٥٥٠ل٠س

الكيمياء العامة

(الجزء العملي)

وفي (الفصل السابع) تم تصنيف بعض الشرسبات في فئات تحليلية ودراسة التفاعلات المميزة لكل منها وفي (الفصل الثامن) والأخير تم دراسة تم دراسة الحركية الكيماوية لبعض التفاعلات. زود الكتاب ببعض من الملاحق وبجدول للمصطلحات العلمية نرجو أن يحقق هذا الكتاب الفائدة المرجوة منه.

والله ولي التوفيق

حمص / 5 / 2004

المؤلفان

تنويه: تم إعداد الفصول من قبل المؤلفين مناصفة .

الفصل الأول

قواعد العمل المخبري

أولاً. توجيهات عامة

إن العمل المخبري يكاد لا يخلو من الخطر، ويزداد هذا الخطر إذا كنا نجهل قواعد وأسس هذا العمل ، لذلك و قبل الدخول إلى المختبر لا بد أن نكون على علم بالقواعد والأسس الواجب التقيد بها تحاشياً لوقوع خطأ أو حدث قد يكون مؤسفاً جداً.

فيما يلي نبين بعض القواعد التي يجب التقيد والالتزام بها:

1- الحضور إلى المختبر قبل بدء الجلسة ببضع دقائق وعدم التأخر عن الوقت المحدد للجلسة العملية .

2- الدخول إلى المختبر بهدوء ونظام وعدم العبث بالأجهزة والأدوات الموجودة في المختبر .

3- ارتداء المعطف " الرداء الأبيض " الذي يفضل أن يكون مصنوعاً من القطن.

4- يفضل أن يضع الطالب النظارات الواقية أثناء العمل المخبري وذلك لحماية العينين من الحوادث التي قد يسببها الطالب نفسه أو أحد زملائه.

5-على الطالب أن يستوعب التجربة وأن ينتبه إلى كل ملاحظة يمليها عليه مشرف الجلسة وأن يتقيد بالتحذيرات ويتخذ الاحتياطات التي ينصح بها.

6- يجب على الطالب المحافظة على مكان عمله نظيفاً وإبعاد كل ما ليس له علاقة بالتجربة من كتب وثياب ... الخ.

7- لا يستعمل الطالب أي عبوة ما لم يكن على علم مسبق بالمادة الموجودة داخلها .

8- على الطالب الاعتماد على نفسه في إجراء التجارب دون الاعتماد على زملائه ، وأن يدون كل ما يتعلق بالتجربة على دفتر خاص بذلك.

9- العمل بطريقة منظمة ومرتبة و المحافظة على مكان العمل نظيفاً وجافاً، وحبذا لو احتفظ الطالب بمنشفة من القماش أو الإسفنج لتحقيق هذا الغرض.

10- المحافظة على نظافة المحاليل والمواد الكيميائية المستخدمة وعدم نقل الماصة من عبوة إلى أخرى دون غسلها جيداً بالماء المقطر وكذلك عدم تبديل أغطية زجاجات المواد الكيميائية المستخدمة.

11- على الطالب أن يعيد زجاجة المادة الكيميائية إلى مكانها المخصص بعد الانتهاء من استخدامها.

12- عدم إلقاء أوراق الترشيح أو أوراق عباد الشمس في المغاسل أو على الأرض بل يجب إلقاؤها في سلة المهملات.

13- فتح صنابير المياه عند إلقاء المواد الكيميائية والحموض في المغاسل وذلك لمنع تفاعلها مع أنابيب المجاري.

14- على الطالب عدم استعمال كميات فائضة من المواد الكيميائية " الكواشف " بل عليه التقيد بالكميات المحددة في التجربة ، إذ إن كثيراً من الاختبارات، وخاصة في التحليل الكيفي للكشف عن الشوارد الموجبة والسالبة ، يكفيها بضع نقاط من المحلول " الكاشف " للحصول على نتيجة إيجابية .

15- يجب تنظيف الأدوات الزجاجية بالماء الدافئ والصابون أو المنظفات الأخرى، ثم غسلها بالماء العادي مرة أو مرتين ومن ثم بالماء المقطر.

16- ضرورة الامتناع عن التدخين وتناول الأطعمة والمشروبات ضمن المختبر.

17- عدم مغادرة المختبر إلا بعد تنفيذ جميع التجارب وإطلاع المشرف على النتائج.

18- يجب التأكد من أن صنابير المياه والغاز مغلقة قبل مغادرة المختبر.

ثانياً .إجراءات حيطة و وقاية

1- يجب على الطالب أن يتخذ كافة وسائل الحيطة والحذر عند التعامل مع الحموض والأسس المركزة بحيث لا تلامس الجلد واليدين أو الرداء وفي حالة حدوث أي إصابة يجب غسل مكان الإصابة بالماء فوراً وذلك للتخفيف من تركيز المادة الحمضية أو الأساسية ومن ثم معالجة حروق الحموض بمحلول بيكربونات الصوديوم ومعالجة حروق الأسس بمحلول ممدد من حمض الخل. ومن ثم غسل مكان الإصابة بالماء ولعدة مرات.

2- عندما يراد تمديد أي حمض مركز على الطالب أن يسكب الحمض على الماء وليس العكس .

3- عند تسخين السوائل في أنابيب الاختبار يتجنب الطالب توجيه فوهة الأنبوب نحو وجهه أو وجه أحد زملائه الذين يعملون معه لكيلا لا يتعرضوا إلى حوادث مؤسفة.

4- عدم تسخين المواد السريعة الاشتعال على اللهب مباشرة بل تسخينها بواسطة الحمام المائي.

5- عدم اللعب بالمواد الكيميائية وخلطها مع بعضها البعض وذلك لأن بعضها قابل للانفجار أو التطاير عند خلطها.

6- تجنب سحب الحموض والقلويات المركزة بالماصة عن طريق الفم بل يُستخدم من أجل ذلك الأسطوانة المدرجة أو الإجاصة المطاطية.

7- يجب العمل تحت الساحبة أو مخلية الهواء عند التعامل مع المواد السامة أو المواد التي تنبعث منها غازات سامة " روائح قوية " مثل $NO, NO_2, H_2S, Br_2, Cl_2$.

8- يراعى التعامل بحذر مع محاليل نترات الفضة لأنها تؤثر على العصب البصري إذا لامست الجلد كذلك يجب توخي الحذر عند التعامل مع محاليل السيانيد لسميتها الشديدة.

9- تحاشي تذوق المواد الكيميائية أو شمها أو لمسها.

ثالثاً. الإسعافات الأولية

1- إسعافات الحروق

أ ــ الحروق الناتجة عن الحرارة: وتتم معالجتها بغسل مكان الإصابة بالماء البارد ثم بالكحول الإيتلي أو بمحلول خاص من برمنغنات البوتاسيوم ومن ثم يدهن بالغليسرين.

ب ــ الحروق الناتجة عن الحموض المركزة مثل(HCl , HNO_3, H_2SO_4)، وتتم معالجتها بغسل مكان الإصابة بكمية كبيرة من الماء ثم يغسل بمحلول بيكربونات الصوديوم 5% ومن ثم بالماء العادي.

ج ــ الحروق الناشئة عن القلويات المركزة($NaOH$, KOH) ، تتم معالجة هذا النوع من الحروق باستعمال الماء العادي بكميات كبيرة ثم تغسل بمحلول كلور النشادر يعقب ذلك الغسيل بمحلول مخفف من حمض الخل 2% ومن ثم بالماء المقطر مرة أخرى.

2- إسعافات السموم

أ ــ التسمم بالحموض: تتم المعالجة بشرب كمية فائضة من الماء مصحوبة بماء الكلس أو بمحلول بيكربونات الصوديوم 2% ومن ثم ويعطى المسموم كأساً من الحليب.

ب ــ التسمم بالقلويات: تتم المعالجة بشرب كميات كبيرة من الماء المصحوب بحمض الخل 2% أو عصير الليمون.

رابعاً. كتابة التقارير العلمية

- يبدأ الطالب بتسجيل الجلسة بكتابة تاريخها ورقمها وعنوان التجربة التي يقوم بها والهدف منها.
- يدون نتائج عمله المخبري وبشكل مرتب مباشرة بعد إنجاز كل مرحلة من التجربة مبيناً الملاحظات التي أثارت انتباهه خلال العمل مثل تغير

اللون، تشكل راسب، ظهور رائحة مميزة، انطلاق غاز...إلخ.

- يعرض نتيجة عمله وحساباته على الأستاذ المشرف.
- لا يجوز تأجيل كتابة الوقائع الناتجة إلى البيت ثم كتابتها من الذاكرة.
- يجب ، قدر الإمكان ، التعبير عن التفاعلات الحاصلة خلال التجربة بالصيغ والمعادلات المناسبة.

***

الفصل الثاني

الأدوات والأجهزة والعمليات المخبرية الأساسية

مقدمـــة:

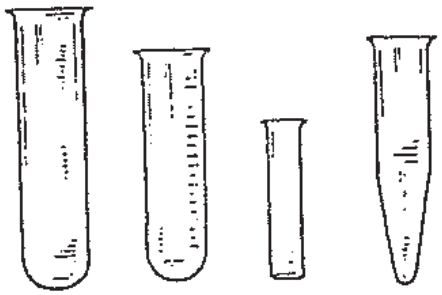
يستعمل في المختبر بعض الأدوات والأجهزة لأغراض معينة، و يعتمد نجاح العمل المخبري على سلامة استخدام هذه الأدوات والأجهزة بشـــكل دقيـــق لأن سوء الاستخدام قد يؤدي إلى نتائج غير صحيحة.

سنستعرض فيما يلي بعض الأدوات والأجهزة المخبرية وكيفية وغاية استخدامها كما سنتعرف على بعض العمليات المخبرية التي يمكن للطالب القيام بها.

أولاً - الأدوات المخبرية:

1- أنبوب الاختبار Test tube

عبارة عن أداة زجاجية ذات أطوال وأقطار مختلفة تستخدم لإجراء بعـــض التفاعلات الكيميائية ،الشكل(1-2) و تثبت بوساطة حامل خاص .

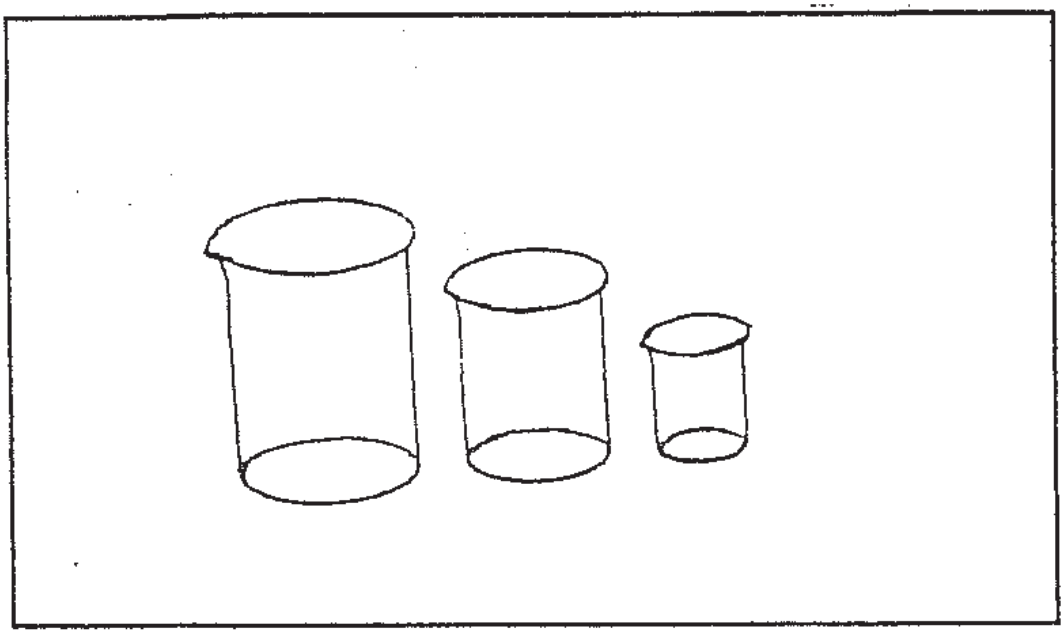


الشكل (1-2):الأشكال المختلفة لأنابيب الاختبار

2- الكأس الزجاجية (البيشر)Beaker

عبارة عن اداة زجاجية مصنوعة من زجاج مقاوم للحرارة (بيركس) و قـــد يكون في بعض الأحيان مصنوعاً من البلاستيك . يوجد بأشـــكال وحجـــوم

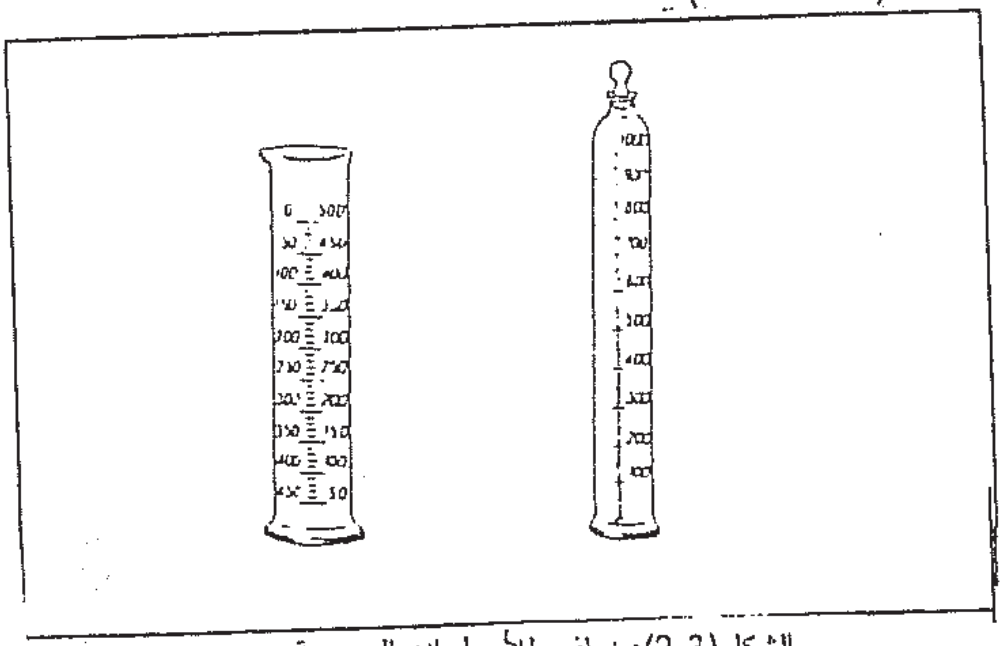
مختلفة ، و يستخدم للحمامات المائية وعمليات الترسيب والإذابة ، وغالباً ما يكون مدرج ولكن تدريجاته غير دقيقة وإنما تقريبية (الشكل 2-2)



الشكل (2-2): بعض أشكال البيشر

3- الأسطوانة المدرّجة Graduated cylinder

وهي عبارة عن وعاء زجاجي أسطواني الشكل مدرّج يرتكز علـى قاعـدة دائرية الشكل وله حجوم مختلفة وغالباً ما يكون مزوداً بميزاته تسهل سكب السوائل منه.(الشكل 3-2)



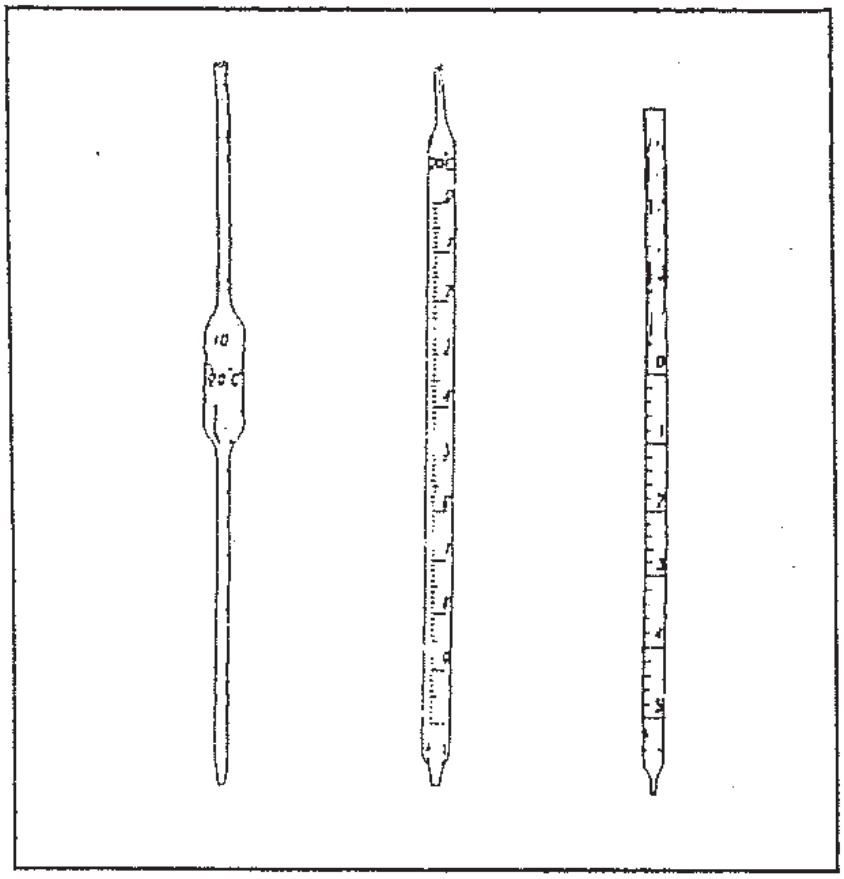
الشكل(3-2): نماذج للأسطوانه المدرجة

4- الماصة Pipette

عبارة عن أنبوب زجاجي مجوف مدرج مفتوح من الطرفين فتحته العلوية كبيرة والسفلية صغيرة ، و تستخدم لقياس حجم معين من السائل.

وهناك نموذجان من الماصات :النموذج الأول ويدعى ممص النقل وله تدريجة واحدة على العنق ويستعمل للحصول على حجم دقيق من السائل.

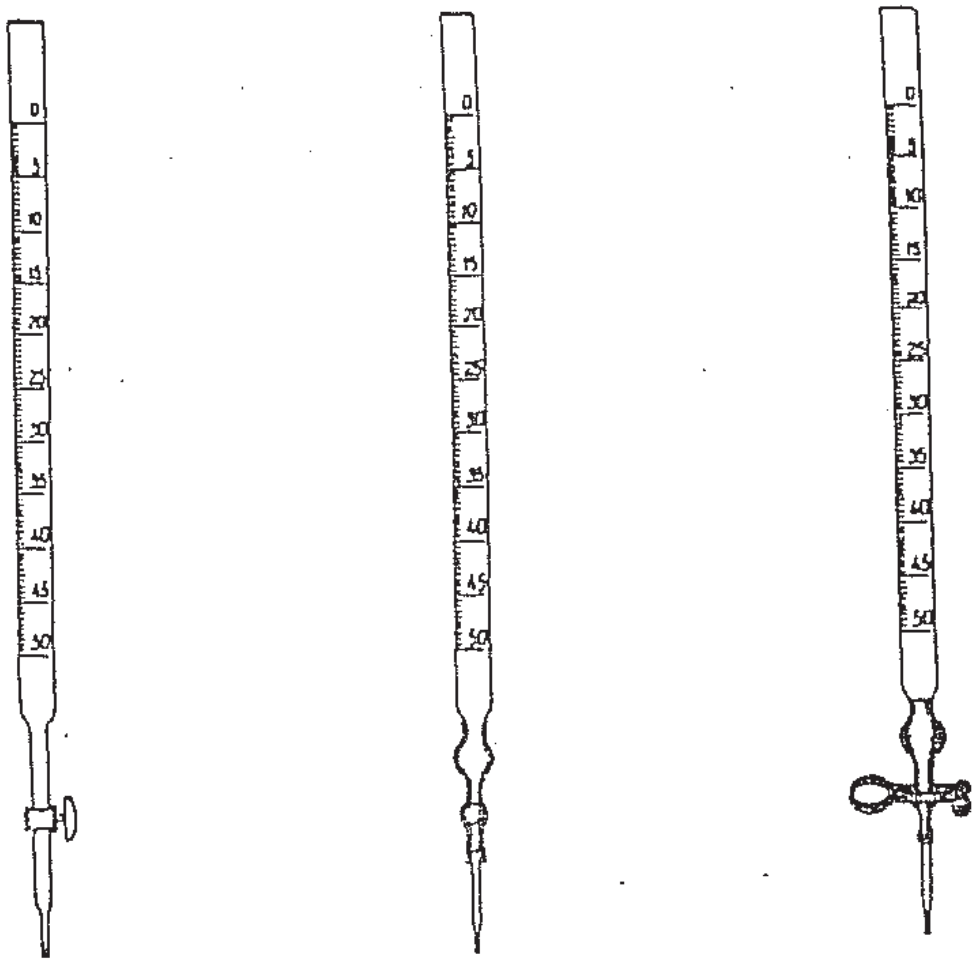
أما النموذج الثاني فيدعى ممص القياس ويستعمل للحصول على حجم متغير من السائل (الشكل4-2).



الشكل (4-2):نماذج للماصات

5- السحاحة Burette

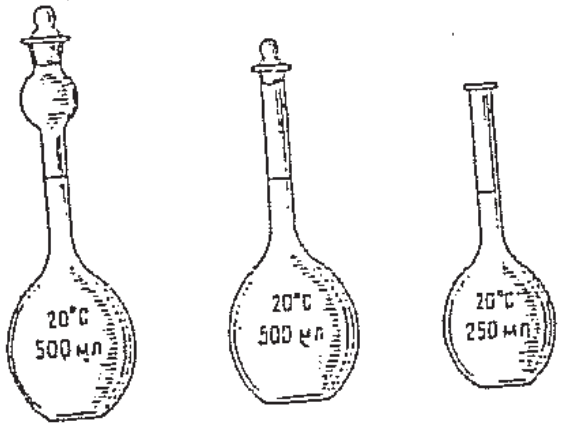
وهي عبارة عن وعاء زجاجي أسطواني مجهز بصنبور من الأسفل ومدرج بأجزاء الميلي لتر، يثبت على حامل معدني ويستخدم من أجل عمليات المعايرة (الشكل2-5).



الشكل (2-5): نماذج من السحاحات

6- البالون العياري (دورق المعايرة) Volumetric flask

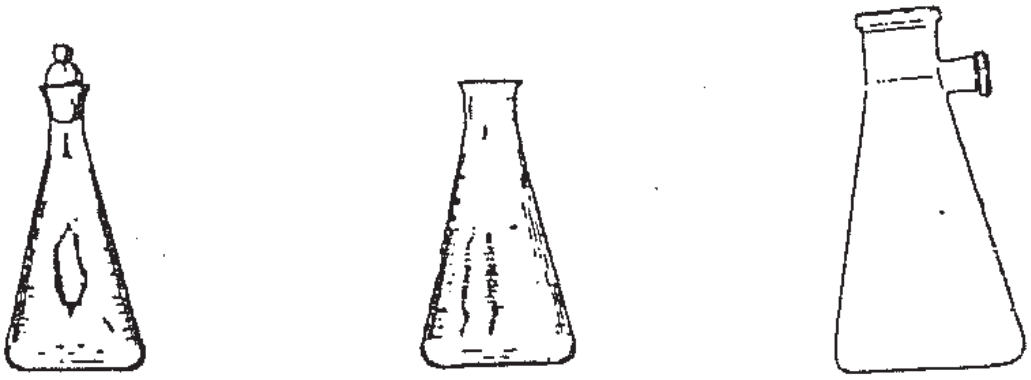
هو أداة زجاجية بأحجام مختلفة يستخدم لتحضير محاليل ذات تراكيز دقيقة حيث يوضع المحلول أو الملح المراد تحضير محلوله في الدورق ثم يضاف الماء حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق (الشكل 6-2).



الشكل (2-6): بعض الدوارق الحجمية مختلفة الحجوم

7- الدورق المخروطي " الأرلينماير " Erlenmeyer

وهو عبارة عن حوجلة زجاجية مخروطية الشكل توجد بأشكال وأحجام مختلفة قد تكون عادية أو مصنفرة ، تستخدم من أجل عمليات المعايرة والترشيح كما تستخدم في عمليات التسخين (الشكل7-2).

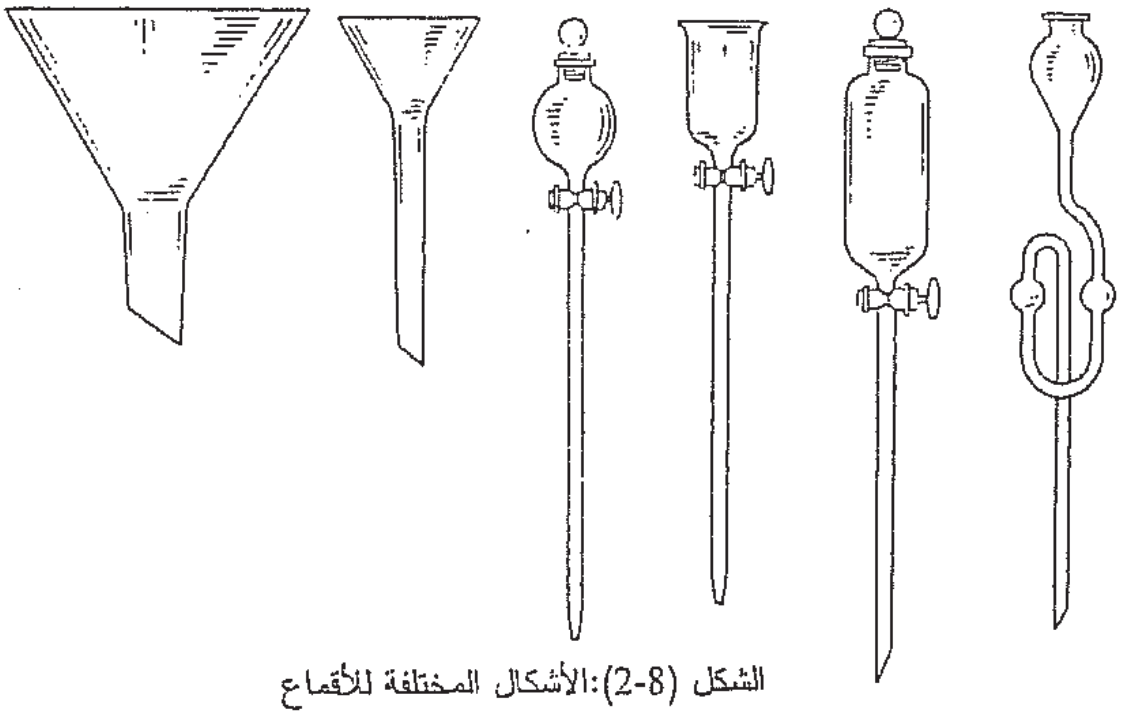


أرلينماير ترشيح　　أرلينماير عادي　　أرلينماير مصنفر

الشكل (7-2): نماذج من الأرلينماير

8- القمع الزجاجي Funnel

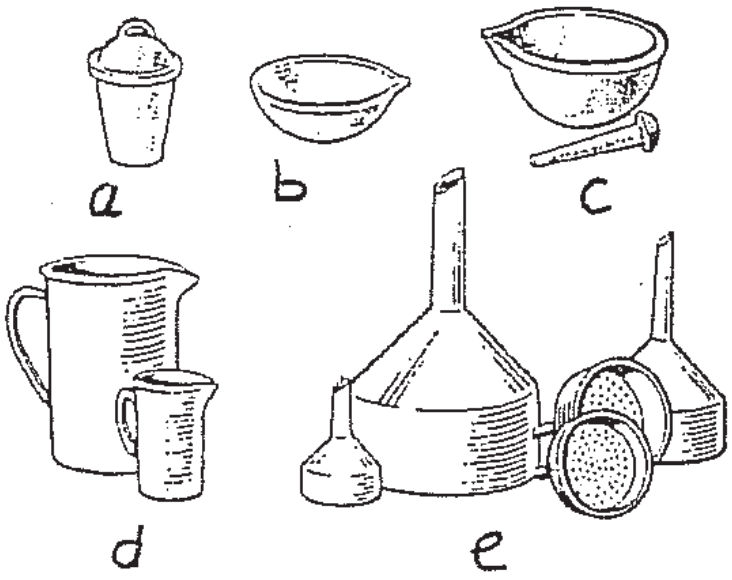
ويستعمل لأغراض الترشيح وسكب السوائل ، و له أشكال ونماذج مختلفة (الشكل8-2) .



الشكل (8-2):الأشكال المختلفة للأقماع

9- الجفنة : وهي أداة من البورسلان المقاوم للحرارة ، تستخدم لتبخير

المحاليل إضافة إلى بعض الاستخدامات الأخرى (الشكل 9-2).

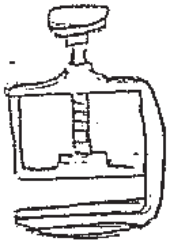


الشكل (9-2): بعض الأشكال المصنوعة من البورسلان
a) بوتقة b) جفنة c) هاون d) كأس e) أقماع مختلفة

10- البوتقة: أداة مصنوعة من البورسلان المقاوم أو المعدن المقاوم للحرارة تستخدم في عمليات الترميد عند درجات الحرارة العالية ، وهي ذات حجم أصغر من الجفنة(الشكل 9-2).

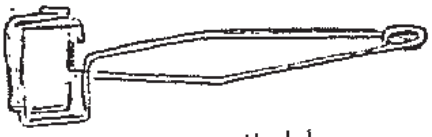
بالإضافة إلى ما سبق هناك بعض الأدوات الأخرى التي تستعمل عادةً في المختبر مثل زجاجة الساعة والحوامل والملاقط والقطارات. إلخ (الشكل10-2).

طابة مص



ملقط ذو برغي

عطاء للمفاتيح



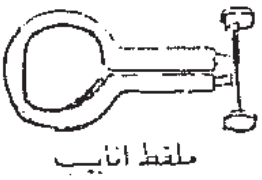
حامل انبوب اختبار

زجاجة ساعة

ملقط سحاحة

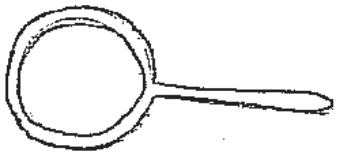
قطارة

ماسك

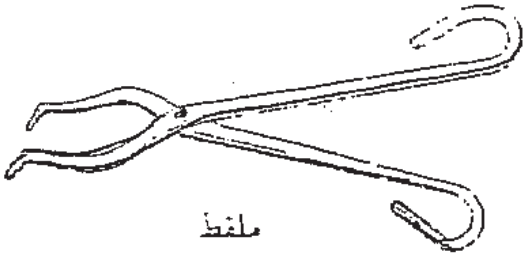


ملقط انابيب

جرن مع مدق



حلقة



ملقط

حلقة

منصب

الشكل (10-2): بعض الأدوات المستخدمة في المختبر

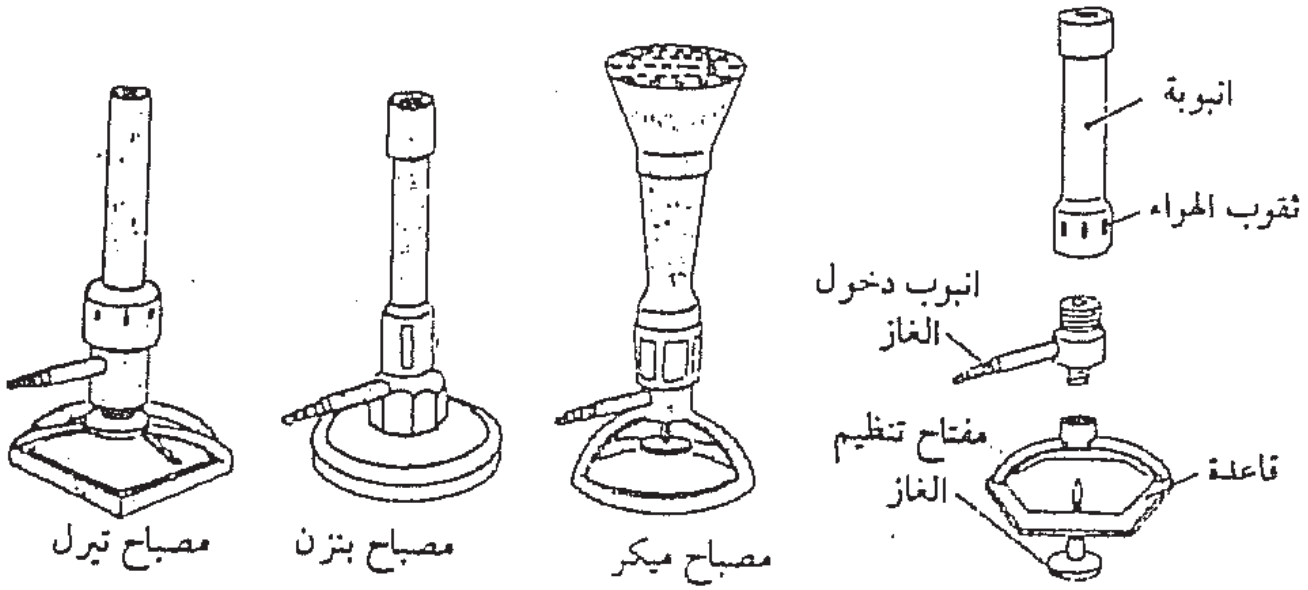
ثانياً: العمليات الأساسية في المختبر

1- التسخين Heating

كثير من التفاعلات الكيميائية لا تتم في الشروط العادية من الحرارة و إنما تحتاج إلى تسخين وهذا يتم في المختبر باستخدام المواقد الغازية أو الكهربائية أو المواقد التي تعمل بالبنزين أو باستخدام الحمامات البخارية.

أ- المواقد الغازية: تعتبر من أهم المواقد الشائعة الاستعمال ، و تعمل على احتراق البوتان أو البروبان عند امتزاجهما بالهواء(الشكل11-2).

يمكن التحكم بكمية الهواء بواسطة ثقوب جانبية خاصة بحيث يعطي أفضل احتراق " لهب أزرق ".

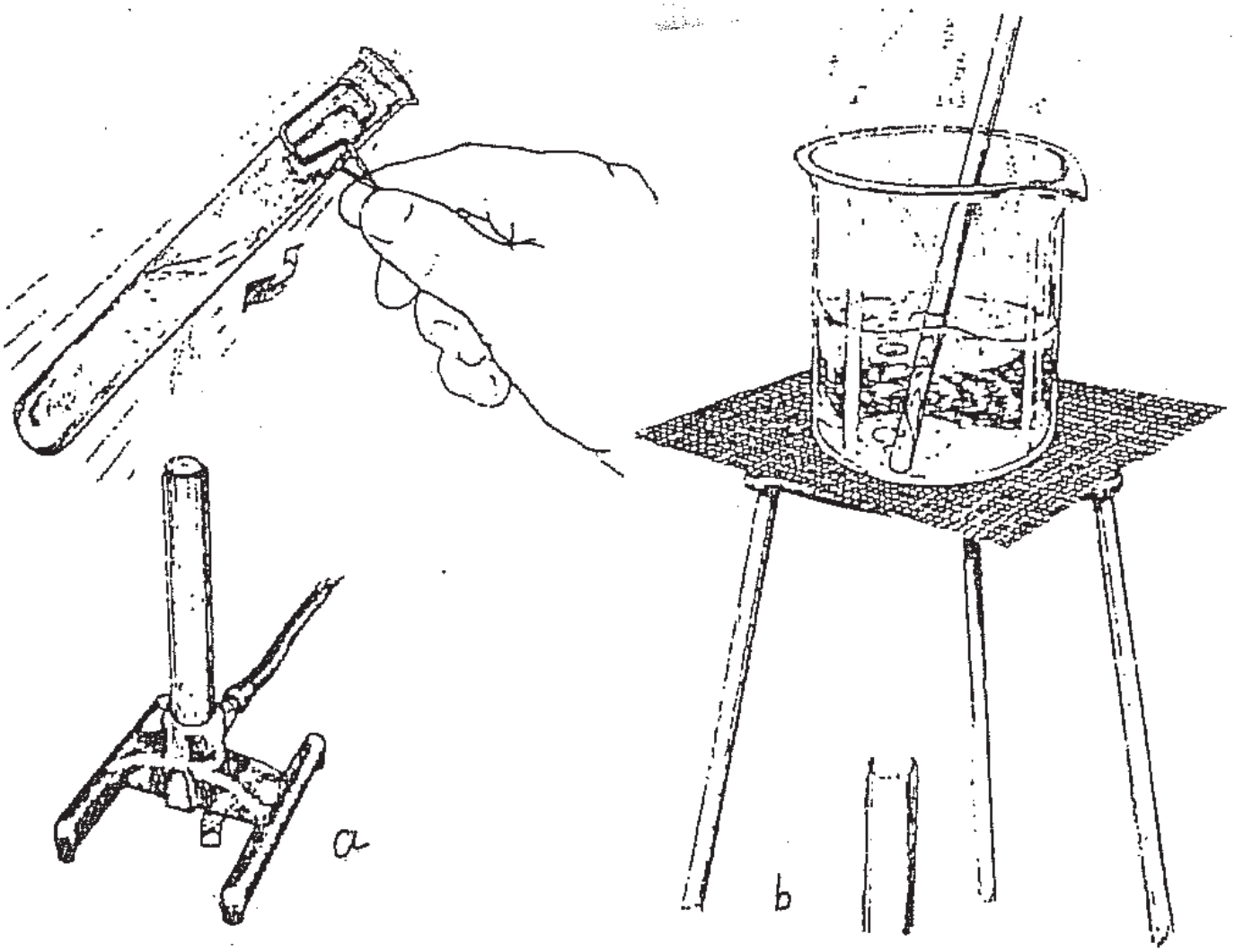


الشكل (11-2): الأشكال المختلفة لمصابيح الغاز

يستخدم موقد الغاز لأغراضٍ كثيرةٍ مثل تسخين وتجفيف وتبخير المحاليل.

و تتم عملية التسخين بوضع الوعاء الحاوي على المحلول فوق شبكة معدنية محمولة على حامل معدني ثلاثي الأرجل يقع فوق الموقد الغازي. حيث تساهم الشبكة المعدنية في تنظيم التوزع الحراري في الوعاء المسخن والمحلول (الشكل12-2).

أما تسخين الأنابيب الزجاجية فغالباً ما تتم على اللهب مباشرة ولا حاجة لاستعمال الشبكة المعدنية حيث يمسك الأنبوب بشكل مائل بواسطة ملقط ويسخن من الأعلى إلى الأسفل(انظر الشكل 12-2).



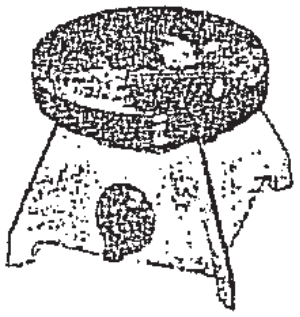
الشكل(12-2): a) تسخين السائل في أنبوب اختبار b) تسخين السائل في البيشر

ب- <u>التسخين بواسطة الحمام المائي أو البخاري:</u> تستخدم الحمامات المائية أو البخارية في تسخين المحاليل القابلة للاشتعال أو من أجل العمليات التي لا تحتاج إلى درجات حرارة عالية(أقل من درجة غليان الماء).

و يتألف الحمام المائي بأبسط أشكاله من كأس زجاجي كبير يملأ بالماء إلى مستوى معين ثم يسخن بالطريقة المناسبة بحيث تصبح درجة حرارته بين (25 –100) درجة مئوية.

أما الحمام البخاري فهو عبارة عن وعاء معدني بحجم معين يتألف من عدة فتحات لكل منها العديد من الأغطية مختلفة الأقطار يحوي بداخله الماء الذي يسخن بواسطة سخان كهربائي ليتحول إلى بخار ليقوم الأخير بتسخين المحلول المطلوب.

جـ- السخانات الكهربائية: السخانة الكهربائية هي عبارة عن صفيحة معدنية تسخن بواسطة الكهرباء ويمكن التحكم بدرجة حرارتها بواسطة مفتاح خاص(الشكل13-2)



(الشكل 13-2): مسخنة كهربائية.

2- الترسيب Precipitation

عند تفاعل محاليل بعض المواد الكيميائية مع بعضها البعض قد تتشكل مواد غير منحلة أو ضعيفة الانحلال تدعى بالراسب ، وقد يكون هذا الراسب بلورياً أو غروياً وقد يبدو على شكل عكر في المحلول عندما تكون كميته قليلة.

يمكن فصل الراسب عن المحلول بالإبانة أو الترشيح أو التثفيل ..

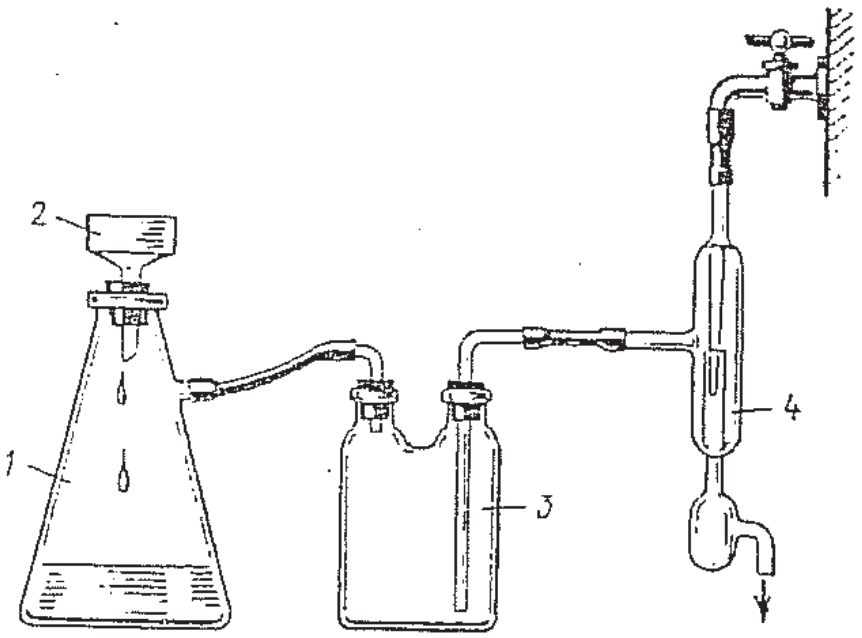
آ – الإبانة Decantation : يتم فصل الراسب بهذه الطريقة عن المحلول الأصلي عندما يكون الراسب ثقيلاً ومتوضعاً في أسفل الوعاء وذلك بإمالة الأنبوب بهدوء بحيث ينسكب السائل ويبقى الراسب، أو بسحب المحلول بواسطة قطارة مناسبة.

ب- الترشيح Filtration : وهي من أكثر الطرق استخداماً في فصل الراسب عن السائل ويتم الترشيح باستخدام أوراق الترشيح التي تسمح بمرور جزيئات المادة المنحلة ولا تسمح بمرور جزيئات الراسب ، وغالباً ما تكون

هذه الأوراق دائرية الشكل وبأقطار مختلفة . ويتم تجهيز أوراق الترشيح لعملية الترشيح بثنيها من المنتصف ثم يعاد ثنيها مرة أخرى بحيث تصبح مخروطية الشكل.

وبعد ذلك توضع في قمع مثبت على حامل ثم تبلل بالماء من أجل تثبيتها والتصاقها على الجدران الداخلية للقمع ويوضع تحت القمع وعاء لاستقبال الرشاحة.

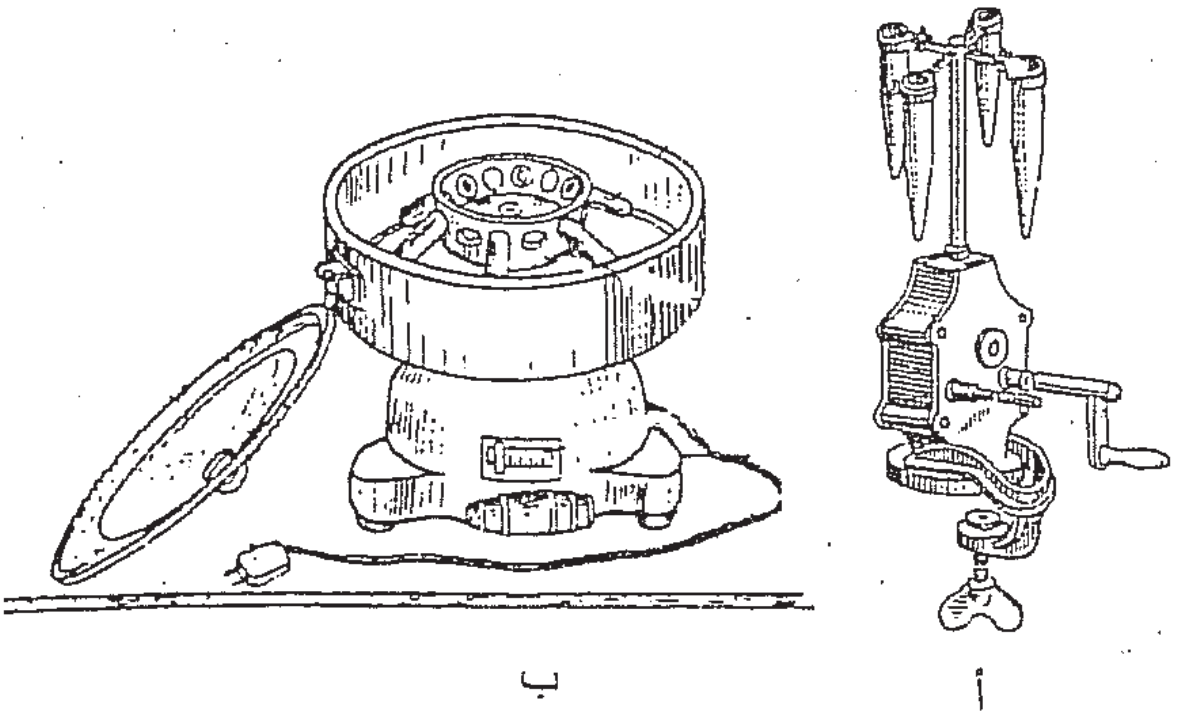
يمكن إجراء عملية الترشيح تحت ضغط منخفض مما يزيد من سرعة عملية الترشيح ويتم ذلك باستخدام أقماع خاصة (بوخنر) أو بواسطة دوارق ترشيح مزودة بفتحات جانبية يمكن وصلها بمضخة مائية أو جهاز لتخفيف الضغط (الشكل14-2).



(الشكل14-2): جهاز الترشيح باستخدام قمع ترشيح بوخنر
1) حوجلة 2) قمع بوخنر3) وعاء تفريغ 4) مضخة.

جـ- <u>التنفيل (الطرد بالقوة النابذة) Centrifugation</u> : تستخدم هذه العملية من أجل فصل الدقائق الصغيرة عن المحلول بشكل سريع ، تستخدم من أجل ذلك المنفلات الكهربائية التي تعمل على مبدأ القوة النابذة حيث يفصل

الراسب عن المحلول عند دوران المثقلة بسرعة عالية لنحصل في النهاية على راسب في قعر الأنبوب يمكن فصله بالإبانة أو بأي طريقة أخرى(الشكل15-2).



