤	بند	١٨ - الصفة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثانية
١٧٤	بند	١٩ - تأثير كاشف المجموعة العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية
١٧٧	بند	٢٠ - تفاعلات الأيونات Ca^{2+}
١٨٠	بند	٢١ - تفاعلات الأيونات Sr^{2+}
١٨٣	بند	٢٢ - تفاعلات الأيونات Ba^{2+}
١٩٠	بند	٢٣ - عرض الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية
١٩٥	بند	٢٤ - الكشف عن كل كاتيون على حدة من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية
١٩٧	بند	٢٥ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية
١٩٩	بند	٢٦ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية
٢٠٦	بند	٢٧ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثانية في وجود أيونات الكبريتات
٢١١	بند	الباب الرابع . المجموعة التحليلية الثالثة من الكاتيونات
٢١١	بند	أ - القسم النظري
٢١١	بند	١ - التفكك الألكتروليتي للماء
٢١٢	بند	٢ - مفهوم تركيز أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل في محلول مائي
٢١٢	بند	٣ - الحاصل الأيوني للماء
٢١٤	بند	٤ - الرقم الهيدروجيني والرقم الهيدروكسيل
٢١٦	بند	٥ - سلم الـ pH
٢١٧	بند	٦ - الـ pH كأهم العوامل التي يتوقف عليها سير التفاعلات التحليلية في الاتجاه المطلوب
٢١٨	بند	٧ - تعيين pH الوسط أثناء عملية التحليل الكيفي
٢٢٠	بند	٨ - الهاليط المنظمة واستخدامها في الكيمياء التحليلية
٢٢٤	بند	٩ - تنظيم الـ pH بواسطة الهاليط المنظمة
٢٢٦	بند	١٠ - الهيدروكسيدات الحمضية القلوية ومكانتها وأهميتها في تحليل كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة
٢٢٨	بند	١١ - حلماة الأملاح وأنواعها
٢٣٣	بند	١٢ - تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة
٢٣٤	بند	١٣ - أمثلة على كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

٩٧	بند	ب - القسم العملي
٩٧	بند	٢١ - التعبير عن تركيز الهاليل
٩٨	بند	٢٢ - كتابة معادلات التفاعلات
٩٨	بند	ج - الأعمال المخبرية
٩٨	بند	٢٣ - الصفة العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الأولى
١٠١	بند	٢٤ - تفاعلات الأيونات Na^{+}
١٠٥	بند	٢٥ - تفاعلات الأيونات K^{+}
١١٠	بند	٢٦ - تفاعلات الأيونات NH_4^{+}
١١٤	بند	٢٧ - تفاعلات الأيونات Mg^{2+}
١١٧	بند	٢٨ - عرض نتائج الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى
١٢٣	بند	٢٩ - الكشف عن كل كاتيون من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى
١٢٥	بند	٣٠ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الأولى (تجربة استطلاعية)
١٣٦	بند	الباب الثالث . المجموعة التحليلية الثانية من الكاتيونات
١٣٦	بند	أ - القسم النظري
١٣٦	بند	١ - تطبيق قانون فعل الكتلة على التفاعلات التحليلية
١٣٧	بند	٢ - ثابت التوازن
١٣٩	بند	٣ - التوازن في جملة متجانسة . ثابت التفكك الألكتروليتي
١٤٠	بند	٤ - المقارنة بين ثوابت تفكك الأحماض والقواعد . مفهوم الـ pK_A والـ pK_B
١٤٢	بند	٥ - قانون التخفيف
١٤٥	بند	٦ - تأثير الألكتروليتات القوية على درجة تفكك الألكتروليتات الضعيفة التي تمك هي والأولى أيونات واحدة
١٤٦	بند	٧ - حدود تطبيق قانون فعل الكتلة
١٥٠	بند	٨ - اتجاه التفاعلات التحليلية . قوانين التحلل (decomposition) المتبادل
١٥٤	بند	٩ - التوازن في جملة لا متجانسة
١٥٧	بند	١٠ - حاصل الإذابة أو الذوبان (solubility product)
١٥٩	بند	١١ - علاقة تشكل الرواسب وذوبانها بقيمة حاصل الإذابة
١٦٣	بند	١٢ - ذوبانية الرواسب في محاليل تحوي أيونات مشتركة لا تشكل مع الرواسب مركبات معقدة
١٦٦	بند	١٣ - حدود تطبيق قاعدة حاصل الإذابة
١٦٨	بند	ب - القسم العملي
١٦٨	بند	١٤ - حساب ثوابت التفكك الألكتروليتي بالاعتماد على درجة التفكك وتركيز الألكتروليت

