

محاضرات كيمياء تحليلية عملي مرحلة أولى

اعداد

م. م نور مازن ابراهيم

طرق التحليل الكيميائي

تعتبر الكيمياء التحليلية أحد فروع علم الكيمياء الهامة التي تبحث في التعرف على التركيب الكيميائي للمواد الطبيعية والصناعية وفصلها ومعرفة مكوناتها وتقديرها تقديراً كمياً .
كلاسيكياً تصنف طرق الكيمياء التحليلية إلى قسمين رئيسيين :

طرق التحليل الوصفي Qualitative Analysis :

هو مجموعة العمليات التي يتم فيها الكشف عن تركيب المواد أو المركبات أو العناصر الداخلة في تركيب مادة معينة أو خليط من المواد . العمليات التي تتبع في التحليل الوصفي قد تكون سهلة مثل التعرف على الأيونات غير العضوية الشائعة وقد تكون معقدة مثل التحليل النوعي للسبائك .
في التحليل الوصفي نجد الإجابة على السؤال ماهي مكونات العينة المحللة وهو تحليل يمكن من معرفة العناصر الكيميائية المكونة للمادة تحت الاختيار أو معرفة الأيونات أو المجموعات الذرية التي تدخل في تركيبها .
يستخدم الدارس في التحليل الوصفي حاسة الإبصار للإستدلال على تصاعد الغازات أو تكوين الرواسب أو تغير ألوان المحاليل .

تابع التحليل الكيميائي

طرق التحليل الكمي : Quantitative Analysis

يعني التحليل الكمي للمواد بتقدير كمية (مقدار) المادة كوحدة واحدة عند وجودها في أي من الحالات الثلاث (سائل , غاز , صلب) أو تقدير نسبة وجود بعض أو كل العناصر الداخلة في تركيب المركب الكيميائي أو الخليط. ويمكن تقسيم طرق التحليل الكمي إلى ثلاثة أقسام رئيسية وذلك اعتماداً على الوسيلة المستخدمة لإجراء التحليل:

طرق التحليل الحجمي : يهدف التحليل الحجمي إلى تعيين الحجم من محلول معلوم التركيز (محلول قياسي) الذي يتفاعل كميّاً مع حجم معين من المحلول مجهول التركيز والمطلوب تعيينه.

التحليل الوزني : يعرف التحليل الوزني بأنه تلك العمليات التي تتضمن فصل المكون المطلوب تقديره في أنقى صورة ممكنة (غير قابلة للذوبان) يسهل وزنها ويمكن حساب مقدار المكون (أو الشق أو العنصر) بعد ذلك بطريقة الحساب الكيميائي.

طرق التحليل باستخدام الأجهزة (التحليل الآلي) :

تعتمد هذه الطرق على بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية في أغراض التحليل الكيميائي ولذلك فإنها تستخدم بعض الأجهزة لقياس خصائص محددة للمواد المطلوب تحليلها شريطة أن يتناسب مقدار الخاصية تناسباً طردياً مع مقدار المادة تحت الاختيار.

أسس التحليل الوصفي غير العضوي للمركبات ومخاليطها

أولاً : الكشف عن الأملاح البسيطة :

من المعلوم أن تفاعل الحامض مع القاعدة ينتج عنه ملح وماء أي أن الملح ناتج لتفاعل حمض مع قاعدة بعد إندماج أيوني الهيدروجين H^+ (من الحمض) والهيدروكسيد OH^- (من القاعدة) :

مثال عام:



قاعدة حامض ماء ملح

مثال خاص:



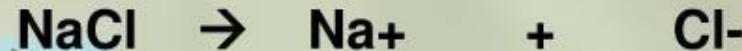
لذلك فإن الملح يتكون من شقين أساسيين :

Acidic radical شق مصدره الحمض يطلق عليه الشق الحمضي

Basic radical شق مصدره القاعدة يطلق عليه الشق القاعدي



ملح شق قاعدي شق حمضي
كатиون أنيون



الكشف عن الشقوق الحمضية:

تنقسم الشقوق الحمضية الشائعة إلى ثلاثة مجموعات تضم كل منها عدد من الشقوق الحمضية التي تتفق فيما بينها في أنه يتفاعل كل شق منها مع كاشف معين يعرف باسم كاشف المجموعة **Group Reagent** : أدناه توضيح لذلك :

مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف:

تضم هذه المجموعة الشقوق الحمضية التالية :

العنوان

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	ثنائي	CO_3^{--}	كربونات
$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	أحادي	HCO_3^-	بيكربونات
$\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$	ثنائي	S^{--}	الكبريتيد
$\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$	ثنائي	SO_3^{--}	الكبريتيت
$\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow$	ثنائي	$\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	الثيوكبريتات
$\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{HNO}_2$ $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 \uparrow$	أحادي	NO_2^-	النيتريت
$\text{KCN} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{HCN}$	أحادي	CN^-	السيانيد
$\text{NaCNO} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{HCNO}$ $\text{HCNO} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$	أحادي	CNO^-	السيانات

مجموعة حمض الكبريتيك المركز :

$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$	أحادي	Cl -	الكلوريد
$2\text{KBr} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Br}_2 \uparrow$	أحادي	Br	البروميد
$2\text{KI} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 \uparrow$	أحادي	I	اليوديد
$4\text{KNO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{KHSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 \uparrow + \text{O}_2$	أحادي	NO3-	النترات

المجموعة العامة

شقوق هذه المجموعة لا تتأثر بالأحماض بصورة مرئية وتشتمل على الكبريتات والبورات والفوسفات ثم الزرنيخات ولا تتأثر هذه الشقوق بحمض الهيدروكلوريك المخفف أو الكبريتيك المركز لتعطي غازات مميزة ولهذا السبب يجب الكشف عنها في المحاليل ويكشف عنها بواسطة محلول كلوريد الباريوم