ب أ

الشكل (15-2): المثقلات (أ-مثقلة يدوية ب-مثقلة كهربائية)

3- غسل الراسب

إن الهدف من غسل الراسب هو التخلص من الشوائب العالقة ويتم الغسل فوق ورقة الترشيح وغالباً ما يتم بواسطة الماء المقطر الحاوي على قليل من شاردة مشتركة مع الراسب بهدف الحد من ذوبان الراسب.

يصعب غسل الرواسب الغروية لأن ذراتها تلتصق بالشوائب بقوة كبيرة.

4- نقل الراسب

يتم نقل الراسب بعد غسله على ورقة الترشيح بواسطة ملعقة صغيرة (مِحراك). وعندما تكون كمية الراسب قليلة يجري نقله بإحداث ثقب في رأس مخروط ورقة الترشيح بواسطة المحراك الزجاجي ثم يصب الماء المقطر أو المذيب المناسب بحيث ينقل معه الراسب.

الفصل الثالث

تحضير المحاليل

مقدمة

يعرّف المحلول Solution بأنه مزيج متجانس يمكن تغيير تركيبه ضمن حدود معينة ، وغالباً ما يتكون من مادتين أو أكثر تدعى المادة الأولى المادة المذيبة (المحلّة) والمادة الأخرى المادة المذابة أو (المنحلة).

وتستخدم عادة كلمة التركيز Concentration للتعبير عن كمية المادة المنحلة في وزن أو حجم معينين من المحلول أو المحل.

هناك عدة طرق للتعبير عن التراكيز نذكر منها:

1- التركيز المئوي الوزني

ويعرّف بأنه عدد الغرامات من المادة المنحلة الموجودة في 100 غرام من المحلول ، ويمكن حسابه بالعلاقة:

$$\%C = \frac{a}{a+b} \cdot 100 \qquad 3-1$$

حيث: a ــ عدد الغرامات من المادة المنحلة.

b ــ عدد الغرامات من المادة المحلة.

C ــ التركيز المئوي الوزني.

مثال 1: احسب التركيز المئوي لمحلول ملح الطعام في الماء وذلك عند انحلال 15 غرام من الملح في 60 غرام من الماء.

$$\%C = \frac{15}{15+60} \cdot 100 = \frac{15}{75} \cdot 100 = 20\%$$

مثال 2: كم غراماً من KCl يوجد في 50 غراماً من محلوله المائي الذي يبلغ تركيزه المئوي الوزني15 %.

الحـــل : $a + b = 50\ gr$ وبالتالي $15 = \frac{a}{50} \times 100$

ومنـــه :

$$a = \frac{15 \times 50}{100} = 7.5\ gr$$

2- التركيز الوزني

و يعرّف بأنه عدد الغرامات من المادة المنحلة في لتر من المحلول ، ويقدر بـــ gr/lit .

مثال1 : احسب التركيز الوزني لمحلول Na_2CO_3 حجمه $100\ cm^3$ ويحـــوي $2.12\ gr$ من الكربونات.

الحـــل: كل $100\ cm^3$ من المحلول تحوي $2.12\ gr$ كربونات صوديوم.

كل $1000\ cm^3$ من المحلول تحوي Xgr كربونات صوديوم.

$$x = \frac{1000 \times 2.12}{100} = 21.2gr/lit$$

3- التركيز الجزيئي الوزني (المولالية) Molality

يعرّف التركيز الجزيئي الوزني بعدد الجزيئات الغرامية (المولات) من المـــادة المنحلة في 1000 غرام من المحل ، ويعبّر عنه بـــ mol / kgr ويرمـــز لـــه اختصاراً بـــ (m) .

مثال1 : لتحضير محلول 1 m من كربونات الصوديوم يجـــب وزن 106 gr (جزيء غرامي) وإضافتها إلى 1000 غرام من الماء ومن ثم تحريك المـــزيج حتى تمام الانحلال.

4- التركيز الجزيئي الحجمي(المولية أو المولاريتي)Molarity

يعرّف التركيز الجزيئي الحجمي بأنه عدد الجزيئات الغرامية (المولات) من المادة المنحلة في لتر واحد من المحلول ، ويقدر بـــ mol / lit ويرمز له

اختصاراً بـــ (M) . فمثلاً لتحضير محلول 1 M من ملح الطعام NaCl يُحل 1 مول من ملح الطعام (58.5 gr) في كمية مناسبة من الماء ثم يُكمل الحجـــم إلى (1) لتر.

مثال : احسب التركيز الجزيئي الحجمي لمحلول كربونات الصـــوديوم حجمـــه $50\ cm^3$ ويحوي 2.12 غرام من الملح.

الحل : يمكن معرفة عدد مولات كربونات الصوديوم في لتر من المحلول مـــن خلال حساب عدد المولات في $50\ cm^3$ من هذا المحلول.

$$x = \frac{2.12}{M_{Na_2CO_3}} = \frac{2.12}{106} = 0{,}02\ mol$$

إذاً كل $50\ cm^3$ من المحلول تحوي 0,02 mol من كربونات الصوديوم.

$1000\ cm^3$ من المحلول تحوي y mol من كربونات الصوديوم.

$$y = \frac{0.02 \times 1000}{50} = 0.4\ mol/lit$$

5- النظاميـــــة Normality

تعبّر النظامية عن عدد المكافئات الغرامية من المادة المنحلة فـــي لتـــر مـــن المحلول ، ويرمز لها اختصاراً بـــ (N) .

ولتحديد الوزن المكافئ لأي مادة لا بد من كتابة التفاعل الذي تقوم به المادة ، وهنا لا بد أن نميز ما يلي:

1- المكافئ الغرامي لحمض أو لأساس : يساوي الوزن الجزيئي لهذا الحمض أو الأساس مقسوماً على عدد شوارد الهيدروجين أو شوارد الهيدروكسيل:

$$Eq = \frac{M}{n}$$

حيث : M – الكتلة الجزيئية للمادة حمضاً كانت أم أساساً.

n – عدد شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل المشاركة في التفاعل.

E_q – المكافىء الغرامي للحمض أو للأساس.

أمثـــــلة:

المكافئ الغرامي لحمض الكبريت

$$E_q = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \quad gr$$

المكافئ الغرامي لحمض الخل

$$E_q = \frac{M_{CH_3COOH}}{1} = \frac{60}{1} = 60 \quad gr$$

المكافئ الغرامي لحمض الفوسفور

$$E_q = \frac{M_{H_3PO_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32.67 \quad gr$$

المكافئ الغرامي لماءات الكالسيوم

$$Eq = \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2} = \frac{74}{2} = 37 \quad gr$$

2- **المكافئ الغرامي لملح:** هو نسبة كتلته الجزيئية إلى تكافؤ إحدى شاردتيه مضروباً بأمثالها.

أمثـــــلة:

المكافئ الغرامي لكبريتات الحديد $Fe_2(SO_4)_3$

$$E_q = \frac{M_{Fe_2(SO_4)_3}}{2 \times 3} = \frac{400}{6} = 66.66 \quad gr$$

المكافئ الغرامي لكبريتات الصوديوم $Na_2 SO_4$

$$E_q = \frac{M_{Na_2SO_4}}{2} = \frac{142}{2} = 71 \quad gr$$

3- **المكافئ الغرامي لمادة تساهم في تفاعلات الأكسدة والإرجاع:**

يساوي الوزن الجزيئي لهذه المادة مقسوماً على عدد الإلكترونات التي اكتسبتها أو خسرتها أثناء التفاعل الكيماوي.

مثال1 : المكافئ الغرامي لبرمنغنات البوتاسيوم:

أ ــ في الوسط الحمضي ، حيث يحدث التفاعل الشاردي:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

يعطى المكافىء الغرامي للبرمنغنات بالعلاقة التالية:

$$E_q = \frac{M_{KMnO_4}}{5} = \frac{158}{5} = 31.6 \ gr$$

ب ــ و في الوسط المعتدل ، حيث يحدث التفاعل الشاردي :

$$MnO_4^- + 8H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

فالمكافئ الغرامي يعطى بالعلاقة:

$$E_q = \frac{M_{KMnO_4}}{3} = \frac{158}{3} = 52.66 \ gr$$

جـ ــ أما في الوسط شديد القلوية: حيث يحدث التفاعل التالي :

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-}$$

فالمكافئ الغرامي يعطى بالعلاقة:

$$E_q = \frac{M_{KMnO_4}}{1} = \frac{158}{1} = 158 \ gr$$

ترتبط كل من النظامية N والمولية M في المحاليل الحمضية أو الأساسية بالعلاقة:

$$N = n \, . \, M$$

حيث: n – عدد شوارد الهيدروجين التي يعطيها جزيء الحمض أو شوارد الهيدروكسيل التي يعطيها الأساس.

العمل المخبري:

الأدوات والمواد اللازمة:

ميزان حساس ، حوجلة سعة 200 مل ، أسطوانة مدرجة سعة 20 مل(عدد 2) ، بالون معايرة سعة 50 مل، بالون معايرة سعة 100 مل ، زجاجة ساعة، ماصة، قضيب زجاجي للتحريك.

كلوريد البوتاسيوم KCl ، كلوريد الباريوم $BaCl_2.2\ H_2O$ ، حمض الكبريت.

الاختبار الأول:

أ - تحضير 50 مل من محلول كلوريد الصوديوم 0,1 .

ب - تحضير 50 مل من محلول كلوريد الباريوم ($BaCl_2 . 2H_2O$) 2 M .

- احسب كمية الملح اللازمة من أجل تحضير كل من المحلولين السابقين ثم أطلع مشرف الجلسة على نتيجة الحسابات.
- استخدم زجاجة الساعة لوزن كمية الملح المطلوبة بواسطة ميزان حساس.
- خذ بالون معايرة سعة 50 مل ثم اسكب الملح فيها واغسل زجاجة الساعة بالماء حتى لا يبقى أي أثر للملح عليها.
- أضف قليلاً من الماء وحرّك المزيج حتى تمام الانحلال.
- أكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة المبينة على عنق بالون المعايرة.

الاختبار الثاني:

أ – تحضير 50 غرام من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ 5%.

ب – تحضير 50 غرام من محلول كلوريد البوتاسيوم KCl 2% .

– احسب كمية الملح a اللازمة لتحضير كل من المحلولين باستخدام العلاقة (1-3) ، وإذا كانت المادة المحلة هي الماء المقطر يمكن استبدال الوزن بالحجم لسهولة التعامل حيث كثافة الماء تساوي $1g/cm^3$ تقريباً.

– ضع كمية الملح a في بالون معايرة سعة 50 مل ، ثم أضف إليها 50 غرام (مل) من الماء المقطر .

الاختبار الثالث:

أ- تحضير 100 مل من محلول حمض الكبريت 2N من محلول لهذا الحمـــض أعلى تركيزاً (6N) .

لتحضير هذا المحلول يمكن الاستفادة من العلاقة التالية :

$$N_1 V_1 = N_2 V_2 \qquad (3-2)$$

ممدد مركز

حيث: N_1 , V_1 حجم ونظامية حمض الكبريت الممدد على الترتيب

N_2 , V_2 حجم ونظامية حمض الكبريت المركز

- احسب حجم حمض الكبريت 6 N الواجب أخذه من الحمض.
- ضع الحمض في بالون معايرة سعة 100 مل ، ثم أتمم الحجم بالماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق بالون المعايرة.

الاختبار الرابع:

أ ـ تحضير 100 مل من محلول 2 N HCl وذلك باستخدام حمض كلور الماء المركز الموجود في المختبر.

- انظر إلى العبوة التي تحتوي الحمض المركز وسجل كثافته وتركيزه المئوي الوزني واستفد منهما في حساب نظاميته N^* .
- احسب حجم الحمض المركز V اللازم لتحضير المحلول من العلاقة

$$NV = N_1 V_1$$

ممدد مركز

---

* يمكن حساب مولية ، ونظامية الحموض المركزة باستعمال العلاقتين التاليتين:

$$N = \frac{\rho.C.10}{E_q} \quad , \quad M = \frac{\rho.C.10}{M`}$$

حيث: ρ - كثافة الحمض

c - التركيز المئوي الوزني للحمض

E_q - المكافئ الغرامي

$M`$ - الكتلة الجزيئية للحمض

- اسكب كمية مناسبة من الماء في بالون معايرة سعة 100 مل ، ثم أضف إليها كمية الحمض تدريجياً على عدة دفعات.
- أتمم الحجم بالماء المقطر حتى 100 مل.

الفصل الرابع

المشعرات

1- مشعرات حمض – أساس

يطلق اسم مشعرات Indicators حمض – أساس على تلك المواد الكيميائية التي تتمتع بألوان مختلفة تبعاً لتركيز شوارد الهيدروجين أو الهيدروكسيل في المحلول.

إي أنها تتمتع بألوان معينة في الوسط الحمضي تختلف عن تلك التي تكتسبها في الوسط المعتدل أو القلوي. و مشعرات حمض- أساس في أغلب الأحيان عبارة عن مواد عضوية ذات صفات حمضية ضعيفة أو أساسية ضعيفة ، حيث إن جزيئات هذه المواد في الحالة غير متشردة تتمتع بلون معين وشواردها الموجبة أو السالبة تتمتع بلون مغاير. وأغلب هذه المشعرات يتمتع ببنية كيميائية معقدة لذلك يمكن أن نرمز لها بالشكل R-H بالنسبة للمشعر الحمضي و R-OH بالنسبة للمشعر الأساسي.

فالمحلول المائي لبرتقالي الميتيل يُظهر التوازن التالي:

$$R-H \Leftrightarrow H^+ + R^-$$

تتمتع R^- بلون أصفر بينما R-H تتصف بلون أحمر، لذلك يتلون المحلول المائي لبرتقالي الميتيل باللون البرتقالي نتيجة وجود كل من الجزيئة R-H والشاردة R^- في آن معاً.

و في الوسط الحمضي ينزاح التوازن باتجاه تشكل H-R ذات اللون الأحمر .

أما في الوسط الأساسي حيث تتفاعل الشوارد H^+ مع الشوارد OH^- لتشكل جزيئات الماء ، مما يؤدي إلى انزياح التوازن باتجاه تشكل الشاردة R^- ذات اللون الأصفر.

وبصورة مشابهة لما سبق يحصل انزياح لحالة التوازن في الكواشف الأساسية عند إضافتها إلى محاليل حمضية:

$$R-OH \Leftrightarrow R^{+} + OH^{-}$$

ويتلون المحلول بلون الشوارد R^{+} . أما إذا أضيف المشعر إلى محاليل أساسية فإن التوازن ينزاح إلى اليسار ويتلون المحلول عندئذٍ بلون جزيئات المشعر R-OH غير المتشردة.

ويتغير لون المشعر تدريجياً في مجال محدد من قيمة الـ pH التي تسمى مجال انتقال المشعر. فمثلاً أحمر الميتيل يتمتع باللون الأحمر عندما يكون $pH < 4,4$ ، و باللون الأصفر عندما يكون $pH > 6.2$ ، و باللون البرتقالي عندما يقع pH المحلول في المجال 4.4 -6.2 وهذا اللون كما هو معلوم مزيج بين اللونين الأصفر والأحمر.

و يبين الجدول (4-1) مجال تغير اللون لبعض مشعرات حمض - أساس.

الجدول 1-4

اسم المشعر	مجال التغير في اللون تبعاً لقيم الـ pH	اللون قبل الوصول إلى مجال التغير	اللون بعد تجاوز مجال التغير
أزرق التيمول	1.2 – 2.8	أحمر	أصفر
برتقالي الميتيل (الهليانتين)	3.1 – 4.4	أحمر	أصفر
أحمر الميتيل	4.4 – 6.2	أحمر	أصفر
عباد الشمس	5.0 – 8.0	أحمر	أزرق
الفينول فتالئين	8.0 – 9.6	عديم اللون	أحمر
تيمول فتالئين	9.4 – 10.6	عديم اللون	أزرق
أصفر الأليزارين	10.0 – 12.0	أصفر	بنفسجي

2- المشعر العام (الكاشف)

هو عبارة عن مزيج من عدة مشعرات مختلفة في مجال انتقال كلٍ منها.
ويستعمل الكاشف في المخابر على شكل وريقات أو دفاتر صغيرة سبق غمسها في هذا الكاشف ، وتوضع عادةً على غلاف الدفتر تدرجات ملونة تظهر كل منها لون الكاشف تبعاً لقيمة الـ pH الموافقة.

العمل المخبري

الأدوات والمواد اللازمة:

أنابيب اختبار (عدد 6) مع حامل أنابيب اختبار ، كأس زجاجية ، ماصة مدرجة ، ورقات مشعر عام مع لوحة ألوان الـ pH ، برتقالي الميتيل ، عباد الشمس ، فينول فتالئين.

الاختبار الأول:

تلون مشعرات (حمض- أساس) في وسط قلوي وفي وسط حمضي

- خذ ثلاثة أنابيب اختبار وأعط كلاً منها رقماً وليكن 1, 2, 3 ، وضع في كل منها 2 مل من محلول حمض كلور الماء 0.1 N .
- احسب قيمة الـ pH للمحلول الحمضي معتبراً أن الحمض يتشرد هنا بشكل كامل.
- خذ ثلاثة أنابيب اختبار أخرى وأعط كلاً منها رقماً وليكن 4, 5, 6 ، وضع في كل منها 2 مل من محلول ماءات الصوديوم 0.1 N .
- احسب قيمة الـ pH للمحلول الأساسي معتبراً أن الأساس يتشرد هنا بشكل كامل.

- ضع في كل من الأنبوبين 1 ,4 نقطة من برتقالي المتيل.
- ضع في كلٍ من الأنبوبين 2 ,5 نقطة من عباد الشمس.
- ضع في كلٍ من الأنبوبين 3 ,6 نقطة من فينول فيتالئين.
- ما هي الألوان التي يأخذها كل من هذه الكواشف في الوسطين الحمضي والأساسي.
- دوّن نتائجك في جدول مناسب كما في الجدول (2-4).

الجدول 2-4

رقم أنبوب الاختبار	المشعر المستخدم	اللون	قيمة الـpH	الوسط
1 4				حمض قوي
				أساس قوي
2 5				حمض قوي
				أساس قوي
3 6				حمض قوي
				أساس قوي

- هل تتوافق النتائج التي حصلت عليها مع الجدول (1-4) ؟

الاختبار الثاني:

تحديد pH محلول باستخدام أوراق الكاشف العام

- استلم من محضّر المخبر المحلول المطلوب تحديد قيمة الـ pH له .
- خذ ورقة من الكاشف العام واغمسها في المحلول لبضع ثوان.
- قارن لون الورقة المبللة بالمحلول مع التدرجات الملونة الموجودة على الغلاف .

- حدّد قيمة pH المحلول وطبيعة الوسط(حمضي أم أساسي).
- احسب بشكل تقريبي تركيز شوارد الهيدروجين في هذا المحلول.

الاختبار الثالث:

تحديد قيمة pH محلول باستخدام مقياس الـ pH الذي يعمل بالتيار الكهربائي

- تعرّف على جهاز قياس الـ pH (pH-meter) وكيفية قراءة قيمة الـ pH.
- خذ محلول معلوم الـ pH ، و تأكد من صحة هذه القيمة باستخدام الجهاز.
- قارن النتيجة التي يعطيها الجهاز مع تلك التي حددتها باستعمال أوراق المشعر العام.
- احسب قيمة الخطأ ΔpH .

* * *

الفصل الخامس

المعايرات الحجمية

1- مقدمة

يعد التحليل الحجمي أحد فروع التحليل الكمي ، ويعتمد التحليل الحجمي على مبدأ أساسي وهو تفاعل كيميائي يتم بين محلولين إحداهما معروف العيارية والثاني مجهول العيارية . و تستند هذه الطريقة على تحديد حجم كل من المحلولين المتفاعلين لذلك سميت بالتحليل الحجمي والشكل الأساسي لهذا التحليل هو المعايرات الحجمية.

فإذا رمزنا لحجم أحد المحلولين بـ V_1 و لنظاميته بـ N_1 ، ولحجم المحلول الثاني بـ V_2 ونظاميته بـ N_2 . فإنه يمكن كتابة القانون العام للمعايرة على الشكل التالي:

$$\frac{N_1 V_1}{1000} = \frac{N_2 V_2}{1000} \Rightarrow N_1 V_1 = N_2 V_2$$

تعد طرق المعايرة الحجمية من طرق التحليل الحجمي الأساسية والسهلة، التي تعطي نتائج جيدة ،على أن تتحقق الشروط التالية:

1. ألا ينتج في نهاية التفاعل مركبات ثانوية تجعل من الصعب حساب كمية المادة المراد معايرتها.
2. أن يكون التفاعل تاماً من اليسار إلى اليمين ، أي ألا يكون عكوساً.
3. أن يحصل التفاعل بسرعة كافية لإنهاء المعايرة خلال فترة زمنية قصيرة.
4. أن تتوفر الإمكانية لتحديد نهاية التفاعل بسهولة تامة.

ومن مزايا الطريقة الحجمية سرعة تنفيذ العملية نظراً لأن قياس الحجم يستغرق وقتاً أقل بكثير منه عند قياس الكتلة في التحليل الوزني ، كما أن التحليل الحجمي يخلو من العمليات الطويلة كالتجفيف والتحميص للحصول على كتلة الراسب في عمليات الترسيب (التحليل الوزني) .

2- تفاعلات التعديل

تدعى التفاعلات التي تتم بين الحموض والأسس التي يتم بين مكوناتها تبادل الشوارد دون تغير في رقم الأكسدة بتفاعلات التعديل .

وإن مبدأ المعايرة بالتعديل في الوسط المائي تعتمد على العلاقة التالية:

$$[H^+].[OH^-]=10^{-14} \qquad (5\text{-}1)$$

حيث يعبر ما داخل القوسين عن عدد الشوارد الغرامية للهيدروجين H^+ ، وللهيدروكسيل الموجودة في لتر من المحلول.

وللدلالة على حمضية أو أساسية الوسط يمكن أن تستعمل القيمة السالبة للوغاريتم العشري للتركيز، والذي يعبر عنه بالشكل التالي:

$$pH = -\log[H^+]$$

$$pOH = -\log[OH^-]$$

وتصبح العلاقة (5-1) على الشكل:

$$pH + pOH = 14$$

ويكون لدينا في الماء المقطّر أو في المحاليل المعتدلة:

$$[H^+]=[OH^-] \Rightarrow pH = pOH \Rightarrow pH = 7$$

أما في الوسط الحمضي ، فيكون:

$$[H^+]>[OH^-] \Rightarrow pH < pOH \Rightarrow pH < 7$$

وفي الوسط الأساسي:

$$[H^+]<[OH^-] \Rightarrow pH > pOH \Rightarrow pH > 7$$

ويمكن تقسيم تفاعلات تعادل الحموض مع الأسس إلى:

1-تفاعل تعادل حمض قوي مع أساس قوي:

تتشرد الحموض والأسس القوية تشرداً كاملاً في محاليلها المائيـــة ، وكنمـــوذج لهذه التعادلات يمكن أن تأخذ تفاعل التعادل الحاصل بين حمض كلـــور المـــاء وماءات الصوديوم.

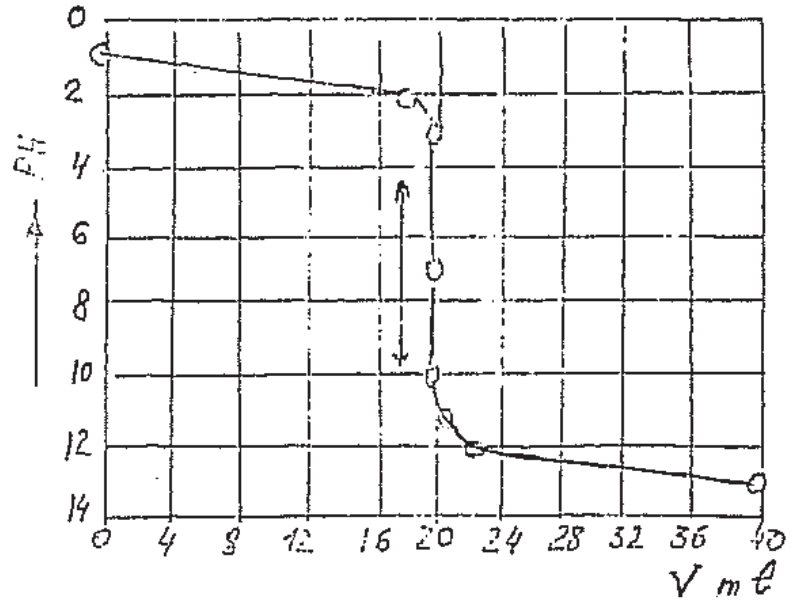
يتم التفاعل بين حمض كلور الماء و ماءات الصوديوم وفق ما يلي:

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

أو بالشكل:

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

تتغير درجة الحموضة في المحلول أثناء إضافة الأساس إلى الحمـــض خـــلال عملية المعايرة ، وتتوقف قيم pH المحلول على حجم الكميات المضافة مـــن الأساس وعلى تركيزها . ويدعى الخط البياني الـــذي يوضـــح تغيـــرات pH المحلول تبعاً لتغير حجم المحلول المضاف بمنحني المعايرة الشكل(1-5).



الشكل (1-5):منحني المعايرة لحمض قوي مع اساس قوي

2- تفاعل تعادل حمض قوي مع أساس ضعيف:

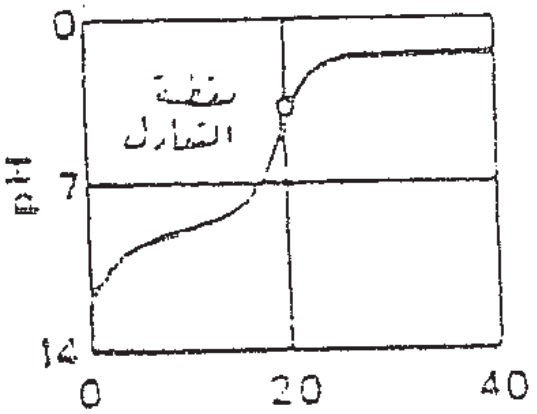
النموذج المثالي لهذا النوع من التعادلات هو تفاعل حمض كلور الماء مع ماءات الأمونيوم ، الذي يتم وفق التفاعل التالي:

$$\left(H^+ + Cl^-\right) + NH_4OH \rightarrow \left(NH_4^+ + Cl^-\right) + H_2O$$

ويمكن كتابة التفاعل السابق بالشكل:

$$H^+ + NH_4OH \Leftrightarrow NH_4^+ + H_2O$$

يتضح من هذا التفاعل أن نقطة التعادل تقع في المنطقة الحمضية (الشكل 2-5).



الشكل(2-5):منحني معايرة حمض قوي مع اساس ضعيف

3- تفاعل تعادل حمض ضعيف مع أساس قوي:

التفاعل النموذجي لهذا التعادل هو تفاعل حمض الخل مع ماءات الصوديوم ، الذي يتم بالشكل التالي:

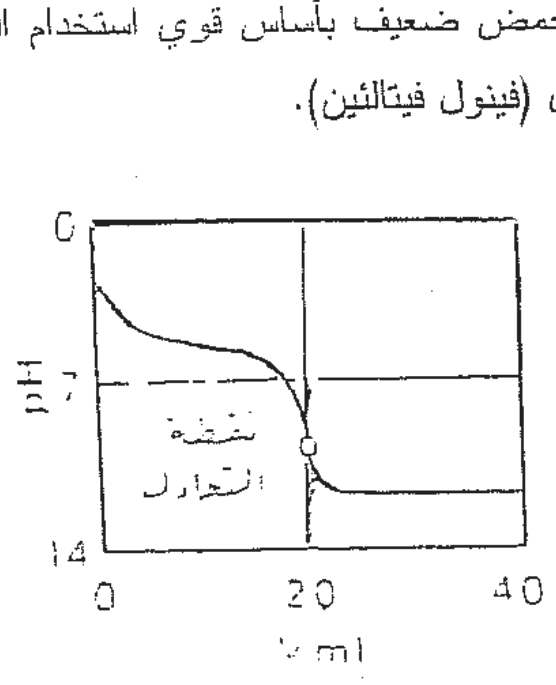
$$CH_3COOH + \left(Na^+ + OH^-\right) \Leftrightarrow \left(CH_3COO^- + Na^+\right) + H_2O$$

و يمكن كتابة التفاعل السابق على النحو التالي:

$$CH_3COOH + OH^- \Leftrightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

مما يعني أن هناك كمية من شوارد الهيدروكسيل غير المتعادلة تبقى في المحلول دون تعديل ، لذلك فإن نقطة التعادل سوف تتم في الوسط الأساسي (الشكل 3-5) ، وتحصل هناك قفزة لقيمة الـ pH في المجال (8-10) لذلك

يمكن عند معايرة حمض ضعيف بأساس قوي استخدام المشعرات التي يتغير لونها في هذا المجال (فينول فيتالئين).



الشكل(3-5) منحني معايرة حمض ضعيف مع اساس قوي

العمل المخبري

الأدوات والمواد اللازمة:

1- دورق مخروطي سعة $250\ cm^3$

2- بيشر سعة $100\ cm^3$

3- سحاحة مدرجة

4- ماصة

5- أسطوانة مدرجة

6- محلول ماءات الصوديوم 0.1 N ، ومحلول ماءات الأمونيوم 0.1 N

7- محلول حمض كلور الماء 0.1 N ، ومحلول حمض الخل 0.1 N

8- مشعرات مثل: برتقالي الميتيل، عباد الشمس، فينول فيتالئين.

الاختبار الأول:

1- املأ السحاحة بمحلول ماءات الصوديوم 0.1 N .

2- خذ حجماً ($V_2 = 10\ m^3$) من محلول حمض كلور الماء مجهول العيارية وضعه في دورق المعايرة المخروطي ، ثم أضف إليه قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل (لاحظ لون المشعر).

3- عاير المحلول بواسطة ماءات الصوديوم معلوم العيارية مع التحريك المستمر حتى ينقلب اللون دالاً على نهاية المعايرة ، سجل الحجم V_1 المستهلك من ماءات الصوديوم.

4- كرر التجربة باستخدام مشعرات أخرى مثل فينول فيتالئين، وعباد الشمس.

5- احسب عيارية الحمض من قانون المعايرة الأساسي.

6- احسب عدد غرامات الحمض المنحلة في لتر واحد من محلوله.

7- نظم جدولاً بالنتائج ، كالجدول (1-5):

الجدول 1-5

رقم التجربة	حجم محلول الحمض $V_2\ cm^3$	حجم محلول الأساس $V_1\ cm^3$	عيارية الحمض N_2	عيارية الأساس N_1	المشعر
	10				الفينول فتالئين
	10				عباد الشمس
	10				برتقالي الميتيل

الاختبار الثاني:

1- املأ السحاحة من جديد بمحلول ماءات الصوديوم 0.1 N .

2- خذ $10\ cm^3$ من محلول حمض الخل بواسطة الماصة وضعها في أرلينة المعايرة ، ثم أضف إليها قطرتين من فينول فيتالئين و لاحظ اللون الناتج.

3- عاير المحلول الحمضي بماءات الصوديوم قطرة قطرة مع التحريك المستمر حتى انقلاب اللون دالاً على نقطة التعادل.

4- سجل الحجم المستهلك من ماءات الصوديوم(V_1).

5- احسب نظامية حمض الخل واحسب تركيزه الوزني.

6- كرر التجربة باستخدام مشعرات أخرى , و حدّد المشعر المناسب منها لهذه المعايرة.

7- نظم جدولاً بالنتائج كالجدول 2-5

الجدول 2-5

رقم التجربة	حجم محلول الحمض $V_2\ cm^3$	حجم محلول الأساس $V_1\ cm^3$	عيارية الحمض N_2	عيارية الأساس N_1	المشعر
	10				الفينول فتالئين
	10				عباد الشمس
	10				برتقالي الميتيل

الاختبار الثالث:

معايرة أساس ضعيف بحمض قوي

1- اغسل السحاحة جيداً بالماء على عدة مرات.

2- املأ السحاحة بحمض كلور الماء 0.1 N .

3- خذ بواسطة الماصة $10\ cm^3$ من محلول ماءات الأمونيوم المجهول العيارية وضعها في أرلينة المعايرة ، ثم أضف إليها قطرتين من برتقالي الميتيل.

4- عاير محلول ماءات الأمونيوم بالمحلول الحمضي قطرةً فقطرة حتى انقلاب اللون.

5- حدِّد حجم الحمض اللازم للمعايرة.

6- أعد التجربة باستخدام مشعرات أخرى ، ثم بين المناسب منها لهذا النوع من المعايرة .

7- احسب نظامية ماءات الأمونيوم.

8- نظم جدولاً بالنتائج كالجدول 5-3 .

الجدول 3-5

رقم التجربة	حجم محلول الحمض $V_2\ cm^3$	حجم محلول الأساس $V_1\ cm^3$	عيارية الحمض N_2	عيارية الأساس N_1	المشعر
	10				الفينول فتالئين
	10				عباد الشمس
	10				برتقالي الميتيل

3- معايرة حمض متعدد الوظيفة ومعايرة مزيج حمضي

مقدمـــــة:

تحتوي الحموض متعددة الوظيفة مثل حمض الكبريت وحمض والفوسفور على أكثر من هيدروجين قابل للتشرد علماً أن تشرد هذه الحموض يحدث تـــدريجياً وعلى مراحل. لندرس حمض الفوسفور الذي يتشرد على ثلاث مراحل :

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 8\times10^{-3}$$

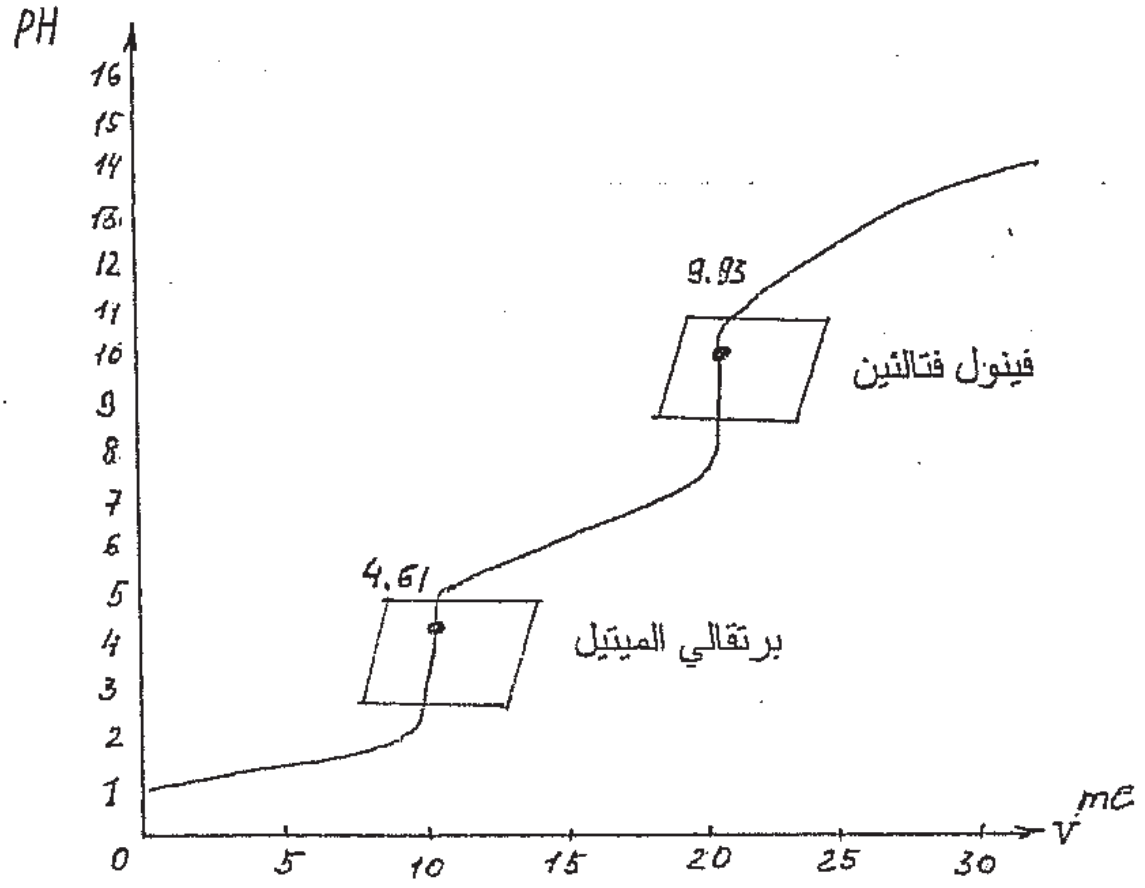
$$H_3PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-2} \qquad K_2 = 6\times10^{-8}$$

$$H_3PO_4^- 2 \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{-3} \qquad K_3 = 22\times10^{-13}$$

وعند معايرة حمض الفوسفور بماءات الصوديوم، يتم أولاً تعديل شـــوارد H^+ الناتجة عن التشرد الأول قبل أن يتشرد الهيدروجين الثاني، عملياً وفقاً للتفاعل:

$$H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$$

وتوافق نقطة تعادل هذا التفاعل القيمة 4.66 على سلم لـــــ pH. تتعـــين هـــذه النقطة تجريبياً بتحديد موقع القفزة الأولى لـــ pH المحلول على منحني المعايرة باستخدام مشعر برتقالي الميتيل (الشكل4 -5).



(الشكل 4–5) منحني معايرة حمض الفوسفور بماءات الصوديوم

والمكافئ الغرامي لحمض الفوسفور في هذه الحالة يساوي:

$$E_{q\,H_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{1} = 98$$

ويتم عند الإضافة اللاحقة لمحلول ماءات الصوديوم تعديل شوارد H^+ الناتجة عن التشرد الثاني الضعيف للحمض ($K_2 = 6 \times 10^{-8}$) حسب المعادلة:

$$NaH_2PO_4 + NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + H_2O$$

وتقع نقطة تعادل هذا التفاعل عند القيمة pH = 9.93 ، حيث يحدث الانعطاف الثاني في منحني المعايرة. وتحدد هذه النقطة تجريبياً بتحديد موقع القفزة الثانية على منحني المعايرة باستعمال مشعر الفينول فتاليئين.

الوزن المكافئ لحمض الفوسفور في هذه الحالة يساوي نصف وزنه الجزيئي:

$$E_{qH_3PO_4} = \frac{M_{H_3PO_4}}{2} = 49$$

الوظيفة الثالثة لحمض الفوسفور فهي ضعيفة جـــدا ($K_3 = 2.2\times10^{-13}$) ولا يمكن معايرتها مباشرة في المحلول المائي. إذاً لا يمكن معايرة حمض الفوسفور لحمض ثلاثي الوظيفة وفقاً للتفاعل:

$$H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$$

لأن الملح الناتج هو ملح حمض ضعيف و أساس قوي تبدي شرسبته ميلاً شديداً لضم بروتونات الماء محررة شوارد الهيدروكسيل كما في التوازن التالي:

$$PO_4^{-3} + H_2O \Leftrightarrow HPO_4 + OH^-$$

لذلك تتم معايرة الهيدروجين الثالث لحمض الفوسفور بترسيب شاردة الفوسفات على شكل ملح صعب الانحلال كفوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ بعـــد تعـــديل الهيدروجين الثاني، حيث يتحرر الهيدروجين الثالث، الذي يمكن عندئذ معايرته باستعمال مشعر الفينول فتالئين:

$$2HPO_4^{-2} + 3Ca^{+2} \Leftrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

ويكون الوزن المكافئ لحمض الفوسفور في هذه الحالة مساوياً وزنه الجزيئـــي مقسوماً على 3. ويختلف الأمر تماماً في الحموض متعددة الوظيفة لأن التشـــرد التدريجي لهذه الحموض لا ينعكس على سلوك منحنيات معايرتها التي يكون لها نفس شكل منحنيات معايرة الحموض أحادية الوظيفة.

وهكذا تظهر على منحني معايرة حمض الكبريت نقطة انعطاف واحدة كما هـــو الحال في حمض كلور الماء أحادي الوظيفة. ويعلل ذلك بأن الفرق بـــين قـــوة تشرد الهيدروجين الأول والثاني في حمض الكبريت ليس كافياً لمعايرة كل منها على حدى:

$H_2SO_4 \Leftrightarrow HSO_4^- + H^+$ K_1 كبير جداً

$$HSO_4^- \Leftrightarrow SO_4^{-2} + H^+ \qquad K_2 = 2\times10^{-2}$$

وبعبارة أخرى، لا يمكن معايرة حمض الكبريت على مرحلتين، بل يعاير دائماً على مرحلة واحدة، يتعدل فيها الهيدروجينان في آن واحد وذلك بوجود أي مشعر يغير لونه في مجال واسع من الـ pH يتراوح بين (10 - 4) .

وعند معايرة مزيج حمضي كالمزيج المكون من H_2SO_4 و H_3PO_4 بمحلول ماءات الصوديوم، يتعدل بآن واحد كامل حمض الكبريت والوظيفة الأولى من حمض الفوسفور باستعمال مشعر برتقالي الميتيل كما يلي:

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$H_3PO_4 + NaOH \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + H_2O$$

إن متابعة إضافة ماءات الصوديوم بعد ذلك تؤدي إلى تعديل الوظيفة الثانية لحمض الفوسفور وتكشف نقطة التعادل لهذه الوظيفة باستخدام مشعر الفينول فتالئين.

العمل المخبري

الأدوات والمواد اللازمة للتجربة:

سحاحة ، ماصة سعة 10ml، أرلينة معايرة سعة 150 ml ، قمع صغير، بيشر سعة 150 ml.

محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1N) ، مشعرات (برتقالي الميتيل – فينول فتالئين) ، محلول حمض الفوسفور (0.1N)، المحلول المجهول (مزيج من حمض الكبريت وحمض الفوسفور).

التجربة الأولى:

معايرة حمض الفوسفور:

1- جهز سحاحة بمحلول ماءات الصوديوم 0.1 N.

2- خذ بالماصة 10 ml من حمض الفوسفور وضعها في أرلينة معايرة،وأضف إليها قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل.

3- عاير بمحلول ماءات الصوديوم الموجود في السحاحة.

4- دون الحجم (V_1) الذي يبدأ عنده انقلاب اللون (حجم NaOH اللازم لمعايرة الوظيفة الأولى من حمض الفوسفور).

5- أضف بعد ذلك إلى الأرلينة قطرتين من الفينول فتالئين وتابع المعايرة حتى انقلاب لون المشعر.

6- دون الحجم (V_2) أي حجم NaOH اللازم لهذه المعايرة (معايرة الوظيفة الثانية من حمض الفوسفور).

7- أعد التجربة ثلاث مرات وسجل نتائجك في الجدول المرفق.

رقم التجربة	حجم محلول ماءات الصوديوم 0.1N اللازم للمعايرة بوجود		
	برتقالي الميتيل V_1	الفينول فتالئين V_2	برتقالي الميتيل + الفينول فتالئين $V_1 + V_2$
1			
2			
3			
القيمة الوسطى			

9- احسب نظامية حمض الفوسفور مستخدماً القيمة المتوسطة لحجوم ماءات الصوديوم المستهلكة في المعايرة.

10- احسب تركيز حمض الفوسفور معبراً عنه بالغرام في الليتر على اعتبار أن الحمض ثنائي الوظيفة.

التجربة الثانية:

معايرة مزيج من حمض الفوسفور وحمض الكبريت:

1- املأ السحاحة بمحلول ماءات الصوديوم 0.1 N.

2- ضع في أرلينة المعايرة 10 ml من المزيج الحمضي المجهول العيار.

3- أضف إلى الأرلينة قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل وعاير بمحلول ماءات الصوديوم الموجودة في السحاحة حتى انقلاب اللون.

4- سجل (V_1) حجم NaOH اللازم لمعايرة كامل حمض الكبريت والوظيفة الأولى لحمض الفوسفور.

5- أضف الآن إلى محلول الأرلينة قطرتين من مشعر الفينول فتالئين وتابع المعايرة حتى انقلاب لون المشعر من جديد.

6- سجل V_2 حجم NaOH اللازم لمعايرة الوظيفة الثانية من حمض الفوسفور

7- أعد التجربة ثلاث مرات وسجل نتائجك في الجدول التالي:

رقم التجربة	حجم محلول ماءات الصوديوم 0.1N اللازم للمعايرة بوجود			
	برتقالي الميتيل V_1	الفينول فتالئين V_2	$V_1 - V_2$	$2V_2$
1				
2				
3				
القيمة الوسطى				

8- احسب نظامية كل من حمض الكبريت وحمض الفوسفور في المزيج، وكذلك تركز كل منهما مقدراً بالغرام / ليتر في المزيج المعطى ملاحظاً أن $2V_2$ تمثل حجم NaOH اللازم لتعديل الوظيفة الأولى والثانية من حمض الفوسفور. و($V_1 - V_2$) تعبر عن حجم NaOH اللازم لتعديل حمض الكبريت بمفرده.

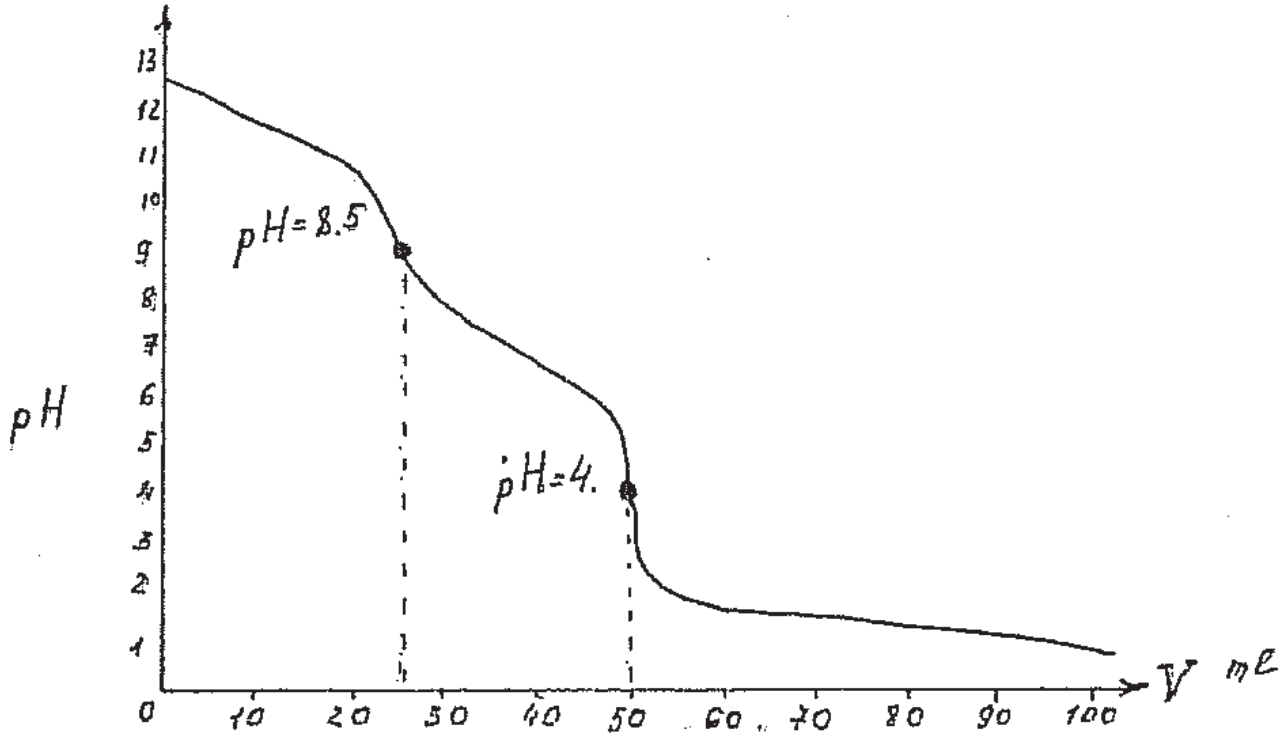
معايرة أساس متعدد الوظيفة ومعايرة مزيج قلوي.