٣٣٩	١٤ - جهود الأكسدة والاختزال	٢٣٩
٣٤٠	١٥ - مفهوم التحليل النوعية (التروانية)	٢٤٠
٣٤٠	١٦ - الأملاح الثابتة والمركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة	٢٥٨
٣٤٠	١٧ - بنية الايونات المعقدة وطرق تشكيلها وتفككها	٢٦٢
٣٤٠	ب - القسم العمل	٢٦٧
٣٤٠	١٨ - حساب التليل الهيدروجيني (pH) إنطلاقاً من قيمة تركيز ايونات الهيدروجين	٢٦٧
٣٤٠	١٩ - حساب تركيز ايونات الهيدروجين	٢٦٨
٣٤٠	٢٠ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال	٢٦٩
٣٤٠	ج - الأعمال المخبرية	٢٧٠
٣٤٠	٢١ - الخواص العامة لكاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة	٢٧٠
٣٤٠	٢٢ - تأثير الكاشف العام على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة	٢٧٢
٣٤٠	٢٣ - تفاعلات الايونات Al^{3+}	٢٧٦
٣٤٠	٢٤ - تفاعلات الايونات Cr^{3+}	٢٨١
٣٤٠	٢٥ - تفاعلات الايونات Fe^{3+}	٢٨٣
٣٤٠	٢٦ - تفاعلات الايونات Fe^{2+}	٢٨٧
٣٤٠	٢٧ - تفاعلات الايونات Zn^{2+}	٢٨٩
٣٤٠	٢٨ - تفاعلات الايونات Mn^{2+}	٢٩٢
٣٤٠	٢٩ - تفاعلات الايونات Ni^{2+}	٢٩٦
٣٤٠	٣٠ - تفاعلات الايونات Co^{2+}	٢٩٩
٣٤٠	٣١ - تفاعلات ايونات التيتانيوم (IV)	٣٠٣
٣٤٠	٣٢ - عرض حول تأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة	٣٠٤
٣٤٠	٣٣ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الثالثة	٣١٢
٣٤٠	٣٤ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية والثالثة	٣٢٨
٣٤٠	الباب الخامس . المجموعة التحليلية الرابعة من الكاتيونات	٣٣١
٣٤٠	أ - القسم النظري	٣٣١
٣٤٠	١ - مبادئ نظرية ترسيب الكبريتيدات بكمية الهيدروجين	٣٣١
٣٤٠	٢ - المركبات المعقدة لكاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة	٣٣٧
٣٤٠	٣ - تفاعلات الأكسدة والاختزال لكاتيونات المجموعة الرابعة	٣٣٧
٣٤٠	ب - القسم العمل	٣٣٨
٣٤٠	٤ - حساب ذوبانية الكبريتيدات ونسبة ترسيب المركبات الكبريتية بالاعتماد على نظرية الترسيب	٣٣٨
٣٤٠	٥ - الحسابات المتعلقة بتشكيل المركبات المعقدة وتفككها	٣٣٩
٣٤٠	ج - الأعمال المخبرية	٣٤٠
٣٤٠	٦ - تأثير كاشف المجموعة العام (H_2S) على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة	٣٤٠
٣٤٠	٧ - تفاعل كاتيونات فئة الفضة من المجموعة التحليلية الرابعة مع حمض الهيدروكلوريك	٣٤٢
٣٤٠	٨ - تفاعلات الايونات Ag^+	٣٤٣
٣٤٠	٩ - تفاعلات الايونات $[Hg_2^{2+}]$	٣٤٦
٣٤٠	١٠ - تفاعلات الايونات Hg^{2+}	٣٤٧
٣٤٠	١١ - تفاعلات الايونات Pb^{2+}	٣٤٩
٣٤٠	١٢ - تفاعلات الايونات Cu^{2+}	٣٥٢
٣٤٠	١٣ - تفاعلات الايونات Cd^{2+}	٣٥٤
٣٤٠	١٤ - تفاعلات الايونات Bi^{3+}	٣٥٥
٣٤٠	١٥ - ملخص لتأثير الكواشف على كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة	٣٥٨
٣٤٠	١٦ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعة التحليلية الرابعة	٣٦٤
٣٤٠	الباب السادس . المجموعة التحليلية الخامسة من الكاتيونات	٣٧٣
٣٤٠	أ - القسم النظري	٣٧٣
٣٤٠	١ - الأيدريدات الكبريتية والأحماض الكبريتية والأملاح الكبريتية للزرنخ والأنتيمون والقصدير	٣٧٣
٣٤٠	٢ - الخواص المؤكسدة لفلوئيد الكبريتيدات	٣٧٥
٣٤٠	٣ - تفاعلات ثيوإيدريدات الزرنخ والأنتيمون والقصدير	٣٧٥
٣٤٠	ب - القسم العمل	٣٧٨
٣٤٠	٤ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال لمركبات الزرنخ والأنتيمون والقصدير	٣٧٨
٣٤٠	ج - الأعمال المخبرية	٣٧٩
٣٤٠	٥ - تأثير H_2S على ايونات الزرنخ والأنتيمون والقصدير	٣٧٩
٣٤٠	٦ - تفاعلات ايونات الزرنخ	٣٨٠
٣٤٠	٧ - تفاعلات ايونات الأنتيمون	٣٨٤
٣٤٠	٨ - تفاعلات ايونات القصدير	٣٨٦
٣٤٠	٩ - ملخص لتأثير الكواشف على ايونات المجموعة التحليلية الخامسة	٣٨٨