$K_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2KCl$	ثنائي	SO_4^{--}	الكبريتات
$2Na_3PO_4 + 3BaCl_2 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \downarrow + 6NaCl$	ثلاثي	PO_4^{3-}	الفوسفات
$Na_2B_4O_7 + 3H_2O + 2AgNO_3 \rightarrow 2AgBO_2 \downarrow + 2H_3BO_3 + 2NaNO_3$	ثنائي	$B_4O_7^{--}$	البورات
$Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3AsO_4 \downarrow + 3NaNO_3$	ثلاثي	AsO_4^{3-}	الزرنيخات

مميزات التفاعلات الكيميائية في التحليل الوصفي

ملحوظة : ملحوظة :

التحليل الوصفي يعتمد على التفاعل الكيميائي والذي يمكن تصنيفه للاتي :

1/ تفاعلات مميزة : هي التي تميز المكون الموجود وتحت أي الظروف كان .

2 / تفاعلات إنتقائية : هي التي يعطي فيها الكاشف نتيجة إيجابية مع المكون المطلوب فقط .

طريقة الكشف عن شقوق مجموعة حمض الهيدروكلوريك المخفف

الكربونات CO_3^{2-} والبيكربونات HCO_3^- :

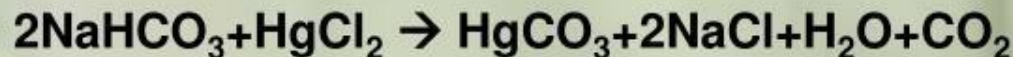
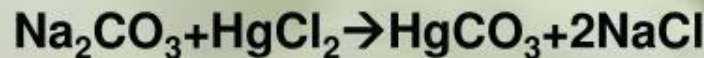
جميع الكربونات لا تذوب في الماء عدا كربونات فلزات المجموعة الأولى في الجدول الدوري والامونيوم . أما البيكربونات فجميعها تذوب في الماء كالكشف الرئيس :

عند إضافة قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف لعين الملح الصلب يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون العديم اللون بفوران كيميائياً يعكر ماء الجير .
التجارب المميزة :

للتمييز بين شقي الكربونات والبيكربونات :

أ / إضافة قليل من محلول كبريتات الماغنيسيوم لمحلول الكربونات أو البيكربونات :
يتكون راسب أبيض في حالة الكربونات وبالتسخين في حالة البيكربونات .

ب / عند إضافة قليل من محلول كلوريد الزئبق (II) لمحلول من الكربونات أو البيكربونات يتكوين راسب بني أحمر من كربونات الزئبق على البارد في حالة الكربونات وبالتسخين في حالة البيكربونات :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الأولى

شق الكبريتيد S^{2-} :

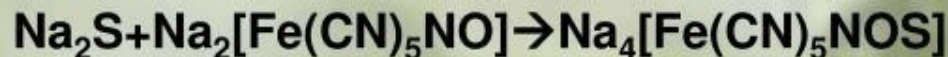
الكشف الرئيس :

عند إضافة قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف لقليل من عينة الملح الصلب يتصاعد غاز كبريتيد الهيدروجين العديم اللون وذو رائحة تشبه رائحة البيض الفاسد كيميائياً يغير لون ورقة مبللة بخلات الرصاص للون الأسود .

التجارب المميزة :

أ / عند إضافة قليل من محلول خلات الرصاص لمحلول العينة يتكون راسب أسود من كبريتيد الرصاص PbS .

ب / الكبريتيد : يعطي محلول الكبريتيد مع مركب نيتروبروسيد الصوديوم محلولاً بنفسجياً غامق اللون نتيجة لتكوين المركب :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الأولى

الكبريتيت SO_3^{2-} :

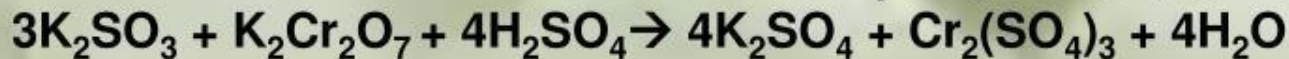
الكشف الرئيس :

عند إضافة قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف لقليل من عينة الملح الصلب يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت العديم اللون ذو الرائحة الخائقة والذي يخفي لون ورقة مبللة بواسطة بيرمنجنات البوتاسيوم المحمضة كما يحول لون ورقة مبللة بواسطة بيكرومات البوتاسيوم المحمضة للون الأخضر .

التجارب المميزة :

أ / عند إضافة قليل من محلول كلوريد الباريوم لمحلول العينة يتكون راسب أبيض . يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف .

ب / محلول الكبريتيت : يحول المحلول المحمض من بيكرومات البوتاسيوم إلى اللون الأخضر (لاختزال الكروم من $6+$ إلى $3+$) :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الأولى

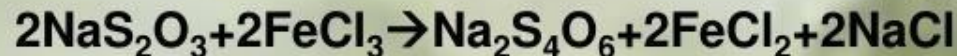
الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$:

الكشف الرئيس :

عند إضافة قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف لقليل من عينة الملح الصلب يلاحظ ظهور عوالق صفراء بجانب تصاعد غاز ثاني أكسيد الكبريت العديم اللون ذو الرائحة الخانقة والذي يخفي لون ورقة مبللة بواسطة بيرمنجنات البوتاسيوم المحمضة كما يحول لون ورقة مبللة بواسطة بيكرومات البوتاسيوم المحمضة للون الأخضر .