مقدمـــــه:

يتم تعديل الأسس متعددة الوظيفة بالحموض كحمض كلور الماء فكربونات الصوديوم يتم تعديلها على مرحلتين :

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaHCO_3 + NaCl$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2$$

يتم التعديل الأول عند pH = 8.5 ، لذلك يستعمل مشعر الفينول فتالئين في كشف نهايته، علماً أن هذه النهاية ليست دقيقة، كما يوضح ذلك الشكل(5 –5)



منحني معايرة محلول Na_2CO_3(0.1N) بحمض كلور الماء (0.1N)

ويكون المكافئ الغرامي لكربونات الصوديوم في هذه الحالة:

$$E_{q\,Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{1} = 106$$

أما التعديل الثاني فهو أوضح من الأول ويمكن تعيين نقطة نهايته بدقة أكبر ويحصل عند pH = 4 لذلك يستعمل مشعر برتقالي الميثيل في كشفه، ويكون في هذه الحالة المكافئ الغرامي لكربونات الصوديوم مساوي:

$$E_{q\,Na_2CO_3} = \frac{M_{Na_2CO_3}}{2} = 53$$

ولدى معايرة مزيج قلوي من كربونات الصوديوم وماءات الصوديوم بمحلول حمضي بوجود مشعر الفينول فتالئين. تتعاير كل من ماءات الصوديوم والوظيفة الأولى من الكربونات ثم يضاف مشعر برتقالي الميتيل ونتابع المعايرة حتى انقلاب لون المشعر، حيث تتم معايرة الوظيفة الثانية للكربونات.

القسم العملي:

هدف التجربة: معايرة أساس متعدد الوظيفة ومعايرة مزيج قلوي

الأدوات والمواد اللازمة:

- جميع الأدوات المستعملة في معايرة الحمض متعدد الوظيفة ومعايرة المزيج القلوي .
- حمض كلور الماء 0.1 N
- محلول كربونات الصوديوم 0.1 N
- المحلول المجهول (مزيج قلوي من ماءات الصوديوم وكربونات الصوديوم.
- مشعرات (برتقالي الميتيل – فينول فتالئين).

التجربة الأولى:

معايرة محلول من كربونات الصوديوم:

1- نظف السحاحة جيداً من NaOH، ثم املأها بمحلول حمض كلور الماء 0.1N .

2- خذ بالماصة 10 ml من محلول كربونات الصوديوم وضعها في أرلينة معايرة وأضف قطرتين من مشعر الفينول فتالئين.

3- عاير بمحلول حمض كلور الماء الموجود في السحاحة حتى انقلاب اللون.

4- سجل V_1 حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة الوظيفة الأولى لكربونات الصوديوم.

5- أضف بعد ذلك إلى الأرلينة قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل وتابع المعايرة حتى انقلاب اللون.

6- سجل V_2 حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة الوظيفة الثانية .

7- اجمع V_1 و V_2 للحصول على حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة كامل الكربونات.

8- أعد التجربة ثلاث مرات وسجل نتائجك في الجدول:

رقم التجربة	حجم محلول حمض كلور الماء 0.1N المستهلك بوجود		
	الفينول فتالئين V_1	برتقالي الميتيل V_2	$V_1 + V_2$
1			
2			
3			
القيمة الوسطى			

9- احسب نظامية كربونات الصوديوم مستخدماً القيمة الوسطى لحجموم HCl المستهلكة في المعايرة.

10- احسب تركيز الكربونات معبراً عنها بالغرام/ ليتر على اعتبار أنها ثنائية التكافئ.

التجربة الثانية:

معايرة مزيج من ماءات الصوديوم وكربونات الصوديوم:

1- املأ السحاحة بمحلول حمض كلور الماء 0.1 N

2- ضع في أرلينة المعايرة 10 ml من المزيج القلوي المجهول العيار.

3- أضف إلى الأرلينة قطرتين أو ثلاثاً من مشعر الفينول فتالئين وعاير بمحلول HCl الموجود في السحاحة حتى انقلاب لون المشعر.

4- سجل V_1 حجم HCl اللازم لمعايرة كامل ماءات الصوديوم والوظيفة الأولى من الكربونات.

5- أضف إلى محلول الأرلينة قطرتين من مشعر برتقالي الميتيل وتابع المعايرة حتى انقلاب لون المشعر من جديد.

6- سجل V_2 حجم HCl اللازم لمعايرة الوظيفة الثانية للكربونات.

7- أعد التجربة ثلاث مرات ثم رتب النتائج في الجدول.

رقم التجربة	حجم محلول حمض كلور الماء 0.1N اللازم للمعايرة بوجود			
	الفينول فتالئين V_1	برتقالي الميثيل V_2	$V_1 - V_2$	$2V_2$
1				
2				
3				
القيمة الوسطى				

8- احسب نظامية كل من ماءات الصوديوم وكربونات الصوديوم في المـزيج، وكذلك تركيز كل منهما مقدراً بالغرام/ لبتر في هذا المزيج، علماً أن $2V_2$ تمثل حجم HCl اللازم لمعايرة الوظيفتين الأولى والثانيـة مـن الكربونـات، وأن (V_1-V_2) تعبر عن حجم HCl اللازم لمعايرة ماءات الصوديوم.

الفصل السادس

مبادئ التحليل الكيفي

1- مقدمة :

يهدف التحليل الكيميائي إلى معرفة تركيب المواد، وتتم هذه المعرفة على مرحلتين: تتضمن المرحلة الأولى معرفة ما العناصر والمركبات الكيميائية الموجودة ، بينما تتضمن الثانية معرفة كمية هذه العناصر والمركبات. وتبعاً لذلك يقسم التحليل الكيميائي إلى قسمين أساسيين:

أ – التحليل الكيفي (الوصفي): ويهدف إلى الكشف عن تركيب مركب كيميائي ما، أو مزيج من عدة مركبات.

ب – التحليل الكمي: ويهدف إلى تعيين الكمية النسبية للمكونات المختلفة لمادة معينة. هذا القسم دراسة التفاعلات الأساسية الخاصة بالتحليل الكيفي اللاعضوي هادفين من وراء ذلك إلى تطبيق بعض المبادئ التي تمر معنا في مقرر الكيمياء العامة حالياً وفي مقرر الكيمياء التحليلية لاحقاً كالقانون الدوري لمندلييف، وقانون فعل الكتلة والتوازن الكيميائي ونظرية التشرد الكهرليتي وجداء الانحلال وغيرها .. كما نهدف من وراء ذلك إلى إفساح المجال أمام الطالب لدراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية لعدد من الشوارد والمركبات التي تكونها، وإلى تمرين الطالب على استعمال الأدوات والمواد الكيميائية وإتقان الأساليب والعمليات المخبرية.

2- طرائق التحليل الكيفي

يمكن الكشف عن مختلف العناصر الكيميائية ومركباتها اعتماداً على صفاتها الفيزيائية (الحالة الفيزيائية، اللون، الرائحة، القدرة على الانصهار والتسامي، القدرة على الذوبان في الماء والمذيبات الأخرى ..الخ)، وعلى

صفاتها الكيميائية (التأثر بالحموض والأسس والأملاح وعوامل الأكسدة وعوامل الإرجاع).

وغالباً تحدد الحالة الفيزيائية للمادة الكيميائية الخاضعة للتحليل (فيما إذا كانت صلبة او سائلة) الطريقة المتبعة في التحليل، ويمكن تبعاً لذلك التمييز بين طريقتين رئيسيتين للتحليل:

أ – **الطريقة الجافة:** وهي الطريقة المتبعة في التحري عن مكونات المادة المختبرة وهي بحالتها الصلبة. ويتلخص التحليل بهذه الطريقة باختبار قدرة المادة على تلوين لهب عديم اللون (اختبار اللهب)، أو قدرتها على تلوين الصهارة (اختبار تكوين خرزات ملونة)، أو قدرتها على تشكيل مركبات ملونة أو إطلاق غازات مميزة عند السحق مع كاشف صلب (طريقة السحق) ..

ب– الطريقة الرطبة: وهي الطريقة المتبعة عادة في الشروط المخبرية، وتعتمد هذه الطريقة على تحويل المادة المدروسة إلى محلول عن طريق إذابتها في الماء (أو في محلات أخرى كحمض الخل أو حمض كلور الماء أو حمض الآزوت أو غير ذلك من الحموض في حال كون المادة صعبة الانحلال في الماء)، ومن ثم يكشف عن الشوارد في المحلول الناتج بإضافة الكاشف المناسب.

ويمكن الاستدلال على حدوث التفاعل من خلال:

أ– ظهور راسب: كما في المثال التالي:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

ب– انحلال الراسب: مثال:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow \left[Ag(NH_3)_2\right]Cl + 2H_2O$$

جـ – تغير في لون المحلول: مثال:

$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

د – تصاعد غاز: مثال:

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

استناداً إلى حجم المحلول المأخوذ وكمية المادة المنحلة فيه والتقنية المتبعة، تقسم طريقة التحليل الرطب إلى:

1- طريقة التحليل الماكروئي (الطريقة الغرامية):

يجري التحليل بهذه الطريقة باستخدام كميات كبيرة من المواد تتراوح بين (1-10) غ من المادة الجافة أو (10-100) مل من محلولها. وتجري التفاعلات في هذه الحالة في أنابيب اختبار عادية وتفصل الرواسب بواسطة ورق الترشيح.

2- طريقة التحليل الميكروئي (الطريقة المليغرامية):

تقل فيها الكميات المستعملة بمقدار (100-1000) مرة عن الكميات المستعملة في الطريقة السابقة، حيث يستعمل 1 مغ من المادة الجافة أو 0.1 مل من محلولها. وهناك عدة أنواع للتحليل الميكروئي أهمها التحليل الميكروئي البلوري والتحليل الميكروئي النقطي. تجري التفاعلات هنا على زجاجات ساعة أو على صفائح خاصة، وفي بوائق خزفية أو على سطوح ورق الترشيح.

3- طريقة التحليل شبه الميكروئي (الطريقة السانتغرامية):

وتشغل مكاناً متوسطاً بين الطريقتين السابقتين، فهي تتطلب حوالي50 مغ من المادة الجافة أو حوالي1 مل من محلولها. ولا بد عند العمل بهذه الطريقة من استخدام أدوات خاصة وتقنية معينة في تنفيذ مختلف العمليات التحليلية.

4- طريقة التحليل الكيفي العادية:

ويتم في هذه الطريقة استخدام من (50 -150) ملغ من المادة الجافة المراد تحليلها، أو (1.5-3) مل من محلولها، وتجري التفاعلات بهذه الطريقة في أنابيب اختبار عادية، وتفصل الرواسب المتكونة بالترشيح والغسل.

وسنتبع في دراستنا الطريقة الأخيرة، باعتبار أنها لا تتطلب كميات كبيرة من المواد الكيميائية ، كما أنها لا تتطلب استعمال أدوات وتقنيات خاصة، وتعطي في الوقت نفسه نتائج مرضية، خاصة عند العمل بدقة وأناة.

3- شروط إجراء التجارب الكيفية

لا بد عند إجراء التحليل الكيفي من التقيد بشروط معينة كي تكون النتائج دقيقة، وتتعلق هذه الشروط بـــ:

أ - **تفاعل الوسط (الـ pH)**: ويعد من الشروط الهامة الواجب أخـــذها بعـــين الاعتبار عند إجراء التجارب الكيفية. فمن المستحيل مثلاً الكشف عن شوارد الكالسيوم Ca^{2+} بواسطة أوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$ فـــي وســـط حمضي قوي، لأن أوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 تنحـــل فـــي الحمـــوض القوية. كذلك لا يمكن الحصول على راسب كلوريد الفضة AgCl في وسط نشادري نظراً لانحلال هذا الراسب في ماءات الأمونيوم NH_4OH.

ب - **درجة حرارة المحلول**: هناك الكثير من التفاعلات الكيميائية التي يمكـــن إتمامها والمحلول بارد، أي في درجة حرارة المخبـــر (أو حتـــى بتبريـــد الأنبوب تحت الماء). بينما يتطلب إتمام تفاعلات أخرى تســـخين المحلـــول حتى درجة حرارة معينة.

جـ - **تركيز الشاردة المدروسة**: ويعد من الشروط الهامة في التحليل الكيفـــي. وهنا يمكن التمييز بين نوعين من التفاعلات: تفاعلات شـــديدة الحساســـية، وأخرى ضعيفة الحساسية. فإذا كان المركب المتشكل ضـــعيف الانحـــلال ويظهر على شكل راسب حتى عندما يكون تركيز الشاردة المدروسة قليلاً، وصف التفاعل بأنه عالي الحساسية. أما عندما يكون المركب المتشكل جيد الانحلال في الماء فإن التفاعل يوصف بأنه ضعيف الحساسية.

د- **نوعية التفاعل**: تكتسب نوعية التفاعل أهمية خاصة في التحليل الكيفي. ويمكن تبعاً لذلك التفريق بين نوعين من التفـــاعلات: تفـــاعلات نوعيـــة، وأخرى مختارة. ويقصد بالتفاعل النوعي ذلك التفاعل الذي يسمح بالكشـــف عن شاردة ما بوجود الشوارد الأخرى، مثال ذلك الكشـــف عـــن شـــاردة الأمونيوم NH_4^+ بتأثير الأسس القوية والتسخين، أما التفاعـــل المختـــار فيقصد به ذلك التفاعل الذي يعطي تأثيراً خارجياً متشابهاً مع عدة شوارد في

آن واحد، فأوكزالات الأمونيوم مثلاً تشكل رواسب مع العديد من الشوارد (.. Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}).

وتبعاً لنوعية التفاعل تقسم الكواشف Reagents المستخدمة في التحليل الكيفي اللاعضوي إلى قسمين رئيسين: يشمل القسم الأول تلك الكواشف التي تعطي في شروط معينة تفاعلاً مميزاً مع شاردة واحدة فقط، وتدعى مثل هذه الكواشف بالكواشف النوعية (الخاصة). على حين يشمل القسم الثاني الكواشف التي تعطي تفاعلات متشابهة مع عدة شوارد، وتدعى هذه الكواشف بكواشف الفئات.

التحليل الكيفي للشرجبات

تقسيم الشرجبات إلى فئات تحليلية

يمكن تقسيم الشرجبات Cations اعتماداً على بعض الخواص المشتركة (كانحلالية كربوناتها، كباريتها، كلوريداتها وماءاتها)...الخ إلى ست مجموعات أو فئات تحليلية، تضم كل مجموعة منها الشرجبات التي تسلك سلوكاً متشابهاً اتجاه كاشف معين يدعى بكاشف الفئة.

الفئة الأولى:

تشتمل هذه الفئة ثلاث شرجبات هي: الفضة Ag^{+}، والرصاص Pb^{2+}، والزئبقي Hg_2^{2+} . وكاشف هذه الفئة هو حمض كلور الماء HCl الممدد ، حيث تترسب جميع شرجبات هذه الفئة بواسطة حمض كلور الماء الممدد على شكل كلوريدات.

الفئة الثانية:

تضم كل من الشرجبات التالية: الزرنيخ As^{5+} والزرنيخي As^{3+}، الأنتموان Sb^{5+} والأنتموانى Sb^{3+} ، القصدير Sn^{4+} والقصديري Sn^{2+} ، النحاس Cu^{2+} ، الكادميوم Cd^{2+} ، البزموت Bi^{3+} ، الزئبق Hg^{2+} ، والرصاص Pb^{2+} . كاشفها مركب كبريت الهيدروجين H_2S في وسط محمض بحمض كلور الماء، حيث تترسب جميع شرجبات هذه الفئة بواسطة شوارد الكبريت S^{2-} في وسط حمضي على شكل كباريت.

الفئة الثالثة:

تشتمل هذه الفئة على أربع شرجبات هي: الحديد Fe^{3+} ، الحديدي Fe^{2+} ، الألمنيوم Al^{3+} ، والكروم Cr^{3+}. كاشف هذه الفئة هو ماءات الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم ، فجميع شرجبات هذه الفئة تترسب بواسطة NH_4OH بوجود NH_4Cl على شكل ماءات.

الفئة الرابعة:

تشمل هذه الفئة الشرجبات التالية: التوتياء Zn^{2+} ، الكوبالت Co^{2+} ، النيكل Ni^{2+} ، والمنغنيز Mn^{2+}. وكاشفها هو مركب كبريت الهيدروجين H_2S في وسط نشادري، فجميع الشرجبات التابعة لهذه الفئة تترسب بواسطة شوارد S^{2-} في وسط نشادري على شكل كباريت.

الفئة الخامسة:

وتضم الشرجبات التالية: الكالسيوم Ca^{2+} ، الباريوم Ba^{2+} ، والسترونسيوم Sr^{2+}. كاشف هذه الفئة هو كربونات الأمونيوم في وسط نشادري، حيث تترسب جميع شرجبات هذه الفئة بواسطة $(NH_4)_2CO_3$ في وسط نشادري على شكل كربونات.

الفئة السادسة:

تشتمل هذه الفئة على أربع شرجبات هي: المغنزيوم Mg^{2+}، الصوديوم Na^+، البوتاسيوم K^+، والأمونيوم NH_4^+ . ولا يوجد كاشف يرسب جميع شرجبات هذه الفئة، لذلك يكشف عن كل شرجبة على حدة.

الفئة التحليلية الأولى

تضم هذه الفئة شوارد الفضة Ag^+، الرصاص Pb^{2+}، والزئبقي Hg_2^{2+}.
وكاشف هذه الفئة هو حمض كلور الماء الممدد، حيث يشكل رواسب بيضاء اللون من $AgCl$، $PbCl_2$، Hg_2Cl_2.

أولاً- تفاعلات شاردة الفضة Ag^+

معظم أملاح شاردة الفضة غير ذوابة، أو ضعيفة الذوبان في الماء، وتتفكك بتأثير الضوء عليها، وتتصف المحاليل المائية لهذه الشاردة بأنها عديمة اللون.

1- التفاعل مع حمض كلور الماء HCl الممدد:

يشكل حمض كلور الماء الممدد مع شاردة الفضة راسباً أبيض من كلور الفضة $AgCl$، وذلك وفق المعادلة التالية:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

وتكتب المعادلة السابقة بشكل شاردي على النحو التالي:

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

لا ينحل $AgCl$ في الحموض الممددة ، لكنه ينحل في ماءات الأمونيوم ويرافق ذلك تشكل شاردة معقدة هي شاردة الفضة النشادرية $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$$

وعند تحميض المحلول بحمض الآزوت الممدد يعود الراسب الأبيض $(AgCl)$ للتشكل من جديد:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3$$

كما ينحل $AgCl$ في محلول سيانيد البوتاسيوم ليتشكل معقد ذواب من الشكل $KAg(CN)_2$:

$$AgCl + 2KCN \rightarrow KAg(CN)_2 + KCl$$

يتفكك AgCl بتأثير الضوء، ويرافق ذلك تحرر الفضة المعدنية وتحول لون الراسب إلى الرمادي فالأسود.

2 – التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

تعطي شاردة الفضة مع الأسس القوية راسباً بني اللون من أكسيد الفضة Ag_2O، الذي يتشكل من ماءات الفضة غير الثابتة:

$$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow 2AgOH\downarrow + 2NaNO_3$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O\downarrow + H_2O$$

يذوب Ag_2O في ماءات الأمونيوم معطياً معقد الفضة النشادري:

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

3 – التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

يتكون راسب بلون أحمر آجري من كرومات الفضة Ag_2CrO_4:

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$$

تذوب كرومات الفضة في حمض الآزوت وفي ماءات الأمونيوم، لكنها لا تذوب في حمض الخل.

4 – التفاعل مع يود البوتاسيوم KI:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة الفضة راسباً أصفر من يود الفضة AgI:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

لا يذوب هذا الراسب في ماءات الأمونيوم، بل يبيض لونه، لكنه يذوب في محلول سيانيد البوتاسيوم KCN لتتشكل شاردة الفضة المعقدة $[Ag(CN)_2]^-$.

5 – التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتشكل راسب أصفر اللون من فوسفات الفضة Ag_3PO_4:

$$3Ag^+ + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Ag_3PO_4\downarrow + H_2PO_4^-$$

ب- إرجاع شوارد الفضة:

يمكن إرجاع شاردة الفضة Ag^+ إلى فضة معدنية Ag بواسطة الفورم الدهيد في وسط نشادري مع التسخين:

$$2Ag^+ + 3NH_4OH + HCOH \rightarrow 2Ag\downarrow + HCOO^- + 3NH_4^+ + 2H_2O$$

ويمكن أيضاً أن تحدث عملية الارجاع بواسطة شوارد المنغنيز Mn^{2+} في وسط قلوي:

$$2Ag^+ + Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

تجارب مخبرية على شاردة الفضة:

أ- ضع في لأنبوب اختبار 2-3 مل من محلول شاردة الفضة ثم أضف إليها وبشكل تدريجي حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد وحرك الأنبوب جيداً. ماذا تلاحظ هل تشكل راسب ؟ ما لونه ؟ اكتب معادلة التفاعل.

اترك المزيج يركد قليلاً، ثم افصل الراسب عن الرشاحة بالإبانة واقسمه إلى ثلاثة أقسام: اترك القسم الأول جانباً ولاحظ تغير لونه بمرور الزمن معللاً ذلك. أضف إلى القسم الثاني ماءً مغلياً أو ساخناً ملاحظاً فيما إذا كان كلوريد الفضة سينحل في الماء الغالي أم لا. أما القسم الثالث من الراسب فأضف إليه محلول ماءات الأمونيوم وحركه جيداً، ماذا تلاحظ ؟ هل ينحل الراسب ؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف الآن إلى المحلول الناتج بضع نقاط من حمض الآزوت الممدد حتى يتقلب لون ورقة عباد الشمس إلى الأحمر، ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب- خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الفضة وأضف إليه الحجم نفسه من ماءات الصوديوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب؟ اكتب معادلة التفاعل.

ج – أضف 1 مل من محلول كرومات البوتاسيوم إلى أنبوب اختبار يحوي 3 مل من محلول شاردة الفضة فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب واقسمه إلى ثلاثة أقسام: أضف للقسم الأول حمض الآزوت الممدد، وللثاني ماءات الأمونيوم وللثالث حمض الخل ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذه المحاليل.

د– ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الفضة وأضف إليه الحجم نفسه من محلول يود البوتاسيوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل.

افصل الراسب ثم اقسمه إلى قسمين: أضف للأول محلول ماءات الأمونيوم وللثاني محلول سيانيد البوتاسيوم ملاحظاً انحلال الراسب في كلا المحلولين.

و – خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الفضة وأضف إليها حجماً مماثلاً من الماء المقطر، ثم أضف 2 مل من محلول ماءات الأمونيوم و1 مل من محلول الفورم ألدهيد. حرك جيداً، ثم سخن على حمام مائي، ماذا تلاحظ ؟ اكتب المعادلة.

ثانياً– تفاعلات شاردة الرصاص Pb^{2+}:

معظم أملاح الرصاص ضعيفة الذوبان في الماء باستثناء نترات الرصاص $Pb(NO_3)_2$ سريع الذوبان ، والذي يستخدم عادة في الأغراض المخبرية. وتتصف المحاليل المائية لشاردة الرصاص بكونها عديمة اللون.

1 – التفاعل مع HCl الممدد:

تعطي شاردة الرصاص مع حمض كلور الماء الممدد راسباً أبيض اللون من كلور الرصاص $PbCl_2$:

$$Pb(NO_3)_2 2HCl \rightarrow PbCl_2 \downarrow +2HNO_3$$

يذوب هذا الراسب في الماء الساخن ويترسب ثانية بالتبريد، كما يذوب في كمية زائدة من حمض كلور الماء المركز، لكنه لا يذوب في ماءات الأمونيوم.

وبإضافة محلول كرومات البوتاسيوم فإن كلور الرصاص يتحول إلى كرومات الرصاص ذات اللون الأصفر.

2- التفاعل مع الأسس القوية NaOH و KOH ، والضعيفة NH_4OH:

تعطي الأسس مع شاردة الرصاص راسباً أبيض من ماءات الرصاص $Pb(OH)_2$:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow \quad \text{أو} \quad H_2PbO_2$$

لا ينحل هذا الراسب في ماءات الأمونيوم ، لكنه ينحل في الحموض والأسس القوية:

$$Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$
$$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

تدعى الشاردة PbO_2^{2-} بشاردة الرصاصيت.

3- التفاعل مع حمض الكبريت H_2SO_4:

يعطي حمض الكبريت الممدد وأملاحه مع شاردة الرصاص راسباً أبيض من كبريتات الرصاص $PbSO_4$:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

لاينحل هذا الراسب في زيادة من الكاشف، لكنه ينحل في محاليل الأسس القوية والساخنة معطياً مركبات الرصاصيت:

$$PbSO_4 + 4KOH \rightarrow K_2PbO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

4_ التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

يتكون راسب أصفر من كرومات الرصاص $PbCrO_4$:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$$

تنحل كرومات الرصاص في الأسس القوية معطية مركبات الرصاصيت:

$$PbCrO_4 + 4OH \rightarrow PbO_2^{2-} + 2H_2O$$

كما ينحل هذا الراسب في حمض الآزوت المركز، لكنه لا ينحل في ماءات الأمونيوم أو في حمض الخل.

5- التفاعل مع يود البوتاسيوم KI:

يتشكل راسب أصفر من يود الرصاص PbI_2:

$$Pb(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow PbI_2 \downarrow +2KNO_3$$

يذوب هذا الراسب في زيادة من الكاشف مكوناً مركباً معقداً منحلاً:

$$PbI_2 + 2KI \rightarrow K_2[PbI_4]$$

كما يذوب في الماء الساخن المحمَّض بحمض الخل، إلا أنه بعد تبريد المحلـول تتكون بلورات صفراء ذهبية اللون من PbI_2.

6- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتشكل راسب أبيض من فوسفات الرصاص $Pb_3(PO_4)_2$:

$$3Pb^{2+} + 4HPO_4^{2-} \rightarrow Pb_3(PO_4)_2 \downarrow +2H_2PO_4^-$$

الراسب المتكون قليل الذوبان في حمض الآزوت الممدد وفي حمض الخل، لكنه يذوب في الأسس القوية.

تجارب مخبرية على شاردة الرصاص:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الرصاص، ثم أضف وبشكل تدريجي حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد، ماذا تلاحظ ؟ هل يتشكل راسب ؟ ما لونه ؟ اكتب معادلة التفاعل.

افصل الراسب واقسمه قسمين : أضف إلى القسم الأول ماءً مقطراً، ثم سخن حتى الغليان ولاحظ ماذا يحصل للراسب، اترك المحلول حتى يبرد فـتلاحظ تشكل راسب ما هو هذا الراسب؟ أما القسم الثاني فأضف إليـه قلـيلاً مـن محلول ماءات الأمونيوم حرك جيداً ملاحظاً فيما إذا كان الراسب سينحل في هذا المحلول.

ب – خذ في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الرصاص وأضـف إليهـا حجماً مماثلاً من محلول ماءات الصوديوم أو ماءات البوتاسيوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل.

افصل الراسب ثم اقسمه إلى ثلاثة أقسام: أضف للأول زيادة مـن الكاشـف ولاحظ انحلال الراسب، ثم اكتب معادلة التفاعل الحاصل. وأضف إلى القسم

الثاني من الراسب محلولاً من حمض الآزوت ملاحظاً ماذا يحصل. أما القسم الثالث فأضف إليه محلول ماءات الأمونيوم.. هل ينحل الراسب ؟

جـ – ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الرصاص وأضف إليها الحجم نفسه من حمض الكبريت الممدد فيتشكل راسب، ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل.

افصل الراسب ثم اقسمه إلى قسمين: أضف للأول زيادة من الكاشف، وللثاني محلول ماءات الصوديوم. حرك جيداً ولاحظ انحلال الراسب في كلا المحلولين، ما هو تعليل ذلك؟

د – خذ في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الرصاص وأضف إليها حجماً مماثلاً من محلول كرومات البوتاسيوم، ماذا تلاحظ؟ هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ اكتب معادلة التفاعل.

افصل الراسب واقسمه ثلاثة أقسام: عالج القسم الأول بحمض الخل والثاني بماءات الأمونيوم والثالث بماءات الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في كل من المحاليل الثلاثة وعلل ذلك.

هـ – أضف 1-2 مل من محلول يود البوتاسيوم إلى حجم مماثل من محلول شاردة الرصاص، هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ وما هذا الراسب؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب واقسمه إلى قسمين: أضف للأول زيادة من محلول يود البوتاسيوم ولاحظ ماذا يحدث، علل ذلك واكتب معادلة التفاعل. أما القسم الثاني فأضف إليه حوالي 5 مل ماء مقطراً وبضع نقاط في حمض الخل، ثم سخن ... ماذا تلاحظ ؟ برد المحلول السابق ولاحظ ماذا يحدث.

ثالثاً– تفاعلات شاردة الزئبقي Hg_2^{2+}

1– التفاعل مع حمض كلور الماء HCl الممدد:

يتشكل راسب أبيض من كلور الزئبقي (الكالوميل) Hg_2Cl_2:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$$

لايذوب كلور الزئبقي في الماء الساخن أو في الأحماض الممددة، لكنه يذوب في الماء الملكي (ماء الذهب):

$$3Hg_2Cl_2 + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 6HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$$

وبإضافة ماءات الأمونيوم إلى كلور الزئبقي يتحول لون الأخير إلى الأسود وذلك لتشكل الزئبق المعدني وكلوراميد الزئبق:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow [HgNH_2]Cl\downarrow + NH_4Cl + Hg\downarrow + 2H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية NaOH و KOH:

يتكون راسب أسود من أكسيد الزئبقي Hg_2O، لا يذوب في زيادة من الكاشف:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH \rightarrow Hg_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

3- التفاعل مع يود البوتاسيوم KI:

يتشكل راسب أخضر من يود الزئبقي Hg_2I_2:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KI \rightarrow Hg_2I_2\downarrow + 2KNO_3$$

لا ينحل يود الزئبقي في الأسس أو في حمض الآزوت الممدد، وبإضافة زيادة من الكاشف يتحول هذا الراسب إلى يود الزئبق HgI_2 الأحمر اللون، ثم إلى الزئبق المعدني Hg الأسود اللون، ومع إضافة زيادة أخرى من الكاشف يتحول يود الزئبق أيضاً إلى المركب $K_2[HgI_4]$ العديم اللون وإلى الزئبق المعدني:

$$Hg_2I_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4] + Hg\downarrow$$

4- التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 :

تعطي شاردة الزئبقي مع كرومات البوتاسيوم راسباً أحمر اللون من كرومات الزئبقي Hg_2CrO_4 لا ينحل في الأسس أو في حمض الآزوت الممدد:

$$Hg_2^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4\downarrow$$

5 – تفاعلات الإرجاع:

إن إضافة بضع نقاط من محلول كلوريد القصديري $SnCl_2$ إلى محلول يحوي راسب كلوريد الزئبقي يحول لونه إلى الأسود، بسبب إرجاع شوارد الزئبقي إلى المعدن الحر:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg\downarrow + SnCl_4$$

كما يرجع النحاس المعدني شاردة الزئبقي إلى زئبق معدني:

$$Cu + Hg_2^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + 2Hg\downarrow$$

تجارب مخبرية على شاردة الزئبقي:

أ– ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الزئبقي وأضف إليها حمض كلور الماء الممدد قطرة فقطرة، ثم امزج جيداً ودع الأنبوب جانباً، ماذا تلاحظ؟ ما لون الراسب المتشكل؟ اكتب المعادلة.

افصل الراسب ثم اقسمه إلى أربعة أقسام: أضف القسم الأول ماءً مغالياً ولاحظ ماذا يحصل للراسب، وأضف للقسم الثاني قليلاً من ماءات الأمونيوم ولاحظ ماذا يحصل .. هل يتغير لون الراسب؟ علل ذلك. أما القسم الثالث من الراسب فأضف إليه حوالي 3 مل من الماء الملكي .. ماذا يحدث للراسب؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف إلى القسم الرابع والأخير عدة قطرات من محلول كلوريد القصديري .. هل يحدث شيء ؟

ب– خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الزئبقي وأضف إليها 1 مل من ماءات الصوديوم، ماذا يحصل؟ هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ اكتب معادلة التفاعل، ماذا يحصل لو أضفنا زيادة من ماءات الصوديوم فوق المحلول الذي يحوي الراسب ؟

جـ– أضف محلول يود البوتاسيوم قطرة قطرة إلى 2 مل من محلول شاردة الزئبقي .. ماذا يحصل؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف ولاحظ ماذا يحدث، ما تعليل ذلك ؟

د- خذ 2 مل من محلول شاردة الزئبقي وأضف إليها حجماً مماثلاً من محلول كرومات البوتاسيوم.. ماذا يحدث؟ ما لون الراسب المتشكل؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب ثم اقسمه إلى قسمين: أضف للقسم الأول 2 مل من ماءات الصوديوم، وللثاني 2 مل من حمض الآزوت الممدد .. ماذا يحدث للراسب في كلا الأنبوبين ؟ دوّن ملاحظاتك.

الكشف عن شوارد الفئة الأولى

يتضح من دراسة تفاعلات شوارد الفئة التحليلية الأولى أنها تعطي مع محلول HCl الممدد راسباً أبيض من كلوريدات هذه الشوارد. ولدى المقارنة بين خواص كل من الرواسب $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 نجد أن هناك فروقاً واضحة بينها، فكلوريد الرصاص ينحل في الماء الساخن، وكلوريد الفضة ينحل في ماءات الأمونيوم بينما لا ينحل كلوريد الزئبقي في هذا الكاشف بل يتحول لونه إلى الأسود. اعتماداً على ذلك يمكن وضع مخطط للكشف عن شوارد الفئة الأولى.

ملاحظـــــــات:

م1- قبل البدء بإضافة HCl الممدد إلى المحلول الحاوي على شوارد هذه الفئة لا بد من التأكد من كونه حمضياً بواسطة ورقة عباد الشمس، وإلا يجب تحميضه بإضافة HNO_3 الممدد حتى الحموضة.

م2- تأكد من تمام الترسيب لشوارد هذه الفئة وذلك بإضافة الكاشف (HCl) إلى قليلٍ من الرشاحة، فإذا تكون راسب دل ذلك على عدم تمام الترسيب مما يستوجب إضافة كمية أخرى من الكاشف إلى الرشاحة.

م3- يتم التأكد من استبعاد الرصاص بإضافة كرومات البوتاسيوم إلى ماء الغسل.

طريقة الكشف عن شوارد الفئة الأولى

خذ 5 مل من محلول الفئة الأولى ، ثم أضف حمض الآزوت الممدد حتى الحموضة($م_1$) . أضف بعد ذلك محلول حمض كلور الماء الممدد نقطة فنقطة مع التحريك حتى يتم الترسيب ثم رشح ($م_2$):

الرشاحة: قد تحوي قسماً من شوارد الرصاص بالإضافة إلى شوارد الفئات اللاحقة .

الراسب:
من المحتمل أن يكون $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 .
اجرف الراسب بـ 10 مل من الماء الساخن ، ثم اغل المزيج مع التحريك ورشح:

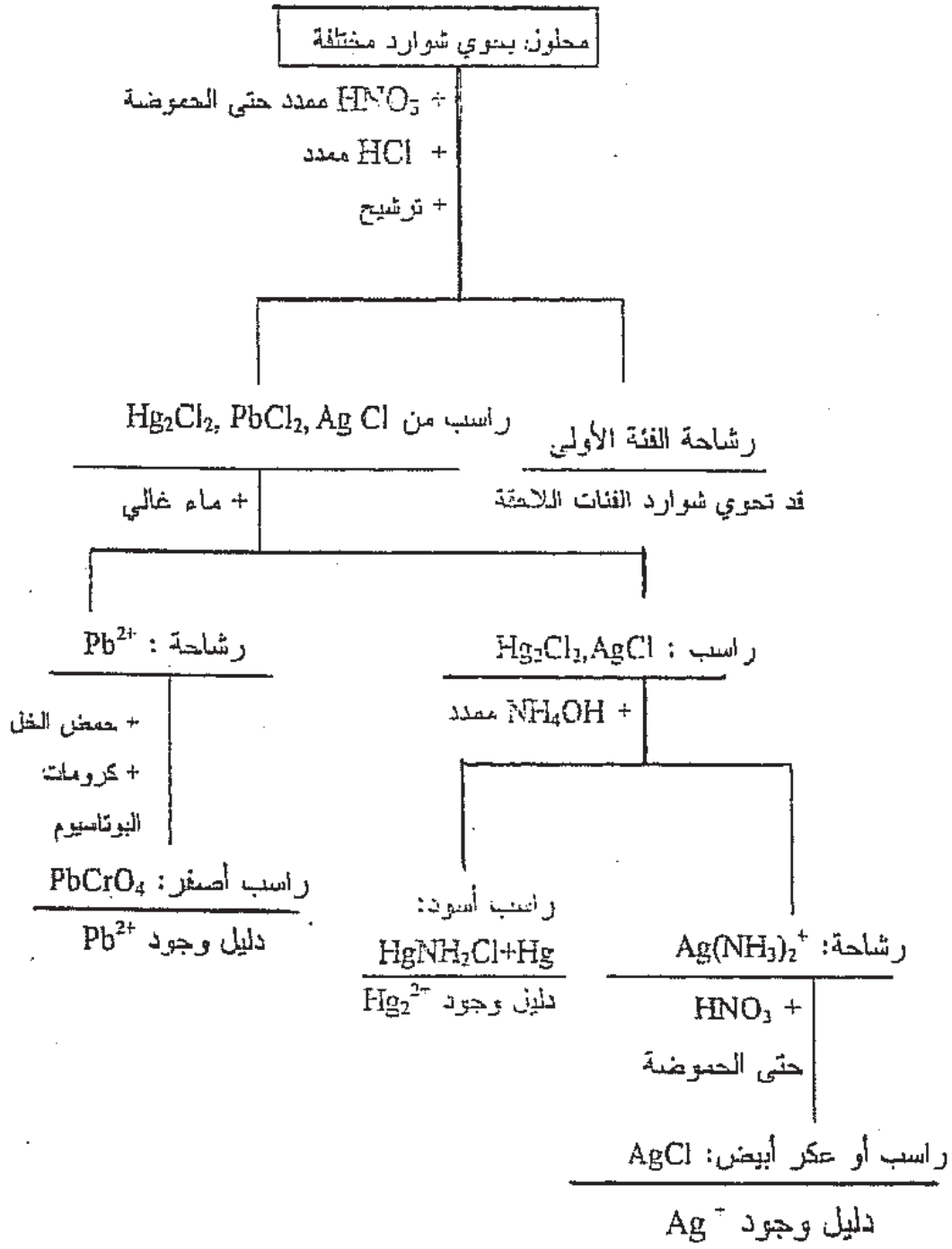
الرشاحة:
قد تحوي $PbCl_2$. أضف إليها قليلاً من حمض الخل ، ثم أضف كرومات البوتاسيوم .
إن ظهور راسب أصفر دليل على وجود شاردة الرصاص Pb^{2+} .

الراسب:
قد يكون $AgCl$, Hg_2Cl_2. اغسل الراسب بالماء الغالي للتخلص من شوارد الرصاص العالقة بالراسب ($م_3$) ، ثم اجرفه بـ 5 مل من عاءات الأمونيوم ورشح:

الرشاحة:
قد تحوي الشاردة المعقدة $Ag(NH_3)_2^+$. حمّض بحمض الآزوت الممدد.
إن ظهور راسب أبيض دليل على وجود شاردة الفضة Ag^+ .

الراسب:
إذا كان أسود اللون فهذا دليل على وجود شاردة الزئبقي Hg_2^{2+} لتشكل المركب:
$HgNH_2Cl+Hg$

مخطط الكشف عن شوارد الفئة التحليلية الأولى



الفئة التحليلية الثانية

تضم هذه الفئة عدداً كبيراً من الشوارد التي تترسب بواسطة كبريت الهيدروجين H_2S (أو كبريت الصوديوم) في وسط حمضي، ولتسهيل دراسة شوارد هذه الفئة تم تقسيمها إلى فصيلتين:

1- **فصيلة الزرنيخ:** وتشمل شوارد الزرنيخ والزرنيخي As^{5+} و As^{3+}، الأنتموان والأنتموانى Sb^{5+} و Sb^{3+} ، القصدير والقصديري Sn^{4+} و Sn^{2+}.

2- **فصيلة النحاس:** وتشمل شوارد النحاس Cu^{2+}، الزئبق Hg^{2+}، الرصاص Pb^{2+} *، الكادميوم Cd^{2+} ، والبزموت Bi^{3+}.

ويمكن فصل شوارد الفصيلة الأولى عن شوارد الفصيلة الثانية بغد ترسيبها جميعاً على شكل كباريت، وذلك بمعالجة الرواسب المتشكلة بمتعدد كبريت الأمونيوم** ، أو بماءات البوتاسيوم 2N KOH فتنحل كباريت فصيلة الزرنيخ وتفصل بالترشيح عن كباريت فصيلة النحاس التي لا تذوب في أي من هذين الكاشفين.

I- فصيلة الزرنيخ:

تضم هذه الفصيلة شوارد الزرنيخ بتكافؤيه الثلاثي والخماسي As^{3+} و As^{5+} ، الأنتموان بتكافؤيه الثلاثي والخماسي Sb^{3+} و Sb^{5+} ، والقصدير بتكافؤيه الثنائي والرباعي Sn^{2+} و Sn^{4+}.

---

* بما أن جداء انحلال $PbCl_2$ مرتفع ($2,4.10^{-4}$) لذلك لا تترسب شاردة الرصاص كلياً في الفئة الأولى على شكل $PbCl_2$ ، حيث يترسب الباقي منها في الفئة الثانية على شكل كبريت الرصاص PbS ، الذي يتمتع بجداء انحلال منخفض (10^{-22}).

** يحضر متعدد كبريت الأمونيوم انطلاقاً من كبريت الأمونيوم $(NH_4)_2S$ والكبريت، فيتشكل مزيج من كباريت الأمونيوم وللسهولة يكتب المركب بالصيغة $(NH_4)_2S_2$.

أولاً- تفاعلات شوارد الزرنيخي As^{3+}

توجد شاردة الزرنيخ الثلاثي في المحاليل المائية على شكل الشرسبة AsO_3^{3-} التي تدعى بالزرنيخيت، وعند تحميض المحلول تتشكل كمية لا بأس بها من الشرجبة As^{3+}:

$$AsO_3^{3-} + 6H^+ \Leftrightarrow As^{3+} + 3H_2O$$

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين (أو مع شوارد S^{2-}):

تعطي شاردة الزرنيخيت مع شوارد الكبريت في وسط حمضي (محمض بـ HCl) راسباً أصفر من كبريت الزرنيخي:

$$2Na_3AsO_3 + 6HCl + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 \downarrow + 6NaCl + 6H_2O$$

يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم ، وفي الأسس القوية والضعيفة:

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4 + S\downarrow$$

$$As_2S_3 + 6NaOH \rightarrow Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + 3H_2O$$

$$As_2S_3 + 6NH_4OH \rightarrow (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + 3H_2O$$

2- التفاعل مع نترات الفضة $AgNO_3$:

يتشكل في وسط معتدل راسب أصفر من زرنيخيت الفضة Ag_3AsO_3:

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_3 \downarrow$$

يذوب هذا الراسب في كل من حمض الآزوت وهيدروكسيد الأمونيوم لتشكل الشاردة المعقدة $[Ag(NH_3)_2]^+$.

3- التفاعل مع اليود I_2 :

يؤكسد اليود شوارد الزرنيخي As^{3+} إلى زرنيخ As^{5+} ويرافق ذلك زوال لون محلول اليود الحر:

$$AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O \Leftrightarrow AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

4- التفاعل مع كبريتات النحاس $CuSO_4$:

يتشكل راسب أخضر من زرنيخيت النحاس $Cu_3(AsO_3)_2$:

$$3Cu^{2+} + 2AsO_3^{3-} \rightarrow Cu_3(AsO_3)_2 \downarrow$$

يذوب هذا الراسب في هيدروكسيد الصوديوم مشكلاً محلولاً أزرق اللون. وعند غلي هذا المحلول يتشكل راسب أحمر من أكسيد النحاسي Cu_2O. يستخدم هذا التفاعل من أجل تمييز شاردة الزرنيخي عن شاردة الزرنيخ.

تجارب على شاردة الزرنيخ الثلاثي:

أ- ضع 2 مل من محلول شاردة الزرنيخي في أنبوب اختبار وأضف حمض كلور الماء حتى الحموضة، ثم أضف بعد ذلك 1 مل من محلول كبريت الصوديوم وسخن حتى 70 -90 م°، ماذا يحدث ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للقسم الأول 2-3 مل من محلول ماءات الصوديوم، وللثاني 1-2 مل من محلول متعدد كبريت الأمونيوم. سخن في كلتا الحالتين ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- خذ 1 مل من محلول شاردة الزرنيخي، ثم أضف بضع نقاط من نترات الفضة ماذا يحصل؟ ما لون الراسب المتشكل؟ ، وما اسمه؟ اكتب المعادلة. أضف للراسب السابق بضع نقاط من ماءات الأمونيوم، ثم سخن، ماذا يحدث للراسب ؟ هل يذوب ؟

ثانياً- تفاعلات شاردة الزرنيخ As^{5+}

1- التفاعل مع H_2S أو Na_2S:

يتشكل في وسط شديد الحموضة راسب أصفر من كبريت الزرنيخ As_2S_5:

$$2AsO_4^{3-} + 16H^+ + 5S^{2-} \rightarrow As_2S_5\downarrow + 8H_2O$$

يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم وفي الأسس القوية:

$$As_2S_5 + 6NaOH \rightarrow Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3H_2O$$

2 - التفاعل مع نترات الفضة $AgNO_3$:

يتشكل في وسط معتدل راسب بني من زرنيخات الفضة:

يذوب هذا الراسب في ماءات الأمونيوم $AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4 \downarrow$

وفي حمض الآزوت، لكنه لا يذوب في حمض الخل.

3- التفاعل مع يود البوتاسيوم KI:

تتأكسد شاردة اليود I^- بواسطة شاردة الزرنيخات متحولة إلى يود حر I_2 (في وسط حمضي) ، ويرافق ذلك تلون المحلول باللون البني المحمر:

$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \Leftrightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

4- التفاعل مع المزيج المغنزيومي*:

يعطي المزيج المغنزيومي مع شاردة الزرنيخات في وسط معتدل راسباً بلورياً أبيض من زرنيخات المغنزيوم والأمونيوم:

$$Na_2HAsS_4 + MgCl_2 + NH_4OH \rightarrow$$

$$Mg(NH_4)AsO_4 \downarrow + 2NaCl + H_2O$$

يذوب هذا الراسب في الحموض، لكنه لا يذوب في ماءات الأمونيوم. ويتحول لونه إلى البني المحمر عند إضافة محلول نترات الفضة وحمض الخل إليه.