٤٥٣	التفاعلات المميزة لانيونات المجموعة التحليلية الثانية ..
٤٥٣	بند ١٥ - تفاعلات الأيونات SO_3^{2-} ..
٤٥٧	بند ١٦ - تفاعلات الأيونات $S_2O_3^{2-}$..
٤٥٩	بند ١٧ - تفاعلات الأيونات SO_4^{2-} ..
٤٦٠	بند ١٨ - تفاعلات الأيونات CO_3^{2-} ..
٤٦٢	بند ١٩ - تفاعلات الأيونات PO_4^{3-} ..
٤٦٥	بند ٢٠ - تفاعلات الأيونات CrO_4^{2-} ..
٤٦٨	بند ٢١ - تفاعلات الأيونات AsO_3^{3-} ..
٤٦٩	بند ٢٢ - تفاعلات الأيونات AsO_4^{3-} ..
٤٧٠	بند ٢٣ - تفاعلات الأيونات BO_2^- ..
٤٧١	بند ٢٤ - تفاعلات الأيونات SiO_3^{2-} ..
٤٧٣	بند ٢٥ - عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الثانية ..
٤٧٨	بند ٢٦ - تحليل بعض المخالط من أنيونات المجموعة التحليلية الثانية ..
٤٩٠	بند ٢٧ - تحليل مخلوط من أنيونات المجموعتين التحليليتين الأولى والثانية ..

الباب التاسع . تحليل مادة مجهولة ..

٥٠٠	بند ١ - تحضير المادة لعملية التحليل ..
٥٠١	بند ٢ - طرائق تحويل مادة صلبة إلى محلول ..
٥٠٨	بند ٣ - تعيين تركيب مادة مجهولة مستقلة ..
٥٢٢	بند ٤ - تحليل السياتك ..
٥٢٦	بند ٥ - تحليل مخلوط من المواد اللاعضوية ..

الباب العاشر . الطرائق الفيزيائية والفيزيائية الكيميائية في التعرف على المواد . طرائق فصل المواد .. ٥٢٨

٥٢٩	بند ١ - معلومات موجزة حول طرائق التحليل الطبقي ..
٥٣٤	بند ٢ - معلومات موجزة حول طرائق التحليل الكروماتوغرافية ..
٥٤١	بند ٣ - طريقة الاستخلاص ..
٥٤٤	بند ٤ - طريقة الترسيب المشترك ..
٥٤٥	بند ٥ - طريقة التقطير ..
٥٤٦	بند ٦ - توجيهات عامة حول طرائق التحليل ..
٥٤٩	دليل الموضوعات ..

٣٨٨	بند ١ - تحليل مخلوط من أنيونات المجموعتين التحليليتين الرابعة والخامسة ..
٣٩٨	بند ١١ - تحليل مخلوط من كاتيونات المجموعات التحليلية الأولى والثانية ..
٣٩٨	والثالثة والرابعة والخامسة ..
٤٠٤	بند ١٢ - تعديلات عامة حول كيفية تحليل الكاتيونات ..

الباب السابع . معلومات موجزة عن التفاعلات التحليلية لبعض العناصر النادرة .. ٤٠٧

٤٠٧	بند ١ - المميزات التحليلية العامة لانيونات الفانديوم والموليدوم والتجسن ..
٤٠٩	بند ٢ - تفاعلات ايونات الفانديوم ..
٤١١	بند ٣ - تفاعلات ايونات الموليدوم ..
٤١٢	بند ٤ - تفاعلات ايونات التجسن ..

الكشف عن الأيونات

الباب الثامن . الخواص العامة للأيونات .. ٤١٥

٤١٥	أ - القسم النظري ..
٤١٥	بند ١ - ذوبانية أملاح الفضة والباريوم لأهم الأيونات ..
٤١٦	بند ٢ - التصنيف التحليلي للأيونات ..
٤١٩	بند ٣ - خواص المجموعة التحليلية الأولى للأيونات ..
٤٢٢	بند ٤ - خواص المجموعة التحليلية الثانية للأيونات ..

ب - القسم العمل .. ٤٢٤

٤٢٤	بند ٥ - كتابة معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال ..
٤٢٥	ج - الأعمال المخبرية ..

التفاعلات المميزة لانيونات المجموعة التحليلية الأولى .. ٤٢٥

٤٢٥	بند ٦ - تفاعلات الأيونات Cl^- ..
٤٢٨	بند ٧ - تفاعلات الأيونات Br^- ..
٤٣٠	بند ٨ - تفاعلات الأيونات I^- ..
٤٣٤	بند ٩ - تفاعلات الأيونات S^{2-} ..
٤٣٦	بند ١٠ - تفاعلات الأيونات NO_3^- ..
٣٣٩	بند ١١ - تفاعلات الأيونات NO_2^- ..
٤٤٢	بند ١٢ - تفاعلات الأيونات CH_3COO^- ..
٤٤٣	بند ١٣ - عرض لتأثير الكواشف على أنيونات المجموعة التحليلية الأولى ..
٤٤٣	بند ١٤ - تحليل بعض المخالط من أنيونات المجموعة التحليلية الأولى ..