التجارب المميزة :

أ / عند إضافة نقاط من محلول اليود لمحلول من الثيوكبريتات ينزاح لون اليود .
ب / عند إضافة محلول من ثيو كبريتات الصوديوم لمحلول من كلوريد الحديد ()
III يتكون لون بنفسجي مع كلوريد الحديد (III) لتكوين المترابك $Na[Fe(S_2O_3)_2]$
ويختفي بعد فترة :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الأولى

النترت NO₂⁻ :

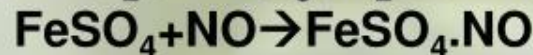
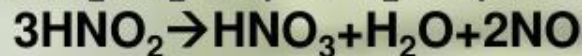
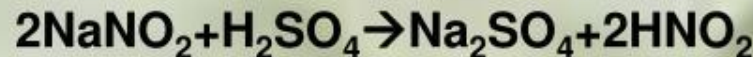
الكشف الرئيس :

عند إضافة قليل من حمض الهيدروكلوريك المخفف لقليل من عينة الملح الصلب يتصاعد غاز ثاني أكسيد النتروجين ذو اللون البني .

التجارب المميزة :

أ / عند إضافة نقاط من محلول بيرمنجنات البوتاسيوم المحمضة لمحلول النترت ينزاح لون البيرمنجنات .

ب / محلول النترت يتخذ المحلول لوناً بنياً بإضافة محلول كبريتات الحديد(II) وبضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الأولى

CN⁻ السيانيد

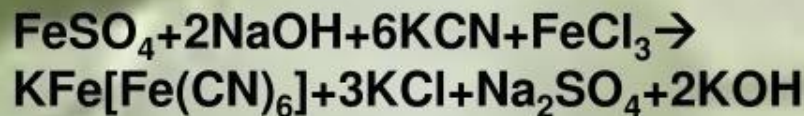
السيانيدات سامة جدا ومميتة ويجب الحذر الشديد عند التعامل معها .

الكشف الرئيس :

الذي **HCN** عند تسخين السيانيد مع حمض الهيدروكلوريك المخفف يتصاعد غاز يكشف عنه بواسطة محلول من كبريتيد الأمونيوم الأصفر مع تحميض الناتج ثم إضافة محلول (يتكون معقد أحمر اللون .III من كلوريد الحديد)

التجارب المميزة :

: عند إضافة قليل من هيدروكسيد الصوديوم لمحلول من كبريتات **CN⁻** السيانيد والتسخين للغليان ثم إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى أن يصبح حمضياً (II) الحديد) فإنه يظهر لون أزرق يسمى بالأزرق البروسي وقد يحدث (III) وإضافة قليل من كلوريد الحديد) **KFe[Fe(CN)₆]** راسب أزرق إذا كان المحلول مركزاً



: مع حمض الهيدروكلوريك المخفف يتصاعد غاز ثاني أكسيد الكربون أما **CNO⁻** السيانات محلول السيانات لايتكون راسب مع كلوريد الباريوم (خلافاً للكربونات) .

الكشف عن شقوق المجموعة الثانية مجموعة حمض الكبريتيك المركز

- تضم هذه المجموعة الشقوق
- الكلوريد Cl^- :
- الكشف الرئيس :
- عند إضافة قليل من حمض الكبريتيك المركز إلى قليل من عينة الكلوريد الصلب يتصاعد غاز كلوريد الهيدروجين العديم اللون ذو رائحة خانقة . كيميائيا يعطي سحب بيضاء مع هيدروكسيد الامونيوم كما يغير تباع الشمس الأزرق للون الأحمر .
- التجارب المميزة :
- أ / عند إضافة قليل من محلول خلاص الرصاص لمحلول عينة الكلوريد يتكون راسب أبيض من كلوريد الرصاص والذي يذوب في الماء الساخن ويرجع مرة أخرى بالتبريد .
- ب / عند إضافة محلول نترات الفضة لمحلول الكلوريد : يتكون راسب أبيض من كلوريد الفضة والذي يتحول إلى اللون البنفسجي لتعرضه للضوء :
- $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl}\downarrow + \text{NaNO}_3$ ق التالية :

• البروميد Br^- :

• الكشف الرئيس :

• عند إضافة قليل من حمض الكبريتيك المركز إلى قليل من عينة البروميد الصلب تتصاعد أبخرة البروم ذات اللون البني ويتلون الناتج باللون الأحمر البني . أبخرة البروم تغير لون ورقة مبللة بالنشاء للون البرتقالي .

• التجارب المميزة :

• أ / عند إضافة قليل من محلول نترات الفضة لمحلول عينة البروميد يتكون راسب أبيض مصفر من بروميد الفضة AgBr .

• ب / إذا رجّ محلول ملح البروميد مع ماء الكلور في وجود قليل من الكلوروفورم تتلون طبقة الكلوروفورم السفلية بلون أصفر نتيجة لإنطلاق البروم الذي يذوب في طبقة الكلوروفورم:



• اليوديد I^- :

• الكشف الرئيس :

• عند إضافة قليل من حمض الكبريتيك المركز إلى قليل من عينة اليوديد الصلب تتصاعد أبخرة اليود ذات اللون البنفسجي والتي تغير لون ورقة مبللة بالنشاء للون الأزرق .

• التجارب المميزة :

• أ / عند إضافة قليل من محلول نترات الفضة لمحلول عينة اليوديد يتكون راسب أصفر من يوديد الفضة AgI .

• إذا رجّ محلول ملح اليوديد مع ماء الكلور في وجود قليل من الكلوروفورم تتلون طبقة الكلوروفورم باللون البنفسجي نتيجة لإنطلاق اليود وذوبانه في الكلوروفورم: $2\text{KI} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KCl} + \text{I}_2 \uparrow$

تابع الكشف عن شقوق المجموعة الثانية .