تجارب على شاردة الزرنيخ:

أ- خذ 1 مل من محلول شاردة الزرنيخات وأضف حمض كلور الماء حتى الحموضة، ثم سخن في حمام مائي بدرجة 70°م وأضف 5 مل من محلول كبريت الصوديوم (أو مرر غاز كبريت الهيدروجين) فيتشكل راسب ، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل. عالج قسماً من الراسب بماءات الصوديوم وقسماً آخر بحمض الآزوت المركز ولاحظ ماذا يحصل للراسب.

ب- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الزرنيخات وأضف محلول نترات الفضة نقطة فنقطة فيتشكل راسب، ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة. أضف إلى قسم من الراسب محلول ماءات الأمونيوم ولاحظ ماذا يحصل له

---

* المزيج المغنزيومي عبارة عن خليط من كلوريد المغنزيوم (أو كبريتات المغنزيوم) وكلوريد الأمونيوم مع بضع قطرات من هيدروكسيد الأمونيوم المركزة.

وفسر ذلك.

جـ- خذ قليلاً من محلول شاردة الزرنيخات في أنبوب اختبار ثم أضف عدة نقاط من محلول يود البوتاسيوم ولاحظ ماذا يحصل. علل ذلك واكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل الجاري.

ثالثاً- تفاعلات شاردة الأنتموانيي Sb^{3+}

1 – التفاعل مع كبريت الهيدروجين H_2S أو مع كبريت الصوديوم Na_2S:

يتكون راسب برتقالي من كبريت الأنتموانيي Sb_2S_3 وذلك في وسط معتدل الحموضة:

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3H_2S \rightarrow Sb_2S_3 \downarrow 6H^+ + 12Cl^-$$

الراسب المتشكل يذوب في الأسس القوية والضعيفة وفي حمض كلور الماء المركز:

$$Sb_2S_3 + 6NaOH \rightarrow Na_3SbO_3 + Na_3SbS_3 + 3H_2O$$

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 6H^+ + 3S^{2-}$$

2- التفاعل مع الأسس القوية والضعيفة:

تعطي شاردة الأنتموانيي مع هيدروكسيد الصوديوم او البوتاسيوم أو الأمونيوم راسباً أبيض يدعى حمض ميتا أنتموانيي $HSbO_2$:

$$[SbCl_6]^{3-} + 3OH^- \rightarrow HSbO_2 \downarrow + H_2O + 6Cl^-$$

يذوب هذا الراسب في الحموض والأسس القوية:

$$HSbO_2 + 6HCl \rightarrow H[SbCl_6] + 2H_2O$$

$$HSbO_2 + NaOH \rightarrow NaSbO_2 + H_2O$$

3- التفاعل مع الماء (الحلمهة):

ينتج عن إضافة كمية زائدة من الماء إلى محلول ممدد من شاردة الأنتموانيي تشكل راسب ابيض من SbOCl:

$$[SbCl_6]^{3-} + H_2O \rightarrow SbOCl \downarrow + 5Cl^- + 2H^+$$

4- إرجاع شاردة الأنتموانى:

يرجع القصدير والمعادن الأخرى (Fe , Zn .. الخ) شاردة الأنتموانى Sb^{3+} إلى أنتموان معدني Sb ذي اللون الأسود ، وذلك في وسط محمض بحمض كلور الماء:

$$2[SbCl_6]^{3-} + 3Sn \rightarrow 2Sb\downarrow + 3Sn^{2+} + 12Cl^-$$

$$[SbCl_6]^{3-} + Fe \rightarrow Sb\downarrow + Fe^{3+} + 6Cl^-$$

تجارب على شاردة الأنتموانى:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الأنتموانى و 5 مل من الماء. سخن المزيج ثم أضف محلول كبريت الصوديوم، ماذا يحصل؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب واقسمه قسمين: عالج القسم الأول بمتعدد كبريت الأمونيوم، والثاني بهيدروكسيد البوتاسيوم ولاحظ انحلال الراسب في هذين المحلولين.

ب- خذ قليلاً من محلول شاردة الأنتموانى ومدد بكمية كبيرة من الماء ولاحظ ماذا يحصل، هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ اكتب المعادلة المعبرة عن التفاعل الجاري.

جـ- ضع مقداراً من محلول شاردة الأنتموانى في كأس زجاجية ثم اغمس فيه قطعة من القصدير (أو من معدن الحديد أو الزنك). أضف بضع قطرات من حمض كلور الماء المركز، ثم اغلِ المزيج لعدة دقائق ، ماذا يحدث ؟ اكتب معادلة التفاعل.

رابعاً- تفاعلات شاردة الأنتموان Sb^{5+}

1- التفاعل مع غاز H_2S (أو مع شوارد S^{2-}):

يتكون راسب برتقالي اللون من كبريت الأنتموان Sb_2S_5 في وسط معتدل الحموضة:

$$2[SbCl_6]^- + 5H_2S \rightarrow Sb_2S_5 + 10H^+ + 12Cl^-$$

ينحل هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم، كما ينحل في المـاءات القلويـة وفي حمض كلور الماء أيضاً.

2- التفاعل مع الأسس القوية وماءات الأمونيوم:

يتكون راسب أبيض من حمض ميتا أنتموان $HSbO_3$:

$$[SbCl_6]^- + 5OH^- \rightarrow HSbO_3 \downarrow + 6Cl^- + 2H_2O$$

3- التفاعل مع الماء (الحلمهة):

يؤدي تمديد محلول شاردة الأنتموانـي بكمية كبيرة من الماء إلى تشكل راسـب أبيض من SbO_2Cl ينحل في HCl:

$$[SbCl_6]^- + 2H_2O \rightarrow SbO_2Cl \downarrow + 5Cl^- + 4H^+$$

4- إرجاع شاردة الأنتموان:

يُرجع معدن التوتياء Zn (والمعادن الأخرى مثل Mg, Al, Fe, Sn) شـاردة الأنتموان Sb^{5+} إلى أنتموان معدني Sb، ويتم ذلك في وسط محمَّض بحمـض كلور الماء.

تجارب على شاردة الأنتموان الخماسي:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الأنتموان الخماسي وأضـف إليها 1 مل من محلول حمض كلور الماء ، ثم سخن في حمام مائي بدرجـة 70 °م وأضف محلول كبريت الصوديوم (أو مرر H_2S) فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل . افصل الراسب واقسـمه قسـمين: عالج القسم الأول بمتعدد كبريت الأمونيوم و القسم الثاني بماءات الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- ضع قليلاً من محلول شاردة الأنتموان في أنبوب اختبار ومدد بكمية كبيرة من الماء فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه؟ اكتب المعادلة المعبرة عن تفاعـل الحلمهة الجاري.

جـ- خذ في كأس زجاجية صغيرة مقداراً صغيراً من محلول شاردة الأنتمـوان وأضف بضع نقاط من حمض كلور الماء المركز، ثم اغمـس فيـه قطعـة صغيرة من معدن الزنك أو القصدير، ماذا تلاحظ ؟ فسر ذلك واكتب معادلة التفاعل.

خامساً – تفاعلات شاردة القصديري Sn^{2+}

تعد شاردة القصديري من اهم الشوارد التي لها صفة الإرجاع ولذلك فهي سهلة الحلمهة. وتتصف المحاليل المائية لهذه الشاردة بكونها عديمة اللون.

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S (أو مع شوارد S^{2-}):

يتشكل في وسط ضعيف الحموضة راسب بني من كبريت القصديري SnS:

$$SnCl_2 + H_2S \rightarrow SnS\downarrow + 2HCl$$

يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم لينتج عن ذلك ما يدعى بكبريت القصدير النشادري:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

كما ينحل كبريت القصديري في هيدروكسيد الأمونيـوم وكبريـت الأمونيـوم وحمض كلور الماء المركز أيضاً.

2- التفاعل مع الأسس القوية (KOH , NaOH) والضعيفة (NH_4OH) :

يتكون بنتيجة التفاعل راسب أبيض من $Sn(OH)_2$:

$$Sn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow \quad (\text{أو } H_2SnO_2)$$

ينحل هذا الراسب في الأسس القوية مشكلاً شاردة القصديريت SnO_2^{2-}

$$H_2SnO_2 + 2OH^- \rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$$

3- تأثير الماء (الحلمهة) :

ينتج عن تفاعل هذه الشاردة مع الماء تشكل راسب أبـيض مـن هيدروكسـيد القصديري $Sn(OH)_2$:

$$Sn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Sn(OH)_2 + 2H^+$$

4- إرجاع شاردة الزئبق:

يمكن لشاردة القصديري Sn^{2+} أن تُرجع شاردة الزئبق إلى شاردة الزئبقي ومن ثم إلى زئبق معدني بينما تتأكسد الشاردة Sn^{2+} متحولةً إلى Sn^{4+}:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg \downarrow + SnCl_4$$

5- التفاعل مع معدن التوتياء:

يُرجع معدن التوتياء شاردة القصديري Sn^{2+} إلى القصدير المعدني Sn ذي اللون الرمادي :

$$SnCl_2 + Zn \rightarrow Sn \downarrow + ZnCl_2$$

تجارب على شاردة القصديري:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة القصديري وأضف 0,5 مل من محلول كبريت الصوديوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة.

ب- خذ في أنبوب اختبار قليلاً من محلول شاردة القصديري ومدده بكمية زائدة من الماء المقطر. ماذا تلاحظ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ اكتب معادلة التفاعل.

جـ- ضع قطعة توتياء نظيفة في كأس زجاجية صغيرة حاوية على محلول الشاردة القصديري وانتظر عدة دقائق، ماذا تلاحظ ؟ علل ذلك، واكتب معادلة التفاعل.

سادساً- تفاعلات شاردة القصدير Sn^{4+}

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S(أو مع شوارد الكبريت S^{2-}):

يتشكل راسب أصفر من كبريت القصدير SnS_2:

$$Sn^{4+} + 2S^{2-} \rightarrow SnS_2 \downarrow$$

يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم وفي حمض كلور الماء المركز المغلي وفي الأسس القوية أيضاً:

$$2SnS_2 + 6NaOH \rightarrow Na_2SnO_3 + 2Na_2SnS_3 + 3H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية وماءات الأمونيوم:

تعطي الأسس القوية والضعيفة عند تفاعلها مع شاردة القصدير راسباً هلامياً أبيض من ماءات القصدير $Sn(OH)_4$ أو اورثو حمض القصدير H_4SnO_4:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4OH^- \rightarrow H_4SnO_4 \downarrow + 6Cl^-$$

يذوب الراسب المتشكل في الأسس مشكلاً شاردة القصديرات SnO_3^{2-}:

$$H_4SnO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

3- إرجاع شاردة القصدير:

تُرجع المعادن الأكثر كهرجابية من القصدير (كالحديد والزنك والنحاس والمغنزيوم) شاردة القصدير إلى شاردة القصديري، وذلك في وسط محمض بحمض كلور الماء:

$$Fe + [SnCl_6]^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + Sn^{2+} + 6Cl^-$$

تجارب على شاردة القصدير:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة القصدير وسخن في حمام مائي على درجة قدرها 70 °م ثم أضف 1 مل من محلول كبريت الصوديوم (أو مرر غاز كبريت الهيدروجين لبضع دقائق) ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل .

افصل الراسب واقسمه قسمين: عالج القسم الأول بمحلول متعدد كبريت الأمونيوم والثاني بمحلول هيدروكسيد الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- خذ 1 مل من محلول شاردة القصدير ثم أضف ماءات الصوديوم نقطة فنقطة، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب

المعادلة. أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف، هل ينحل الراسب ؟ اكتب المعادلة.

جـ- ضع حوالي 5 مل من محلول شاردة القصدير في كأس زجاجية صغيرة واغمس فيها قطعة صغيرة من معدن الحديد وانتظر بضع دقائق، ماذا تلاحظ ؟ علل ذلك، واكتب معادلة التفاعل.

II- فصيلة النحاس

تشمل هذه الفصيلة شوارد الزئبق Hg^{2+} ، النحاس Cu^{2+}، الكادميوم Cd^{2+}، البزموت Bi^{3+} و الرصاص Pb^{2+}. وتتصف كباريت هذه الشوارد بكونها عديمة الانحلال في متعدد كبريت الأمونيوم.

أولاً- تفاعلات شاردة الزئبق Hg^{2+}

جميع أملاح هذه الشاردة سامة، ومحاليلها ذات صفة حمضية. بعض أملاح هذه الشاردة ملون كيود الزئبق HgI_2 الأحمر اللون وكبريت الزئبق HgS الأسود اللون، ويستعمل في المخبر عادة كلوريد أو نترات الزئبق. ويستعمل كلوريد الزئبق (الذي يعرف باسم السليماني) في تطهير بذور الخضار من الفطور والجراثيم المختلفة.

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S أو مع كبريت الصوديوم Na_2S:

يتكون راسب أسود من كبريت الزئبق HgS:

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS\downarrow$$

لا يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم أو في الأسس القوية، لكنه يذوب في الماء الملكي*:

* الماء الملكي (أو ماء الذهب) يتكون من حمض كلور الماء المركز وحمض الآزوت المركز بنسبة ثلاثة أجزاء من الأول إلى جزء واحد من الثاني.

$$2HgS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

يتشكل راسب أصفر من أكسيد الزئبق HgO بسبب عدم ثبات هيدروكسيد الزئبق المتشكل في البداية:

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2$$

$$Hg(OH)_2 \rightarrow HgO\downarrow + H_2O$$

لا يذوب HgO في زيادة من الكاشف، لكنه يذوب في الحموض .

3- التفاعل مع الأسس الضعيفة:

تعطي ماءات الأمونيوم مع شاردة الزئبق راسباً أبيض من كلورامید الزئبق $[HgNH_2]\,Cl$:

$$HgCl_2 + 2NH_4OH \rightarrow [HgNH_2]Cl\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O$$

يذوب هذا الراسب في الحموض.

4- التفاعل مع يود البوتاسيوم KI:

يتكون راسب برتقالي محمر من يود الزئبق HgI_2:

$$Hg^{2+} + 2I^- \rightarrow HgI_2\downarrow$$

يذوب هذا الراسب في زيادة من KI مشكلاً الشاردة المعقدة $[HgI_4]^{2-}$:

$$HgI_2 + 2KI \rightarrow K_2[HgI_4]$$

وعند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم (أو أي محلول لأملاح الأمونيوم) وبضع قطرات من محلول قلوي مركز إلى محلول الشاردة المعقدة السابق فإنه يتشكل راسب بني وذلك وفق المعادلة الآتية:

$$2k_2[HgI_4] + NH_4Cl + 4KOH \rightarrow$$

$$\left[\begin{array}{c} Hg \\ O \quad NH_2 \\ Hg \end{array}\right] I + KCl + 7KI + 3H_2O$$

يعرف هذا التفاعل بتفاعل نسلر ويستخدم للكشف عن شاردة الأمونيوم NH_4^+ وعن شاردة الزئبق Hg^{2+} أيضاً.

5- التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

يظهر راسب من كرومات الزئبق بلون أصفر يتحول إلى الأحمر بالتسخين أو بعد ترك الراسب للاستراحة:

$$Hg^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow HgCrO_4 \downarrow$$

6- التفاعل مع النحاس المعدني Cu:

يُرجع النحاس المعدني شوارد الزئبق Hg^{2+} إلى زئبق معدني Hg:

$$Hg^{2+} + Cu \rightarrow Hg \downarrow + Cu^{2+}$$

تجارب على شاردة على شاردة الزئبق:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الزئبق وأضف إليها 1مل من محلول حمض كلور الماء الممدد، ثم أضف بعد ذلك 1 مل من كبريت الصوديوم وسخن المزيج في حمام مائي على درجة 70-90 °م، ماذا يحدث ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للقسم الأول2 مل من متعدد كبريت الأمونيوم، وللثاني 0.5 مل من حمض الآزوت المركز و 1.5 مل من حمض كلور الماء المركز ملاحظاً انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- خذ 1 مل من محلول شاردة الزئبق وضعها في أنبوب اختبار وأضف حجماً مماثلاً من محلول هيدروكسيد الصوديوم فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. هل يذوب الراسب في زيادة الكاشف ؟

جـ- ضع 1-2 مل من محلول شاردة الزئبق في أنبوب اختبار وأضف إليها محلول هيدروكسيد الأمونيوم نقطة فنقطة فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هو هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. هل ينحل هذا الراسب في زيادة من الكاشف ؟

د- ضع 1 مل من محلول شاردة الزئبق في أنبوب اختبار وأضف إليها محلول يود البوتاسيوم قطرة فقطرة، ماذا تلاحظ ؟ ما اسم الراسب المتشكل ؟

اكتب المعادلة.

أضف الآن زيادة من محلول يود البوتاسيوم فتلاحظ ذوبان الراسب، لماذا ؟ أضف بعد ذلك إلى المحلول الناتج بضع قطرات من هيدروكسيد الصوديوم المركزة ومن ثم 1 مل من محلول كلوريد الأمونيوم، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة التفاعل.

هـ- أضف إلى 1 مل من محلول شاردة الزئبق بضع قطرات من محلول كرومات البوتاسيوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً- تفاعلات شاردة النحاس Cu^{2+}

تتصف المحاليل المائية لشاردة النحاس باللون الأزرق ، ومن أهم أملاح النحاس المنحلة كبريتات النحاس المائية $CuSO_4 . 5H_2O$ واللامائية $CuSO_4$، كلور النحاس $CuCl_2$، نترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ وخلات النحاس $Cu(CH_3COO)_2$. ويعد النحاس من العناصر الضرورية لنمو النبات، ويدخل في تركيب العديد من المبيدات الزراعية .

1- التفاعل مع كبريت الهيدروجين H_2S:

تعطي شاردة النحاس مع غاز كبريت الهيدروجين راسباً أسود من كبريت النحاس وذلك في وسط حمضي:

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$$

لا يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم أو في الماءات القلوية، لكنه ينحل في حمض الآزوت الممدد:

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 3S + 4H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية $NaOH$, KOH:

يتشكل راسب أزرق من هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ لا يذوب في زيادة من الكاشف:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + NaSO_4$$

يتحول لون الراسب بالغليان إلى الأسود نتيجة لتشكل أكسيد النحاس CuO:

$$Cu(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} CuO\downarrow + H_2O$$

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتكون راسب أخضر مزرق من ملح أساسي $Cu_2(OH)_2SO_4$ أو :

$(CuOH)_2SO_4$:

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Cu_2(OH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

يذوب هذا الراسب في زيادة من الكاشف مشكلاً محلولاً أزرق (يعرف باسم سائل شويتزر) الذي يحوي الشاردة المعقدة $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ، ويحصل ذلك وفق المعادلة الآتية:

$$(CuOH)_2SO_4 + 6NH_4OH + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow$$
$$2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

4- التفاعل مع فروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة النحاس راسباً بلون بني محمر من فروسيانيد النحاس $Cu_2[Fe(CN)_6]$:

$$2Cu^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

لا يذوب هذا الراسب في الحموض الممددة لكنه يذوب في الأسس القوية:

$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4OH^- \rightarrow 2Cu(OH)_2\downarrow + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

5- التفاعل مع سيانيد البوتاسيوم KCN:

يتكون راسب أصفر اللون من سيانيد النحاس $Cu(CN)_2$ سرعان ما يتفكك إلى سيانيد النحاسي CuCN الأبيض اللون مطلقاً السيانوجين:

$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cu(CN)_2\downarrow$$
$$2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN\downarrow + CN_2\uparrow$$

يذوب سيانيد النحاسي في زيادة من الكاشف مشكلاً الشاردة المعقدة $[Cu(CN)_4]^{2-}$

$$CuCN + 3CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{2-}$$

6- تفاعلات الإرجاع:

تُرجع بعض المعادن كالحديد Fe، الألمنيوم Al، الزنك Zn .. الخ، شاردة النحاس Cu^{2+} إلى معدن النحاس Cu ذي اللون الأحمر:

$$3Cu^{2+} + 2Al \rightarrow 3Cu \downarrow + 2Al^{3+}$$

تجارب على شاردة النحاس:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة النحاس وأضف حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد ثم أضف 1 مل من كبريت الصوديوم (أو مرر غاز كبريت الهيدروجين في المحلول لبضع دقائق) وسخن في حمام مائي على درجة 70-90°م ، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للقسم الأول 2 مل من محلول متعدد الكبريت الأمونيوم (أو ماءات البوتاسيوم)، وللثاني 2 مل من حمض الآزوت الممدد الساخن ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- خذ 2 مل من محلول شاردة النحاس في أنبوب اختبار وأضف إليها محلول ماءات الصوديوم نقطة فنقطة فنلاحظ راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المع. سخن قليلاً ولاحظ ماذا يحدث، هل تغير لون الراسب ؟ ما اسم الراسب الجديد ؟ اكتب المعادلة.

جـ- ضع ادلة في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة النحاس ومدد بحجم مماثل من الماء المقطر ثم أضف ماءات الأمونيوم الممددة نقطة فنقطة، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. أضف الآن زيادة من الكاشف، ماذا يحصل ؟ علل ذلك، واكتب معادلة التفاعل.

د- خذ 2 مل من محلول شاردة النحاس في أنبوب اختبار وأضف إليها 1 مل من محلول حديدي سيانيد البوتاسيوم فيتشكل راسب ؟ ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة. هل يذوب هذا الراسب في الأسس القوية ؟

هـ- اغمس قطعة صغيرة من الحديد أو الألمنيوم في كأس زجاجية حاوية على محلول لشاردة النحاس، ماذا يحدث ؟ علل ذلك واكتب معادلة التفاعل.

ثالثاً- تفاعلات شاردة الكادميوم Cd^{2+}

تتصف المحاليل المائية لشاردة الكادميوم بكونها عديمة اللون، وأكثر أملاح هذه الشاردة ذوباناً في الماء هو نترات الكادميوم.

1- التفاعل مع كبريت الهيدروجين (مع شوارد S^{2-}):

تعطي شوارد الكبريت مع شاردة الكادميوم راسباً أصفر من كبريت الكادميوم CdS:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS\downarrow$$

لا يذوب كبريت الكادميوم في متعدد كبريت الأمونيوم أو في الأسس القوية، لكنه يذوب في حمض الآزوت بالتسخين.

2- التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

يتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ لا يذوب في زيادة من الكاشف لكنه يذوب في الحموض:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow$$

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ الذي يذوب في زيادة من الكاشف معطياً شاردة الكادميوم النشادرية المعقدة عديمة اللون:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_4OH \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^- + 4H_2O$$

4- التفاعل مع سيانيد البوتاسيوم KCN:

يظهر راسب أبيض من سيانيد الكادميوم $Cd(CN)_2$ يذوب في زيادة من الكاشف معطياً الشاردة المعقدة $[Cd(CN)_4]^{2-}$:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2\downarrow$$

$$Cd(CN)_2 + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}$$

تجارب على شاردة الكادميوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكادميوم وأضف إليها حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد ومدد قليلاً بالماء ثم أضف 1 مل من محلول كبريت الصوديوم وسخن في حمام مائي (70-90)°م ، ماذا تلاحظ ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب المتشكل واقسمه قسمين:عالج القسم الأول بمحلول ماءات البوتاسيومN2 والثاني بحمض الآزوت الساخن، ماذا تلاحظ؟

ب- خذ 1 مل من محلول شاردة الكادميوم وضعها في أنبوب اختبار ثم أضف محلول ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة.

أضف الآن زيادة من ماءات الأمونيوم، ماذا تلاحظ؟ علل ذلك واكتب معادلة التفاعل .

جـ- خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الكادميوم وأضف بضع نقاط من محلول سيانيد البوتاسيوم فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. أضف زيادة من الكاشف ولاحظ ماذا يحصل، علل ذلك واكتب معادلة التفاعل.

رابعاً- تفاعلات شاردة البزموت Bi^{3+}

المحاليل المائية لهذه الشاردة عديمة اللون.

1- التفاعل مع كبريت الهيدروجين (مع شوارد الكبريت S^{2-}):

يتشكل راسب بني من كبريت البزموت Bi_2S_3:

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S \rightarrow Bi_2S_3 \downarrow +6HNO_3$$

لا يذوب هذا الراسب في متعدد كبريت الأمونيوم أو في الأسس القوية لكنه يذوب في حمض الآزوت بالتسخين:

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 3S \downarrow +2NO \uparrow +4H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

تعطي الأسس القوية مع شوارد البزموت راسباً أبيض من هيدروكسيد البزموت $Bi(OH)_3$:

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \rightarrow Bi(OH)_3 \downarrow + 3NaNO_3$$

يذوب هيدروكسيد البزموت في الحموض، ولا يذوب في الأسس.

3- التفاعل مع ثاني كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$:

يتشكل راسب أصفر من $(BiO)_2\ Cr_2O_7$ الذي يدعى بثاني كرومات ثنائي البزموتيل:

$$Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H_2O \rightarrow (BiO)_2Cr_2O_7 \downarrow + 4H^+$$

يشبه هذا الراسب كرومات الرصاص من حيث المظهر الخارجي، لكنه يختلف عنه من حيث كونه ذواب في حمض الخل.

4- التفاعل مع قصديريت الصوديوم Na_2SnO_2 وقصديريت البوتاسيوم K_2SnO_2:

يُرجع قصديريت الصوديوم وقصديريت البوتاسيوم شاردة البزموت Bi^{3+} إلى بزموت معدني Bi ذي اللون الأسود:

$$Bi^{3+} + 3OH^- \rightarrow Bi(OH)_3$$

$$Bi(OH)_3 + 3SnO_2^{2-} \rightarrow 2Bi \downarrow + 3SnO_3^{2-} + 3H_2O$$

تجارب على شاردة البزموت:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة البزموت وأضف إليها 1 مل من محلول كبريت الصوديوم وسخن في حمام مائي (70-90)°م حيث تلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين : عالج القسم الأول بـ 2 مل من محلول 2N KOH وعالج الثاني بحجم مماثل من حمض الآزوت الممدد الساخن، ماذا تلاحظ ؟ اكتب المعادلة.

ب- خذ 1 مل من محلول شاردة البزموت في أنبوب اختبار وأضف محلول ثاني كرومات البوتاسيوم نقطة فنقطة فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة، تحقق من كون الراسب الناتج ذوّاباً في حمض الخل.

جـ- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول كلوريد القصديري وأضف كمية زائدة من محلول ماءات الصوديوم فيتشكل راسب لا يلبث أن يذوب. أضف بعد ذلك إلى المحلول القلوي الناتج محلول شاردة البزموت نقطة فنقطة فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة.

الكشف عن شوارد الفئة الثانية

لقد ذكرنا سابقاً أن جميع شوارد الفئة التحليلية الثانية ترسب في وسط حمضي بواسطة غاز كبريت الهيدروجين أو محلول كبريت الصوديوم (شوارد الكبريت) على شكل كباريت، ومن الممكن فصل شوارد هذه الفئة بعضها عن بعض اعتماداً على الخواص التالية:

أ- يمكن بواسطة متعدد كبريت الأمونيوم أو ماءات البوتاسيوم 2N فصل كباريت فصيلة النحاس عن كباريت فصيلة الزرنيخ، حيث إن كباريت فصيلة النحاس لا تنحل في أي من هذين المحلولين على عكس كباريت فصيلة الزرنيخ.

ب- فيما يخص فصيلة الزرنيخ يمكن فصل كبريت الزرنيخ عن كباريت هذه الفصيلة عن طريق المعاملة بحمض كلور الماء 8N الساخن، حيث يذوب كل من كبريت الأنتموان والقصدير، بينما لا يذوب كبريت الزرنيخ. ومن الممكن الكشف عن شاردة القصدير بإرجاعها بواسطة قطعة من الحديد إلى شاردة القصديري ومن ثم أكسدتها بواسطة شاردة الزئبق فيتشكل راسب أسود من الزئبق المعدني. ويمكن أخيراً الكشف عن شاردة الأنتموان بواسطة شاردة الكبريت في وسط من حمض الحماض.

جـ- وفيما يتعلق بفصيلة النحاس يمكن فصل كبريت الزئبق عن كباريت هذه الفصيلة بواسطة حمض الآزوت الممدد، حيث تنحل جميع كباريت هذه الفصيلة في هذا الحمض باستثناء كبريت الزئبق. ويمكن فصل شاردة الرصاص عن بقية شوارد هذه الفصيلة بواسطة حمض الكبريت الذي يشكل مع هذه الشاردة راسباً أبيض من كبريتات الرصاص. ومن الممكن فصل البزموت عن النحاس والكادميوم باستخدام ماءات الأمونيوم المركزة، التي تعطي مع البزموت فقط راسباً أبيض من هيدروكسيد البزموت. وتفصل شاردة النحاس عن شاردة الكادميوم بواسطة فروسيانيد البوتاسيوم الذي يشكل مع هذه الشاردة راسباً بنياً من فروسيانيد النحاس.

طريقة الكشف عن شوارد الفئة الثانية

ضع 5 مل من محلول الفئة الثانية (أو من رشاحة الفئة الأولى) في دورق مخروطي صغير وتأكد من كون المحلول حمضياً بواسطة ورقة عباد الشمس ، ثم أضف 1.5 مل من الماء الأكسجيني 3% (H_2O_2) وكمية من HCl الممدد حتى تصبح قيمة pH المحلول في حدود 0.5 . أغل لبضع دقائق ، ثم برد قليلاً وأضف محلول كبريت الصوديوم نقطة فنقطة حتى تمام الترسيب (م2). حرك ورشح وتأكد من تمام الترسيب (م3):

رشاحة: قد تحوي شوارد الفئات اللاحقة.	راسب : قد يكون: HgS (أسود) ، CuS (أسود) ، PbS (أسود) ، CdS (أصفر) ، Bi_2S_3 (بني مسود) As_2S_3 أو As_2S_5 (أصفر) ، Sb_2S_3 أو Sb_2S_5 (أحمر برتقالي) ، SnS_2 (أصفر مغبوب بالبني) . اغسل الراسب بماء محمض بقليل من حمض كلور الماء ، ثم اجرفه بـ 2N KOH. سخن مع التحريك لبضع دقائق ورشح:
رشاحة: قد تحوي شوارد فصيلة الزرنيخ (م4) . اكشف عن هذه الشوارد وفق الطريقة المذكورة لاحقاً.	راسب: يحوي كباريت فصيلة النحاس. اغسل هذا الراسب بكمية قليلة من الماء، ثم اكشف عن شوارد هذه الفصيلة وفق الطريقة المذكورة لاحقاً.

طريقة الكشف عن شوارد فصيلة الزرنيخ

عدل المحلول الناتج عن انحلال كبارية فصيلة الزرنيخ في ساعات البوتاسيوم بواسطة حمض كلور الماء المركز وأضف نقطة واحدة زيادة (مع) ، سخن المحلول قليلاً مع التحريك ، ثم رشحه وتأكد من تمام الترسيب :

رشاحة: نهمل.

راسب: قد يكون: As_2S_5 (أصفر)، Sb_2S_3 (برتقالي)، SnS_2 (أصفر) . أجرف الراسب بحوالي 5 مل من حمض كلور الماء (8N) وسخن حتى قرب الغليان مع التحريك ، ثم رشح :

رشاحة: قد تحوي $[SnCl_6]^{2-}$ و $[SbCl_4]^-$. اقسمها إلى قسمين :

القسم الأول :
خذ مسماراً منظفاً بحمض كلور الماء المخفف وجففه في الرشاحة ، ثم سخن لعدة دقائق (مع). رشح وأضف على السائل قليلاً من كلور الزئبق . إن ظهور راسب أبيض مسود دليل Hg_2Cl_2+Hg على وجود شاردة القصديير في المحلول .

القسم الثاني:
أضف إليه محلول مركز من NH_4OH حتى يصبح المحلول محتوياً، ثم اشبع المحلول بعد ذلك بحمض الخماض وأضف قليلاً من تبريت الصوديوم.
إن ظهور راسب برتقالي دليل على وجود شاردة الأنتيمون في المحلول.

راسب: As_2S_5

اغسل الراسب بقليل من الماء ، ثم اجرفه بواسطة مزيج مكون من NH_4OH (1مل) و 3% H_2O_2 (1مل). سخن حتى الغليان ورشح. أضف للرشاحة بضع نقاط المزيج المغنزيومي وحرك المزيج ثم دعه يركد . إن ظهور راسب أبيض مبلور دليل $MgNH_4AsO_4$ على وجود الزرنيخ . وللتأكد من ذلك رشح وأضف للراسب نقاطاً من حمض الخل و 1مل من نترات الفضة فتتشكل راسب بني محمر من زرنيخات الفضة دليل أكيد على وجود الزرنيخ.

طريقة الكشف عن شوارد فصيلة النحاس

إن الراسب الذي لم يذحل في 2N KOH قد يكون : PbS , Bi_2S_3 , CdS, CuS, HgS. اجرف هذا الراسب بـ 5 مل من حمض الأزوت الممدد واغل لمدة دقيقتين مع التحريك . رشح واجرف الراسب المتبقي بحمض الأزوت الممدد (م٦) . اغل ورشح على ورقة الترشيح نفسها:

رشاحة: قد تحوي Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+} . ضعها في كأس زجاجية وأضف إليها 2 مل من حمض الكبريت المركز ، ثم اغل المحلول تحت السانبة حتى تبدأ أبخرة SO_3 البيضاء بالإنطلاق . برد وأضف بحذر شديد 10مل ماء، ثم رشح (إذا ظهر راسب):

راسب: HgS اغسله بـ 5 مل ماء، ثم اجرفه إلى كأس زجاجية بحوالي 2 مل من الماء الملكي . اغل تحت الساحبة حتى قرب الجفاف ، ثم أضف قليلاً من حمض كلور الماء واغل ثانية حتى قرب الجفاف (م٧). برّد وأضف 3 مل ماء ، ثم رشح وأضف للرشاحة بضع نقاط من كلور القصديري. إن تشكل راسب أبيض معسود دليل على وجود Hg^{2+} .

رشاحة: قد تحوي Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} . أضف NH_4OH المركزة نقطة فنقطة حتى يصبح المحلول شديد القلوية ، ثم رشح (إذا ظهر راسب):

راسب: $PbSO_4$ (م٥) اغسل بالماء الساخن ، ثم أضف 2 مل من خلات الأمونيوم واغل المزيج ورشح (إذا بقي راسب) . أضف للرشاحة بضع نقاط من حمض الخل وقليلاً من كرومات البوتاسيوم. إن ظهور راسب أصفر من كرومات الرصاص دليل على وجود Pb^{2+}.

راسب: $Bi(OH)_3$ اغسله بالماء الساخن واسكب عليه وعلى ورقة الترشيح قليلاً من محلول قصديزيسنت الصوديوم الطازج. إن ظهور راسب أسود من البزموت الحر دليل على وجود Bi^{3+} .

رشاحة: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. إذا لم تكن زرقاء اللون فذلك دليل على عدم وجود Cu^{2+} في المحلول الأصلي. أضف في هذه الحالة قليلاً من كبريت الصوديوم. إن ظهور راسب أصفر دليل على وجود Cd^{2+} . أما إذا كانت زرقاء اللون فاقسمها إلى قسمين :

القسم الثاني: أضف إليه محلول KCN حتى زوال اللون الأزرق ، ثم أضف بعد ذلك قليلاً من كبريت الصوديوم . إن ظهور راسب أصفر دليل على وجود Cd^{2+} في المحلول الأصلي .

القسم الأول: حمّضه بحمض الخل ، ثم أضف بضع نقاط من فروسيانيد البوتاسيوم . إن ظهور راسب بني محمر دليل على وجود شوارد Cu^{2+} في المحلول الأصلي.

ملاحظات حول تحليل شوارد الفئة الثانية :

م1: يضاف الماء الأكسجيني لأكسدة شاردة القصديري إلى شاردة القصدير نظراً لأن SnS صعب الانحلال في KOH. ويتم التخلص من الكمية الزائدة من H_2O_2 بواسطة الغليان.

م2: باعتبار أن حمض الآزوت يؤكسد شوارد الكبريت مؤدياً بذلك إلى تحرر الكبريت الذي يبدو كأنه كباريت الفئة الثانية، لذلك لا تضف Na_2S إلا بعد التخلص من HNO_3 (إذا كان المحلول حاوياً عليه) عن طريق غلي المحلول حتى قرب الجفاف ، ويمدد الناتج بعد ذلك بقليل من الماء.

م3: يمكن التأكد من تمام الترسيب بتسخين الرشاحة وإضافة 1-2 نقطة من Na_2S. إن ظهور راسب يستدعي إعادة عملية الترسيب والترشيح على ورقة الترشيح نفسها.

م4: يجب الكشف عن شوارد الزرنيخ أولاً لأن محاليلها قابلة للتفكك.

م5: لا تضف أكثر من نقطة واحدة زيادة من HCl المركز لأن الحموضة الزائدة تحل كبريت القصدير.

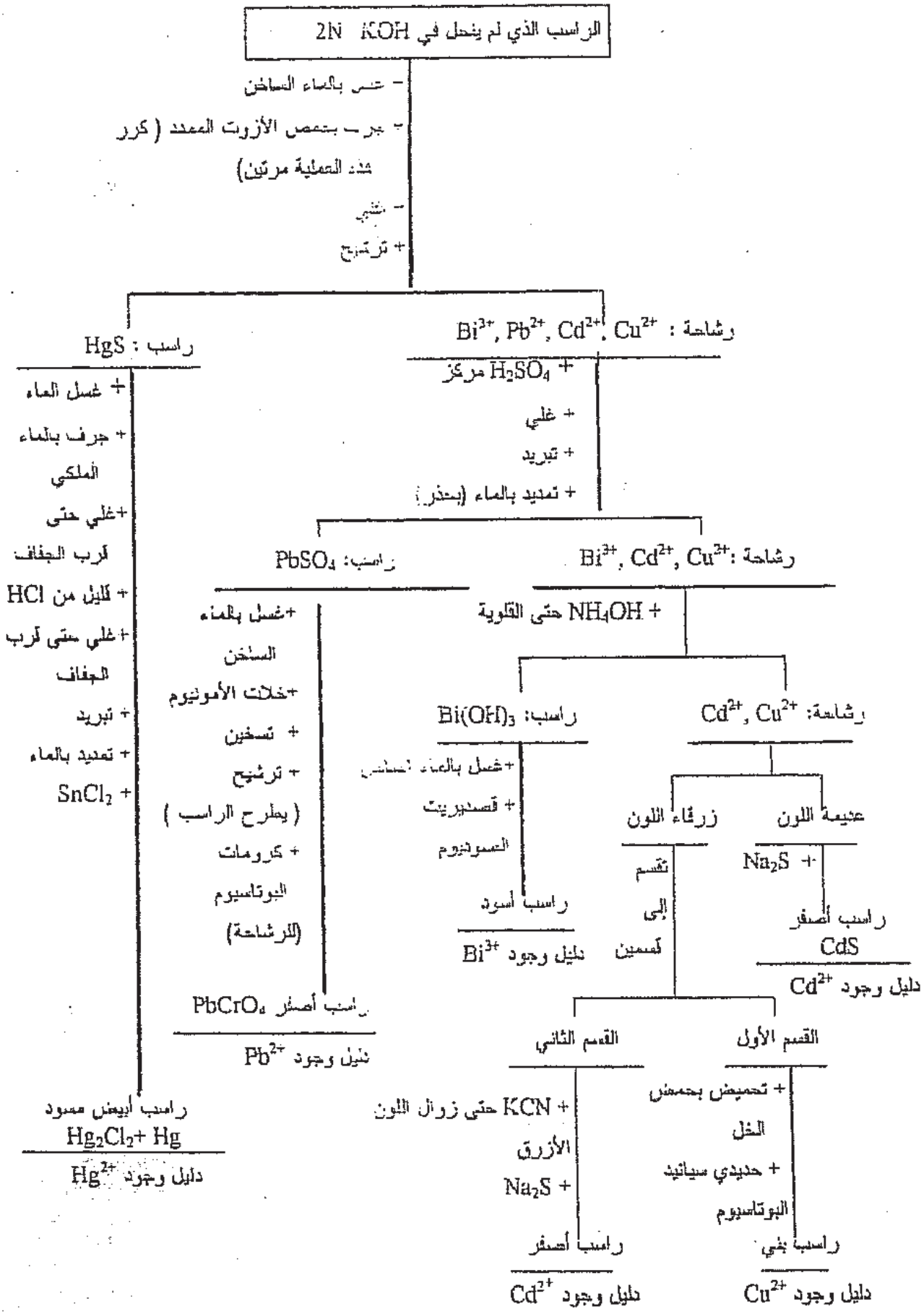
م6: يجب التسخين والانتظار عدة دقائق حتى ترجع شاردة القصدير إلى قصديري .

م7: يجب معاملة الراسب بحمض الآزوت مرتين بهدف التأكد من انحلال جميع الكباريت باستثناء كبريت الزئبق.

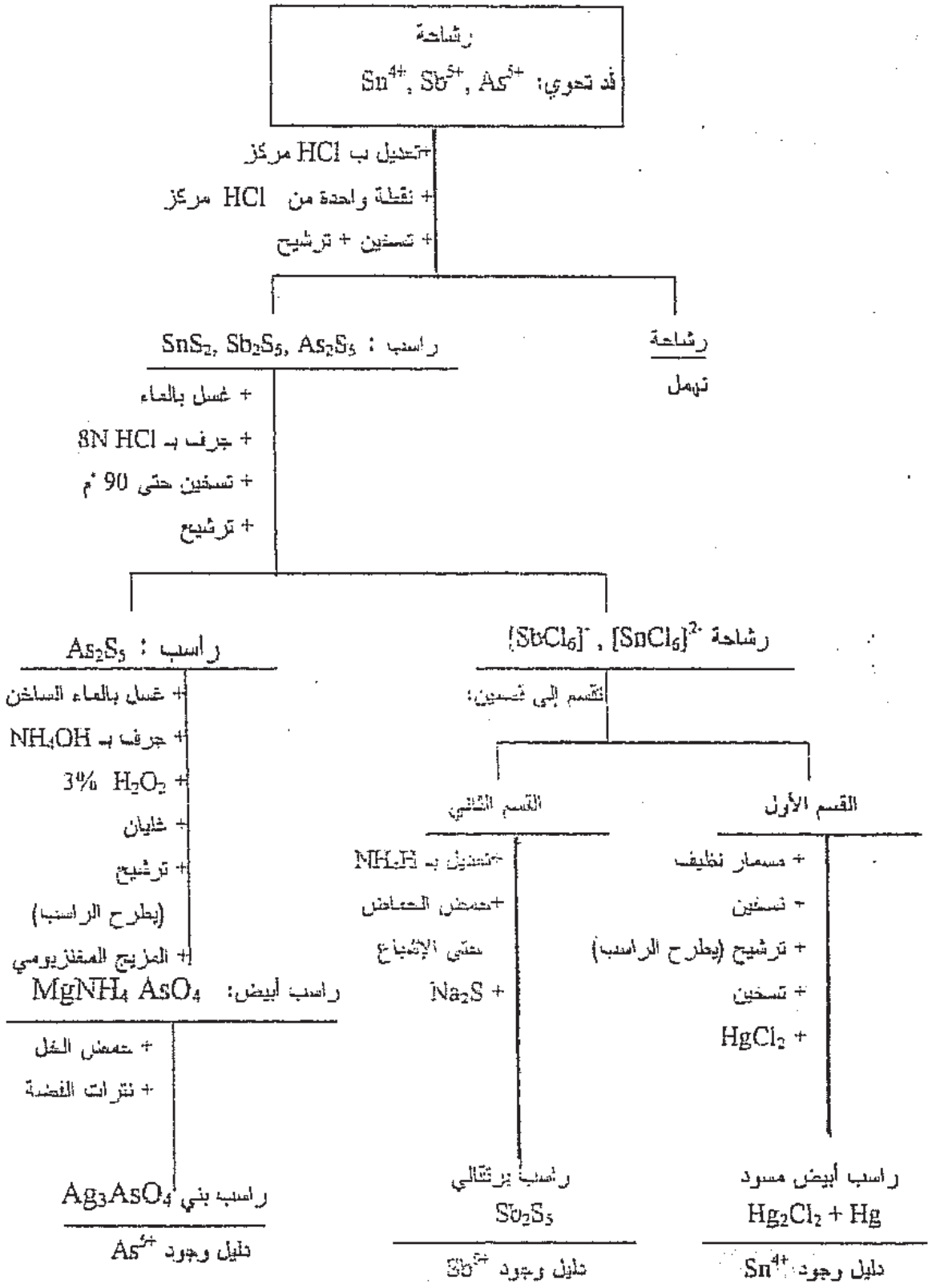
م8: من المحتمل أن يكون الراسب المتشكل هو كبريتات الباريوم $BaSO_4$ أو كبريتات البزموتيل $Bi_2(SO_4)_3$ اللذان لا ينحلان في خلات الأمونيوم بعكس كبريتات الرصاص $PbSO_4$ الذي ينحل في هذا المحلول.

م9: تهدف عملية الغلي إلى التخلص من الماء الملكي لأن وجوده يعاكس فعل كلوريد القصديري.