- النترات NO_3^- :
- الكشف الرئيس :
- عند إضافة قليل من حمض الكبريتيك المركز لعينة الملح الصلب علي البارد لا يتصاعد غاز ، بإضافة برادة نحاس مع التسخين يتصاعد غاز ثاني أكسيد النتروجين ذو اللون البني كشف الحلقة السمرء :
- يجري كشف الحلقة السمرء بإضافة 1سم من محلول الملح وكمية زائدة من كبريتات الحديد (II) حديثة التحضير في أنبوبة إختبار ثم يسكب علي الخليط حوالي 1 سم³ من حمض الكبريتيك المركز (باحتراس على جدران الأنبوبة) تتكون حلقة سمرء بنية على سطح الانفصال بين الحمض والمحلول
- $$2\text{KNO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$
- $$\text{FeSO}_4 + \text{NO} \rightarrow \text{FeSO}_4 \cdot \text{NO}$$

الكشف عن شقوق المجموعة العامة (المجموعة الثالثة) .

- هذه المجموعة لا تتأثر شقوقها بصورة مرئية بالأحماض ويكشف عنها بواسطة محلول كلوريد الباريوم وهو الكاشف الرئيس لشقوقها ويضاف لمحلول العينة . أدناه توضيح لطريقة الكشف لشقوق هذه المجموعة التي تضم الشقوق التالية :.

- الكبريتات SO_4^{2-} :

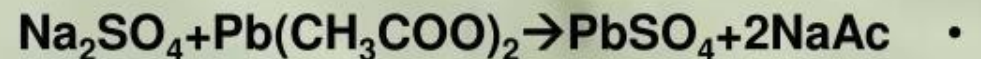
- الكشف الرئيس :

- عند إضافة قليل من محلول كلوريد الباريوم لقليل من محلول العينة يتكون راسب أبيض من كبريتات الباريوم لا يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف .

- التجارب المميزة :

- أ / عند إضافة قليل من محلول خلات الرصاص لقليل من محلول العينة يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص $PbSO_4$.

- ب / عند إضافة قليل من محلول خلات الرصاص إلى محلول الكبريتات يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص $PbSO_4$ يذوب في محلول مركز جداً من خلات الأمونيوم لتكوين خلات الرصاص:



تابع الكشف عن شقوق المجموعة العامة .

- الفوسفات PO_4^{3-} :
- الكشف الرئيس :
- عند إضافة قليل من محلول كلوريد الباريوم لقليل من محلول العينة يتكون راسب أبيض من فوسفات الباريوم يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف ولا يذوب في مزيد من الكاشف .
- التجارب المميزة :
- أ / عند إضافة قليل من محلول نترات الفضة لقليل من محلول الفوسفات يتكون راسب أصفر من فوسفات الفضة Ag_3PO_4 :
- ب / عند إضافة مخلوط المغنيسيا (كلوريد المغنيسيوم وهيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم) إلى محلول الفوسفات يتكون راسب أبيض من فوسفات المغنيسيوم والامونيوم يذوب في حمض الخليك والأحماض المعدنية:



تابع الكشف عن شقوق المجموعة العامة .

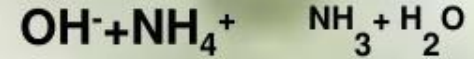
- الكشف الرئيس :
- البورات : $B_4O_7^{-2}$
- عند إضافة قليل من محلول كلوريد الباريوم لقليل من محلول العينة يتكون راسب أبيض من بورات الباريوم يذوب في حمض الهيدروكلوريك المخفف كما يذوب في مزيد من الكاشف (للتمييز عن الكبريتات والفوسفات) .
- .التجارب المميزة :
- أ / عند إضافة قليل من محلول نترات الفضة لقليل من محلول العينة يتكون راسب أبيض من بورات الفضة
- ب / كشف الذهب : يوضع قليل من المادة الصلبة في جفنه ثم يضاف إليها بضع قطرات من حمض الكبريتيك المركز ثم يوضع سنتمرات من الكحول الايثيلي , يقلب المخلوط جيداً بقضيب زجاجي ثم يشعل الكحول فيظهر لهب ذو حافة خضراء لتكوين أبخرة بورات الايثيل $B(OC_2H_5)_3$ شديدة الاشتعال.
- الزرنيخات : يتكون راسب اصفر من كبريتيد الزرنيخ عند إضافة كبريتيد الهيدروجين وحمض الهيدروكلوريك المركز إلى محلول الملح :
- $2H_3AsO_4 + 5H_2S \rightarrow As_2S_5 + 8H_2O$

اللاتزان الكيمياءى Chemical Equilibrium

مقدمة :

معظم التفاعلات الكيمياءية المتبعة فى التحليل الوصفى أو النوعى أيونية وتحدث فى المحاليل المائية وهى سريعة وإكتمالها يعتمد على طبيعة المواد المتفاعلة والظروف الخارجة .

يعتمد التحليل الوصفى من الناحية النظرية على أن جميع التفاعلات العكسية تسير باتجاهين متضادين حتى تصل لحالة الاتزان تحت نفس الظروف الفيزياءية . يشار بالرمز للتفاعلات المتزنة :



فى هذا التفاعل تصبح النواتج والمتفاعلات موجودة باستمرار فى الخليط حتى يصبح معدل سير التفاعل الامامى مساوى لمعدل سير التفاعل الانعكاسى . هناك عوامل تؤثر فى معدل سير التفاعل الكيمياءى منها :

أ / درجة الحرارة :

بصورة عامة تزداد سعة التفاعل الكيمياءى بزيادة درجة الحرارة . نلاحظ ان ارتفاع درجة الحرارة يزيد من سرعة التفاعلات الماصة للحرارة بينما يقلل من التفاعلات الطاردة للحرارة .

ب / التغير فى تركيز المواد المتفاعلة :

الزيادة فى تركيز المواد المتفاعلة تزيد من سرعة التفاعل الكيمياءى .

ج / المواد الحفازة :

العامل الحفاز عبارة عن مادة تضاف الى مواد متفاعلة فتحدث تغير فى معدل سير التفاعل بينما تبقى هى دون أن يطرأ عليها تغير عند إنتهاء التفاعل .