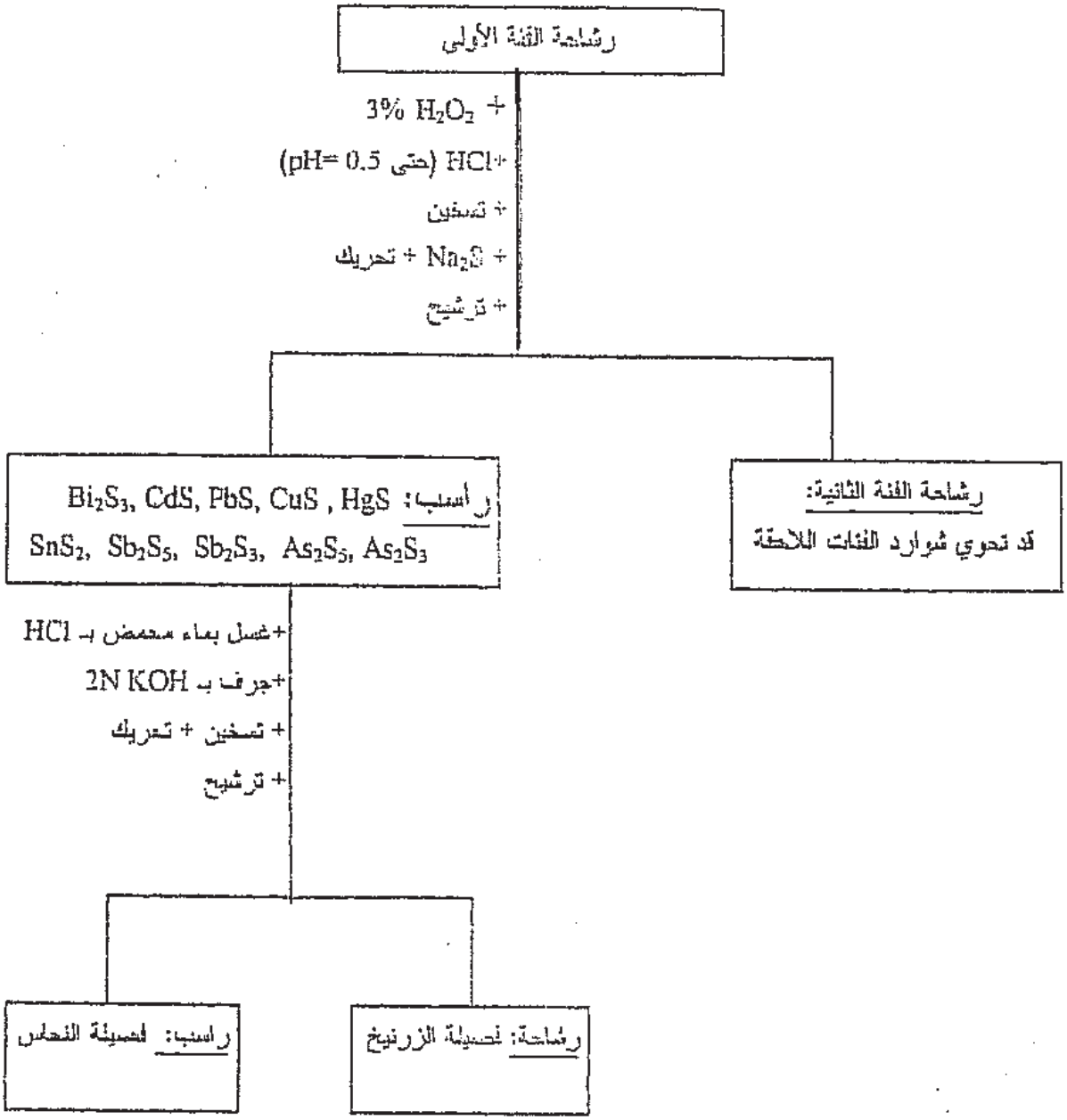
مخطط الكشف عن شوارد الفئة الثانية



مخطط الكشف عن شوارد المجموعة الزرنيخية



مخطط الكشف عن شوارد فصيلة النحاس



الفئة التحليلية الثالثة

تضم هذه الفئة كلاً من الشوارد الآتية: الحديدي Fe^{2+}، الحديد Fe^{3+}، الألمنيوم Al^{3+} والكروم Cr^{3+}. وكاشف هذه الفئة هو ماءات الأمونيوم NH_4OH ويضاف إلى هذا الكاشف كلوريد الأمونيوم NH_4Cl بهدف منع شوارد الفئة الرابعة والمغنزيوم من الترسب.

يلعب الحديد دوراً هاماً في تغذية النبات، فهو يعد من العناصر الأساسية والضرورية لنمو النبات، حيث يدخل في تركيب الكثير من الأنزيمات الهامة ويسهم في عمليات الأكسدة والإرجاع، ويؤدي نقصه إلى اصفرار الأوراق الفتية نظراً لأهمية هذا العنصر في اصطناع الكلوروفيل. أما الألمنيوم والكروم فيعدان من العناصر غير الأساسية للنبات، فعلى الرغم من دخولهما في تركيب النبات لم يثبت حتى الآن أن غيابهما يؤثر في النمو النباتي أو يؤدي إلى ظهور أعراض مرضية. ويعتقد أن النبات يتطلب كميات ضئيلة من هذين العنصرين، ولقد تبين أن لهذين العنصرين تأثيرات سامة في النبات تظهر عند امتصاصه لكميات كبيرة نسبياً منهما.

أولاً- تفاعلات شاردة الألمنيوم Al^{3+}

تتصف المحاليل المائية لشاردة الألمنيوم بأنها عديمة اللون، ويعد كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ والشب $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ من أملاح هذه الشاردة جيدة الذوبان في الماء.

1- التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

تعطى الأسس القوية مع شاردة الألمنيوم راسباً هلامياً أبيض من ماءات الألمنيوم $Al(OH)_3$:

$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

يتصف هذا الراسب بخواص متذبذبة، فهو ينحل في الحموض:

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^3 + 3H_2O$$

كما ينحل في الأسس القوية مشكلاً شاردة الألومينات $[AlO_2]^-$:

$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$$

وعند إضافة محلول مشبع من كلوريد الأمونيوم إلى المحلول الحاوي على شاردة الألومينات تعود ماءات الألمنيوم للترسب من جديد:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + NaCl + NH_3$$

2- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتكون راسب أبيض من ماءات الألمنيوم $Al(OH)_3$ لا يذوب في زيادة من الكاشف:

$$AlCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$$

3- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتشكل راسب أبيض من فوسفات الألمنيوم $AlPO_4$ يذوب في الحموض القوية ولا يذوب في حمض الخل:

$$Al^{3+} + HPO_4^{2-} \rightarrow AlPO_4 \downarrow + H^+$$

وترتبط شوارد الهيدروجين الناتجة مع الشوارد الزائدة من HPO_4^{2-} مشكلة بذلك الشوارد $H_2PO_4^-$:

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

وهكذا يتشكل محلول موقي من $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ يؤمن وسطاً مناسباً ($pH = 7$) لإتمام ترسيب $AlPO_4$.

4- التفاعل مع خلات الصوديوم:*

يظهر راسب أبيض من الملح الأساسي:

$$Al^{3+} + 3CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow$$

$$CH_3COO(OH)_2Al \downarrow + 2CH_3COOH$$

و يمكن زيادة عملية الحلمهة من خلال تمديد المحلول بالماء وغليه.

---

* يفضل استعمال خلات الصوديوم الصلبة فهي أكثر فعالية.

5- التفاعل مع كربونات الصوديوم Na_2CO_3:

يتشكل راسب أبيض هلامي من ماءات الألمنيوم نتيجة لحلمهة كربونات الألمنيوم المتشكلة في البداية:

$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Al_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

6- التفاعل مع كبريت الهيدروجين H_2S (أو مع شوارد S^{2-}):

يتكون كبريت الألمنيوم Al_2S_3 الذي لا يلبث أن يتحلمه مشكلاً راسباً هلامياً أبيض من ماءات الألمنيوم:

$$2Al^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Al_2S_3$$

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

7- التفاعل مع كاشف الألمنيوم $C_{19}H_{11}O_3(COONH_4)_3$:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة الألمنيوم تلوناً أحمر، وفي الوسط القلوي يتشكل راسب من ماءات الألمنيوم يبدو بلون أحمر.

تجارب على شاردة الألمنيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الألمنيوم وأضف إليها محلول ماءات الصوديوم نقطة فنقطة، ماذا تلاحظ؟ هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة. أضف الآن زيادة من ماءات الصوديوم، ماذا يحصل؟ علل ذلك واكتب معادلة التفاعل.

خذ قليلاً من المحلول المتكون (محلول الألومينات) وسخنه، ثم أضف قليلاً من كلوريد الأمونيوم الصلب وامزج جيداً ومن ثم رشح. بعد ذلك سخن الرشاحة بهدف طرد النشادر ولاحظ ماذا يحصل، هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ وما هو هذا الراسب؟ اكتب المعادلة.

ب- خذ 2 مل من محلول شاردة الألمنيوم وضعها في أنبوب اختبار ثم أضف إليها ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة فيتشكل راسب، ما لونه؟ وما اسمه؟

اكتب المعادلة.

جـ- في أنبوب اختبار ضع 1 مل من محلول شاردة الألمنيوم وأضف إليها بضع نقاط من فوسفات ثنائية الصوديوم فيتشكل راسب ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة.

د- مدد 1 مل من محلول شاردة الألمنيوم بحوالي 5 مل ماء، ثم أضف قليلاً من خلات الصوديوم وسخن، ماذا تلاحظ؟ هل يتشكل راسب؟ ما لونه ؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة.

هـ- أضف بضع نقاط من محلول كربونات الصوديوم إلى 1 مل من محلول شاردة الألمنيوم ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل؟ .. وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً- تفاعلات شاردة الكروم Cr^{3+}

تتصف المحاليل المائية لأملاح الكروم الثلاثي بلونها البنفسجي أو الأخضر. ويتحول الكروم الثلاثي Cr^{3+} بفعل المؤكسدات المختلفة إلى كروم سداسي Cr^{6+} مشكلاً شرسبة الكرومات CrO_4^{2-} . وفي الوسط الحامضي تضم هذه الشرسبة جزيئة من CrO_3 معطية شرسبة ثاني الكرومات $Cr_2O_7^{2-}$. هذا وتمتاز محاليل الكرومات بلونها الأصفر، ومحاليل ثاني الكرومات بلونها البرتقالي.

1- التفاعل مع الأسس القوية KOH, NaOH:

يتكون راسب أخضر مزرق من هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ يذوب في كمية زائدة من الكاشف معطياً كروميت الصوديوم $NaCrO_2$ (أو كروميت البوتاسيوم $KCrO_2$):

$$CrCl_3 + 3NaOH \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$$

$$Cr(OH)_3 + NaOH \rightarrow NaCrO_2 + 2H_2O$$

وعند تمديد محلول كروميت الصوديوم وتسخينه حتى الغليان يعود هيدروكسيد

الكروم $Cr(OH)_3$ للترسب من جديد:

$$NaCrO_2 + 2H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + NaOH$$

وبإضافة مؤكسد قوي (كالماء الأكسجيني أو ثاني أكسيد الرصاص) إلى محلول شاردة الكروميت CrO_2^- تتحول هذه الشاردة إلى شاردة الكرومات CrO_4^{2-} :

$$2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$$

2- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتشكل راسب أخضر مزرق من هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ يذوب جزئياً في زيادة من الكاشف مع التسخين حيث تتشكل الشاردة المعقدة $[Cr(NH_3)_6]$ ذات اللون البنفسجي:

$$CrCl_3 + 3NH_4OH \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$$

$$Cr(OH)_3 + 6NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3OH^-$$

3- التفاعل مع كربونات الصوديوم Na_2CO_3:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة الكروم راسباً أخضر مزرقاً من $Cr(OH)_3$ يتشكل نتيجة حلمهة كربونات الكروم المتشكلة في البداية:

$$2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 \rightarrow Cr_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

$$Cr(CO)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$$

4- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتكون راسب أخضر من فوسفات الكروم $CrPO_4$ يذوب في الحموض وفي الأسس:

$$CrCl_3 + 2Na_2HPO_4 \rightarrow CrPO_4 \downarrow + NaH_2PO_4 + 3NaCl$$

5- التفاعل مع خلات الصوديوم $NaCH_3COO$:

لا تترسب شاردة الكروم الثلاثي في محلول خلات الصوديوم .. حتى بالغليان، أما عند وجود شوارد الحديد Fe^{3+} والألمنيوم Al^{3+} بتراكيز كبيرة في المحلول الحاوي على هذه الشاردة فيمكن أن يحصل ترسيب مشترك لـ Cr^{3+} على شكل خلات أساسية.

تجارب على شاردة الكروم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكروم وأضف إليها محلول ماءات الصوديوم نقطة فنقطة، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة. أضف زيادة من ماءات الصوديوم وحرك، هل ينحل الراسب؟ ما اسم المركب المتشكل؟ اكتب المعادلة.

خذ قسماً من المحلول الناتج وضعه في أنبوب اختبار وأضف إليه قليلاً من الماء الأكسجيني وامزج قليلاً ثم سخن حتى الغليان ولاحظ ماذا يحصل؟. هل يتغير لون المحلول؟ ما هو اللون الجديد؟ علل ذلك واكتب المعادلة.

ب- أضف محلول ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة إلى 1 مل من محلول شاردة الكروم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف الآن زيادة من ماءات الأمونيوم وسخن، ماذا تلاحظ؟ هل ينحل الراسب؟ اكتب المعادلة.

جـ- ضع 1 مل من محلول شاردة الكروم في أنبوب اختبار وأضف إليها بضع نقاط من فوسفات ثنائية الصوديوم، ماذا تلاحظ؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب المعادلة.

د- أضف قليلاً من محلول خلات الصوديوم إلى 1 مل من محلول شاردة الكروم، ماذا تلاحظ؟ اغلِ المزيج بضع دقائق ولاحظ ماذا يحصل.

ثالثاً- تفاعلات شاردة الحديد Fe^{3+}:

إن محاليل شاردة الحديد عديمة اللون أو ذات لون بنفسجي باهت باستثناء محاليلها في HCl وفي H_2SO_4 فهي ذات لون أصفر محمر.

1-التفاعل مع الأسس الضعيفة(NH_4OH) والقوية(KOH, NaOH):

يتشكل راسب هلامي بلون بني محمر من ماءات الحديد $Fe(OH)_3$:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$$

لا ينحل هذا الراسب في زيادة من الأساس كما أنه لا ينحل في أملاح الأمونيوم،

لكنه ينحل في الحموض.

2- التفاعل مع حديلي (فرق) سيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة الحديد الثلاثي راسباً أزرق اللون من $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$، الذي يعرف باسم "أزرق بروسيا":

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

يذوب هذا الراسب في حمض الحماض (الحبر الأزرق) وحمض كلور الماء المركز، ويتفكك بالأسس معطياً ماءات الحديد.

3- التفاعل مع حديد (فري) سيانيد البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$:

يعطي هذا الكاشف مع شاردة الحديد تلوناً بنياً محمراً نتيجة تشكل المركب $Fe[Fe(CN)_6]$ المنحل:

$$FeCl_3 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe[Fe(CN)_6] + 3KCl$$

4- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يظهر راسب أصفر باهت من فوسفات الحديد $FePO_4$ يذوب في الحموض القوية:

$$Fe^{3+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow FePO_4 \downarrow + H_2PO_4$$

5- التفاعل مع ثيوسيانات البوتاسيوم KSCN، أو الأمونيوم NH_4SCN:

تعطي الثيوسيانات مع شاردة الحديد تلوناً أحمر دموياً ناتجاً عن تشكل الشاردة المعقدة $[Fe(SCN)]^-$:

$$Fe^{3+} + SCN^- \Leftrightarrow [Fe(SCN)]^{2+}$$

ينزاح هذا التفاعل المتوازن عند زيادة الكاشف، ويزداد تلون المحلول. ويعد هذا التفاعل من تفاعلات Fe^{3+} الحساسة، لكن وجود بعض المركبات كحمض الفوسفوروحمض الحماض والفلوريدات يعوق هذا التفاعل كون هذه المركبات تشكل مع Fe^{3+} مركبات معقدة أكثر ثباتاً.

6- التفاعل مع خلات الصوديوم $NaCH_3COO$:

يتشكل دون تسخين معقداً أحمر اللون من خلات الحديد $Fe(CH_3COO)_3$

وعند تمديد المحلول بالماء والتسخين حتى الغليان تتحلمه خلات الحديد لتشكل راسباً بنياً من الملح الأساسي $Fe\ CH_3COO(OH)_2$:

$$Fe(CH_3COO)_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2\,CH_3COO + 2CH_3COOH$$

7- إرجاع شاردة الحديد Fe^{3+} إلى شاردة الحديدي Fe^{2+}:

تعد الشاردة Fe^{3+} من العوامل المؤكسدة وهي بالتالي تخضع لعملية إرجاع، حيث يمكن لغاز كبريت الهيدروجين H_2S أن يقوم بذلك:

$$2FeCl_3 + H_2S \rightarrow 2FeCl_2 + 2HCl + S\downarrow$$

كذلك يمكن لشاردة القصديري Sn^{2+} وشاردة اليود I^- إرجاع Fe^{3+} إلى Fe^{2+}:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

$$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$$

تجارب على شاردة الحديد:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الحديد وأضف إليها ماءات الصوديوم نقطة فنقطة، ماذا تلاحظ؟ .. ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف إلى القسم الأول حوالي 2 مل من ماءات الصوديوم، وللثاني حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد ولاحظ انحلال الراسب في كل من هذين المحلولين.

ب- أضف محلول فروسيانيد البوتاسيوم نقطة فنقطة إلى 2 مل من محلول شاردة الحديد، ماذا يحصل؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للقسم الأول حوالي 1 مل من حمض كلور الماء المركز، وللثاني حوالي 1 مل من ماءات الصوديوم، ماذا يحصل للراسب في كلا المحلولين؟

جـ- خذ 3 مل من محلول شاردة الحديد في أنبوب اختبار وأضف إليها 1 مل من ثيوسيانات البوتاسيوم، ماذا يحدث؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل بالشكل الشاردي.

د- أضف 2 مل من فوسفات ثنائية الصوديوم إلى 3 مل من محلول شاردة الحديد في أنبوب اختبار، ماذا يحدث؟ هل يتشكل راسب؟ ما لونه؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل بالشكل الشاردي.

هـ- خذ 3 مل من محلول شاردة الحديد في أنبوب اختبار وحمض بقليل من حمض كلور الماء ، ثم أضف للمزيج 1 مل من محلول كبريت الصوديوم. سخن حتى 70-90°م لمدة دقيقة واحدة، ماذا يحدث؟ اكتب المعادلة.

رابعاً- شاردة الحديدي Fe^{2+}

تتصف محاليل شاردة الحديد الثنائي بلون أخضر باهت.

1- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتشكل راسب أبيض مخضر من ماءات الحديدي $Fe(OH)_2$:

$$FeCl + 2NH4OH \Leftrightarrow Fe(OH_2)\downarrow + 2NH_4Cl$$

لايذوب هذا الراسب في الأسس، لكنه يذوب في الحموض وفي أملاح الأمونيوم، ويتأكسد بسرعة في الهواء متحولاً إلى ماءات الحديد ذات اللون البني المحمر.

2- التفاعل مع مع الأسس القوية KOH, NaOH:

يظهر راسب بلون أبيض مخضر من ماءات الحديدي $Fe(OH)_3$ الذي لايذوب في الأسس بل في الحموض وفي أملاح الأمونيوم:

$$FeCl_2 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$$

3- التفاعل مع فري سيانيد البوتاسيوم K_3 [Fe (CN)$_6$]:

يتكون راسب أزرق يدعى باسم "أزرق تورنبول" لا يذوب في الحموض، لكنه يتفكك في الأسس:

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

4- التفاعل مع كربونات المعادن القلوية ومع كربونات الأمونيوم:

يتشكل راسب أبيض من كربونات الحديد $FeCO_3$ سرعان ما يتأكسد في الهواء متحولاً إلى ماءات الحديد ذات اللون البني المحمر:

$$4FeCO_3 + 6H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow + 4CO_2 \uparrow$$

5- أكسدة شاردة الحديدي Fe^{2+} إلى شاردة الحديد Fe^{3+}:

يمكن أن تتم هذه الأكسدة بواسطة العديد من المؤكسدات مثـل : $KMnO_4$، .. $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 الخ. وفي حال استعمال حمض الآزوت تتم الأكسدة وفق التفاعل الآتي:

$$6FeSO_4 + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO \uparrow$$

او بشكل شاردي:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + 2H_2O + NO \uparrow$$

تجارب على شاردة الحديدي:

أ- ضع 3 مل من محلول شاردة الحديدي في أنبوب اختبار وأضف إليها محلول هيدروكسيد الأمونيوم حتى يصبح الوسط قلوياً، ماذا يحدث؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما الراسب؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه ثلاثة أقسـام: أضف للقسم الأول حوالي 2 مل من ماءات الصوديوم، وللثاني حجماً مماثلاً من حمض كلور الماء الممدد، ثم امزج ولاحظ انحلال الراسب فـي هـذين المحلولين. أما القسم الثالث فاتركه عرضةً للهواء، هل يتغير لونه؟ ولماذا؟ ما المركب الجديد المتشكل؟

ب- أضف قليلاً من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى 2 مل من محلول شاردة الحديدي في أنبوب اختبار، ماذا يحدث؟ ما لون الراسب المتكون؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف زيادة من هيدروكسيد الصوديوم، ماذا يحصـل للراسب؟ هل يذوب؟ أم ينقلب لونه؟

جـ- أضف بضع نقاط من محلول فري سيانيد البوتاسيوم إلى 2 مل من محلول شاردة الحديدي فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب معادلة هذا التفاعل.

د- ضع 2 مل من محلول شاردة الحديدي في أنبوب اختبار وأضف إليها قليلاً من حمض الكبريت 2N و 1 مل من حمض الآزوت المركز، ثم سخن حتى زوال اللون البني. اكتب معادلة التفاعل الجاري. برّد المحلول الناتج، ثم تأكد من أكسدة شوارد الحديدي إلى شوارد الحديد وذلك بإضافة بضع نقاط من فروسيانيد البوتاسيوم إلى قليل من هذا المحلول.

الكشف عن شوارد الفئة الثالثة

كما ذكرنا سابقاً تترسب جميع شوارد هذه الفئة بواسطة ماءات الأمونيوم بوجود كلوريد الأمونيوم، حيث تتشكل رواسب من ماءات الألمنيوم $Al(OH)_3$ (راسب أبيض)، ماءات الكروم$Cr(OH)_3$(راسب أخضر مزرق)، ماءات الحديد $Fe(OH)_3$ (راسب بني محمر) وماءات الحديدي $Fe(OH)_2$ (راسب عفني).

ويمكن اعتماداً على الخواص التحليلية للماءات المتشكلة فصل هذه الرواسب بعضها عن بعض، فماءات الألمنيوم وماءات الكروم تنحل في ماءات الصوديوم بينما لا تنحل ماءات الحديد في هذا المحلول. ومن الممكن فصل الكروم عن الألمنيوم بعد أكسدته من ثلاثي إلى سداسي على شكل شاردة كرومات CrO_4^{2-} ومن ثم ترسيبها بواسطة شوارد الرصاص على شكل كرومات الرصاص.

<u>ويجدر التنويه إلى النقطتين الآتيتين:</u>

أ- في حالة تحليل مجهول عام يجب غلي رشاحة الفئة الثانية للتخلص من آثار H_2S المنحل قبل إضافة كاشف الفئة الثالثة. أما إذا كان المحلول خاصاً بشوارد الفئة الثالثة فلا حاجة لمثل هذه العملية.

ب- قد تترسب شاردة المنغنيز Mn^{2+} التابعة للفئة الرابعة جزئياً في الفئة الثالثة.

ملاحظـــــات:

م1: يضاف حمض الآزوت المركز لأكسدة شاردة الحديدي Fe^{2+} إلى شاردة الحديد Fe^{3+}. أما في حالة عدم وجود Fe^{2+} فلا حاجة لهذه العملية.

م2: يمكن الاستعاضة عن H_2O_2 بـ Na_2O_2 (1-2 غ).

م3: من الأفضل التخلص من الكمية الزائدة من NH_4OH كيلا يذوب قسم من $Al(OH)_3$ فيها.

م4: من الممكن استخدام PbO_2 عوضاً من $NaBiO_2$.

طريقة الكشف عن شوارد الفئة الثالثة

ضع في أرلينة 3 مل من رشاحة الفئة الثانية (أو من محلول الفئة الثالثة) ثم اغل لمدة ثلاث دقائق . برّد قليلاً وأضف بحذر قليلاً من حمض الأزوت المركز وسخن حتى الغليان (م1) ، ومن ثم أضف والمحلول ساخناً 2 غ من كلوريد الأمونيوم وسخن مجدداً حتى الغليان. أضف ماءات الأمونيوم المركزة نقطة نقطة للقلوية حتى القلوية ، ثم أضف زيادة من ماءات الأمونيوم حتى تنتشر رائحة النشادر من المحلول . اغل لمدة دقيقتين ، ثم رشح :

الرشاحة : قد تحوي شوارد الفئة الرابعة .

الراسب: قد يكون $MnO_2.nH_2O$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$.

اغسل الراسب بالماء المقطر المضاف إليه قليلاً من كلوريد الأمونيوم ، ثم اجرفه إلى كأس زجاجية بواسطة محلول هيدروكسيد الصوديوم ، أضف 6 مل من H_2O_2 (م2) واغل حتى انتهاء انطلاق فقاعات الأكسجين ، ثم رشح :

الرشاحة: قد تحوي على $NaAlO_2$ عديمة اللون وعلى Na_2CrO_4 صفراء اللون. اقسم هذه الرشاحة إلى قسمين:

القسم الأول: أضف إليه HCl المسخن حتى الحموضة، ثم أضف NH_4OH حتى القلوية ، ومن ثم سخن حتى الغليان (م3) إن ظهور راسب أبيض غروي من $Al(OH)_3$ دليل وجود Al^{3+} . وللتأكد من ذلك أضف إلى الراسب المتشكل عدة قطرات من كاشف الألمنيوم ليصبح اللون أحمراً.

القسم الثاني: حمّض هذا القسم بحمض الخل ثم أضف محلول خلات الرصاص . إن ظهور راسب أصفر من كرومات الرصاص دليل على وجود Cr^{3+}.

الراسب: قد يحوي على $MnO_2.nH_2O$, $Fe(OH)_3$*

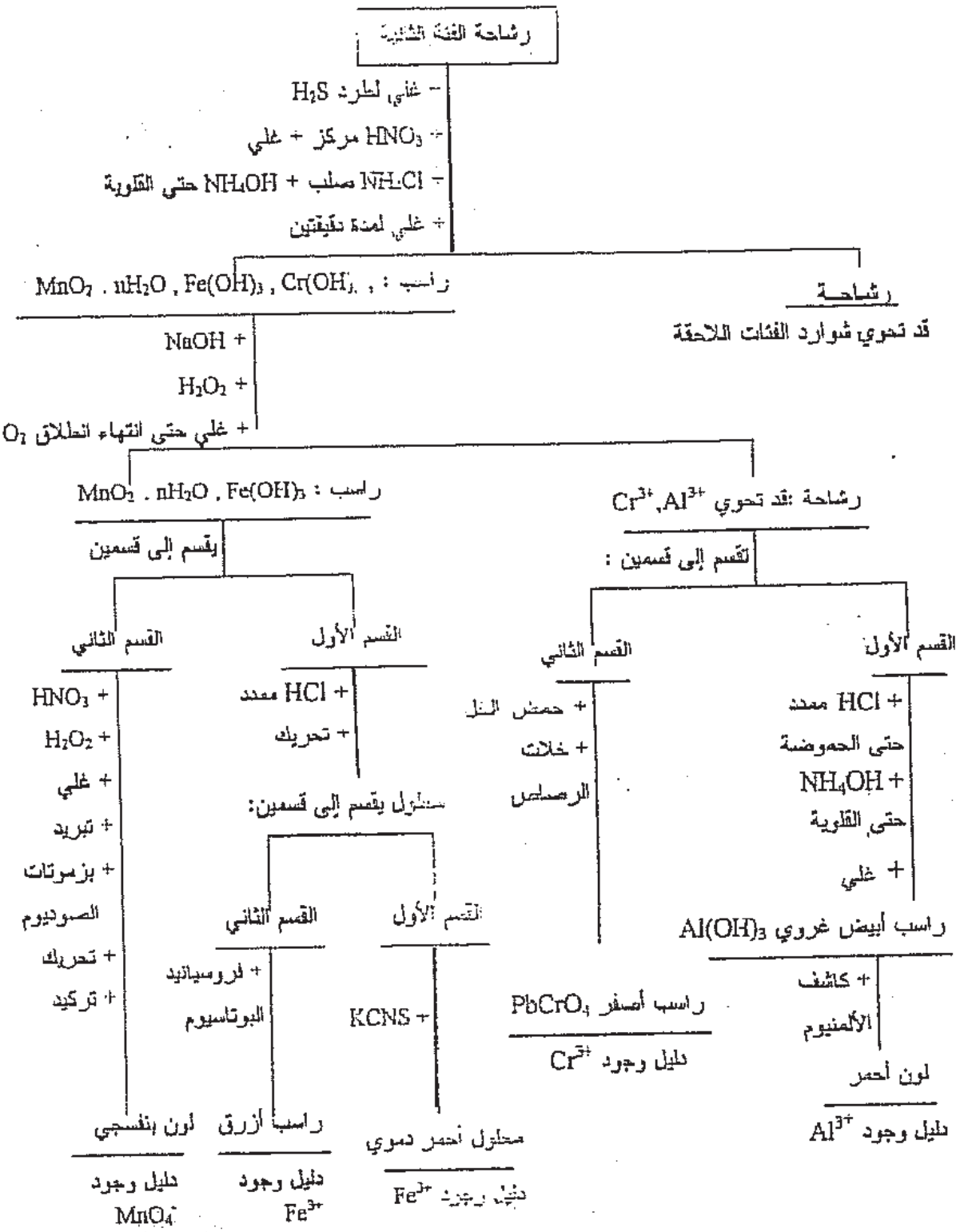
خذ قسماً من الراسب وضعه في أنبوب اختبار حاوٍ على قليل من حمض كلور الماء المخفف وحرك حتى نهاية الانحلال. رشح إذا لزم الأمر ، ثم اقسم المحلول الناتج إلى قسمين:

القسم الأول: أضف إليه بضع قطرات من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم . إن ظهور لون أحمر دموي دليل على وجود Fe^{3+} .

القسم الثاني : أضف إليه بضع نقاط من محلول فروسيانيد البوتاسيوم. إن ظهور راسب أزرق دليل على وجود Fe^{3+} .

* للتكشف عن المنغنيز ضع قليلاً من الراسب في كأس زجاجية تحوي على HNO_3 (1مل) + H_2O_2 3% (بضع نقاط)، ثم أغل المحلول حتى تفكك H_2O_2 ومن ثم برد وأضف بضع نقاط من بزموتات الصوديوم $NaBiO_3$ (م4) . حرك أو دع المزيج يرتد . إن ظهور لون بنفسجي دليل وجود MnO_4^-.

مخطط الكشف عن شوارد الفئة الثالثة



الفئة التحليلية الرابعة

تضم هذه الفئة شوارد كل من المنغنيز Mn^{2+}، الزنك Zn^{2+}، الكوبالت Co^{2+} والنيكل Ni^{2+} . وكاشف هذه الفئة هو كبريت الهيدروجين H_2S أو كبريت الصوديوم Na_2S (شوارد S^{2-}) في وسط نشادري، حيث تترسب شوارد هذه الفئة على شكل كباريت.

أولاً- تفاعلات شاردة المنغنيز Mn^{2+}

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S (أو مع شوارد S^{2-}):

يعطي هذا الكاشف مع شوارد المنغنيز بوجود ماءات الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم (وسط نشادري) راسباً ورديا من كبريت المنغنيز:

$$Mn(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow MnS\downarrow + 2HNO_3$$

يتأكسد كبريت المنغنيز في الهواء ليصبح بني اللون، ويذوب في الحموض المعدنية.

2- التفاعل مع الأسس القوية NaOH, KOH:

يتكون راسب أبيض من ماءات المنغنيز $Mn(OH)_2$ ، ينحل في الحموض ولا ينحل في الأسس:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow$$

ينقلب لون الراسب في الهواء إلى بنياً وذلك نتيجة لأكسدة Mn^{2+} إلى Mn^{4+} وتشكل الحمض H_2MnO_3 أو $MnO(OH)_2$:

$$Mn(OH)_2 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow$$

ويتشكل هذا الراسب مباشرة عند إضافة أساس قوي إلى محلول شاردة المنغنيز Mn^{2+} بوجود عامل مؤكسد قوي كالماء الأوكسجيني:

$$Mn^{2+} + 2OH^- + H_2O_2 \rightarrow MnO(OH)_2\downarrow + H_2O$$

لا يذوب هذا الراسب في حمض الكبريت الممدد على العكس من $Mn(OH)_2$، لكنه يذوب في الوسط الحمضي بوجود الماء الأوكسجيني، حيث تُرجع Mn^{4+}

إلى Mn^{2+}:

$$MnO(OH)_2 + 2H^+ + H_2O_2 \rightarrow Mn^{2+} + 3H_2O + O_2 \uparrow$$

ومن الممكن أيضاً إرجاع Mn^{4+} إلى Mn^{2+} بواسطة KNO_2 أو $NaNO_2$ في وسط من حمض الكبريت.

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتشكل راسب أبيض من ماءات المنغنيز $Mn(OH)_2$:

$$Mn^{2+} + 2NH_4CH \rightarrow Mn(OH)_2 \downarrow + 2NH_4^+$$

ويحصل ذلك في غياب أملاح الأمونيوم، أما في حال وجود أحد أملاح هذه الشاردة بتركيز كاف فلا يتشكل أي راسب.

4- التفاعل مع كربونات المعادن القلوية وكربونات الأمونيوم:

يتكون راسب أبيض من $MnCO_3$ يذوب في الحموض:

$$Mn^{2+}CO_3^{2-} \rightarrow MnCO_3 \downarrow$$

5- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتشكل راسب أبيض من $Mn_3(PO_4)_2$ ينحل في الحموض المعدنية وفي حمض الخل.

6- أكسدة شاردة المنغنيز Mn^{2+} إلى MnO_4^- :

أ- الأكسدة بواسطة بزموتات الصوديوم $NaBiO_3$:

يؤكسد هذا الكاشف شوارد المنغنيز Mn^{2+} إلى MnO_4^- بوجود حمض الآزوت:

$$Mn(NO_3)_2 {}^* + 5NaBiO_3 + 16\ HNO_3 \rightarrow$$
$$2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 7\ H_2O$$

ب- الأكسدة بواسطة ثاني أوكسيد الرصاص PbO_2:

يؤكسد ثاني أوكسيد الرصاص شوارد المنغنيز Mn^{2+} في وسط من حمض الآزوت (او حمض الكبريت) المركز المغلي معطياً شاردة البرمنغنات MnO_4^- ذات اللون البنفسجي:

* يجب عدم استخدام $MnCl_2$ في تفاعل الأكسدة لكون شوارد الكلور من العوامل المرجعة.

$$2Mn(NO_3)_2 + 5PbO_2 + 6MNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 5Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$$

أو:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O$$

إن إضافة زيادة من Mn^{2+} سوف تعمل على إرجاع MnO_4^- إلى $MnO(OH)_2$:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 7H_2O \rightarrow 5MnO(OH)_2 + 4H^+$$

والشيء نفسه يحدث عند إضافة عوامل مُرجعة كالكلور:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2 \uparrow$$

تجارب على شاردة المنغنيز:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة منغنيز و 2 مل من محلول كلوريد الأمونيوم، ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة حتى يتم التعادل. أضف بعد ذلك 1-2 نقطة من ماءات الأمونيوم كي يصبح الوسط قلوياً. سخن المحلول ثم أضف 1 مل من كبريت الصوديوم فتلاحظ تشكل راسب ما لونه ؟ اكتب المعادلة. خذ قسماً من الراسب وأضف إليه حوالي 2 مل من حمض كلور الماء الممدد ولاحظ انحلال الراسب في هذا المحلول.

ب- أضف إلى 2 مل من محلول شاردة المنغنيز بضع قطرات من ماءات الصوديوم وحرك فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب معادلة التفاعل. أضف إلى الراسب بضع نقاط من الماء الأكسجيني وبضع نقاط أخرى من حمض الكبريت الممدد، ثم سخن ولاحظ ماذا يحصل، هل ينحل الراسب؟ اكتب المعادلة.

جـ- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة المنغنيز، ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة حتى يصبح المحلول قلوياً فيتكون راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

د- أضف بضع نقاط من كربونات الصوديوم إلى 1 مل من محلول شاردة المنغنيز وحرك، فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

هـ- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة المنغنيز ثم أضف بضع قطرات من محلول فوسفات ثنائية الصوديوم وحرك فتلاحظ تشكل راسب ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة.

و- ضع في أنبوب اختبار قليلاً من PbO_2 الصلب ثم أضف 1-2 مل من حمض الآزوت المركز وسخن المزيج في حمام مائي. اترك الأنبوب جانباً كي يركد ولاحظ السائل الذي يجب أن يكون عديم اللون (إن ظهور لون بنفسجي أو محمر دليل على تلوث الكواشف المستعملة بالمنغنيز).

أضف إلى المزيج المؤكسد عديم اللون 1-3 نقاط من محلول كبريتات أو نترات المنغنيز، ثم حرك وسخن من جديد في حمام مائي، ماذا تلاحظ ؟ هل يتغير لون المحلول ما هو اللون الناتج ؟ اكتب المعادلة. أضف الآن زيادة من محلول Mn^{2+} ولاحظ ماذا يحصل علل ذلك.

ثانياً- تفاعلات شاردة الزنك Zn^{2+}

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين H_2S (مع شوارد S^{2-}):

يتشكل في وسط نشادري راسب أبيض* من كبريت الزنك ZnS ينحل في الحموض المعدنية:

$$ZnSO_4 + H_2S \rightarrow ZnS\downarrow + H_2SO_4$$
$$ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S\uparrow$$

2- التفاعل مع الأسس القوية KOH , NaOH:

تعطي الأسس القوية مع شاردة الزنك راسباً هلامياً أبيض من ماءات الزنك $Zn(OH)_2$:

$$Zn^2 + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow$$

ينحل هذا الراسب في الحموض وفي الأسس:

* لترشيح هذا الراسب وفصله يتوجب غلي المحلول وإضافة أحد أملاح الأمونيوم (كلوريد الأمونيوم أو نتراتها).

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + 2H_2O$$

وتعرف الشاردة ZnO_2^{2-} بشاردة الزنكات.

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتكون راسب أبيض هلامي من ماءات الزنك، الذي ينحل في زيادة من الكاشف وفي محاليل أملاح الأمونيوم مشكلاً شاردة الزنك النشادرية المعقدة $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$:

$$ZnSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Zn(OH)_2 + 6NH_4OH \rightarrow [Zn(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + 6H_2O$$

4- التفاعل مع كربونات المعادن القلوية والأمونيوم:

يتشكل راسب أبيض من كربونات الزنك ينحل في الحموض.

5- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يظهر راسب أبيض من فوسفات الزنك يذوب في الحموض .

6- التفاعل مع فروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$:

يتكون راسب ابيض من ملح مضاعف هو فروسيانيد البوتاسيوم والتوتياء:

$$3ZnCl_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow +6KCl$$

لا ينحل هذا الراسب في الحموض، لكنه ينحل في الأسس معطياً الزنكات.

تجارب على شاردة الزنك:

أ- أضف إلى 2 مل من محلول شاردة الزنك قليلاً من ماءات الأمونيوم حتى يصبح الوسط قلوياً، ثم أضف بعد ذلك بضع نقاط من كبريت الصوديوم (أو مرر غاز كبريت الهيدروجين) وحرك، فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

ب- ضع في أنبوب اختبار2 مل من محلول شاردة الزنك وأضف إليها بضع نقاط من ماءات الصوديوم ولاحظ ماذا يحصل. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للأول 2 مل من حمض كلور الماء وللثاني حجماً مماثلاً من ماءات الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في هذين المحلولين، ثم اكتب المعادلات المعبرة عن التفاعلات الجارية.

جـ- خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الزنك ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة حتى يصبح الوسط قلوياً ولاحظ ماذا يحصل، هل يتشكل راسب ؟ ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف، ماذا تلاحظ ؟ هل ينحل الراسب ؟ اكتب المعادلة.

د- أضف بضع نقاط من كربونات الصوديوم إلى 1 مل من محلول شاردة الزنك وحرك ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. هل ينحل هذا الراسب في الحموض ؟

هـ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الزنك وأضف 4-5 نقاط من فروسيانيد البوتاسيوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. هل هذا الراسب ينحل في الحموض أم في الأسس ؟

ثالثاً- تفاعلات شاردة الكوبالت Co^{2+}

تتصف الأملاح اللامائية للكوبالت بلون أزرق ، أما الأملاح المائية والمحاليل الممددة فهي ذاتلون وردي ، اللون المميز لشاردة الكوبالت المميهة $Co[H_2O]_6^{2+}$.

1- التفاعل مع غاز كبريت الهيدروجين (مع شوارد S^{2-}):

إذا مُرِّر غاز H_2S في محلول يحوي شوارد Co^{2+} بوجود $NH_4Cl + NH_4OH$ فإنه يتكون راسب أسود من كبريت الكوبالت CoS:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS\downarrow$$

لا ينحل هذا الراسب في حمض كلور الماء الممدد أو في حمض الخـــل، لكنـــه ينحل في حمض الآزوت المركز، وفي الماء الملكي:

$$3CoS + 8HNO_3 \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

$$CoS + 3HCl + HNO_3 \rightarrow CoCl_2 + NOCl + S\downarrow + 2H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية NaOH , KOH:

يتكون راسب أزرق من ملح أساسي:

$$Co^{2+} + OH^- + Cl \rightarrow CoOHCl\downarrow$$

يتحول هذا الراسب بزيادة من الكاشف والتسخين إلى ماءات الكوبالت ذات اللون الوردي:

$$CoOHCl + OH^- \rightarrow Co(OH)_2\downarrow + Cl^-$$

يتحول الراسب $Co(OH)_2$ تدريجياً إلى الراسب $Co(OH)_3$ ذي اللون البنـــي وذلك عند تعريضه للهواء:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3\downarrow$$

ويمكن أن يتشكل الراسب الأخير مباشرةً عند إضافة أساس قوي إلـــى محلـــول شاردة الكوبالت بوجود الماء الأوكسجيني:

$$2Co^{2+} + 4OH^- + H_2O_2 \rightarrow 2Co(OH)_3\downarrow$$

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يظهر راسب أزرق من الملح الأساسي Co(OH)Cl، الذي يذوب في زيادة من الكاشف وفي المحاليل الحاوية على أحد أملاح الأمونيوم، حيث تتشكل الشـــاردة المعقدة $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ ويتلون المحلول باللون الأصفر الغامق:

$$Co(OH)Cl + 7NH_4OH \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^- + NH_4Cl + 6H_2O$$

4- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتشكل راسب بنفسجي من فوسفات الكوبالت $Co_3(PO_4)_2$ ينحل في الحمـــوض القوية والضعيفة:

$$3Co^{2+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Co_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

5- التفاعل مع α نتروزو β نفتول $C_{10}H_6(NO)OH$:

في وجود هذا المركب وفي وسط حمضي ضعيف تتأكسد شوارد الكوبالت الثنائية Co^{2+} إلى ثلاثية Co^{3+} ويتشكل راسب مائل إلى الحمرة من كوبالت نتروزوبتا نفتول $Co(C_{10}H_6O_3N)_3$، الذي يذوب في حمض كلور الماء الممدد.

6- التفاعل مع البوراكس $Na_2B_4O_7$:

يعطي البوراكس مع شاردة الكوبالت ملحاً مضاعفاً شديد الزرقة من $Co(BO_2)_2.2NaBO_2$:

$$Co(NO_3)_2 + Na_2B_4O_7 + H_2O \rightarrow Co(BO_2)_2.2NaBO_2 + 2HNO_3$$

تجارب على شاردة الكوبالت:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكوبالت وأضف إليها قليلاً من ماءات الأمونيوم حتى يصبح الوسط نشادرياً، ثم أضف بضع نقاط من كبريت الصوديوم وحرك فتلاحظ تشكل راسب، ما الراسب ؟ افصل الراسب واقسمه قسمين: عالج القسم الأول بحمض الآزوت المركز، والثاني بالماء الملكي ملاحظاً انحلاله في هذين المحلولين. اكتب المعادلات المعبرة عن التفاعلات الجارية.

ب- أضف بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم إلى 2 مل من محلول شاردة الكوبالت وحرك، ثم لاحظ ماذا يحصل، هل يتشكل راسب ؟ ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف وسخن ولاحظ ماذا يحصل للراسب، هل يتغير لونه ؟ لماذا ؟ اكتب المعادلة.

جـ- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكوبالت وأضف إليها محلول هيدروكسيد الأمونيوم نقطة فنقطة فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هو هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف، هل ينحل الراسب ؟ اكتب المعادلة.

د- أضف بضع نقاط من محلول فوسفات ثنائية الصوديوم إلى 1 مل من محلول شاردة الكوبالت وحرك ثم لاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

هـ- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الكوبالت واجعل الوسط خفيف الحموضة، ثم أضف قليلاً من كاشف α نتروزو β نفتول وسخن قليلاً، ماذا تلاحظ ؟

رابعاً- تفاعلات شاردة النيكل Ni^{2+}

تتميز المحاليل المائية لشاردة النيكل بكونها خضراء اللون.

1- التفاعل مع كبريت الهيدروجين H_2S أو كبريت الصوديوم Na_2S:

يتكون في وسط معتدل أو قلوي راسب أسود من كبريت النيكل NiS:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS\downarrow$$

لا ينحل كبريت النيكل في حمض كلور الماء الممدد، لكنه ينحل في حمض الآزوت المركز وفي الماء الملكي بالتسخين حتى الغليان:

$$NiS + 4HNO_3 \rightarrow Ni(NO_3) + 2NO_2 + S\downarrow + 2H_2O$$

$$NiS + 3HCl + HNO_3 \rightarrow NiCl_2 + NOCl + S\downarrow + 2H_2O$$

2- التفاعل مع الأسس القوية KOH , NaOH:

تعطي الأسس القوية مع شاردة النيكل راسباً أخضر من هيدروكسيد النيكل $Ni(OH)_2$، الذي لا ينحل في زيادة من الكاشف لكنه ينحل في الحموض وفي محاليل الأمونيوم:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$

3- التفاعل مع ماءات الأمونيوم NH_4OH:

يتشكل راسب أخضر من ملح أساسي ينحل في زيادة من ماءات الأمونيوم معطياً معقداً أزرق اللون:

$$NiSO_4 + 6NH_4OH \rightarrow [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$$

4- التفاعل مع كربونات المعادن القلوية:

يظهر راسب أخضر من كربونات النيكل $NiCO_3$ يذوب في الحمـــوض وفـــي ماءات الأمونيوم:

$$NiSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow NiCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

5- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتكون راسب أخضر من فوسفات النيكل $Ni_2(PO_4)$ يذوب في الحموض وفـــي ماءات الأمونيوم، ولا يذوب في الأسس القوية.

6- التفاعل مع α نتروزو β نفتول:

يتشكل راسب بني اللون من $Ni(C_{10}H_6O_2N)_2$ ينحل في حمض كلور المـــاء الممدد.

تجارب على شاردة النيكل:

أ- أضف 0.5 مل من ماءات الأمونيوم إلى 2 مل من محلول شاردة النيكل، ثم أضف بضع نقاط من كبريت الصوديوم. حرك ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين:

أضف للقسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء الممدد، وللثاني 2 مل مـــن حمض الآزوت المركز. سخن كلا الأنبوبين ولاحظ انحلال الراسب في كـــلٍ منهما.

ب- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة النيكل وأضف إليها بضـــع قطرات من ماءات الصوديوم وحرك فيتشكل راسب ما لونه ؟ ومـــا هـــذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. اقسم الراسب قسمين: أضف لـــلأول زيـــادة مـــن الكاشف وللثاني محلولاً لحمض كلور الماء ولاحظ انحلال الراسب في كلتـــا الحالتين.

جـ- خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة النيكل وأضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة فيتشكل راسب ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ أضف بعد ذلك زيادة من الكاشف هل ينحل الراسب ؟ اكتب المعادلة.

د- أضف نقطتين من محلول α نتروزو β نفتول إلى 1 مل من محلول شاردة النيكل فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ .

الكشف عن شوارد الفئة الرابعة

كما ذكرنا سابقاً، تترسب شوارد الفئة الرابعة بواسطة H_2S أو Na_2S في وسط نشادري على شكل كباريت NiS, CoS, ZnS, MnS . ويمكن فصل CoS و NiS عن MnS و ZnS بواسطة حمض كلور الماء الممدد. فكبريت المنغنيز وكبريت الزنك ينحلان في حمض كلور الماء الممدد ليعطيا $MnCl_2$ و $ZnCl_2$ وبمعاملة المحلول الناتج بهيدروكسيد الصوديوم والماء الأوكسجيني يمكن فصل المنغنيز عن التوتياء. أما كبريت الكوبالت وكبريت النيكل فينحلان في الماء الملكي، ثم يكشف عن كل من شاردتي الكوبالت والنيكل بواسطة التفاعلات المميزة لكل من هاتين الشاردتين.

ملاحظـــــات:

م1: يضاف كلوريد الأمونيوم منعاً لترسب المغنزيوم على شكل هيدروكسيد المغنزيوم.

م2: يساعد غلي المزيج في جعل الراسب أكثر تماسكاً وبالتالي أسهل ترشيحاً.

م3: يجب غلي رشاحة الفئة الرابعة مباشرة للتخلص من شوارد S^{2-} الباقية كيلا تتأكسد وتتحول إلى شاردة الكبريتات التي ترسب شوارد الفئة الخامسة.

م4: يجب تبريد المحلول قبل إضافة الماء الأكسجيني لأن التفاعل عنيف ويرافقه فوران شديد.

طريقة الكشف عن شوارد الفئة الرابعة

سخن المحلول الذي يحوي شوارد هذه الفئة ثم أضف 5 مل من محلول كلوريد الأمونيوم(م١) ومن ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة نقطة حتى يصبح المحلول قلوياً. سخن إلى ما قبل الغليان ثم أضف محلول Na_2S نقطة نقطة حتى تمام الترسيب (أو مرر غاز H_2S) . تابع التسخين حتى الغليان (م٢) . اترك المزيج مدة 5 دقائق ليبرد ويركد ، ثم رشح :

الرشاحة :

قد تحوي شوارد الفئات اللاحقة.

عالجها بحمض الخل ، ثم سخنها حتى الغليان (م٣).

الراسب: قد يكون NiS , CoS, ZnS, MnS اغسله بالماء ثم اجرفه بواسطة6 مل من HCl الممدد . سخن مع التحريك ثم رشح :

الرشاحة: قد تحوي $ZnCl_2$, $MnCl_2$.

اغل ثم أضف NaOH الصلب حتى الوصول إلى القلوية الواضحة . برد (م٤) ، ثم أضف بحذر 3 مل من H_2O_2 . حرك حتى انتهاء انطلاق فقاعات الأوكسجين . اغل قليلاً وبرد ثم رشح :

الراسب: قد يكون CoS أو NiS .

اغسله بالماء الساخن واجرفه بقليل من الماء الملكي وسخن تحت الساحبة حتى يقرب من الجفاف . برّد وأضف قليلاً من HCl واغل ثانية حتى يقرب من الجفاف وبرد ثم مدد بالماء . قسم المحلول الناتج إلى قسمين:

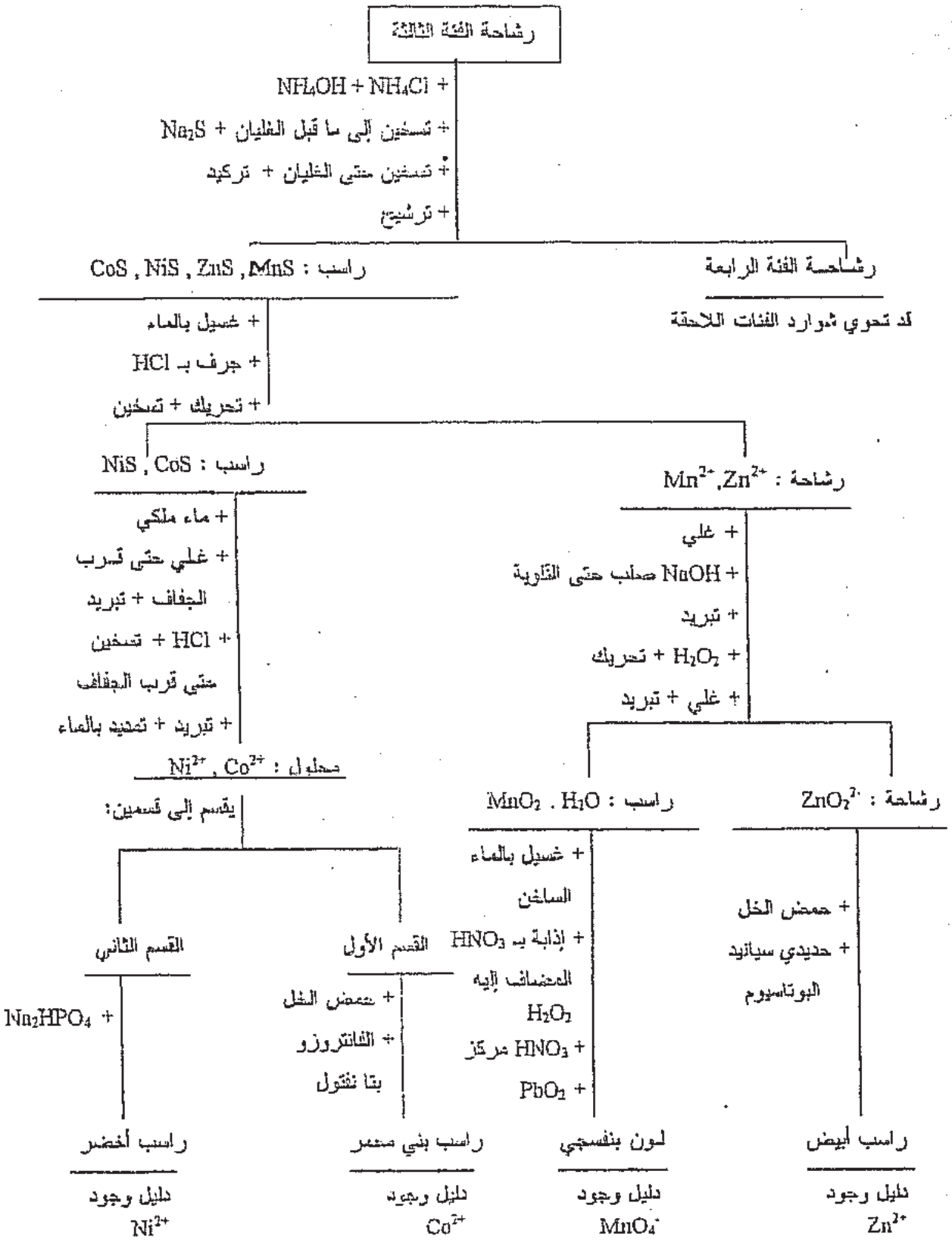
الرشاحة: قد تحوي على زلكات الصوديوم . حمض بحمض الخل ، ثم أضف بضع نقاط من فروسيانيد البوتاسيوم ، إن ظهور راسب أبيض دليل على وجود Zn^{2+} .

الراسب: قد يكون ثاني أكسيد المنغنيز $MnO_2.H_2O$ ذا اللون البني المسود . اغسله بالماء الساخن. حل قسماً منه في HNO_3 المضاف إليه قليل H_2O_2 ، ثم أضف إلى قسم من المحلول الناتج ١ مل من حمض الآزوت المركز وقليل من PbO_2. إن ظهور لون بنفسجي دليل وجود MnO_4^- .

القسم الأول: حمّض بقليل من حمض الخل ، ثم أضف قطرتين من كاشف القا نتروزو بتا نفتول . إن تشكل راسب بني محمر دليل وجود الكوبالت Co^{2+}.

القسم الثاني: استخدم هذا القسم في الكشف عن النيكل بواسطة فوسفات ثنائية الصوديوم ، إن ظهور راسب أخضر ينحل في الحمض وفي ماءات الأمونيوم ولا ينحل في الأسس القوية دليل على وجود Ni^{2+} .

مفطط الكشف عن شوارد الفئة الرابعة



الفئة التحليلية الخامسة

تضم هذه الفئة شوارد الكالسيوم Ca^{2+}، الباريوم Ba^{2+} والسترونسيوم Sr^{2+}. كاشفها هو كربونات الأمونيوم في وسط نشادري من ماءات الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

أولاً- تفاعلات شاردة الكالسيوم Ca^{2+}

يشكل الكالسيوم العديد من الأملاح الجيدة الذوبان في الماء مثل كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، نترات الكالسيوم $Ca(NO_3)_2$ وخلات الكالسيوم $Ca(CH_3COO)_2$.

1- التفاعل مع كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$:

يتكون راسب أبيض من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$:

$$CaCl_2 + (NH_4)CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow +2NH_4Cl$$

تنحل كربونات الكالسيوم في الحموض المعدنية وفي حمض الخل، كما تنحل في الماء المشبع بغاز الكربون:

$$CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 \uparrow +H_2O$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

2- التفاعل مع حمض الكبريت (مع شوارد الكبريتات SO_4^{2-}):

تعطي شوارد الكبريتات مع شوارد الكالسيوم راسباً أبيض* من كبريتات الكالسيوم $CaSO_4$:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$$

تنحل كبريتات الكالسيوم في الحموض المعدنية، كما تنحل في كبريتات الأمونيوم مكونة ملحاً مضاعفاً:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

* لا يتشكل راسب عند استعمال محاليل ممددة من شاردة الكالسيوم أو من حمض الكبريت.

3- التفاعل مع أوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_2$:

يتكون راسب أبيض من أوكزالات الكالسيوم CaC_2O_2 ينحل في الحموض المعدنية ولا ينحل في حمض الخل:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$$

$$CaC_2O_4 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2C_2O_4$$

4- التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

لا يتشكل أي راسب في المحاليل الممددة، أما في المحاليل المركزة فيتشكل ببطء راسب أصفر من كرومات الكالسيوم ينحل بسرعة في حمض الخل:

$$CaCl_2 + K_2CrO_4 + 2H_2O \rightarrow CaCrO_4.2H_2O + 2KCl$$

5- التفاعل مع فروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$:

يعطي هذا الكاشف مع شوارد الكالسيوم بوجود هيدروكسيد الأمونيوم راسباً أبيض من فروسيانيد الكالسيوم والأمونيوم، الذي ينحل في الحموض المعدنية ولا ينحل في حمض الخل:

$$Ca^{2+} + 2NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]\downarrow$$

6- اختبار اللهب:

عند تسخين أملاح الكالسيوم (وخاصة $CaCl_2$) في لهب مصباح بنزن يتلون اللهب بلون أجمر آجري.

تجارب على شاردة الكالسيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الكالسيوم وأضف إليها عدة نقاط من كلور الأمونيوم، ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة حتى يصبح المحلول قلوياً. سخن حتى قرب الغليان وأضف والمحلول ساخناً بضع نقاط من كربونات الأمونيوم أو الصوديوم فيتشكل راسب ما لونه ؟ وما هو هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

ب- أضف بضع نقاط من حمض الكبريت الممدد إلى 2 مل من محلول شاردة

الكالسيوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هو هـذا الراسـب ؟ اكتـب المعادلة. افصل الراسب واقسمه إلى قسمين: أضف للقسم الأول قليلاً من حمض كلور الماء، وللثاني قليلاً من محلول كبريتات الأمونيوم ولاحظ ماذا سيحصل.

جـ- اضف بضع نقاط من محلول أوكزالات الأمونيوم إلى 2 مل من محلول شاردة الكالسيوم فيتشكل راسب، ما لونه؟ وما هو هـذا الراسـب ؟ اكتـب المعادلة. تأكد من كون الراسب المتشكل ذوّاب في الحموض المعدنية وغير ذواب في حمض الخل.

د- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكالسيوم وأضف إليها بضع نقاط من كرومات البوتاسيوم، ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل الجاري. هل ينحل الراسب الناتج في حمض الخل ؟

هـ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكالسيوم وأضف بضع نقاط من كلوريد الأمونيوم وماءات الأمونيوم وسخن، ثم أضف على الساخن بضع نقاط من محلول فروسيانيد البوتاسيوم، ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل.

و- اغمس طرف قضيب زجاجي في محلول شاردة الكالسيوم ثم عرضه للهب مصباح بنزن ولاحظ لون اللهب الناتج.

ثانياً- تفاعلات شاردة الباريوم Ba^{2+}

يعد كلوريد الباريوم $BaCl_2$، نترات الباريوم $Ba(NO_3)_2$ وخلات الباريوم $Ba(CH_3COO)_2$ من أهم أملاح الباريوم الجيدة الذوبان في الماء.

1- التفاعل مع كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$:

يتكون راسب أبيض من كربونات الباريوم $BaCO_3$ يذوب في الحموض المعدنية وفي حمض الخل:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + 2NH_4Cl$$

$$BaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + CO_2 \uparrow + H_2O$$

2- التفاعل مع حمض الكبريت (مع شوارد SO_4^{2-}):

يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم $BaSO_4$ لا ينحل في الحموض أو في الأسس:

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

يمكن تحويل $BaSO_4$ إلى $BaCO_3$ عن طريق تسخين الأول مع محلول كربونات الصوديوم:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + Na_2SO_4$$

3- التفاعل مع اوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$:

يعطي هذا الكاشف مع شوارد الباريوم راسباً أبيض من أوكزالات الأمونيوم ينحل في الحموض المعدنية وفي حمض الخل:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$

4- التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

يتشكل راسب أصفر من كرومات الباريوم $BaCrO_4$ ينحل في الحموض المعدنية، لكنه لا ينحل في حمض الخل:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4 \downarrow$$

5- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم $BaHPO_4$ يذوب في الحموض المعدنية وفي حمض الخل:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow BaHPO_4 \downarrow$$

6- اختبار اللهب:

تلون أملاح الباريوم (وخاصة كلوريد الباريوم) لهب مصباح بنزن بلون أصفر مخضر.

تجارب على شاردة الباريوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الباريوم وأضف إليها بضع نقاط من كلوريد الأمونيوم، ثم أضف ماءات الأمونيوم نقطة فنقطة حتى يصبح الوسط قلوياً.

امزج ثم سخن حتى قرب الغليان وأضف والمحلول ساخن بضع نقاط من كربونات الصوديوم، ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. تأكد من كون الراسب الناتج ذواب في الحموض المعدنية وفي حمض الخل.

ب- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الباريوم وأضف إليها عدة نقاط من حمض الكبريت الممدد فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب وعالج قسماً منه بحمض كلور الماء ولاحظ ماذا يحصل.

جـ- أضف 1 مل من اوكزالات الأمونيوم إلى 2 مل من محلول شاردة الباريوم فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: عامل القسم الأول بحمض كلور الماء والثاني بحمض الخل ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

د- أضف بضع نقاط من كرومات البوتاسيوم إلى 2 مل من محلول شاردة الباريوم فيتشكل راسب، ما لونه ؟ وما اسمه ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: عالج القسم الأول بحمض كلور الماء والثاني بحمض الخل ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

هـ- بلّل طرف قضيب زجاجي في محلول شاردة الباريوم وعرضه للهب مصباح بنزن ولاحظ لون اللهب الناتج..

ثالثاً- تفاعلات شاردة السترونسيوم Sr^{2+}:

تعد نترات السترونسيوم $Sr(NO_3)_2$ وكلوريد السترونسيوم $SrCl_2$ من أملاح السترونسيوم جيدة الانحلال في الماء.

1- التفاعل مع كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$:

يتكون راسب أبيض من كربونات السترونسيوم $SrCO_3$، ينحل في الحموض المعدنية وفي حمض الخل:

$$Sr^2 + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3 \downarrow$$

$$SrCO_3 + 2H^+ \rightarrow Sr^{2+} + CO_2 \uparrow + H_2O$$

2- التفاعل مع حمض الكبريت (مع شوارد SO_4^{2-}):

يظهر راسب أبيض من كبريتات السترونسيوم $SrSO_4$ لا يذوب في الحموض:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$$

ومن الممكن تحويل $SrSO_4$ إلى $SrCO_3$ عن طريق تسخينه مع Na_2CO_3 :

$$SrSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$$

3- التفاعل مع اوكزالات الأمونيوم $(NH_4)_2C_2O_4$:

يتكون راسب أبيض من اوكزالات الستونسيوم SrC_2O_4 ينحل في الحموض المعدنية وفي حمض الخل (نسبياً):

$$SrCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4 \downarrow + 2NH_4Cl$$

4- التفاعل مع كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4:

يتشكل في المحاليل المركزة راسب أصفر من كرومات السترونسيوم $SrCrO_4$ ينحل في حمض الخل:

$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow SrCrO_4 \downarrow$$

5- اختبار اللهب:

تلون الأملاح الطيارة للسترونسيوم (مثل $SrCl_2$) لهب مصباح بنزن بلون أحمر قرمزي.

تجارب على شاردة السترونسيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة السترونسيوم وأضف إليها عدة نقط من كلوريد الأمونيوم ثم اضف ماءات الأمونيوم تدريجياً حتى يصبح الوسط قلوياً.

امزج ثم سخن وأضف والمحلول ساخناً بضع نقاط من كربونات الأمونيوم، ماذا تلاحظ ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف للقسم الأول حمض كلور الماء الممدد، وللثاني حمض الخل ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

ب- أضف بضع نقاط من حمض الكبريت الممدد إلى 2 مل من محلول شاردة السترونسيوم، ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل.

ج- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة السترونسيوم وأضف إليها بضع نقاط من اوكزالات الأمونيوم، هل يتشكل راسب ؟ ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. تأكد من كون الراسب الناتج ذواباً في الحموض المعدنية وفي حمض الخل.

د- بلّل طرف قضيب زجاجي في محلول شاردة السترونسيوم وعرضه للهب مصباح بنزن ولاحظ لون اللهب الناتج.

الكشف عن شوارد الفئة الخامسة

ملاحظـــــات:

م1: يجب تركيز رشاحة الفئة الرابعة الخالية من H_2S للتخلص من القسم الأكبر من أملاح الأمونيوم التي يعرقل وجودها بكمية كبيرة ترسيب شوارد الفئة التحليلية الخامسة.

م2: إضافة NH_4Cl قبل NH_4OH ضرورية لمنع ترسب المغنزيوم على شكل ماءات أو كربونات.

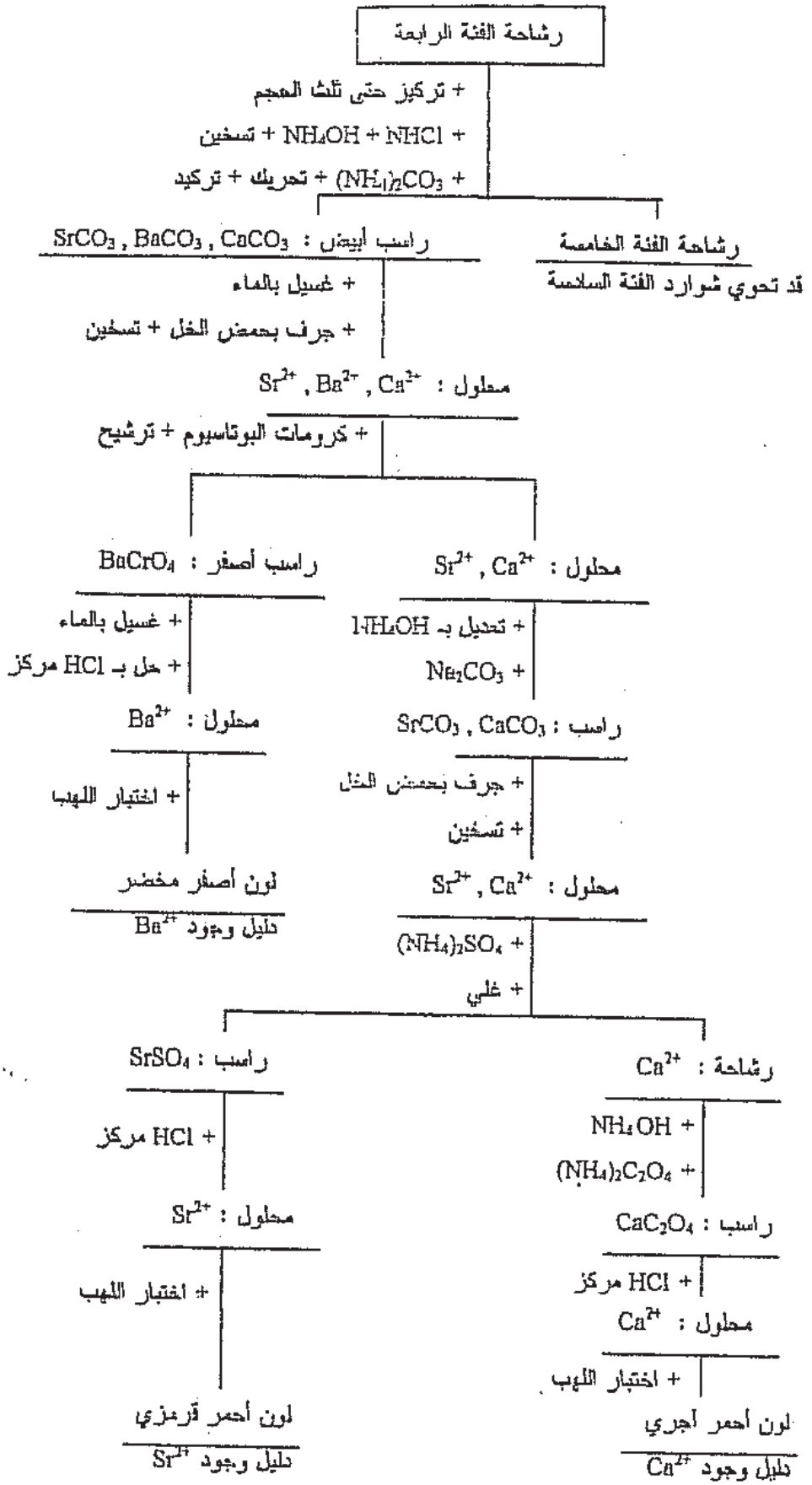
م3: تستخدم Na_2CO_3 عوضاً عن $(NH_4)_2CO_3$ كونها تعطي تركيزاً أكبر من شوارد CO_3^{2-}.

م4: يمكن تسريع تشكل الراسب عن طريق حك الجـدران الداخليـة لأنبـوب الاختبار بواسطة قضيب زجاجي.

طريقة الكشف عن شوارد الفئة الخامسة

<table>
<tr><td colspan="5">اغل رشاحة الفئة الأولى حتى ينقص حجمها إلى الثلث (م ١) . أضف حوالي 2 مل من NH_4Cl (م٥) ومن ثم ماءات الأمونيوم نقطة نقطة حتى يصبح الوسط قلوياً . سخّن حتى قرب الغليان وأضف والمحلول ساخناً مع التحريك محلول كربونات الأمونيوم نقطة نقطة حتى تمام الترسيب . اترك المزيج يركد لمدة 3 دقائق ، ثم رشّح وتأكد من تمام الترسيب :</td></tr>
<tr><td>الرشاحة :</td><td colspan="4">راسب: قد يكون $CaCO_3$, $BaCO_3$, $SrCO_3$. اغسله بالماء ثم اجرفه بقليل من حمض الخل وسخّن حتى تمام الانحلال . خذ 1 مل من المحلول الناتج وأضف إليه بضع قطرات من كرومات البوتاسيوم فإذا ظهر راسب أصفر فإن ذلك دليل على وجود Ba^{2+} . في هذه الحالة أضف كمية كافية من كرومات البوتاسيوم إلى كامل المحلول الناتج عن انحلال الراسب في حمض الخل . سخّن ثم رشّح وتأكد من تمام الترسيب :</td></tr>
<tr><td rowspan="3">قد تحوي شوارد الفئة السادسة.</td><td colspan="3">الرشاحة: قد تحوي Ca^{2+} , Sr^{2+} . عدّل هذه الرشاحة بواسطة ماءات الأمونيوم ورسّب بكربونات الصوديوم (م٥). رشّح وتأكد من تمام الترسيب:</td><td>راسب أصفر: $BaCrO_4$.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">رشاحة : تهمل .</td><td colspan="2">راسب : قد يكون $CaCO_3$, $SrCO_3$. اغسله بالماء الساخن الحاوي على قليل من كربونات الأمونيوم ثم اجرفه بقليل من حمض الخل وسخّن حتى تمام الانحلال . أضف بعد ذلك كبريتات الأمونيوم وسخن حتى الغليان ، ثم رشّح وتأكد من تمام الترسيب :</td><td>اغسله بالماء ثم أذبه بحمض كلور الماء المركّز.</td></tr>
<tr><td>رشاحة : قد تحوي Ca^{2+} . عدّل بواسطة NH_4OH وأضف 2 مل من أوكزالات الأمونيوم (م٥) ، إن ظهور راسب أبيض دليل على وجود شاردة Ca^{2+} . أذب الراسب في HCl المركز وتأكد من وجود Ca^{2+} بواسطة اللهب .</td><td>راسب : $SrSO_4$. اغسله بالماء الساخن وأذبه في حمض كلور الماء المركّز ، ثم تأكد من وجود Sr^{2+} باختبار اللهب . إن ظهور لون أحمر قرمزي دليل على وجود Sr^{2+} .</td><td>تأكد من وجود Ba^{2+} بواسطة اللهب . إن تلوّن اللهب بلون أصفر مخضر دليل على وجود Ba^{2+} .</td></tr>
</table>

مخطط الكشف عن شوارد الفئة الخامسة



ثانياً- تفاعلات شاردة البوتاسيوم K^+:

تتصف المحاليل المائية لهذه الشاردة بأنها عديمة اللون. وهناك القليل من التفاعلات المميزة لهذه الشاردة، من أهمها:

1- التفاعل مع كوبالتي نتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ *:

يعطي هذا المركب مع شاردة البوتاسيوم راسباً أصفر من:

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

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

يكون هذا التفاعل سريعاً في المحاليل المركزة وبطيئاً في المحاليل الممددة، ويساعد التسخين في تسريع حدوثه.

2- التفاعل على حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$:

يعطي حمض الطرطريك (أو ملحه الصوديومي) مع شاردة البوتاسيوم راسباً أبيض من $KHC_4H_4O_6$:

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

يتصف الراسب المتشكل بخواص مذبذبة فهو يذوب في الأسس والحموض القوية، كما يذوب في الماء الساخن، لكنه لا يذوب في حمض الخل:

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- \rightarrow C_4H_4O_6^{2-} + H_2O + K^+$$

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ \rightarrow H_2C_4H_4O_6 + K^+$$

وكي يكون هذا الاختبار ناجحاً يجب استعمال محاليل مركزة من أملاح البوتاسيوم وإجراء التفاعل دون تسخين في وسط معتدل أو ضعيف الحموضة خالٍ من شوارد الأمونيوم التي تعوق هذا الاختبار.

---

* يعطي هذا الكاشف مع أملاح الأمونيوم راسباً مماثلاً لذلك الذي يعطيه مع أملاح البوتاسيوم، لهذا يجب التخلص من NH_4^+ قبل الكشف عن K^+ بهذه الطريقة. ويمكن أن يتم ذلك عن طريق إضافة محلول الفورمالدهيد الذي يتفاعل مع NH_4^+ مشكلاً اليوروتروبين $(CH_2)_6N_4$.

3- التفاعل مع حمض فوق الكلور $HClO_4$:

يتشكل راسب بلوري أبيض اللون من فوق كلورات البوتاسيوم $KClO_4$ يذوب بالتسخين:

$$HClO_4 + K^+ \rightarrow KClO_4 \downarrow + H^+$$

4- التفاعل مع حمض البكريك $C_6H_2(NO_3)_2OH$:

يتكون راسب أصفر من بكرات البوتاسيوم $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

5- اختبار اللهب:

تلون أملاح البوتاسيوم المتطايرة لهب مصباح بنزن بلون بنفسجي.

تجارب على شاردة البوتاسيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل محلول شاردة البوتاسيوم ثم أضف بضع قطرات من محلول حمض الخل و 3 نقاط من كاشف كوبالتي نتريت الصوديوم الطازج، حرك الأنبوب لبضع دقائق فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

ب- أضف محلول حمض الطرطريك (أو ملحه الصوديومي) قطرة فقطرة إلى 2 مل من محلول شاردة البوتاسيوم، ثم اترك المزيج كي يركد. ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف إلى القسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء، وللثاني الحجم نفسه من ماءات الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

جـ- بلل طرف قضيب زجاجي في محلول شاردة البوتاسيوم، ثم عرضه للهب مصباح بنزن ولاحظ لون اللهب الناتج.

ثالثاً- تفاعلات شاردة الصوديوم Na^+:

أغلب أملاح هذه الشاردة جيدة الانحلال في الماء، وتتصف محاليلها المائية بأنها عديمة اللون.

الفئة التحليلية السادسة

تضم هذه الفئة شوارد المغنزيوم Mg^{2+} ، الكالسيوم K^+، الصوديوم Na^+ والأمونيوم NH_4^+. وتدعى هذه الفئة باسم الفئة الذوابة لكون معظم الأملاح التي تشكلها شوارد هذه الفئة ذوابة في الماء. بناءً على ذلك لا يوجد كاشف عام يرسب جميع شوارد هذه الفئة بل يتم الكشف عن كل شاردة على حدة باتباع التفاعلات الخاصة بكل منها.

أولاً- تفاعلات شاردة المغنزيوم Mg^{2+}

تتصف المحاليل المائية لهذه الشاردة بكونها عديمة اللون.

1- التفاعل مع الأسس القوية NaOH , KOH:

يتكون راسب أبيض هلامي من ماءات المغنزيوم $Mg(OH)_2$:

$$MgSO_4 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

تذوب ماءات المغنويم في الحموض وفي محاليل أملاح المغنزيوم.

2- التفاعل مع الكربونات (مع شوارد CO_3^{2-}):

تعطي شاردة الكربونات مع شاردة المغنزيوم راسباً أبيض من كربونات المغنزيوم الأساسية $(MgOH)_2CO_3$:

$$2Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow (MgOH)_2CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

يذوب الراسب المتشكل في الحموض وفي محاليل أملاح المغنزيوم.

3- التفاعل مع فوسفات ثنائية الصوديوم Na_2HPO_4:

يشكل هذا المركب مع شاردة المغنزيوم في وسط من $NH_4OH + NH_4Cl$ راسباً أبيض من فوسفات المغنزيوم والأمونيوم $MgNH_4PO_4$ يذوب في الحموض المعدنية وفي حمض الخل:

---

* يضاف كلوريد الأمونيوم لمنع تشكل راسب من $Mg(OH)_2$ نتيجة التفاعل بين NH_4OH و Mg^{2+}.

$$MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow$$

$$MgNH_4PO_4 \downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$MgNH_4PO_4 + 3H^+ \rightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_3PO_4$$

4- التفاعل مع بارا نترو بنزن آزو ريزورسينول(المغنزيوم،كاشف S.O.):

يلون هذا الكاشف راسب ماءات المغنزيوم في الوسط القلوي بلون أزرق.

تجارب على شاردة المغنزيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة المغنزيوم وأضف ماءات الصوديوم قطرة فقطرة ولاحظ ماذا يحصل، مالون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. اقسم الراسب قسمين: أضف للقسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء، وللثاني حجماً مماثلاً من كلوريد الأمونيوم ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحولين.

ب- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة المغنزيوم وأضف حجماً مماثلاً من كربونات الصوديوم فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هو هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة. اقسم الراسب إلى قسمين: أضف للقسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء، وللثاني الحجم نفسه من كلوريد الأمونيوم ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

ج- أضف 2 مل من محلول كلوريد الأمونيوم وحجماً مماثلاً من محلول ماءات الأمونيوم إلى 2 مل من محلول شاردة المغنزيوم ولاحظ ماذا يحصل، ثم علل ذلك. أضف بعد ذلك 3 مل من فوسفات ثنائية الصوديوم فيتشكل راسب ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب معادلة التفاعل. اقسم الراسب قسمين: أضف للقسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء، وللثاني حجماً مماثلاً من حمض الخل، هل ينحل الراسب ؟.

ثانياً- تفاعلات شاردة البوتاسيوم K^+:

تتصف المحاليل المائية لهذه الشاردة بأنها عديمة اللون. وهناك القليل من التفاعلات المميزة لهذه الشاردة، من أهمها:

1- التفاعل مع كوبالتي نتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$ *:

يعطي هذا المركب مع شاردة البوتاسيوم راسباً أصفر من:

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$:

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

يكون هذا التفاعل سريعاً في المحاليل المركزة وبطيئاً في المحاليل الممددة، ويساعد التسخين في تسريع حدوثه.

2- التفاعل على حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$:

يعطي حمض الطرطريك (أو ملحه الصوديومي) مع شاردة البوتاسيوم راسباً أبيض من $KHC_4H_4O_6$:

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

يتصف الراسب المتشكل بخواص مذبذبة فهو يذوب في الأسس والحموض القوية، كما يذوب في الماء الساخن، لكنه لا يذوب في حمض الخل:

$$KHC_4H_4O_6 + OH^- \rightarrow C_4H_4O_6^{2-} + H_2O + K^+$$

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ \rightarrow H_2C_4H_4O_6 + K^+$$

وكي يكون هذا الاختبار ناجحاً يجب استعمال محاليل مركزة من أملاح البوتاسيوم وإجراء التفاعل دون تسخين في وسط معتدل أو ضعيف الحموضة خالٍ من شوارد الأمونيوم التي تعوق هذا الاختبار.

---

* يعطي هذا الكاشف مع أملاح الأمونيوم راسباً مماثلاً لذلك الذي يعطيه مع أملاح البوتاسيوم، لهذا يجب التخلص من NH_4^+ قبل الكشف عن K^+ بهذه الطريقة. ويمكن أن يتم ذلك عن طريق إضافة محلول الفورمالدهيد الذي يتفاعل مع NH_4^+ مشكلاً اليوروتروبين $(CH_2)_6N_4$.

3- التفاعل مع حمض فوق الكلور $HClO_4$:

يتشكل راسب بلوري أبيض اللون من فوق كلورات البوتاسيوم $KClO_4$ يذوب بالتسخين:

$$HClO_4 + K^+ \rightarrow KClO_4 \downarrow + H^+$$

4- التفاعل مع حمض البكريك $C_6H_2(NO_3)_2OH$:

يتكون راسب أصفر من بكرات البوتاسيوم $C_6H_2(NO_2)_3OH$.

5- اختبار اللهب:

تلون أملاح البوتاسيوم المتطايرة لهب مصباح بنزن بلون بنفسجي.

تجارب على شاردة البوتاسيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل محلول شاردة البوتاسيوم ثم أضف بضع قطرات من محلول حمض الخل و 3 نقاط من كاشف كوبالتي نتريت الصوديوم الطازج، حرك الأنبوب لبضع دقائق فتلاحظ تشكل راسب، ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

ب- أضف محلول حمض الطرطريك (أو ملحه الصوديومي) قطرة فقطرة إلى 2 مل من محلول شاردة البوتاسيوم، ثم اترك المزيج كي يركد. ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب المتشكل ؟ اكتب المعادلة. افصل الراسب واقسمه قسمين: أضف إلى القسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء، وللثاني الحجم نفسه من ماءات الصوديوم ولاحظ انحلال الراسب في كلٍ من هذين المحلولين.

جـ- بلل طرف قضيب زجاجي في محلول شاردة البوتاسيوم، ثم عرضه للهب مصباح بنزن ولاحظ لون اللهب الناتج.

ثالثاً- تفاعلات شاردة الصوديوم Na^+:

أغلب أملاح هذه الشاردة جيدة الانحلال في الماء، وتتصف محاليلها المائية بأنها عديمة اللون.

1- التفاعل مع أورثوانتموانات البوتاسيوم KH_2SbO_4:

يعطي هذا الكاشف مع شوارد الصوديوم راسباً هلامياً أبيض من أورثو إنتموانات الصوديوم:

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

ولكي يكون هذا الاختبار ناجحاً يجب أن يكون تركيز شوارد الصوديوم مرتفعاً نوعاً ما ، وأن يكون الوسط معتدلاً ، وأن يجري التفاعل دون تسخين. ومن الممكن تسريع الترسيب عن طريق حك الجدران الداخلية لأنبوب الاختبار بقضيب زجاجي.

2- التفاعل مع خلات يورانيل التوتياء $UO_2(CH_3COO)_2.Zn(CH_3COO)_2$:

يتشكل في المحاليل المعتدلة، أو المحمَّضة بحمض الخل راسب أصفر بلوري من خلات يورانيل التوتياء والصوديوم:

$$Zn(CH_3COO)_2.NaCH_3COO.3UO_2(CH_3COO)_2.9H_2O$$

ويمكن تسريع الترسيب عن طريق حك جدران أنبوب الاختبار والتحريك.

3- اختبار اللهب:

تلون أملاح الصوديوم المتطايرة لهب مصباح بنزن غير المضيء بلون أصفر.

تجارب على شاردة الصوديوم:

أ- أضف كاشف أورثوانتموانات البوتاسيوم نقطة فنقطة إلى 2 مل من محلول شاردة الصوديوم فتلاحظ تشكل راسب ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ اكتب المعادلة.

ب- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الصوديوم ثم أضف بضع نقاط من كاشف خلات يورانيل التوتياء. حرك وحك جدران أنبوب الاختبار ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل ؟ وما هذا الراسب ؟

جـ- بلِّل طرف قضيب زجاجي (أو ورقة ترشيح) بمحلول كلوريد الصوديوم، ثم عرضه للهب مصباح بنزن عديم اللون ولاحظ لون اللهب الناتج.

رابعاً- تفاعلات شاردة الأمونيوم NH_4^+:

معظم أملاح هذه الشاردة ذوابة في الماء، وتتصف محاليلها المائية بأنها عديمة اللون.

1- التفاعل مع الأسس القوية KOH , NaOH:

يؤدي تسخين أملاح الأمونيوم مع الأسس القوية إلى انطلاق غاز النشادر:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_4OH + NaCl$$

$$NH_4OH \rightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$$

ويمكن الكشف عن الغاز المنطلق بإحدى الطرق التالية:

أ - بالرائحة المميزة.

ب - بورقة عباد الشمس الحمراء اللون المبللة بالماء، حيث يتحول لونها إلى الأزرق عند تعريضها للأبخرة المنطلقة.

جـ - بواسطة محلول نترات الزئبقي، حيث يظهر راسب أسود من الزئبق المعدني عند تعريض هذا المحلول للأبخرة المنطلقة.

د - بواسطة تعريض قضيب زجاجي مبلل بمحلول حمض كلور الماء إلى الأبخرة الناتجة، حيث تتشكل أبخرة بيضاء من كلوريد الأمونيوم:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

2- التفاعل مع كاشف نسلر:

كاشف نسلر عبارة عن مزيج من KOH و $K_2[HgI_4]$، ويعطي هذا الكاشف عند تفاعله مع شوارد الأمونيوم راسباً بنيّاً محمراً:

$$NH_4Cl + 2K_2[HgI_4] + 4KOH \rightarrow [O\begin{matrix}Hg\\ \diagdown\\ \diagup\\ Hg\end{matrix}NH_2]I\downarrow + KCl + 7KI + 3H_2O$$

يعد هذا التفاعل من التفاعلات الحساسة جداً، لذلك يستخدم في الكشف عن شاردة الأمونيوم في مياه الشرب.

3- التفاعل مع كوبالتي نتريت الصوديوم $Na_3[CO(NO_2)_6]$:

يعطي هذا الكاشف مع شوارد الأمونيوم راسباً أصفر من كوبالتي نتريت الأمونيوم:

$$3NH_4Cl + Na_3[CO(NO_2)_6] \rightarrow (NH_4)_3[CO(NO_2)_6]\downarrow + 3NaCl$$

4- التفاعل مع حمض البكريك $C_6H_2(NO_2)_3OH$:

يتكون راسب أصفر من بكرات الأمونيوم $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$ يشبه الراسب الذي يعطيه هذا الكاشف مع شوارد البوتاسيوم.

تجارب على شاردة الأمونيوم:

أ- ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول شاردة الأمونيوم ثم أضف 2-3 قطع من هيدروكسيد الصوديوم الصلب وسخن مع التحريك. بلل ورقة عباد الشمس الحمراء اللون بالماء ثم عرضها للأبخرة المنطلقة ولاحظ ماذا يحصل وعلل ذلك.

ب- خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما 2 مل ماء مقطراً، ثم أضف للأول قطرتين من محلول شاردة الأمونيوم وللثاني عشر قطرات من هذا المحلول. أضف بعد ذلك 1 مل من كاشف نسلر إلى كل من أنبوبي الاختبار ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل؟ قارن بين الأنبوبين من حيث كمية الراسب المتشكل واكتب معادلة التفاعل.

جـ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الأمونيوم، ثم أضف بضع قطرات من حمض الخل و 1 مل من كوبالتي نتريت الصوديوم الطازج. حرك الأنبوب ولاحظ ماذا يحصل، ما لون الراسب المتشكل؟ اكتب المعادلة.

د- أضف بضع نقاط من حمض البكريك إلى 2 مل من محلول شاردة الأمونيوم فيتشكل راسب ما لونه ؟ وما هذا الراسب ؟ .

طريقة الكشف عن شوارد الفئة السادسة

الكشف عن شاردة المغنزيوم Mg^{2+} :

أضف إلى 3 مل من رشاحة الفئة الخامسة 0.5 مل من كل من كبريتات الأمونيوم واوكزالات الأمونيوم . سخن واترك المزيج عدة دقائق . رشح إذا ظهر راسب . إرم الراسب ،واقسم الرشاحة إلى قسمين : أضف للقسم الأول ماءات الصوديوم حتى القلوية وقطرة من كاشف S.O . إن ظهور راسب أزرق دليل على وجود Mg^{2+} . وأضف إلى القسم الثاني ماءات الأمونيوم حتى القلوية ، ثم أضف بضع نقاط زيادة من ماءات الأمونيوم ومن ثم أضف 1 مل من فوسفات ثنائية الصوديوم ، حرك مع حك جدران الأنبوب . إن ظهور راسب أبيض دليل على وجود Mg^{2+} .

الكشف عن شاردة البوتاسيوم K^+ :

ضع في أنبوب اختبار 3 مل من المحلول الأصلي ثم أضف محلول NaOH المركز حتى القلوية . أضف بعد ذلك 3 مل من محلول كربونات الصوديوم المركز . اغل المزيج قليلاً وبرد ثم رشح . تأكد من تمام الترسيب وارم الراسب . ضع الرشاحة في جفنة واغليها حتى تقرب من الجفاف ثم أضف إلى البقايا الجافة 3 مل من الماء وحرك واكشف عن شاردة البوتاسيوم في المحلول الناتج بواسطة الطرق المذكورة سابقاً .

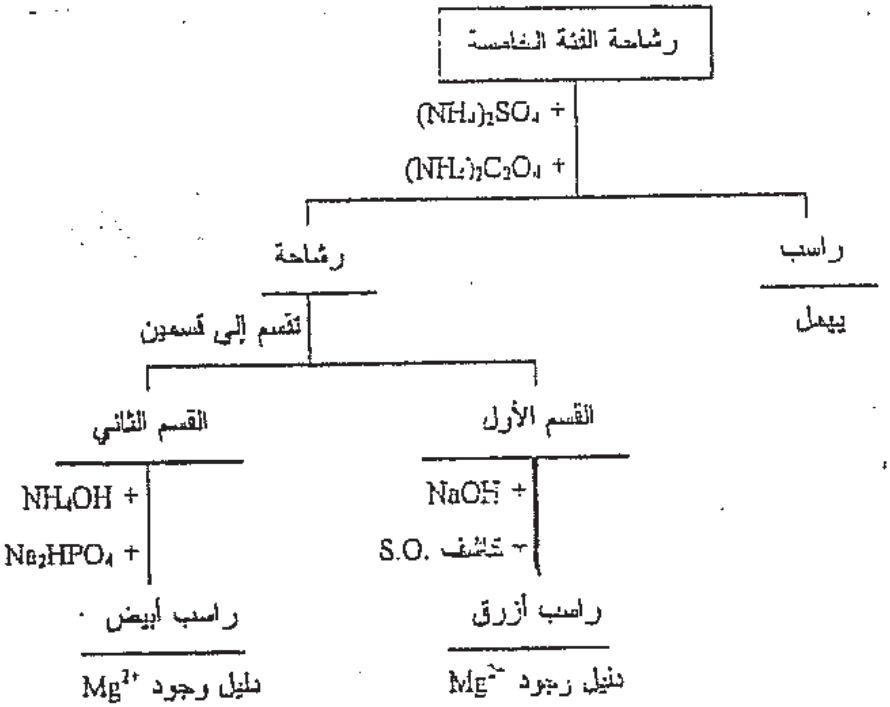
الكشف عن شاردة الصوديوم Na^+ :

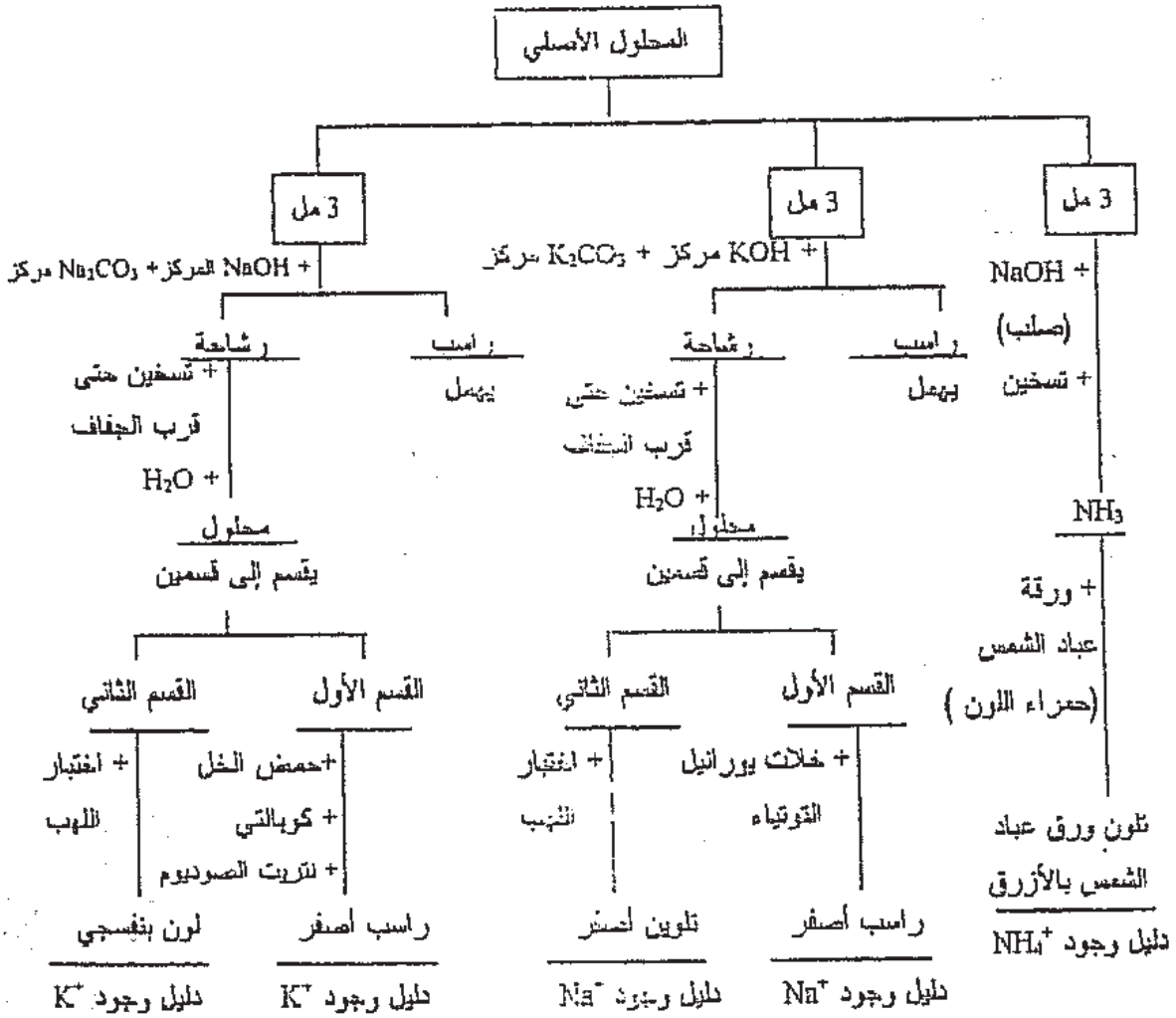
ضع في أنبوب اختبار 3 مل من المحلول الأصلي وأضف محلولاً مركزاً من ماءات البوتاسيوم حتى الوصول إلى القلوية ، ثم أضف 3 مل من كربونات البوتاسيوم المركزة . اغل قليلاً وبرد ورشح وتأكد من تمام الترسيب وإرم الراسب . إغل الرشاحة في جفنة حتى الجفاف ، ثم حل البقايا الناتجة بـ 3 مل من الماء واكشف عن شاردة الصوديوم في المحلول الناتج وفق الطرق المذكورة سابقاً .