تابع الإتزان الكيميائي

- قانون فعل الكتلة (Law of Mass Action):
- ينص قانون فعل الكتلة على أن " معدل سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب تناسباً طردياً مع حاصل ضرب تراكيز المواد الداخلة في التفاعل كل مرفوع لقوة تساوي عدد الجزيئات أو الايونات الظاهرة في المعادلة المتزنة .
- في التفاعل :
- $$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$
- سرعة التفاعل الطردي (من الشمال إلى اليمين) تمثل بالمعادلة :
- $$R_f = K_1 [A]^a [B]^b$$
- سرعة التفاعل العكسي (من اليمين إلى الشمال) تمثل بالمعادلة :
- $$R_b = K_2 [C]^c [D]^d$$
- K_1, K_2 هما ثابتي السرعة للتفاعل الطردي والعكسي على التوالي , القوس المربع [] يمثل الكتلة الفعالة.

• عند بلوغ حالة الإتزان تتساوى سرعتي التفاعل الطردى والتفاعل العكسي :

• $K_1 [A]^a [B]^b = K_2 [C]^c [D]^d$

• أي أن :

• $K_1 = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

• $K_2 = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d}$

• $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

• $K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$

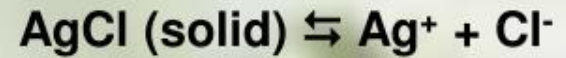
• يسمى الثابت K_c بثابت الإتزان للتفاعل والمعادلة الأخيرة هي النص الرياضي لقانون فعل الكتلة.

تابع الإتزان الكيميائي

المواد شحيحة الذوبان :

حاصل الإذابة (solubility product) :

عند إذابة ملح شحيح الذوبان مثل AgCl في الماء تحدث حالة الإتزان الآتية في المحلول :



وبتطبيق قانون فعل الكتلة :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{AgCl}]$$

ولكن تركيز كلوريد الفضة الصلب $[\text{AgCl}]$ يعتبر مقدار ثابت حيث ان حالة الإتزان لا تعتمد على كمية

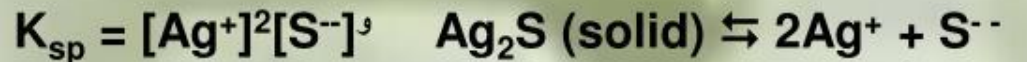
كلوريد الفضة الصلب في المحلول ويكون : $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

ويسمى الثابت K_{sp} بحاصل الإذابة. تنص المعادلة الأخيرة انه في محلول مشبع لكلوريد الفضة يكون

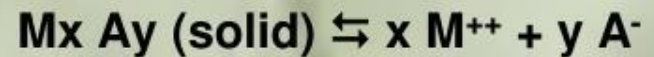
حاصل ضرب التركيز المولي لأيونات الفضة وأيونات الكلوريد مساوياً مقداراً ثابتاً.

إذا كان جزيء المادة الشحيحة الذوبان يعطي أكثر من أيون من نفس النوع فإن تركيز هذا الأيون يرفع

إلى أس مساوٍ لعدد الأيونات :



في حالة المركب :



$$K_{sp} = [\text{M}^{++}]^x[\text{A}^-]^y$$

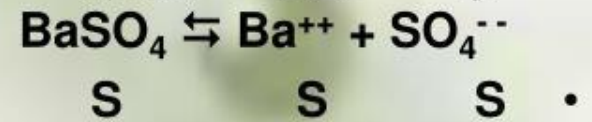
هذه المعادلة هي النص الرياضي لحاصل الإذابة.

تابع الإتزان الكيميائي

- تتمثل أهمية حاصل الإذابة في أنه مقياس لمدي ذوبانية المركبات الكيميائية كما يستفاد منه في التحليل الوصفي عن طريق ترسيب شقوق المجموعات المختلفة. حاصل الإذابة :
- الأمثلة التالية توضح التعبير رياضيا لحساب حاصل الإذابة K_{sp}
- في حالة كلوريد الفضة :
- $$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$$
- $$S \qquad \qquad S \qquad \qquad S$$
- $$[\text{Ag}^+] = S , [\text{Cl}^-] = S$$
- $$K_{sp} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = S \times S = S^2$$
-

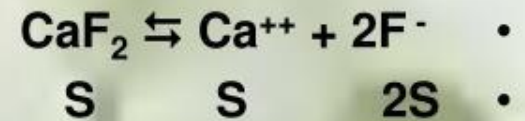
تابع حسابات حاصل الإذابة

- في حالة كبريتات الباريوم :



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}] [\text{SO}_4^{--}] = S \times S = S^2$$

- في حالة فلوريد الكالسيوم :



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{++}] [\text{F}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

تابع حاصل الإذابة

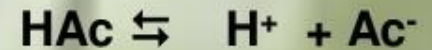
- قاعدة هامة :
- * إذا كان حاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات [] [] أقل من قيمة حاصل الإذابة K_{sp} لا يحدث ترسيب ويسمي المحلول بالمحلول غير المشبع .
- * إذا كان حاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات [] [] أكبر من قيمة حاصل الإذابة K_{sp} يحدث ترسيب ويسمي المحلول بالمحلول فوق المشبع .
- * إذا كان حاصل ضرب التركيز المولاري للأيونات [] [] يساوي قيمة حاصل الإذابة K_{sp} لا يحدث ترسيب ويسمي المحلول بالمحلول المشبع .
- العوامل التي تؤثر علي قيمة ثابت حاصل الإذابة K_{sp} :
- أ / تأثير الأيون المشترك .
- ب / درجة الحرارة .
- ج / الرقم الهيدروجيني .
- د / طبيعة المذيب .