الكشف عن شاردة الأمونيوم NH_4^+ :

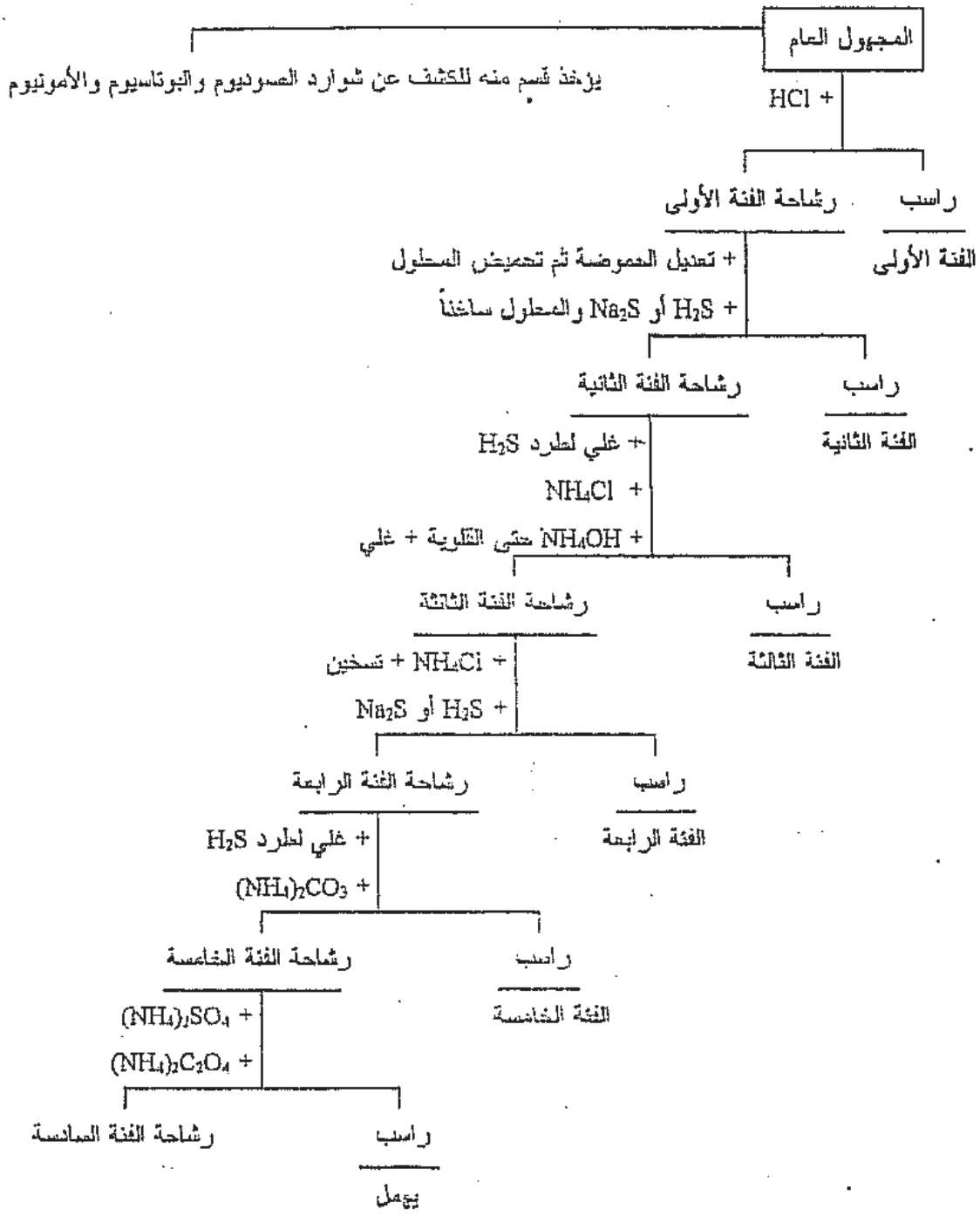
ضع في أنبوب اختبار 3 مل من المحلول الأصلي ، ثم أضف 2 - 3 قطع صغيرة من هيدروكسيد الصوديوم الصلب ، سخن مع التحريك واكشف عن غاز النشادر في الأبخرة المنطلقة وفق الطرق سابقة الذكر .

مخطط الكشف عن شوارد الفئة السادسة





مخطط تحليل مجهول عام



الفصل السابع

التحليل الكيفي للشارسبات

من المعلوم أن العناصر المعدنية توجد على شكلين إما على شكل عناصر أو على شكل مركبات، فعندما توجد بشكل مركبات فإنها ستكون مرتبطة بشاردة او أكثر مع أحد العناصر اللامعدنية (I^-, Cl^-, Br^-, S^{2-} ... الخ) .
أو مرتبطة مع أحد الجذور ذات الشحنة السالبة ($SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{2-}$.. الخ).
وتؤلف الشوارد والجذور ما يسمى بالشرسبات فمثلاً في محلول شاردة Cu^{2+} يجب أن تكون هذه الشاردة مترافقة مع شاردة سالبة.

لايمكن دراسة جميع الشرسبات في الزمن المحدد لها لكثرة عددها لذلك سنقتصر على دراسة بعض منها والتي تمتاز بكونها مألوفة وسهلة الكشف ويختلف الكشف عن مجموعة الشرسبات عما هو الحال عند الشرجبات فغالباً ما يتم الكشف عن الأولى دون الحاجة لفصل بعضها عن بعض إلا أن بعض الشارسبات لايمكن أن تتواجد مع شارسبات أخرى في نفس المحلول وذلك للتنافر بينها مثلاً لا يمكن أن تجتمع شرسبة مؤكسدة وأخرى مرجعة فمثلاً لا يمكن تواجد CrO_4^{2-} أو MnO_4^- مع الشرسبات S^{2-} أو SO_3^{2-} أو Br^- أو I^- وذلك لحدوث التفاعلات التالية:

$$3S^{2-} + 2CrO_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 3S + 3Cr^{3+} + 8H_2O$$

$$6I^- + 2CrO_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 3I_2 + 2Cr^{3+} + 8H_2O$$

وكذلك يجب التنويه إلى أن وجود بعض الشرسبات في محلول ينفي وجود بعض أو كل الشرجبات في نفس المحلول فمثلاً وجود شاردة الفضة تنفي وجود شوارد الهالوجينات Cl^-، Br^-، I^- وكذلك وجود شاردة الباريوم ينفي وجود كل من $CrO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}$.

ولقد قسمت الشرسبات إلى عدة فئات تحليلية وذلك لسهولة دراستها حيث ستقتصر دراستنا على بعض التفاعلات الهامة لكل شرسبة والتي تمكن من تميزها في المحلول المجهول.

شرسبات الفئة الأولى (فئة الغازات الحمضية):

تشمل هذه الفئة الشوارد التالية: $CO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^-, S_2O_3^{2-}$ وشوارد السيانيد CN^-.

تمتاز هذه الشوارد بأنها تتفاعل مع الحموض القوية – مشكلة حموضاً ضعيفة سهلة الكشف مثل انطلاق بعض الغازات مثل CO_2, H_2S لذلك لا يمكن أن تتواجد هذه الشرسبات إلا في وسط معتدل أو قلوي.

اولاً– تفاعلات شرسبة الكربونات CO_3^{2-}

إن كافة محاليل أملاحها عديمة اللون عدا بعض الشرجبات الملونة، تذوب كربونات الأمونيوم وكربونات المعادن القلوية في الماء أما كربونات العناصر الأخرى فهي ضعيفة الانحلال.

1– تفاعلها مع الحموض:

تتفاعل أملاح الكربونات مع الحموض القوية الممددة والمركزة مثل HCl أو $HClO_4$, HNO_3 , H_2SO_4 مشكلة محاليل عديمة اللون ومطلقة غاز ثاني أكسيد الكربون:

$$CO_3^{2-} + H^+ \Leftrightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$$

أو يمكن كتابة المعادلات السابقة بالشكل:

$$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$$

إن الغاز المنطلق يشكل راسباً أبيض مع محاليل ماءات الكالسيوم أو ماءات الباريوم ويذوب الراسب بزيادة مع ثاني أكسيد الكربون :

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \Leftrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$

2- تفاعلها مع شاردة الباريوم:

إن إضافة محلول شاردة الباريوم إلى محلول يحوي شاردة الكربونات يشكل راسباً أبيض من كربونات الكالسيوم:

$$Ba^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + 2Na^+$$

يذوب الراسب في الحموض المعدنية وحمض الخل.

3- تفاعلها مع شاردة الفضة Ag^+:

تشكل شاردة الفضة مع شاردة الكربونات راسباً أبيض من كربونات الفضة : Ag_2CO_3:

$$AgNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 + NaNO_3$$

يؤثر HCl في الراسب ويحوله إلى AgCl، ويتحول الراسب بالتسخين إلى أكسيد الفضة الأسود:

$$Ag_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} Ag_2O + CO_2 \uparrow$$

التجارب المخبرية لشاردة الكربونات CO_3^{2-}:

أ- ضع 2 مل من كربونات الصوديوم في أنبوب اختبار أو قطعة صلبة من الكربونات "قطعة طباشير" ثم أضف إليها 1 مل حمض كلور الماء هل تلاحظ انطلاق غاز "حدوث فقاعات" ؟

ب- أعد التجربة السابقة على أن يجهز أنبوب الاختبار الذي يجري فيه التفاعل بسدادة من الفلين يخترقها أنبوب زجاجي أو مطاطي يقرقر في أنبوب اختبار آخر يحوي ماءات الباريوم أو الكالسيوم .

لاحظ تشكل عكر أبيض هو عبارة عن كربونات الباريوم أو الكالسيوم.

جـ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكربونات وأضف إليه عدة قطرات من محلول نترات الفضة ماذا يحدث لذلك ما لون الراسب؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل.

ثانياً- تفاعلات شرسبة الكبريتيد:

إن غاز كبريتيد الهيدروجين يذوب في الماء معطياً محلول خفيف الحموضة كما أن شوارد الكبريتيد S^{2-} و H_2S تتحلمه بسهولة مشكلة محلولاً له صفة قلوية كما في المعادلات :

$$S^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HS^- + OH^-$$

$$HS^- + H_2O \Leftrightarrow H_2S + OH^-$$

1- تفاعلها مع الحموض:

تشكل الحموض القوية غير المؤكسدة مثل (HCl و CH_3COOH)بتفاعلها مع شاردة الكبريتيد S^{2-} الشوارد HS^- وبالتالي H_2S وفق المعادلات:

$$S^{2-} + H^+ \Leftrightarrow HS^-$$

$$HS^- + H^+ \Leftrightarrow H_2S$$

2- تفاعلها مع شوارد المعادن الثقيلة:

تشكل شاردة الكبريتيد مع الشوارد المعدنية رواسب مميزة. كنا قد درسناها سابقاً بشكل مفصل عند دراسة الشرجبات.

3- تفاعلها كعامل مرجع:

تقوم شاردة الكبريتيد بدور الجسم المرجع متحولة إلى كبريت حر وبالتالي تخضع لعملية أكسدة كما في المعادلات التالية:

$$5\,H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ \Leftrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5S\downarrow$$

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2I^- + 2H^+ + S\downarrow$$

$$3H_2S + H^+ + Cr_2O_7^{2-} \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3S$$

$$S^{2-} + 2Fe^{3+} \Leftrightarrow 2Fe^{2+} + S\downarrow$$

3- تفاعلها مع معدن الفضة:

$$2H_2S + 4Ag + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Ag_2S$$

التجارب المخبرية لشرسبة الكبريتيد S^{2-}

أ- خذ 2 مل من محلول كبريتيد الصوديوم في أنبوب اختبار ثم أضف إليه بضع قطرات من خلات الرصاص- ماذا يحدث؟ ما لون الراسب المتشكل؟ وما اسمه؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب- ضع 2 مل من محلول كبريتيد الصوديوم في أنبوب اختبار ثم أضف إليه عدة قطرات من حمض كلور الماء المركز ثم ضع قطعة صغيرة من ورق الترشيح المبللة بمحلول خلات الرصاص فوق فوهة الأنبوب ثم سخن الأنبوب بحذر ماذا تلاحظ؟ ماذا يحدث لورقة الترشيح؟ ما سبب ذلك ؟ وما اسم المركب المتشكل على ورقة الترشيح ؟ .

جـ- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من الشاردة S^{2-} ثم أضف إليه بضع قطرات من البرمنغنات ماذا يحدث؟ كيف يتغير لون المحلول؟ اكتب معادلة التفاعل.

د - خذ في أنبوب اختبار 1 مل من شاردة S^{2-} ثم أضف إليها قطرتين من محلول كلوريد الحديد، خض المزيج جيداً ماذا يحدث؟ ما الراسب المتشكل؟ اكتب معادلة التفاعل.

الفئــة الثانيــة (فئة الباريوم)

تتضمن هذه الفئة الشرسبات التالية الكبريتات SO_4^{2-} والكبريتيت SO_3^{-2} والفوسفات PO_4^{3-} والكرومات CrO_4^{2-} وثنائي كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ والزرنيخات AsO_4^{3-} والزرنيخيت AsO_2^- والأوكسالات $C_2O_4^{2-}$. تترسب هذه الشوارد بإضافة خلات الباريوم في وسط حمضية او معتدلة أو قلوية.

أولاً- تفاعلات شرسبة الكبريتات

1- تفاعلها مع الحموض : لا تؤثر محاليل الحموض على شرسبة الكبريتات.

2- تفاعلها مع الشوارد المعدنية:

أ- تفاعلها مع شوارد الرصاص:

تتفاعل شوارد الكبريتات مع شوارد الرصاص:

$$Pb^{2+} + SO_4^{-2} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$$

يذوب الراسب في حمض الكبريت أو حمض الآزوت المركزين ولا يذوب في الحموض الممددة.

ب- تفاعلها مع شاردة الزئبق: تشكل شوارد الكبريتات مع الزئبق راسباً أصفر:

$$3Hg^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow HgSO_4.2HgO \downarrow + 4H^+$$

ج-- **تفاعلها مع شاردة الباريوم:** تشكل شوارد الكبريتات مع شوارد الباريوم راسب ابيض لاينحل في الوسط الحمضي:

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

3- تفاعلها مع العوامل المرجعة:

تستطيع شاردة الكبريتات في وسط حمضي أن تؤكسد بعض الأجسام المرجعة متحولة إلى SO_2 وبزيادة الحموضة إلى H_2S والتفاعلات التالية توضح ذلك:

$$Cu + 4H^+ + SO_4^{2-} \Leftrightarrow Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O$$

$$8I^- + SO_4^{2-} + 10H^+ \Leftrightarrow 4I_2 + H_2S\uparrow + H_2O$$

$$H_2S + SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

التجارب المخبرية على شرسبة الكبريتات

أ – خذ 1 مل من كبريتات الصوديوم في أنبوب اختبار، ثم أضف 1 مل من محلول خلات الباريوم .. ماذا يحدث؟ ما لون الراسب الناتج؟ افصل الراسب بالإبانة أو الترشيح ثم اقسمه قسمين: أضف إلى القسم الأول 2 مل من حمض كلور الماء الممدد سخن بلطف حتى الغليان ماذا يحدث؟

أضف إلى القسم الثاني حمض كلور الماء المركز ... سخن حتى الغليان .. ماذا يحدث؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب– خذ أنبوب اختبار وضع في كل منهما 1 مل من محلول شاردة الكبريتات ثم أضف إلى الأول 1 مل من محلول شاردة الرصاص وإلى الثاني 1 مل من محلول نترات الزئبق .. ماذا يحدث في كل أنبوب؟ ما ألوان الراسب؟ اكتب معادلة التفاعل.

جـ – خذ 1 مل من محلول يوديد البوتاسيوم في أنبوب اختبار وأضف إليه 2 مل من حمض الآزوت المركز، خض المزيج وأضف إليه قطرة قطرة من محلول كبريتات الصوديوم. ماذا تلاحظ ؟ فسر ماذا يحدث ..

ثانياً– تفاعلات شرسبة الكبريتيت

من أهم خواص هذه الشاردة أنها تتأكسد مع الوقت متحولةً إلى شاردة الكبريتات، لذلك يجب تحضير محلول هذه الشاردة قبل إجراء التجارب مباشرةً.

1– تفاعلها مع شاردة الباريوم:

تشكل شاردة الباريوم مع الكبريتيت راسباً أبيض من كبريتيت الباريوم وفق المعادلة:

$$Ba(CH_3COO)_2 + Na_2SO_3 \rightarrow BaSO_3 + 2CH_3COONa$$

يذوب الراسب بحمض كلور الماء ويطلق غاز ثاني أكسيد الكبريت:

$$BaSO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

2- تفاعلها مع شاردتي الفضة والرصاص

تتشكل شرسبة الكبريتيت مع شاردتي الفضة والرصاص في وسط معتدل راسب أبيض من كبريتيت الفضة وكبريتيت الرصاص ويذوب كل من الراسبين في حمض الآزوت الممدد إلا أن كبريتيت الفضة يمتاز بأنه ذواب في زيادة من الكاشف:

$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{2-} \rightarrow 2[Ag(SO_3)_2]^{3-}$$

3- تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية

تلعب شرسبة الكبرتيت في وسط حمضي دور العامل المرجع وتتحول إلى شرسبة الكبريتات والتفاعلات التالية توضح ذلك:

$$H_2SO_3 + H^+ + Cr_2O_7^{2-} \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + SO_4^{2-} + 4H_2O$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 \Leftrightarrow H_2O + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_3 + H_2O + I_2 \Leftrightarrow 2I^- + 4H^+ + SO_4^{2-}$$

4- تفاعلها مع العوامل المرجعة القوية

تستطيع شرسبة الكبريتيت أن تؤكسد شرسبة الكبريتيد S^{2-} إلى الكبريت الحر

$$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3H_2O + 3S\downarrow$$

التجارب المخبرية لشرسبة SO_3^{2-}

أ- خذ 1 مل من محلول كبريتيت الصوديوم في أنبوب اختبار ثم أضف إليه عدة قطرات من محلول خلات الباريوم ... ماذا يحدث ما لون الراسب؟ اكتب معادلة التفاعل. افصل الراسب بالإبانة أو الترشيح واقسمه قسمين:

- أضف إلى القسم الأول 1 مل من حمض كلور الماء ماذا يحدث؟ اكتب معادلة التفاعل .

- أضف إلى القسم الثاني 2 مل محلول كبريتيت الصوديوم .. ماذا يحدث؟

ب - ضع في أنبوب اختبار 1 مل من شاردة الفضة ثم أضف إليها قطرة فقطرة من محلول كبريتيت الصودصوم .. ماذا يحدث؟ ما لون الراسب؟ .. اكتب معادلة التفاعل. استمر في إضافة كبريتيت الصوديوم .. هل يحدث شيء ؟ اكتب معادلة التفاعل.

جـ - خذ 2 مل من محلول شرسبة الكبريتيت في أنبوب اختبار ثم أضف قطرة فقطرة من محلول اليود ماذا تلاحظ؟ ... فسر ذلك. اكتب معادلة التفاعل . ما الدور الذي تلعبه شاردة الكبريتيت.

د- ضع في أنبوب 1 مل من محلول شاردة الكبريتيت ثم أضف قطرة قطرة من محلول برمنغنات البوتاسيوم .. ماذا تلاحظ .. فسر ذلك .. اكتب معادلة التفاعل.

ثالثاً- تفاعلات شرسبة الكرومات CrO_4^{2-}

إن محاليل أملاح الصوديوم والبوتاسيوم لهذه الشاردة سهلة الذوبان وتتشكل محاليل ذات لون أخضر وإن شاردة ثاني كرومات $Cr_2O_7^{2-}$ تتحلمه متحولة إلى شاردة الكرومات.

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCrO_4^- \Leftrightarrow 2H^+ + 2CrO_4^{2-}$$

1- تفاعلها مع شاردة الباريوم

تشكل شاردة الكرومات مع شاردة الباريوم راسب أصفر من كرومات الباريوم

$$K_2CrO_4 + Ba^{++} \rightarrow BaCrO_{4\downarrow} + K^+$$

يذوب الراسب بواسطة حمض كلور الماء الممدد بهذا التفاعل يمكن فصل شاردة الكبريتات عن الكرومات.

2- تفاعلها مع شاردة الفضة

تعطي شاردة الفضة مع شاردة الكرومات راسباً أحمراً بنياً آجرياً

$$2Ag^{+} + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_{4\downarrow}$$

يذوب الراسب في محلول الأمونيا ويتحول إلى اللون الأبيض عند إضافة شوارد الكلور لتشكيله راسب كلوريد الفضة.

3- تفاعلها مع شاردة الرصاص

تشكل مع شاردة الرصاص راسباً أصفراً من كرومات الرصاص

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$$

يذوب الراسب بمحلول من هيدروكسيد الأمونيوم مشكلاً محلولاً أصفر اللون

$$PbCrO_{4\downarrow} + 3OH^{-} \rightarrow HPbO_2^{-} + CrO_4^{2-} + H_2O$$

4- تفاعلها مع الماء الأوكسجيني

يأخذ محلول من شاردة الكرومات الذي يحوي حمض الكبريت أو حمض الآزوت ثم إضافة كمية محدودة من الماء الأوكسجيني يلاحظ تشكل محلول أزرق غامق ويمكن فصل اللون الأزرق بواسطة مذيب عضوي كالكحول الأميلي أو إيتيل الإيتر حيث إن اللون الأزرق دليل على تشكل المركب CrO_5 خماسي أكسيد الكروم.

$$CrO_4^{2-} + 6H^{+} + H_2O_2 \rightarrow CrO_5 + 7H_2O$$

التجارب المخبرية لشاردة الكرومات CrO_4^{2-}

أ- ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول شاردة الكرومات ثم أضف 1 مل محلول خلات الصوديوم ماذا يحدث؟ ما لون الراسب؟

افصل الراسب بالإبانة او الترشيح أو التثفيل ثم أضف 2 مل من حمض كلور الماء الممدد. ماذا يحدث؟ ما لون المحلول؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب- خذ 1 مل من محلول كرومات البوتاسيوم في أنبوب اختبار ثم أضف إليه 1 مل من محلول نترات الفضة؟ ماذا يحدث؟ ما لونه؟ ابن الراسب بواسطة المثقلة ثم اقسمه قسمين:

- أضف إلى القسم الأول 2 مل من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ماذا يحدث ؟ ما لونه؟ اكتب معادلة التفاعل.
- أضف إلى القسم الثاني 2 مل من كلوريد الصوديوم ماذا يحدث ؟ما لون الراسب في حال تشكلة ؟ اكتب معادلة التفاعل

ج - خذ 1 مل من محلول كرومات البوتاسيوم ثم أضف قطرتين من حمض الكبريت أضف إلى المزيج 2 مل من محلول الماء الأكسجيني خض المزيج ماذا يحدث؟ ما لون المحلول؟ أضف 2 مل من الكحول الإميلي خذ ثانية ماذا تلاحظ ؟ ما المركب الذي شكل اللون ؟ اكتب معادلة التفاعل.

شرسبات الفئة الثالثة (فئة النترات)

تضم هذه الفئة شوارد الفئة الهالوجينات I^-, Br^-, Cl^- وكذلك شوارد الثيوسيانات SCN^- . تترسب هذه الشوارد بفعل شوارد الفضة في محاليل محمضة بحمض الآزوت لذلك يمكن أن تتواجد في أوساط حمضية أو قلوية أو معتدلة .

أولاً- تفاعلات شوارد الكلوريد والبروميد واليوديد

إن صفات هذه الشوارد متشابهة تقريباً لذلك سندرسها معاً .

من ميزات هذه الشوارد أنها تتأكسد وفق المعادلة التالية:

$$2X^- \Leftrightarrow X_2 + 2e^-$$

على اعتبار أن X^- تدل على الكلور أو البروم أو اليود ، وأن سهولة الأكسدة تتناقص من اليود إلى البروم إلى الكلور الذي يتأكسد بصعوبة.

يزيح الكلور و البروم من مركباته ويتمكن البروم من إزاحة اليود من مركباته

$$2KBr + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2KCl$$

$$2KI + Br_2 \rightarrow I_2 + 2KBr$$

1- تفاعلها مع شاردة الفضة

إذا كان محلول الشرسبات محمضاً بحمض الآزوت في هذه الظروف يشكل لدينا راسباً أبيض عند إضافة محلول نترات الفضة

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl$$

يذوب الراسب في هيدروكسيد الأمونيوم الممددة. أما عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول محمض يحوي شاردة البروميد

ينتج راسب أصفر باهت من بروميد الفضة

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow$$

يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم المركزة ولا يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم الممددة أما وعند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول محمض يحوي شوارد اليوديد ينتج راسب أصفر اللون من يوديد الفضة

$$Ag^{+} + I^{-} \rightarrow AgI\downarrow$$

لا يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم المركز ولكنه يبيض فقط.

2- تفاعلها مع العوامل المؤكسدة القوية:

يعتبر ثاني أكسيد المنغنيز في وسط من حمض الكبريت المركز من العوامل المؤكسدة القوية لذا عند إضافة حمض الكبريت المركز إلى محلول الشاردة الهالوجينية X^{-} وإضافة قطعة من MnO_2 وبالتسخين اللطيف تنطلق أبخرة من الهالوجينات التي يتميز كل منها بلون معين ليدل على وجود الشاردة الموافقة في المحلول

$$2Cl^{-} + 2H^{+} + MnO_2 \Leftrightarrow Mn^{2+} + H_2O + Cl_2 \uparrow$$

أصفر مخضر

$$2Br^{-} + 2H^{+} + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + Br_2 \uparrow$$

بني محمر

$$2I^{-} + 2H^{+} + MnO_2 \rightarrow Mn^{2+} + H_2O + I_2$$

بنفسجي

ومن الممكن كشف وجود اليود والبروم المتحررة بالمحلول بواسطة المذيبات العضوية مثل رابع كلور الكربون أو الكلور فورم حيث البروم يلونه بالبني المحمر أما اليود فيلونه باللون البنفسجي.

يمكن الحصول على Cl_2 التي تستطيع إزاحة I^{-} , Br^{-} من مركباتها بإضافة هيبوكلوريت الصوديوم في وسط من حمض الخل أو حمض الكبريت

$$NaOCl + NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Cl_2 + H_2O + Na_2SO_4$$

$$Cl_2 + Br^{-} \rightarrow Br_2 + 2Cl^{-}$$

$$Cl_2 + I^{-} \rightarrow I_2 + 2Cl^{-}$$

فيلون البروم في المعادلة الأولى الطبقة العضوية باللون البني المحمر واليود باللون البنفسجي في المعادلة الثانية.

التجارب المخبرية للشوارد الهالوجينية:

أ- خذ ثلاثة أنابيب اختبار وضع في الأول 2 مل من محلول كلوريد الصوديوم وفي الثاني 2 مل من محلول بروميد الصوديوم وفي الثالث 2 مل من محلول يوديد الصوديوم ثم أضف بضع قطرات من محلول نترات الفضة في الأنابيب الثلاثة ماذا يحدث؟ اكتب لون الرواسب . اكتب معادلة التفاعل.

ب- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الكلور و 1 مل من محلول حمض الكبريت المركز ثم أضف قطعة صغيرة من أكسيد المنغنيز MnO_2 (تجري التجربة تحت الساحبة) سخن بلطف ماذا يحدث؟ اكتب معادلة التفاعل.

- خذ ورقة ترشيح مبللة بروميد الصوديوم وعرضها للأبخرة المنطلقة ماذا تلاحظ؟ فسر ذلك ..
- خذ ورقة ترشيح مبللة يوديد الصوديوم وعرضها للأبخرة المنطلقة ماذا تلاحظ؟ فسر ذلك .. أضف بضع قطرات من النشاء إلى ورقة الترشيح ما اللون المتشكل على الورقة؟

جـ - خذ ثلاث أنابيب اختبار ضع في الأنبوب الأول 2 مل من شاردة الكلوريد وفي الثاني 2 مل من شاردة البروميد وفي الثالث 2 مل من محلول اليوديد أضف إلى كل أنبوب 1 مل من رابع كلور الكربون و 1 مل من ماء جافيل و 1 مل من حمض الخل ثم خض الأنابيب بشكل جيد.

قارن بين ألوان الطبقة العضوية في الأنابيب الثلاثة، مفسراً ذلك..

ثانياً- تفاعلات شاردة الثيوسيانات SCN^-

1- تفاعلها مع الشوارد المعدنية:

تشكل شاردة الثيوسيانات مع بعض الشوارد المعدنية رواسباً ذات ألوان مميزة وذلك في محاليل ذات وسط معتدل أو حمضي فمثلاً شاردة الفضة تشكل راسباً أبيضاً من ثيوسيانات الفضة ،لا يذوب الراسب في حمض الآزوت وكذلك شاردة الزئبقي تشكل راسباً أبيضاً من ثيوسيانات الزئبقي إلا أن الراسب هذا يذوب في

زيادة من الكاشف متحولاً إلى اللون الأسمر ثم الأسود لتحرر المعدن الحر وفق المعادلة

$$Hg_2(SCN)_2 + 2SCN^- \Leftrightarrow Hg + [Hg(SCN)_4]^{-2}$$

وكذلك تفاعلها مع شاردة الحديد الثلاثي حيث تشكل راسباً أحمراً دموياً

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN_3)\downarrow$$

يعتبر هذا التفاعل أكثر دقة وحساسية للكشف عن شاردة الثيوسيانات

2- تفاعلها مع العوامل المؤكسدة

من الممكن أكسدة شاردة ثيوسيانات بواسطة شاردة الكبريتات في وسط شديد الحموضة بوجود حمض الكبريت المركز:

$$SCN^- + 4H^+ + +H_2O + SO_4{}^{2-} \rightarrow NH^+{}_4 + 2HSO_4{}^- + COS\uparrow$$

كبريتيد الكربونيل

التجارب المخبرية لشاردة الثيوسيات

أ- ضع في أنبوب اختبار2 مل من محلول نترات الزئبقي ثم أضف قطرة قطرة من محلول ثيوسيانات البوتاسيوم ماذا تلاحظ؟ مالون الراسب؟ أكتب معادلة التفاعل.

ب- خذ أنبوبي أختبار وضع في كل منها 2 مل من محلول نترات الفضة ثم أضف عدة قطرات من ثيوسيانات البوتاسيوم في كل أنبوب ماذا تلاحظ ؟ ما لون الراسب ؟ أضف إلى الأنبوب الأول 2مل من محلول كلور الصوديوم هل حدث شيء؟ بعد ذلك أضف في كل أنبوب عدة قطرات من محلول كلوريد الحديد، خض الأنبوبين ماذا تلاحظ؟ .. فسر ذلك ..

شرسبات الفئة الرابعة (الفئة الذوابة)

سميت هذه الفئة بالفئة الذوابة لأن كافة أملاحها ذوابة في الماء. ولا تترسب بفعل شوارد الباريوم Ba^{2+} أو شوارد الفضة Ag^+ في محاليل حمضية

أو غير حمضية وهي لا تترسب بأي كاشف لذلك يكشف عن كل منها بطـرق خاصة.

أولاً- تفاعلات شاردة الخلات CH_3COO^-

أ- تفاعلها مع الحموض القوية المركزة:

إن إضافة حمض الكبريت المركز H_2SO_4 إلى محلول حاو شـاردة الخـلات تؤدي إلى تحرير حمض الخل ذي الرائحة المميزة.

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow 2CH_3COOH + Na_2SO_4$$

ب- تفاعلها مع الكحول الايتلي C_2H_5OH

إن إضافة الكحول الايتيلي وحمض الكبريت المركز إلى محلول حاو على شاردة الخلات تؤدي إلى تشكيل خلات الإيتيل ذات الطبيعة المميزة التي تظهر بشـكل جيد بالتسخين

$$CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + Na_2SO_4$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

جـ- تفاعلها مع كلوريد الحديد $FeCl_3$

إن إضافة كلوريد الحديد إلى محلول خلات الصوديوم يلاحظ ظهور لون أحمر بني وذلك بسبب تشكل معقد عندما يكون المحلول ممدداً بالماء يتشكل راسب من الملح الأساسي $[Fe_3 (CH_3COO)_6O] OH$

التجارب المخبرية لشاردة الخلات

أ- ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة الخلات، أضف 1 مل مـن حمض الكبريت المركز .. ماذا تلاحظ؟ .. قرّب فوهة أنبوب الاختبار إلـى أنفك .. هل تشعر برائحة مميزة ؟ ما اسم المركب؟ ..

ب- خذ 2 مل من محلول خلات الصوديوم في أنبوب اختبار ثم أضف 1 مل من حمض الكبريت المركز و1 مل من الكحول الإيتيلي هل تلاحظ تغيراً؟

قرّب أنبوب الاختبار إلى أنفك هل تشعر برائحة مميزة؟ ما اسم المركب الذي يعطي رائحة وما صيغته؟

ثانياً- تفاعلات شاردة النترات NO_3^-

تعتبر شاردة النترات من العوامل المؤكسدة لذا فإن تفاعلات الكشف عنها تعتمد على وجود عوامل مرجعة بوسط حمضي أو وسط قلوي.

أ- تفاعلها مع شاردة الحديدي:

إن إضافة كلوريد الحديدي $FeCl_2$ مع حمض كلور الماء المركز HCl أو كبريتات الحديدي وحمض الكبريت إلى محلول حاوٍ شاردة النترات تؤدي إلى إرجاع الشاردة الأخيرة إلى أكسيد الآزوت وأكسدة شاردة الحديدي إلى الحديد.

$$NaNO_3 + 3FeCl_2 + 4HCl \rightarrow FeCl_3 + NaCl + 2H_2O + NO\uparrow$$

إن الأكسيد الناتج يتحد مع شاردة الحديدي المتبقية بدون أكسدة مشكلاً:

$$NO + Fe^{2+} \rightarrow [Fe(NO)]^{2+}$$

تشكل هذه الشاردة المعقدة حلقة سمراء عند الحد الفاصل بين طبقة المزيج وطبقة محلول الشاردة.

ب- تفاعلها مع معدن الزنك:

يشكل الزنك وهيدروكسيد الصوديوم مزيجاً له صفة إرجاعية قوية مما يجعله يستطيع أن يرجع شاردة النترات بالتسخين إلى غاز النشادر NH_3 المعروف بسهولة كشفه وتميزه والمعادلة التالية توضح كيفية حدوث التفاعل:

$$4Zn + 7OH^- + NO_3^- \rightarrow 4ZnO_2^{2-} + NH_3\uparrow + 2H_2O$$

يعتبر هذا التفاعل من أهم التفاعلات لكشف شارسبة النترات.

التجارب المخبرية لشاردة النترات NO_3^-

أ- خذ 2 مل من محلول شرسبة النترات في أنبوب اختبار، أضف 1 مل من حمض الكبريت المركز و 1 مل من محلول كبريتات الحديدي.

أضف المزيج إلى محلول نترات الصوديوم دون تحريك الأنبوب الحاوي على الشرسبة ماذا يحدث؟ فسر ذلك ..

ب- خذ في أنبوب اختبار 2 مل من محلول شاردة النترات، اضف إليها 2 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز وقطعة من معدن الزنك، سخن حتى الغليان هل تلاحظ شيئاً؟ .. هل انطلقت رائحة مميزة قرّب ورقة عباد شمس حمراء مبللة بالماء إلى جانب فوهة الاختبار، لاحظ اللون الجديد للورقة، اكتب معادلة التفاعل.

الفصل الثامن

الحركية الكيميائية

1- مقدمة:

الحركية الكيميائية هو ذلك العلم الذي يدرس سرعة التفاعلات الكيميائية وكيفية التحكم فيها والآلية التي تصل بها التفاعلات إلى نواتج التفاعل. ودراسة العوامل المختلفة المؤثرة في سرعة التفاعلات الكيميائية. ويعبر عادة عن سرعة التفاعلات الكيميائية بتغير تراكيز المواد الداخلة أو الناتجة عن تلك التفاعلات.

وتتعلق سرعة التفاعل الكيميائي بعوامل متعددة نذكر منها:

1- طبيعة المواد المتفاعلة

إن بعض المواد الكيميائية تتفاعل بسرعة أكبر من غيرها مع مادة معينة. حيث يلاحظ أن تفاعل الصوديوم مع الماء هو تفاعل سريع وناشر للحرارة، على حين يكون تفاعل كل من الحديد والألمنيوم بطيئاً جداً مع الماء.

2- الحالة الفيزيائية

بشكل عام يمكن القول إن المادة التي تتمتع بسطح تفاعل أكبر تؤدي إلى تفاعل أسرع (مثلاً: مسحوق التوتياء يتفاعل بشكل أسرع من قطعة التوتياء مع حمض كلور الماء).

3- تركيز المواد المتفاعلة

ليكن التفاعل $aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$

تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي طرداً مع تراكيز المواد المتفاعلة، وتعطى سرعة التفاعل بالعلاقة

$$V_i = K[A]^a . [B]^b$$

حيث:

K – ثابت سرعة التفاعل

[A] , [B] – تراكيز المواد المتفاعلة

4- درجة الحرارة

بشكل عام تزداد سرعة التفاعلات الكيميائية بارتفاع درجة الحرارة، حيث تزداد طاقة التنشيط E_a للجزيئات المتفاعلة، وهو ما يؤدي إلى زيادة التصادمات الحركية التي قد تؤدي بدورها إلى حصول التفاعل الكيميائي.

تبين علامة أرينوس تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل

$$K = A.e^{E_a/RT}$$

حيث:

K – ثابت سرعة التفاعل

A – ثابت ارينوس للتفاعل

R – ثابت الغازات

T – درجة الحرارة

E_a – طاقة التنشيط

5- الوسيط:

بشكل عام يمكن أن يزيد الوسيط من سرعة التفاعل الكيميائي، حيث يقلل الوسيط من الطاقة اللازمة لتصادم الجزيئات المؤدية إلى نواتج التفاعل. وعندما يشكل الوسيط والمواد المتفاعلة طوراً فيزيائياً واحداً فإن الوساطة تدعى بالوساطة المتجانسة، وإذا كان يقع في طور فيزيائي مختلف يدعى بالوسيط غير المتجانس (وساطة غير متجانسة)، وفي كثير من التفاعلات تقوم إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة بدور الوسيط وتسمى هذه الوساطة بالوساطة الذاتية.

2- سرعة التفاعلات الكيميائية

تعرف سرعة التفاعل الكيميائي بمقدار تغير تراكيز إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة في واحدة الزمن.

لنفرض أن C_1 , C_2 هي تراكيز المواد الداخلة أو الناتجة عن التفاعل خلال

فترة زمنية t_1 , t_2. تكتب عبارة السرعة بالعلاقة

$$V = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad mol/lit.sec$$

ويمكننا حساب تغير التراكيز في فترة زمنية لا متناهية في الصغر من حساب السرعة الحقيقية والتي تعطى بالعلاقة:

$$V = \pm \frac{dC}{\Delta t}$$

أي إن السرعة الحقيقة للتفاعلات الكيميائية هي مشتق التركيز بالنسبة للزمن.

إن سرعة التفاعل تكون موجبة دائماً، بينما المشتق $\frac{dC}{dt}$ يمكن يكون موجباً أو سالباً، تبعاً لتغير تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة.

ليكن التفاعل $aA + bB \Leftrightarrow dD + mM$

إن تركيز المواد المتفاعلة A , B يتناقص مع الزمن وبالتالي فإن $C_1 > C_2$، إن وبالتالي $\frac{dC}{dt} < 0$ ، ولكي تأخذ السرعة قيمة موجبة يجب وضع إشارة ناقص في الطرف الأيمن من العلاقة السابقة.

$$V = -\frac{dC}{dt}$$

أما تركيز المواد الناتجة m, D، فإنه يزداد مع الزمن $C_2 > C_1$ ولهذا يجب وضع إشارة موجبة في الطرف الأيمن من معادلة السرعة، حتى تبقى السرعة موجبة :

$$V = + \frac{dC}{dt}$$

في حالة كون أمثال التفاعل غير متساوية أي:

$$a \neq b \neq d \neq m$$

تكون القيمة $\pm \frac{dC}{dt}$ مختلفة من أجل المواد المتفاعلة والناتجة عن التفاعل، أي تختلف سرعة التفاعل باختلاف المواد المأخوذة. لذلك اتفق على أن سرعة التفاعل تساوي تغير تركيز أي مادة من مواد التفاعل في واحدة الزمن مقسومة

على أمثالها في التفاعل واعتماداً على ذلك يمكن كتابة معادلة سـرعة التفاعـل بالعلاقة التالية:

$$V = -\frac{1}{a}\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b}.\frac{dC_B}{dt}$$

$$= +\frac{1}{d}.\frac{dC_D}{dt} = +\frac{1}{m}.\frac{dC_M}{dt}$$

من العلاقة السابقة يلاحظ أن سرعة التفاعل هي mol/ lit . sec

3- تعيين مرتبة التفاعل:

تتناسب سرعة التفاعل الكيميائي مع تركيز المواد المتفاعلة مرفوعة إلى قوى مناسبة تدعى بمرتبة التفاعل للمادة المعتبرة.

ليكن التفاعل:

$$aA + bB \Leftrightarrow dD + mM$$

تعطى عبارة السرعة بالعلاقة:

$$V = K[A]^a.[B]^b$$

الأمثال a , b تدعى بمراتب التفاعل للمواد A , B على الترتيب، ومجموعهمـا يدعى بالمرتبة الكلية للتفاعل.

مثال: إذا كان التناسب طردياً بين السرعة و تركيز المادة A وتكـون a = 1، وإذا كانت السرعة تتناسب مع مربع تركيز المادة B تكون b = 2 وبالتالي فإن المرتبة الكلية للتفاعل الثالثة:

$$n = a + b = 1 + 2 = 3$$

وتصبح عبارة سرعة التفاعل بالشكل:

$$V = K[A].[B]^2$$

وإذا كانت سرعة التفاعل ثابتة بالنسبة لتغير تركيز A وتكون a = 0 وعنـدها تكون مرتبة التفاعل هي الثانية وتكتب عبارة السرعة بالشكل:

$$V = K[A]^0.[B]^2$$

يمكن تعيين مرتبة التفاعل تجريبياً وفق طريقتين:

1- طريقة فانت هوف:

وفق هذه الطريقة يمكن تحديد مرتبة التفاعل، حيث تؤخذ تراكيز متساوية للمواد الأولية، ويعين سرعة التفاعل في لحظتين مختلفتين. تعطى سرعة التفاعل في اللحظتين t_1 , t_2 بالعلاقات:

$$V_1 = \frac{-dC_1}{dt} = KC_1^n$$

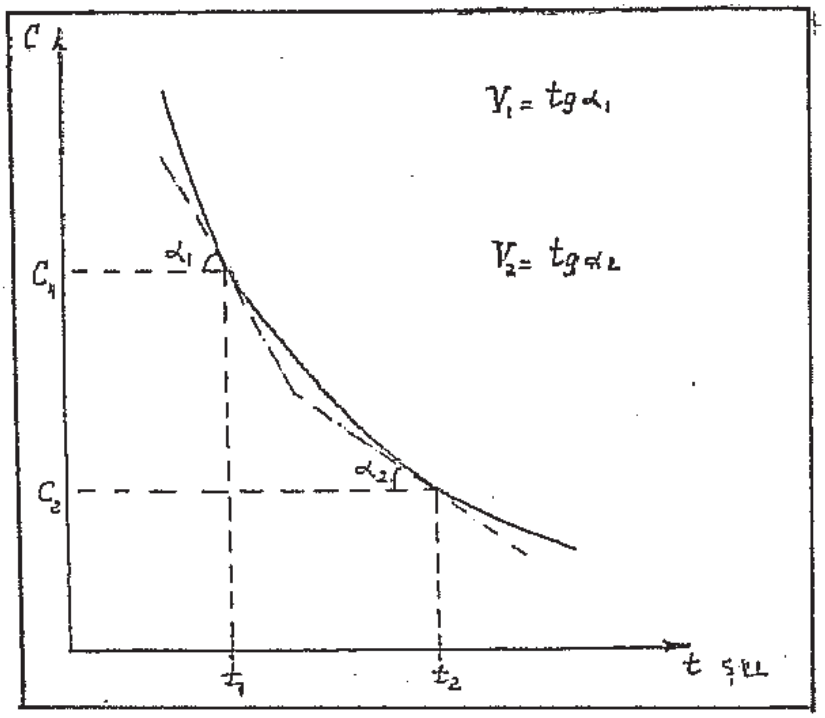
$$V_2 = -\frac{dC_2}{dt} = KC_2^n$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{K.C_1^n}{K.C_2^n}$$

بأخذ لغاريتم الطرفين نجد:

$$n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log C_1 - \log C_2}$$

تتعين سرعة التفاعل من المخطط البياني الممثل لتغيرات تركيز المواد المتفاعل مع الزمن وذلك استناداً إلى مبادئ التفاضل البياني، (الشكل 1-8).



الشكل (1-8)

2- طريقة زمن نصف التحول:

زمن نصف التحول هو الزمن اللازم لتناقص تركيز المادة المتفاعلة إلى نصف قيمته الأصلية. تختلف علاقة زمن نصف التحول مع التركيز الأولي للمواد المختلفة تبعاً لمرتبة التفاعلات المدروسة.

فمثلاً تكتب معادلة سرعة التفاعل من المرتبة الأولى (n = 1) على النحو التالي:

$$\frac{dx}{dt}=K(a-x)$$

حيث :

a – التركيز الأولي للمادة المتفاعلة

x – المقدار المتفاعل من المادة a خلال فترة زمنية t

إذا كان في اللحظة (t = 0):

$$x = 0$$

بمكاملة العلاقة السابقة نجد:

$$K=\frac{2.303}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

هذه العلاقة تعبر عن سرعة التفاعلات الكيميائية من المرتبة الأولى.

عندما $\left(x=\frac{a}{2}\right)$ في اللحظة $\left(t=t_{1/2}\right)$ نعوض في المعادلة فنجد:

$$t_{1/2}=\frac{\ell n_2}{K}=\frac{2.303}{K}\ell og_2$$

لذلك لا يتعلق زمن نصف التحول بالتركيز الأولي للمادة المتفاعلة في التفاعلات من المرتبة الأولى.

لنفرض أن مواد التفاعل الأولية أخذت بتراكيز متساوية. في هذه الحالة نكتب معادلة سرعة التفاعل:

$$\frac{dx}{dt}=K(a-x)^n$$

ومنه نجد:

$$t = \frac{2^{n-1}}{K(n-1)a^{n-1}}$$

وبما أن (n) ثابتة في التفاعل الواحد فعند تركيزين أوليين (a') , (a'') يكون

$$n = \frac{\log t'_{1/2} - \log t''_{1/2}}{\log a'' - \log a'} + 1$$

وهكذا عند تعيين زمن نصف التحول من أجل تركيزين مختلفين بواسطة المخططات البيانية تركيز – زمن، يمكن وبالاعتماد على العلاقة السابقة حساب مرتبة التفاعل.

العمل المخبري:

التجربة الأولى:

الهدف من التجربة: دراسة تأثير طبيعة المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل.

المحاليل اللازمة :

حمض الحماض: $H_2C_2O_4$ - 0.33 M $KMnO_4$ 0.01M

المحاليل :

6MHNO$_3$, 6MHCl, 3M H_2SO_4 , 1M HCl , 0.1M HCl , 6 M H_3PO_4 , (3M) HCl

طريقة العمل:

1- بواسطة ماصة ضع 5 ml من الحموض

(6M) H_3PO_4 , (6M) HNO_3 , (3M) H_2SO_4 , (6M) HCl

في أربع أنابيب اختبار. ضع في كل أنبوب من الأنابيب الأربعة قطعة من المغنزيوم. قارن سرعة التفاعل في الأنابيب الأربعة وسجل نتائجك.

2- في ثلاثة أنابيب اختبار يحوي كل منها 1 ml من محلول (6M) HCl أضف إلى الأول خراطة من التوتياء والثاني قطعة صغيرة من الرصاص والثالث خراطة من النحاس. قارن سرعة التفاعلات في الأنابيب الثلاثة وسجل نتائجك.

التجربة الثانية

دراسة تأثير درجة الحرارة في سرعة التفاعل

تزداد سرعة التفاعلات الكيميائية بشكل عام بارتفاع درجة الحرارة. لذلك لا بد من دراسة هذا التأثير تجريبياً على سرعة التفاعلات.

يلاحظ تأثيردرجة الحرارة على سرعة التفاعل الكيميائي من علاقة فانت–هوف

$$K = A.e^{-E_a/RT}$$

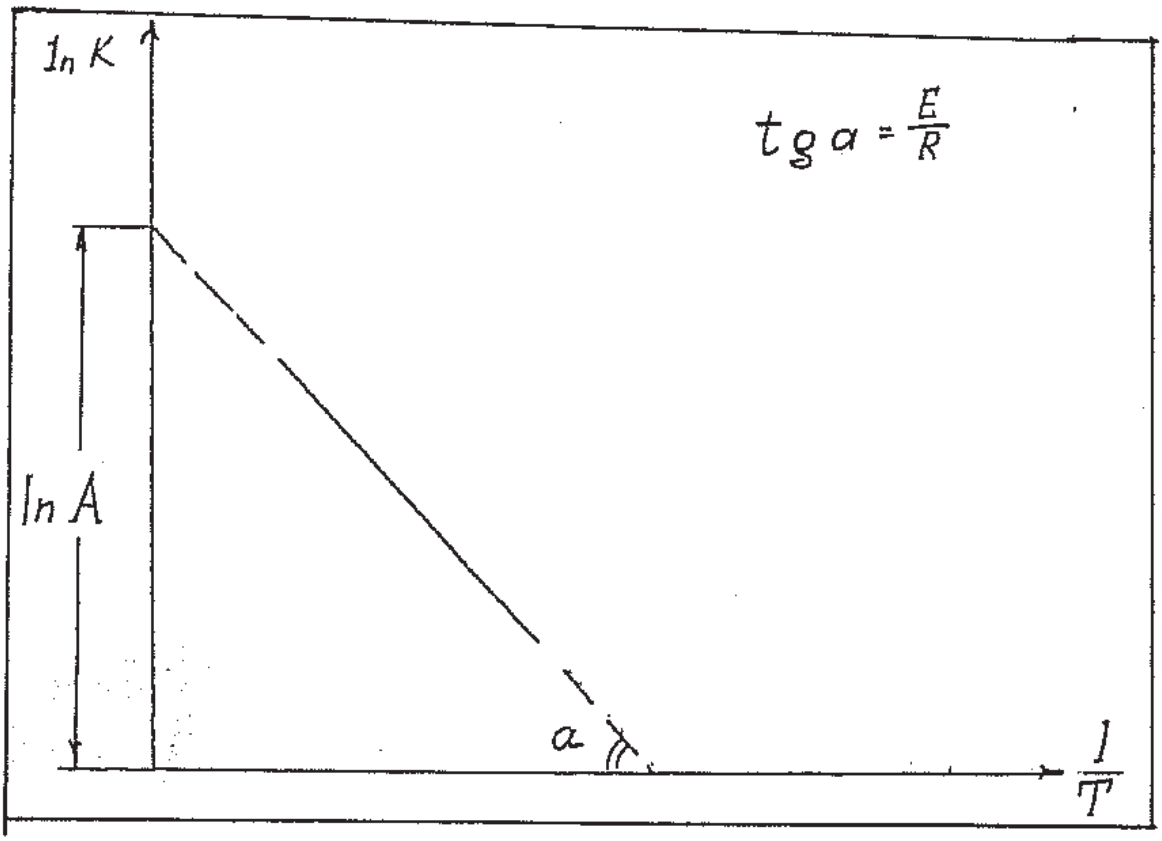
لتعين A , E ، نأخذ لغاريتم العلاقة

$$\ell_n k = \ell_n A - \frac{E}{RT}$$

منه يمكن كتابة الثابت k بدرجة الحرارة بالشكل:

نرسم العلاقة (lnk) بدلالة $\frac{1}{T}$ فنحصل على مستقيم ميله يساوي $(-E/R)$.

وتتعين قيمة الثابت بتحديد نقطة تقاطع هذا المستقيم مع محور التراتيب وهي توافق القيمة (lnA) ، كما يلاحظ من (الشكل2-8).



الشكل (2-8)

ندرس في هذه التجربة تأثير درجة الحرارة على تفاعل حمض الكبريت مع ثيوكبريتات الصوديوم. تكتب معادلة التفاعل بالشكل:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + SO_2 + S_{\downarrow} + H_2O$$

يمكن معرفة تأثير درجة الحرارة على هذا التفاعل، من خلال ظهور العكر في المحلول الذي يسببه الكبريت. وبالتالي يمكن قياس الزمن اللازم لظهور العكر في المحلول.

هدف التجربة:

دراسة تأثير درجة الحرارة على سرعة تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع حمض الكبريت ونعين التابعين A, E

الأدوات والمواد اللازمة

أنابيب اختبار عدد (3) – ميزان حرارة – أسطوانة مدرجة – ميقاتية – حمام مائي – محلول حمض الكبريت (2N). محلول ثيوسيانات الصوديوم (0.1N).

طريقة العمل:

1- ضع في أنبوب اختبار 10 ml من محلول ثيوكبريتات الصوديوم 0.1 N

2- ضع في أنبوب اختبار آخر 2 ml من حمض الكبريت 2N

3- جهز حماماً مائياً، وضع الأنبوبين في الحمام المائي (درجة حرارة المخبر). سجل درجة حرارة المخبر واعتبرها الدرجة البدائية.

4- أفرغ محتوى أنبوب الاختبار الحاوي على حمض الكبريت في الأنبوب الحاوي على ثيوكبريتات الصوديوم وذلك ضمن الحمام المائي. اضغط على زر الميقاتية لحظة انتهائك من صب حمض الكبريت فوق الثيوكبريتات. لاحظ ظهور العكر واضغط زر الميقاتية لتحديد الغرض اللازم لظهور العكر.

5- أعد التجربة السابقة، وذلك بتغيير درجة حرارة الحمام بالتسخين، وذلك بفارق حرارة قدره عشر درجات مئوية.

1- درجة حرارة المختبر T

2- $T + 10\ C^o$

3- $T + 20\ C^o$

4- $T + 30\ C^o$

6- عين الزمن اللازم لظهور العكر (احتجاب قعر الأنبوب) في كل تجربة، ثم رتب النتائج في جدول كالتالي:

رقم التجربة	درجة الحرارة $T\ (k^o)$	مقلوب درجة الحرارة $\frac{1}{T}(K^o)^{-1}$	زمن التفاعل $t\ .\ Sec$	سرعة التفاعل $\frac{1}{t}Sec^{-1}$	$\ell_n V$
1					
2					
3					
4					
5					

7- احسب سرعة التفاعل $\left(\frac{1}{t}\right)$ عند كل درجة حرارة. ماذا تلاحظ ؟

8- ارسم بيانياً العلاقة بين سرعة التفاعل ودرجة الحرارة.

9- ارسم بيانياً لوغاريتم السرعة بمقلوب درجة الحرارة واستنتج قيمة E_a من ميل المستقيم.

التجربة الثالثة

دراسة تأثير تركيز المواد المتفاعلة على سرعة التفاعل و تحديد مرتبة التفاعل.

في هذه التجربة سندرس سرعة تفاعل أكسدة – إرجاع بين حمض كلور الماء وثيوسلفات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ، حيث يمكن تحديد سرعة التفاعل من قياس الزمن اللازم لظهور العكر في أنبوب الاختبار.

تكتب معادلة التفاعل بالشكل:

$$2HCl + Na_2S_2O_3 \rightarrow S_{\downarrow} + SO_2 + 2NaCl + H_2$$

أو بالشكل الشاردي

$$2H^+ + S_2O_3^{-2} \rightarrow S_{\downarrow} + SO_2 + H_2O$$

خلال هذه التجربة يمكن دراسة تغير سرعة التفاعل بتغيير تراكيز المواد المتفاعلة وذلك عن طريق قياس الزمن اللازم لترسيب مقدار معين من الكبريت (مقدار يمكن جعله ثابتاً)، وبالتالي فإن سرعة التفاعل ستتناسب عكساً مع الزمن اللازم للحصول على المقدار الثابت من الكبريت (أو طرداً مع مقلوب الزمن المذكور). ومن النتائج التي يمكن الحصول عليها يمكن تحديد مرتبة التفاعل المذكور.

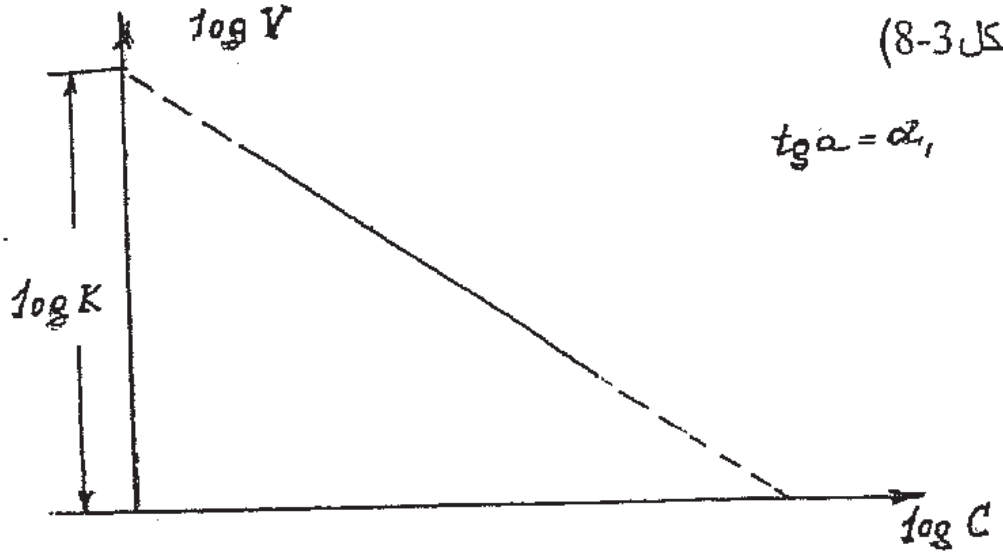
إذا كان C هو تركيز شاردة الثيوكبريتات في اللحظة t، سرعة التفاعل بالنسبة لهذه الشاردة هي:

$$V = -\frac{dC}{dt} = K \cdot C_b^{a_1}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين

$$\log V = \log K + a_1 \log C$$

نرسم المنحني البياني لتغيرات log V (أو $\log\left(\frac{1}{t}\right)$) بدلالة log C فنحصل على خط مستقيم، يمثل ميله a_1 وهي مرتبة التفاعل بالنسبة لثيوكبريتات الصوديوم. وتقابل نقطة تقاطع الخط المستقيم مع محور التراتيب log K. كما في (الشكل 3-8)



الشكل (3-8)

وإذا كان تركيز حمض كلور الماء C' في اللحظة t. نكتب معادلة السرعة بالنسبة لحمض كلور الماء بالشكل:

$$V = -\frac{dC'}{dt} = K'.C'^{a_2}$$

بأخذ لوغاريتم الطرفين

$$\log V' = \log K' + a_2 . \log C'$$

ونرسم المنحني البياني $\log V'$ بدلالة $\log C'$ ، فنحصل على مستقيم ميله يساوي a_2 والتي تمثل مرتبة التفاعل بالنسبة لحمض كلور الماء. أما نقطة تقاطع الخط المستقيم مع محور التراتيب فتقابل القيمة $\log K'$. نجمع a_2 , a_1

$$n = a_1 + a_2$$

فنحصل على مرتبة التفاعل الكلية n.

الهدف من التجربة:

تحديد سرعة التفاعل السابق المذكور وتعيين مرتبة التفاعل الكلية.

الأدوات المستخدمة والمواد اللازمة :بيشر زجاجي – ماصة سعة 10 ml – أسطوانة مدرجة – ساعة ميقاتية – محلول حمض كلور الماء تركيزه 3M – محلول نيوكبريتات الصوديوم تركيزه 0.15m .

طريقة العمل:

1- خذ ورقة بيضاء وارسم في منتصفها دائرة وظللها بالحبر، ثم ضع البيشر فوقها. صب في البيشر 25 مل من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وتأكد من رؤية الدائرة السوداء من خلال المحلول.

2- ضع باستخدام الماصة 5 مل من محلول حمض كلور الماء في أنبوب اختبار مدرج.

3- أضف محلول حمض كلور الماء إلى محلول ثيوكبريتات الصوديوم وحرك جيداً.

4- سجل الزمن الذي يستغرقه التفاعل مقدراً بالثواني عند اللحظة التي يمزج فيها المحلولان حتى احتجاب رؤية الدائرة السوداء.

5- أعد التجربة باستخدام تراكيز مختلفة من محلول ثيوكبريتات الصوديوم وذلك بإضافة الماء مع بقاء حجم حمض كلور الماء المستخدم ثابتاً. ثم رتب النتائج التي تحصل عليها وفق ما هو مبين في الجدول التالي :

تركيز المحلول $Na_2S_2O_3$	سرعة التفاعل $\frac{1}{t}$ Sec^{-1}	زمن التفاعل t . Sec	الحجم الكلي ml	الحجم ml			رقم التجربة
				HCl 3M	H_2O	$Na_2S_2O_3$ 0.15 M	
			30	5	-	25	1
			30	5	5	20	2
			30	5	10	15	3
			30	5	15	10	4
			30	5	20	5	5

تفاعل حمض كلور الماء مع تراكيز مختلفة من ثيوكبريتات الصوديوم

6-أعد التجربة مثبتاً تركيز الثيوكبريتات ومغيراً تركيز حمض كلور الماء. ثم رتب النتائج التي تحصل عليها في جدول كالتالي:

تركيز المحلول HCl	سرعة التفاعل $\frac{1}{t}$ Sec^{-1}	زمن التفاعل t . Sec	الحجم الكلي ml	الحجم ml			رقم التجربة
				H_2O	HCl 3M	$Na_2S_2O_3$ 0.15 M	
			15	-	5	10	1
			15	1	4	10	2
			15	2	3	10	3
			15	3	2	10	4
			15	4	1	10	5

تفاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع تراكيز مختلفة من حمض كلور الماء.

تحديد مرتبة التفاعل:

آ- تحديد مرتبة التفاعل بالنسبة لثيوكبريتات الصوديوم

1- احسب تركيز الثيوكبريتات في المحاليل الخمسة. ثم احسب سرعة التفاعل $(V \approx \frac{1}{t})$ من أجل كل محلول.

2- مثل بيانياً تغيرات لوغاريتم السرعة $\log (V)$ بدلالة $\log [N_2S_2O_3]$.

3- عين كلاً من مرتبة التفاعل a_1 وثابت السرعة k من خلال المنحني الذي حصلت عليه.

ب- تحديد مرتبة التفاعل بالنسبة لحمض كلور الماء

1- احسب تركيز حمض كلور الماء في المحاليل الخمسة، ثم احسب سرعة التفاعل $(V \approx \frac{1}{t})$ من أجل كل محلول من محاليل الحمض.

2- ارسم المنحني البياني $\log (V)$ بدلالة $\log [HCl]$.

3- من المنحني البياني عين مرتبة التفاعل a_2 بالنسبة لحمض كلور الماء وحدد ثابت سرعة التفاعل K'.

4- احسب المرتبة الكلية للتفاعل.

ملاحق

ملحق رقم (1)

الجدول الدوري للعناصر

ملحق رقم (2)

الكواشف المستعملة في التحليل الكيفي

أ ـ محاليل الحموض

اسم الحمض وصيغته	الكثافة (غ/سم³)	النظامية التقريبية (N)	النسبة الوزنية (%)	طريقة التحضير
حمض كلور الماء المركز	1,19	12	37,23	
HCl الممدد	-	2	7,13	يضاف إلى 836 مل من الماء المقطر ، 167 مل من حمض كلور الماء المركز.
حمض الآزوت المركز	1,42	16	69,80	
HNO_3 الممدد	-	6	32,36	يمزج حمض الآزوت المركز مع الماء المقطر بنسبة حجم إلى حجم.
حمض الكبريت المركز	1,84	36	95,60	
H_2SO_4 الممدد	-	2	9,25	يضاف 55 مل من حمض الكبريت المركز إلى 445 مل من الماء المقطر مع التحريك المستمر.
حمض الخل المركز	1,05	17	99,5	
CH_3COOH الممدد	-	2	12,10	يضاف 116 مل من حمض الخل المركز إلى 884 مل من الماء المقطر.
حمض الطرطريك $H_2C_4H_4O_6$	-	2	-	يذاب 150غ من الحمض النقي في قليل من الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
حمض الحماض $(COOH)_2.2H_2O$	-	2	-	يذاب 150غ من الحمض النقي في قليل من الماء ويكمل الحجم إلى لتر واحد.

تابع ملحق رقم (2)

ب - محاليل الأسس

اسم الأساس وصيغته	النظامية التقريبية	طريقة التحضير
محلول الأمونيا المركز	13	
NH_4OH المعدد	2	يضاف 687 مل من الماء المقطر إلى 133 مل من محلول الأمونيا المركز (كثافة 0,9غ /سم^3).
ماءات الصوديوم المركز	6	يذاب 240غ من NaOH الصلب في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
NaOH المعدد	2	يذاب 80غ من NaOH الصلب في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
ماءات البوتاسيوم		
KOH المعدد	2	يحل 112 غ من KOH الصلب في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
ماءات الباريوم		
$Ba(OH)_2$	0,4	محلول مركز يحوي 70غ من $Ba(OH)_2.8H_2O$ في اللتر.
ماءات الكالسيوم		
$Ca(OH)_2$	0,05	محلول مركز يحوي 1,3 غ من CaO في اللتر.

تابع ملحق رقم (2)

جـ - محاليل أملاح الأمونيوم

اسم المركب	الصيغة	النظامية التقريبية (N)	طريقة التحضير
خلات الأمونيوم	CH_3COONH_4	4	يحل 300غ من الملح التجاري في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
كربونات الأمونيوم	$(NH_4)_2CO_3$	2	يذاب 96غ من الملح التجاري في لتر من محلول NH_4OH 2N .
كلور الأمونيوم	NH_4Cl	1	يذاب 54غ من الملح التجاري في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
موليبدات الأمونيوم	$(NH_4)_2MoO_4$	0,5	يذاب 50 غ من الملح التجاري في 500مل من الماء الساخن ويمدد الحجم حتى اللتر.
نترات الأمونيوم	NH_4NO_3	2,5	يذاب 200غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
اوكزالات الأمونيوم	$(NH_4)_2C_2O_4$	0,5	يحل 35غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
كبريتات الأمونيوم	$(NH_4)_2SO_4$	0.5	يذاب 50غ من الملح في الماء ويكمل الحجم بالماء المقطر حتى اللتر.
كبريت الأمونيوم	$(NH_4)_2S$	6	يمرر تيار من H_2S في 200 مل من محلول مركز من NH_4OH حتى يتوقف امتصاص الغاز، ثم يضاف بعد ذلك 200مل من محلول NH_4OH المركز ويمدد الحجم إلى اللتر.
ثيوسيانات الأمونيوم	NH_4SCN	0,5	يذاب 38غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.

تابع ملحق رقم (2)

د ـ محاليل الأملاح الأخرى

اسم الملح	الصيغة	الوزن الجزيئي	النظامية التقريبية (N)	طريقة التحضير
كلوريد الباريوم	$BaCl_2.2H_2O$	244.3	0,5	يذاب 61,1 غ من كلوريد الباريوم في الماء، ويكمل الحجم حتى اللتر.
نترات البزموت	$Bi(NO_3)_2.5H_2O$	85,1	0,5	يذاب 80,6غ من نترات البزموت في الماء بوجود حمض الآزوت ويمدد الحجم إلى اللتر.
كلوريد الكلسيوم	$CaCl_2.6H_2O$	218.9	0,1	يذاب 10غ من كلوريد الكالسيوم في الماء، ويمدد الحجم إلى 100 مل.
نترات الكالسيوم	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	236.2	0,5	يذاب 59,6 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
كبريتات الكالسيوم المائية	$CaSO_4.2H_2O$	172.2	0,03	يذاب 2غ من الملح في الماء، ويكمل الحجم إلى اللتر.
كلوريد الكروم	$CrCl_3.6H_2O$	266.5	0,5	يحل 44,4 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
نترات الكوبالت	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	291,1	0,5	يذاب 72,8 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم إلى اللتر.
نترات النحاس	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	241,6	0,5	يحل 60,4 غ من المركب في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
كبريتات النحاس	$CuSO_4.5H_2O$	248,6	1	يذاب 125غ من الملح في كمية من الماء حاوية على 3 مل من حمض الكبريت المركز ، ويمدد الحجم إلى اللتر.

تابع (د) محاليل الأملاح الأخرى

كلوريد القصديري	$SnCl_2.2H_2O$	225,6	0,5	يذاب 56 غ من الملح في 100مل من حمض كلور الماء المركز ، ويمدد الحجم بالماء حتى اللتر . يحفظ المحلول الناتج في زجاجة محكمة الإغلاق.
كلوريد القصدير	$SnCl_2.2H_2O$	350,6	0,5	يذاب 43,8 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر.
كلوريد الحديدي	$FeCl_2.6H_2O$	234,85	0,5	يذاب 45غ من الملح في الماء ويكمل الحجم إلى اللتر.
كلوريد الحديد	$FeCl_3.6H_2O$	270,1	1	يذاب 100 غ من الملح في الماء ، ثم يضاف 8 مل من HCl المركز ويمدد الحجم إلى اللتر.
كبريتات الحديدي	$FeSO_4.7H_2O$	277,8	0,5	يذاب 100 غ من بلورات كبريتات الحديدي في لتر من الماء المغلي حديثاً والمبرد والحاوي على قليل من حمض الكبريت المركز (5 مل). (يحضر المحلول عند الاستعمال).
خلات الرصاص	$Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$	379,3	0,5	يذاب 95غ من الملح في لتر من الماء المغلي حديثاً والمبرد. (يحفظ المحلول في زجاجات محكمة الاغلاق).
نترات الرصاص	$Pb(NO_3)_2$	331.2	0,5	يذاب 82,8 غ من المادة الصلبة في لتر ماء مغلي حديثاً ومبرد.
كلوريد المغنزيوم	$MgCl_2.6H_2O$	203.3	0,5	يذاب 50,8 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
كبريتات المغنزيوم	$MgSO_4.7H_2O$	246,2	0,5	يذاب 62 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.

تابع (د) محاليل الأملاح الأخرى

كلوريد الزئبق	$HgCl_2$	271,5	0,2	يذاب 27,2 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
نترات الزئبقي	$Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$	561,3	0,2	يحل 56,1غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
نترات المنغنيز	$Mn(NO_3)_2.6H_2O$	287,0	0,5	يذاب 71,7 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم إلى اللتر.
نترات النيكل	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	290,8	0,5	يذاب 72,7غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
كرومات البوتاسيوم	K_2CrO_4	194,15	0,5	يذاب 48,5 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر.
ديكرومات البوتاسيوم	$K_2Cr_2O_7$	294,2	1,5	يذاب 73,5 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
بروميد البوتاسيوم	KBr	119,0	0,5	يحل 59,5 غ من المادة الصلبة في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
كلوريد البوتاسيوم	KCl	74,55	0,5	يذاب 48,5 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
فروسيانور البوتاسيوم	$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$	422,4	1	يحل 105,6 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر.
فري سيانور البوتاسيوم	$K_3[Fe(CN)_6]$	329,2	1	يذاب 109,7 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
يوديد البوتاسيوم	KI	166,0	0,5	يحل 83,0 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
برمنغنات البوتاسيوم	$KMnO_4$	158,0	0,5	يذاب 15,8غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر
نترات البوتاسيوم	KNO_3	101,1	0,5	يذاب 50,8 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
نتريت البوتاسيوم	KNO_2	85,1	0,5	يذاب 42,5 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر.

تابع (د) محاليل الأملاح الأخرى

ثيوسيانات البوتاسيوم	KSCN	97,17	0,5	يحل 49 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
كربونات الصوديوم	Na_2CO_3	106,0	0,5	يذاب 26,5 غ من المادة الصلبة في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
خلات الصوديوم	CH_3COONa	136,1	1	يحل 136,1 غ من الملح في الماء ويمدد إلى اللتر.
كلور الصوديوم	NaCl	58,5	0,5	يذاب 29,3 غ من الملح في الماء ويكمل الحجم حتى اللتر.
نترات الصوديوم	$NaNO_3$	85,0	0,5	يذاب 42,5غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
نتريت الصوديوم	$NaNO_2$	69,0	0,5	يذاب 34,5 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
فوسفات الصوديوم الثانية	$Na_2HPO_4.12H_2O$	358,2	0,5	يحل 59,7 غ من الملح في الماء ويمدد إلى اللتر.
كبريتات الصوديوم	$Na_2SO_4.10H_2O$	322,2	0,5	يحل 85,6 غ من الملح في الماء ويمدد حتى اللتر.
كبريتيت الصوديوم	$Na_2SO_3.7H_2O$	252,2	0,5	يحل 63,0 غ من المادة الصلبة في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
ثيوكبريتات الصوديوم	$Na_2S_2O_3.5H_2O$	248,2	0,5	يذاب 62,0 غ من الملح في الماء ويكمل حجم إلى اللتر.
طرطرات الصوديوم الهيدروجينية	$NaHC_4H_4O_6$	172,1	1	يذاب 172,1 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
نترات الفضة	$AgNO_3$	159,9	0,1	يذاب 17,0 غ من الملح في الماء ويمدد الحجم إلى اللتر.
كلوريد الألمنيوم	$AlCl_3.6H_2O$	241,4	0,5	يحل 40,2 غ من الملح في الماء ويمدد حتى اللتر.
كلوريد الأنتموانى	$SbCl_3$	228,1	0,5	يحل 38,0 غ من الملح في حمض كلور الماء ويمدد إلى اللتر.
نترات السترونسيوم	$Sr(NO_3)_2$	211,6	0,5	يذاب 52,9 غ من المادة الصلبة في الماء ويمدد إلى اللتر.
نترات الزنك	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	297,5	0,5	يذاب 74,4 غ من الملح في الماء ويمدد حتى اللتر.

تابع ملحق رقم (2)

هـ ـ كواشف خاصة

اسم الكاشف وصيغته	طريقة التحضير
خلات الزنك ـ اليورانيل $Zn(CH_3COO)_2.3UO_2\ (CH_3COO)_2$	محلول مركز في حمض الخل 30% ، ويحضر كالتالي: أ ـ يحل 10 غ من خلات اليورانيل $UO_2(CH_3COO)_2$ و 6 غ من حمض الخل 30% في 50 مل من الماء المقطر. ب ـ يحل 50 غ من خلات الزنك $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ و 3 غ من حمض الخل 30% في 50 مل من الماء المقطر.
ماء الكلور Cl_2	محلول مائي مشبع من الكلور.
ماء البروم Br_2	محلول مائي مشبع من البروم.
محلول اليود I_2+ KI (ماء اليود)	يحضر بإذابة 1,3 غ من اليود في محلول ناتج عن إذابة 3غ من يوديد البوتاسيوم النقي في 30 مل من الماء المقطر ومن ثم يمدد الحجم إلى اللتر.
اليزارين $C_{11}H_8O_4$	محلول مركز في الكحول الاتيلي 95%.
الومينون $C_{22}H_{23}N_3O_9$	يحل 1غ من الكاشف في لتر من الماء.
دي ميتيل غليوكسيم $(CH_3CNOH)_2$	يذاب 10 غ من هذا المركب في لتر من الكحول 95%.
محلول كبريتيد الهيدروجين H_2S	محلول مائي مشبع يحضر عند الاستعمال.
كوبالتي نتريت الصوديوم $Na_3[Co(NO_2)_6]$	يحل 21 غ من نتريت الصوديوم النقي كيميائياً و 29 غ من $Co(NO_3)_2.6H_2O$ في 50 مل من الماء المقطر ، ثم يحمض المحلول بـ 1 مل من حمض الخل 80 ٪ ويترك المحلول الناتج للاستراحة 24 ساعة على الأقل، بعد ذلك يمدد الحجم حتى 100 مل بالماء المقطر.
دي هيدروجين انتموانات البوتاسيوم	يذاب 22 غ من KH_2SbO_4 في لتر من الماء المقطر الساخن، ويغلى المزيج 3-4 دقائق حتى الانحلال التام ثم يبرد فجأة ويضاف إليه 35 مل من محلول KOH. 6N ويترك المحلول بعد ذلك للاستراحة 24 ساعة ثم يرشح.
دي فينيل امين $(C_6H_5)_2NH$	يذاب 1 غ من المركب في 100 مل من حمض الكبريت المركز (كثافة 1,84غ/سم^3)

تابع (هـ) كواشف خاصة

محلول النشاء	يمزج 1غ من النشاء في كمية قليلة من الماء المقطر البارد ، ثم يسكب الناتج في 100مل من الماء المقطر الغالي ويغلى المحلول بضعة دقائق ثم يبرد.
الماء الأوكسجيني 3% H_2O_2	يمدد 10مل من H_2O_2 30% إلى 100 مل بالماء المقطر.
الكاشف الموليبدي $(NH_4)_2MoO_4 + HNO_3$	يحل 150 غ من موليبدات الأمونيوم التجارية في لتر من الماء المقطر ويسكب المحلول الناتج في لتر من حمض الازوت (كثافة 1,2) . يتشكل في البداية راسب أبيض من الحمض الموليبدي لا يلبث أن يذوب. يترك المحلول للاستراحة 48ساعة ومن ثم تجرى الاباتة اذا تشكل راسب.
المزيج المغنزيومي $NH_4OH + NH_4Cl + MgCl_2$	يذاب 100 غ من $MgCl_2.6H_2O$ و 100 غ من NH_4 cl في الماء ، ثم يضاف 50 مل من NH_4OH المركز ويمدد الحجم إلى اللتر بالماء المقطر.
كاشف نسلر $K_2[HgI_4]$	يحضر باذابة 115 ع من HgI_2 و 80 غ من KI في كمية كافية من الماء ويمدد الحجم إلى 500 مل ، ثم يضاف للناتج 500 مل من محلول NaoH N6 . يعقب تلك الاباتة (في حال ظهور راسب) وحفظ المحلول في زجاجات عاتمة.
كلور الكوبالت	محلول 0,02% في محلول 0,5 N من HCl.
كلور المنغنيز	محلول مشبع من $MnCl_2.4H_2O$ في HCl المركز (كثافة 1,19 غ / سم^3).
(الفا) نتروزو _ (بتا) نافتول $C_{10}H_6(NO)OH$	يذاب 1 غ من المركب في 20 مل من الماء الساخن ويضاف 1 مل من محلول NaoH N 2 . يعقب ذلك الترشيح وتمديد الرشاحة الصالية إلى 200 مل.
متعدد كبريت الأمونيوم $(NH_4)_2S_x$	يضاف 2 غ من الكبريت إلى 20 مل من $(NH_4)_2S$ M 2 ثم يسخن الناتج في حمام مائي إلى 60' مدة 30 دقيقة.
كبريت الأمونيوم $(NH_4)_2S$	يمرر تيار من H_2S في 200 مل من محلول النشادر المركز حتى يتوقف امتصاص الغاز ، ثم يضاف 200 مل أخرى من محلول النشادر المركز ويمدد بالماء إلى لتر واحد.

تابع (هـ) كواشف خاصة

كبريت الصوديوم $Na_2S.9H_2O$ + NaOH	يذاب 480 غ من $Na_2S.9H_2O$ و 40غ من NaOH في لتر من الماء المقطر.
الماء الملكي (ماء الذهب)	يحضر بمزج 3 حجوم من HCl المركز مع حجم واحد من HNO_3 المركز.
زرنيخات الصوديوم $Na_3AsO_4.12H_2O$	يذاب 141 غ من زرنيخات الصوديوم في الماء ويمدد إلى لتر واحد.
زرنيخيت الصوديوم $NaAsO_2$	يحل 13 غ من هذا المركب في الماء ويمدد الحجم حتى اللتر.
الماء الجبسي $CaSO_4$	يحتوي المحلول المشبع من الجبس $CaSO_4.2H_2O$ على 2,6غ من $CaSO_4$ في اللتر الواحد.
سداسي هيدروكسي انتيمونات البوتاسيوم $KSb(OH)_6$	يذاب 22 غ من الكاشف في لتر واحد من الماء بمساعدة التسخين، ويغلى المزيج 3-5 دقائق حتى ينحل الملح كله ، بعد ذلك يضاف مع التبريد ، 35 مل من محلول KOH 6 N ويترك المحلول لفترة ثم يرشح.

ملحق رقم (3)

المحاليل الموقية الشائعة

المحلول الموقي	التركيب	pH	طريقة التحضير
الفورماتي	HCOOH + NaCOOH	3,7	يذاب 2,8 غ من فورمات (نملات) الصوديوم في 100 مل من محلول حمض الفورميك.
الخلاتي	$CH_3COOH + CH_3COONa$	4,7	يحضر بمزج حجم من حمض الخل 0,1 M مع حجم مساو له من خلات الصوديوم 0,1 M .
الأمونيومي	$NH_4OH + NH_4Cl$	9,3	يمزج حجم من ماءات الأمونيوم 0,1 M مع حجم مساو له من كلوريد الأمونيوم 0,1 M .

دليل المصطلحات العلمية

انكليزي – عربي

A

Acceptable	مقبول
Accurate	دقيق
Accuracy	دقـــه
Acid	حمض
Acidic	حامضي
Acidic medium	وسط حامضي
Acidity	حمضية
Active	فعـــال
Adsorption	ادمصاص (امتزاز)
Agent	عامـــل
Alkaline	قـلوي
Alloy	سبيكة
Alume	شب
Amalgam	ملغمة
Amorphus	غير بلوري
Amphoteric	مذبذب
Analysis	تحليل
Analytical chemistry	الكيمياء التحليلية

Anions	الشارسبات
Anode	مصعد
Applied chemistry	كيمياء تطبيقية
Aqua regia	ماء ملكي
Aqueous	مائي
Aqueous Solution	محلول مائي
Ashless	عديم الرماد
Atom	ذره
Atomic	ذري
Available	في متناول اليد

B

Base	أساس
Basic medium	وسط أساسي
Beaker	بيكر – كأس رجاجي
Buffer	محلول واقي
Burette	سحاحة

C

Cathode	القطب السالب
Catalyse	الوساطة
Cation	شاردة موجبة – شارجبة
Centrifuge	مثفلة
Charge	شحنه
Chelate	مخلبي
Chemical equation	المعادلة الكيميائية

Chemical equilibrium	التوازن الكيميائي
Chemical Formula	الصيغ الكيميائية
Chemist	الكيميائي
Collidial	غروي
Collidial Solution	المحلول الغروي
Combination	اتحاد
Common ion	الشاردة المشتركة
Common ion effect	تأثير الشاردة المشتركة
Complex	معقد
Component	مكون
Concentration	تركيز
Condition	شروط
Conjugated	مرافق
Convection	الانتقال
Coordination bond	الرابطة التساندية
Coprecipitation	الترسيب المشترك
Cristallisation	تبلور
Crystal	بلورة

D

Decantation	إبانة
Define	يوضح
Definition	توضيح
Degree of dissociation	درجة التفكك

Degree of hydrolysis	درجة الحلمهة
Dehydration	سحب الماء
Deliquescence	تميع
Detector	كشف
Diffusion	نفوذ
Digestion	تهضيم
Dilute	ممدد
Dipole	ثنائي القطب
Dispersed phase	الطور المنتشر
Dispersed medium	وسط الانتشار
Dissolution	ذوبان
Dissociation	تشرد – تفكك
Dissociation Constant	ثابت التفكك
Distillation	تقطير
Dropwise	قطره قطره

E

Electrode	قطب
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	كهرليت
Electrolyser	محلل كهربائي
Electropositive	كهرجابي
Electrochemical methods	الطرق الالكتروكيميائية
Electromotive force	القوة المحركة الكهربائية

Emigration	الهجرة
Emulsion	استحلاب
Equilibrium	توازن
Equilibrium constant	ثابت التوازن
Equivalent	مكافئ
Evaluation	تقدير
Evaporation	تبخير
Exothermic	ناشر للحرارة
Experiment	تجربة
Extract	يستخلص
Extraction	استخلاص

F

Factor	عامل
Fermentation	تخمير
Filtrate	رشاحة
Filtration	ترشيح
Flask	دورق
Flaccuation	تكتل – تخثر
Flow	انسياب – سيلان
Formation	تشكل
Formula	صيغة
Fraction precipitation	ترسيب جزئي
Function	تابع
Fusion	ذوبان

	G
Gelatin	جيلاتين
Gelatinous	جيلاتيني
Glassrode	قضيب زجاجي
Gramequivalent	مكافئ غرامي
Gravimetric analysis	التحليل الوزني
	H
Heterogeneous media	الأوساط اللامتجانسة
Homogenous media	الأوساط المتجانسة
Hydration	إماهة
Hydrate	ناتج إماهة
Hydrolysis	حلمهة
Hydrolysis constant	ثابتة الحلمهة
Hydrolysis degree	درجة الحلمهة
Hydrated	مائي
Hydroscopic	ماص للرطوبة
	I
Inactive	غير فعال
Inert	خامل
Indicator	مشعر
Indicator metal	مشعر معدني
Industrial chemistry	الكيمياء الصناعية
Instrument	أداة – جهاز
Instrumental analysis	تحليل آلي
Interference	تداخل

Ion	شاردة
Ionisation Constant	ثابت التشرد
Ion product	الجداء الشاردي
Ionic strength	القوة الشاردية
Ionization	التشرد
Irreversible reaction	تفاعل لا عكوس
K	
Kathode	مهبط
Kinetic energy	طاقة حركية
Kipp's apparatus	جهاز كيب
L	
Laboratory	مخبر
Lather	رغوة
Law of chemical equilibrium	قانون التوازن الكيميائي
Law of conservation of mass	قانون حفظ المادة
Law of mass action	قانون فعل المادة
Lead	الرصاص
Ligand	مرتبطة
Lime	الجير
Limit	حد
Limited	محدد
Liquation	صهر
Litmus	صبغة عباد الشمس
Litmus paper	ورق عباد الشمس

Lumpiness	تكتل

M

Marco	كبير
Magnesium	مغنزيوم
Malachite green	كربونات النحاس
Mass	كتلة
Mass action law	قانون فعل الكتلة
Mass of molecule	كتلة الجزئي
Matter	مادة
Measuring cylinder	مقياس مدرج
Mechanism of hydrolytic reaction	آلية تفاعلات الحلمهة
Metal	معدن
Method	طريقة
Micro	دقيق
Microcosmic salt	ملح الإنسان
Migration	هجرة
Mineral	فلز
Miscble	قابل للامتزاج
Molality Concentration	التركيز الجزيئي الغرامية
Molarity Concentration	التركيز الجزيئي الحجمي
Mole	جزئي
Molecular	جزيئ
Molecule	جزيئي
Mobility	القابلية على الانتقال

N

Narrow range	مدى محدود
Nessler's reagent	كاشف نسل
Neutralization	التعديل
Neutral medium	وسط معتدل
Non- aqueous	لا مائي
Non- metal	لا معدن
Normal concentration	تركيز نظامي
Normal solution	محلول نظامي
Normality	النظامية

O

Octahedral	ثماني الوجوه
Oil bath	حمام زيتي
One- way reaction	تفاعل باتجاه واحد
Organic analysis	تحليل عضوي
Oxidant	مؤكسد
Oxidising agent	عامل مؤكسد

P

Para	بارا
Paste	عجينة
Pipette	ماصة
Polarizability	قطبية
Potential	كمون
Powder	مسحوق
Precipitate	راسب

Precipitating	عامل مرسب
Precipitation	ترسيب
Process	عملية
Q	
Quadrivalent	رباعي التكافؤ
Qualitative analysis	التحليل الكيفي
Quantitative analysis	التحليل الكمي
Quicklime	الكلس الحي
R	
Radical	جذر
Range	مدى – مجال
Reaction	تفاعل
Reagent	كاشف
Redox reactions	تفاعلات أكسدة – إرجاع
Reducing agent	عامل مرجع
Reduction	ارجاع
Repression	انحسار
Resistance	مقاومة
Retardation factors	عوامل معيقة
Reversible reaction	تفاعل عكوس
S	
Salt effect	تأثير الملح
Saturated	مشبع
Saturation	اشباع
Semi- micro	شبه دقيق

Sample	عينـــــة
Sensitive	حساس
Sensitivity	حساسية
Separating funnel	قمع الفصل
Separation	فصل
Sink	حوض
Signal	إشارة
Solid	صلب
Solubility	ذوبانية
Solubility product	جداء الذوبان
Solute	مذاب
Solution	محلول
Solvent	مـــذيب
Solvatation	تطويق
Specific	نوعي
Specific gravity	وزن نوعي
Steam bath	حمام بخاري
Strong electrolyte	كهرليت قوي
Sublimation	تسامي – تصعيد
Super saturation	فوق الإشباع
Suspension	معلق
Symmetrical	متماثل

T

Temporary	موقت

Test	اختبار
Test tube	أنبوب اختبار
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Tetrahedral	رباعي الوجوه
Thermostat	منظم حراري
Theoretical yield	الناتج النظري
Titer	العيار
Tongs	ملقط
Transition	انتقال
Transmutation	تحويل
Transition element	عناصر انتقالية
Transparent	شفاف
True Solution	محلول حقيقي
Tube	أنبوب

U

Universal indicator	مشعر عام
Unsaturated	غير مشبع
Unstable	غير مستقر

V

Valence	تكافؤ
Vaporisation	تبخير
Vapour	بخار
Velocity of reaction	سرعة التفاعل
Viscid	لـــــزج

Viscosity	لزوجة
Volatile	طيار
Volatilisation	تطاير
Volume	حجم
Volume percentage	نسبة مئوية حجمية
Volumetric	حجمي
Volumetric analysis	التحليل الحجمي
Volumetric flask	دورق حجمي

W

Watch glass	زجاجة ساعة
Water bath	حمام مائي
Water of crystallization	ماء التبلور
Weak electrolyte	كهرليت ضعيف

المراجع العلمية :

اولاً المراجع العربية :

1- الكيمياء العامة القسم العملي د.محمود عودة د.عبد الاله العبدو، جامعة البعث 1996-1997

2- الكيمياء العامة (1) و(2) القسم العملي د.عبد الكريم كريم، جامعة البعث 1985-1986

3- الكيمياء العامة القسم العملي د.عدنان كودلأ ، حنان السباعي، جامعة البعث 2003-2004

4- الكيمياء العامة القسم العملي د.عدنان كودلأ د.رياض طلي د.نهلة دياب، جامعة البعث 1998-1999

5- الكيمياء العامة القسم العملي د. احمد اليوسف د.عبد الهادي دلةد.منى الشيخ عثمان د.علي سليمان 1999-2000

6- الكيمياء التحليلية - مبادئ التحليل الكيفي القسم العملي د. محمود ابودان ، جامعة حلب -كلية العلوم

7 -دروس عملية في الكيمياء العامة د. محمد الحبوبي جامعة دمشق كلية الزراعة 1987

8 -الكيمياء العامة1 د محمد سليمان د. أكرم بزبوز جامعة البعث -كلية العلوم

9- الكيمياء التحليلية القسم العملي د.عبد المجيد الشيخ حسين د.ميخائيل سمعان ، جامعة البعث كلية العلوم 1989

10- الكيمياء العامة القسم العملي د. محمود عامر د. ديب باكير د.سمير نقار عواطف التبان، جامعة البعث- كلية العلوم

11- تجارب في الكيمياء العامة 1و2 د.صلاح يحياوي وزملاؤه، جامعة دمشق 1982

ثانياً المراجع الاجنبية

1- Burqer, K. (1981): A mennysegi Kemia analyzis alapjai. Medicina Konyv Kiado, Budapest.

2- Csakvari,B. (1987): Bevezetes a Szervetlen Kemiaba. Tankonyv Ki.,Budapest.

3-Nyilasi, J. (1980): Altalanos Kemia. Gondolat. Kiado, Budapest.

4-Schulek, E. –Szabo,Z.L. (1973): A kvantitativa analitikai kemia elvi alapjai es modszerei. Tankonyv Kiado, Budapest.

الفهرس

مقدمـــــــــــة..... 5
الفصل الأول: قواعد العمل المخبري..... 7
توجيهـــات عامـــة..... 7
إجراءات حيطة ووقاية..... 9
الإسعافات الأوليـــة..... 10
كتابة التقارير العلمية..... 10
الفصل الثاني:الأدوات والعمليات المخبرية الأساسية .....
الأدوات المخبريـــــــــــة..... 13
العمليات الأساسية فـــي المختبـــر..... 20
التســـــــــــــخين..... 20
الترسيب..... 22
غســـــل الراســـــب..... 24
نقل الراسب..... 24
الفصل الثالـــث: تحضير المحاليل.....
التركيز المئوي الوزني 25
التركيز الوزني 26
لتركيز الجزيئي الوزني 26
التركيز الجزيئي الحجمـــي..... 26
النظامية..... 27
العمل المخبـــري..... 29
الفصل الرابع: المشـــعرات.....
المشعرات حمض –اساس..... 33
المشعر العام..... 35
العمل المخبري..... 35
الفصل الخامس: تفاعلات التعـــديل.....
مقدمـــة..... 39
تفـــاعلات التعـــديل 40