الإلكتروليتات

- الإلكتروليتات واللاإلكتروليتات :
- المركبات الأيونية تتأين في الوسط المائي لكاتيونات وأنيونات وتسمى بذلك إلكتروليتات وهي نوعان :
- أ / الإلكتروليتات القوية هي التي تتأين بدرجة كبيرة جداً ولها درجة توصيل عالية . من أمثلتها الأحماض الغير عضوية مثل حمض الهيدروكلوريك HCl والقواعد القوية مثل هيدروكسيد $NaOH$.
- ب / الإلكتروليتات الضعيفة هي التي تتأين بدرجة صغيرة في محاليلها ومن أمثلتها الأحماض الضعيفة مثل حمض الخليك , H_2S , والقلويات الضعيفة NH_4OH
- تأين الأحماض عديدة القاعدية:
- حمض الخليك HAc هو حمض أحادي القاعدية
- H_2S هو حمض ثنائي القاعدية
- في حالة الأحماض عديدة القاعدية يحدث التأين على خطوات . فمثلاً يتأين H_2S على خطوتين :
- $H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$
- $HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$
- في جميع الأحماض عديدة القاعدية تقل درجة التأين في كل خطوة عن الخطوة السابقة ويكون هناك ثابت تأين لكل خطوة

$$\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

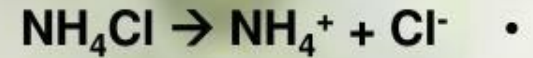
ولحفظ الإتزان (لتبقى قيمة K_a مساوية لمقدار ثابت) فإن التفاعل يسري ناحية اليسار أي يقل تأين الحمض فيقل تركيز Ac^- عما كانت عليه في بادئ الأمر



تأثير أيون مشترك

تابع تأثير الأيون المشترك

- مثال آخر :



- تأثير أيون مشترك

- عليه نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك يحدث عموماً عند إضافة محلول إلكتروليت قوي لمحلول أي إلكتروليت ضعيف يحتوي أيون مشترك .

تطبيقات حاصل الإذابة والأيون المشترك في فصل المجموعات التحليلية (التحليل الوصفي):

- تطبيقات حاصل الإذابة والأيون المشترك في فصل المجموعات التحليلية (التحليل الوصفي):
- لحاصل الإذابة أهمية كبيرة في الكيمياء التحليلية فهو يستخدم في التحليل الكيفي لفصل أيونات المعادن عن بعضها :
- ترسيب كبريتيدات المجموعة الثالثة والرابعة:
- تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية (Sb , Cu , Bi , Cd , Hg^{++} , Sb , As) في وجود حمض الهيدروكلوريك المخفف بينما تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة (Zn , Mn , Co , Ni) فقط في وجود قاعدة (هيدروكسيد الأمونيوم).
- عند إمرار غاز H_2S في محاليل الأملاح المختلفة فإن ترسيب الكبريتيد يحدث فقط عندما يزيد حاصل ضرب تركيز الأيونات $[\text{M}^{++}] [\text{S}^{--}]$ عن حاصل إذابة الكبريتيد K_{sp} . حاصل إذابة المجموعة الثانية صغير بينما حاصل الإذابة لكبريتيدات المجموعة الرابعة كبير.

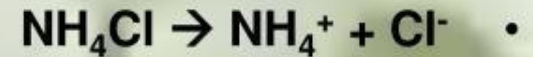


- وجود الحمض يقلل من تأين H_2S بفعل الأيون المشترك بحيث يبقى عديد قليل من أيونات S^{--} في المحلول وبذلك تكفي لترسيب كبريتيدات المجموعة الثانية فقط ذات حاصل الإذابة الصغير ولا ترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة ذات حاصل الإذابة الكبير.
في وجود هيدروكسيد الأمونيوم فإن أيونات الهيدروكسيل تتحد مع أيونات الهيدروجين الناتجة من تأين H_2S ويزداد تركيز S^{--} في المحلول وبذلك تكفي لترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة ذات حاصل الإذابة الكبير.

تابع تطبيقات حاصل الإذابة

- ترسيب هيدروكسيدات المجموعة الثالثة:

- حاصل الإذابة لهيدروكسيدات المجموعة الثالثة (Fe,Al,Cr) صغير بينما حاصل الإذابة لهيدروكسيدات المجموعة الرابعة (Zn,Mn,Co,Ni) كبير, هيدروكسيد الأمونيوم قاعدة ضعيفة , وجود كلوريد الأمونيوم قوي التآين يقلل من تأين NH_4OH بفعل الأيون المشترك:



- وبذلك ينقص تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول ويكفي فقط لترسيب هيدروكسيدات المجموعة الثالثة ذات حاصل الإذابة الصغير بينما لا تكفي لترسيب هيدروكسيدات المجموعة الرابعة ذات حاصل الإذابة الكبير

(الأس الهيدروجيني (pH) :

- (الأس الهيدروجيني (pH) :
- هو مقياس لحمضية أو قاعدية محلول ما و pH المحلول هي الطريقة الملائمة للتعبير عن تركيز أيونات الهيدرونيوم $[H_3O^+]$ في المحلول لتجنب استعمال الأسس السالبة الكبيرة , وتعرف pH المحلول رياضياً كما يلي :
- $pH = -\log [H_3O^+]$
- إن المعدل الإعتيادي المهم لمعظم التجارب هي من صفر(بناءاً على 1 مولاري لمحلول أيونات $[H_3O^+]$) إلى 14 (بناءاً على 1 مولاري لمحلول أيونات OH^-) ولإختصار يكتب :
- $H = -\log [H^+]$
- نفس الشيء : $OH = -\log [OH^-]$
- ولأن :
- $K_w = [OH^-] [H^+] = 10^{-14}$
- $\therefore pH + pOH = 14$
- وعلى ذلك فالمحلول متعادل $pH = 7$
- وقاعدي $pH > 7$
- وحامضي $pH < 7$

المحلول المنظم

- المحلول المنظم هو محلول يقاوم التغيير في الرقم الهيدروجيني عند إضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية , الرقم الهيدروجيني للماء النقي 7 , عند إضافة 1 سم³ من محلول (0.1) عياري من حمض الهيدروكلوريك إلى لتر من الماء يصبح الرقم الهيدروجيني للمحلول 4 أي أن الرقم الهيدروجيني متغير من 7 إلى 4 ولذلك فإن الماء لايعتبر محلول منظم.
- يتكون المحلول المنظم من حمض ضعيف واحد أملاحه مثل حمض الخليك وخلات الصوديوم , أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها مثل هيدروكسيد الامونيوم وكلوريد الامونيوم.
- نفرض محلول منظم مكون من حمض خليك وخلات الصوديوم :
$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$$
- $$\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$$
- عند إضافة كمية قليلة من أيونات الهيدروجين إلى هذا المحلول تتحد أيونات الهيدروجين المضافة مع أيونات الخلـات مكونة جزيئات غير متأينة من حمض الخليك (فعل الأيون المشترك) ويبقى الرقم الهيدروجيني ثابتاً
- $$\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$$

تابع المحلول المنظم

- وبالمثل عند إضافة كمية قليلة من أيونات الهيدروكسيل تتحد هذه الأيونات مع أيونات الهيدروجين الناتجة من حمض الخليك مكونة جزيئات ماء غير متأينة ويختل التوازن ويتأين جزء من حمض الخليك معطياً أيونات هيدروجين بدلاً من تلك التي تحولت إلى ماء وتكون النتيجة بقاء الرقم الهيدروجيني ثابتاً.
- لحساب الرقم الهيدروجيني لمحلول منظم من حمض الخليك وخلات الصوديوم نفرض ان تركيز الحمض C_a وتركيز الملح C_s مول في اللتر.
- يتأين حمض الخليك حسب المعادلة :
$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+ \quad (1)$$
- $K_a = [CH_3COO^-][H^+] = [CH_3COO^-][H^+]$
- $[CH_3COOH] \quad C_a$ تتأين خلات الصوديوم (تأين تام) حسب المعادلة :
- $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$
- $pH = pK_a + \log [salt]$



تميؤ الأملاح (Hydrolysis of Salts) :

- التميؤ هو عبارة عن تفاعل الانيون أو الكاتيون الناتج من الملح مع الماء لينتج عنه حمض او قاعدة.
- تقسم الأملاح حسب قوة الحمض أو القاعدة المشتق منهم الملح إلى :
- ملح مشتق من حمض قوي وقاعدة ضعيفة مثل NH_4Cl ويكون محلوله في الماء حمضياً.
- ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة قوية مثل CH_3COONa ويكون محلوله في الماء قلويًا.
- ملح مشتق من حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة مثل خلات الامونيوم $\text{CH}_3\text{COONH}_4^+$ ويكون محلوله في الماء متعادلاً تقريباً.
- ملح مشتق من حمض قوي وقاعدة قوية مثل NaCl ويكون محلوله في الماء متعادلاً.

الكشف عن الشقوق القاعدية

- تقسم الفلزات الشائعة لتسهيل الكشف عليها إلى ست مجموعات تحليلية ويعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات في الماء فمثلاً لا تذوب كلوريدات المجموعة الأولى في الماء وبذلك يسهل ترسيبها وفصلها عن المجموعات الأخرى على هيئة كلوريدات وكذلك تترسب المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات في وسط حمضي والمجموعة الثالثة على هيئة هيدروكسيدات والمجموعة الرابعة على هيئة كبريتيدات في وسط قلوي والمجموعة الخامسة على هيئة كربونات, أما المجموعة السادسة فليس لها كاشف معين ويمكن الكشف على كل فرد من أفرادها على أفراد .
- يسمى المحلول أو المحاليل التي تستعمل في ترسيب أفراد المجموعة الواحدة بكاشف المجموعة , فمثلاً تترسب كلوريدات المجموعة الأولى بواسطة حمض الهيدروكلوريك المخفف ويشتراط عند اختيار كاشف معين لكاتيون معين أن تكون قيمة حاصل الإذابة **KSP** للملح الناتج من إتحاد الكاتيون مع الكاشف صغيرة جداً أي يكون شحيح الزوبان في الماء . الجدول التالي يوضح تقسيم الفلزات الشائعة إلى المجموعات التحليلية الستة :

المجموعة	كاشف المجموعة	اشقوق القاعدية	صورة الترسيب
الأولى	Dil. HCl	زئبق (I) Hg_2^{++} أو Hg^{+} رصاص Pb^{2+} فضة Ag^{+}	كلوريدات
الثانية	Dil. HCl + H_2S	أ - زئبق (II) Hg^{2+} نحاس (II) Cu^{2+} بزموت (III) Bi^{3+} كاديوم Cd^{2+} ب - زرنيخ $As^{3+,5+}$ انتمون $Sb^{3+, 5+}$ قصدير $Sn^{2+, 4+}$	كبريتيدات
الثالثة	$NH_4Cl + NH_4OH$	حديد $Fe^{2+, Fe^{3+}}$ كروم Cr^{3+} الومنيوم Al^{3+}	هيدروكسيدات
الرابعة	$NH_4Cl + NH_4OH + H_2S$	خار صين Zn^{2+} منجنيز Mn^{2+} نيكل Ni^{2+} كوبالت Co^{2+}	كبريتيدات
الخامسة	$NH_4Cl + NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$	كالسيوم Ca^{2+} باريوم Ba^{2+} استرنشيوم Sr^{2+}	كربونات
السادسة	ليس لها كاشف معين	امونيوم NH_4^{+} مغنيسيوم Mg^{2+} بوتاسيوم K^{+} صوديوم Na^{+}	

إعداد المحلول

إعداد المحلول للتحليل :

- يكشف عن الشق القاعدي في المحلول وذلك لأن هذه الفلزات لا تتفاعل إلا اذا كانت على هيئة أيونات
- ولذلك يذاب الملح أولاً في الماء المقطر البارد أو الساخن ثم يبرد بعد ذلك وإذا لم يذوب فتجرى المحاولة في أحد المذيبات الآتية:
- حمض الهيدروكلوريك المخفف بارد ثم ساخن
- حمض الهيدروكلوريك المركز بارد ثم ساخن
- حمض نيتريك مخفف بارد ثم ساخن
- حمض نيتريك مركز بارد ثم ساخن
- الماء الملكي ويتكون من حمض الهيدروكلوريك والنيتريك المركزين بنسبة (3 : 1) للحجوم
- الإذابة بالصهر

الكشف عن شق الأمونيوم

• الكشف عن شق الأمونيوم قبل البدء في التحليل التسلسلي

•

•

•

يجب الاحتفاظ بجزء من الصلب للكشف عن شق الامونيوم في المجموعة السادسة وذلك بتسخين الملح مع هيدروكسيد الصوديوم ثم الكشف عن النشادر المتصاعد :



•

• (أ) الرائحة المميزة

•

• (ب) ورقة تباع الشمس الحمراء تصبح زرقاء

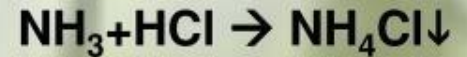
•

• (ج) الورقة المبللة بنترات الزئبق (II) تصبح سوداء نتيجة لتكون المخلوط ($\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$)

•

• (د) تكوين سحب بيضاء من كلوريد الامونيوم عند تعريض ساق مبللة بحمض الهيدروكلوريك المركز:

•



•

- ولتأكيد وجود شق الامونيوم :
- محلول الملح + محلول نسلر $K_2[HgI_4]$ يتكون راسب بني مصفر:
- $NH_4^+ + 2 K_2HgI_4 \rightarrow Hg_2NH_2I_3 + 4KI + HI + H^+$
-
- محلول الملح + محلول كوبالتى نترت الصوديوم يتكون راسب أصفر:
- $3NH_4^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow (NH_4)_3[Co(NO_2)_6] + 3Na^+$
-

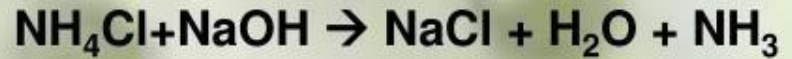
بعض الإحتياطات

- الكشف عن شق الأمونيوم قبل البدء في التحليل التسلسلي
- يجب الاحتفاظ بجزء من الصلب للكشف عن شق الامونيوم في المجموعة السادسة وذلك بتسخين الملح مع هيدروكسيد الصوديوم ثم الكشف عن النشادر المتصاعد :
- $$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$$
- (أ) الرائحة المميزة
- (ب) ورقة تباع الشمس الحمراء تصبح زرقاء
- (ج) الورقة المبللة بنترات الزئبق (II) تصبح سوداء نتيجة لتكون المخلوط ($\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$)
- (د) تكوين سحب بيضاء من كلوريد الامونيوم عند تعريض ساق مبللة بحمض الهيدروكلوريك المركز:
- $$\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \downarrow$$
- ولتأكيد وجود شق الامونيوم :
- محلول الملح + محلول نسلر $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ يتكون راسب بني مصفر:
- $$\text{NH}_4^+ + 2 \text{K}_2\text{HgI}_4 \rightarrow \text{Hg}_2\text{NH}_2\text{I}_3 + 4\text{KI} + \text{HI} + \text{H}^+$$
- محلول الملح + محلول كوبالتى نترت الصوديوم يتكون راسب أصفر:
- $$3\text{NH}_4^+ + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow (\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 3\text{Na}^+$$
-

الكشف عن أيونات الفلزات

الكشف عن شق الأمونيوم قبل البدء في التحليل التسلسلي

يجب الاحتفاظ بجزء من الصلب للكشف عن شق الامونيوم في المجموعة السادسة وذلك بتسخين الملح مع هيدروكسيد الصوديوم ثم الكشف عن النشادر المتصاعد :

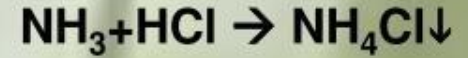


(أ) الرائحة المميزة

(ب) ورقة تباع الشمس الحمراء تصبح زرقاء

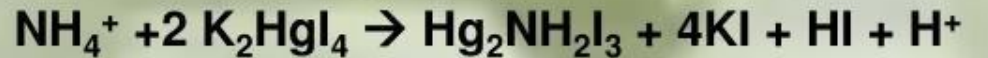
(ج) الورقة المبللة بنترات الزئبق (II) تصبح سوداء نتيجة لتكون المخلوط ($\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NH}_2)\text{NO}_3$)

(د) تكوين سحب بيضاء من كلوريد الامونيوم عند تعريض ساق مبللة بحمض الهيدروكلوريك المركز:

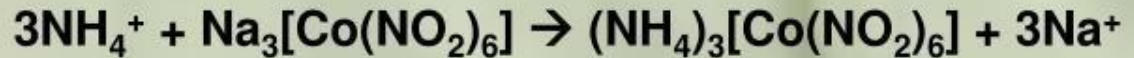


ولتأكيد وجود شق الامونيوم :

محلول الملح + محلول نسلر $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ يتكون راسب بني مصفر:



محلول الملح + محلول كوبالتى نترت الصوديوم يتكون راسب أصفر:



الكشف عن شقوق المجموعة الأولى القاعدية

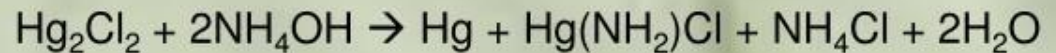
المجموعة الأولى (I) Group (I)

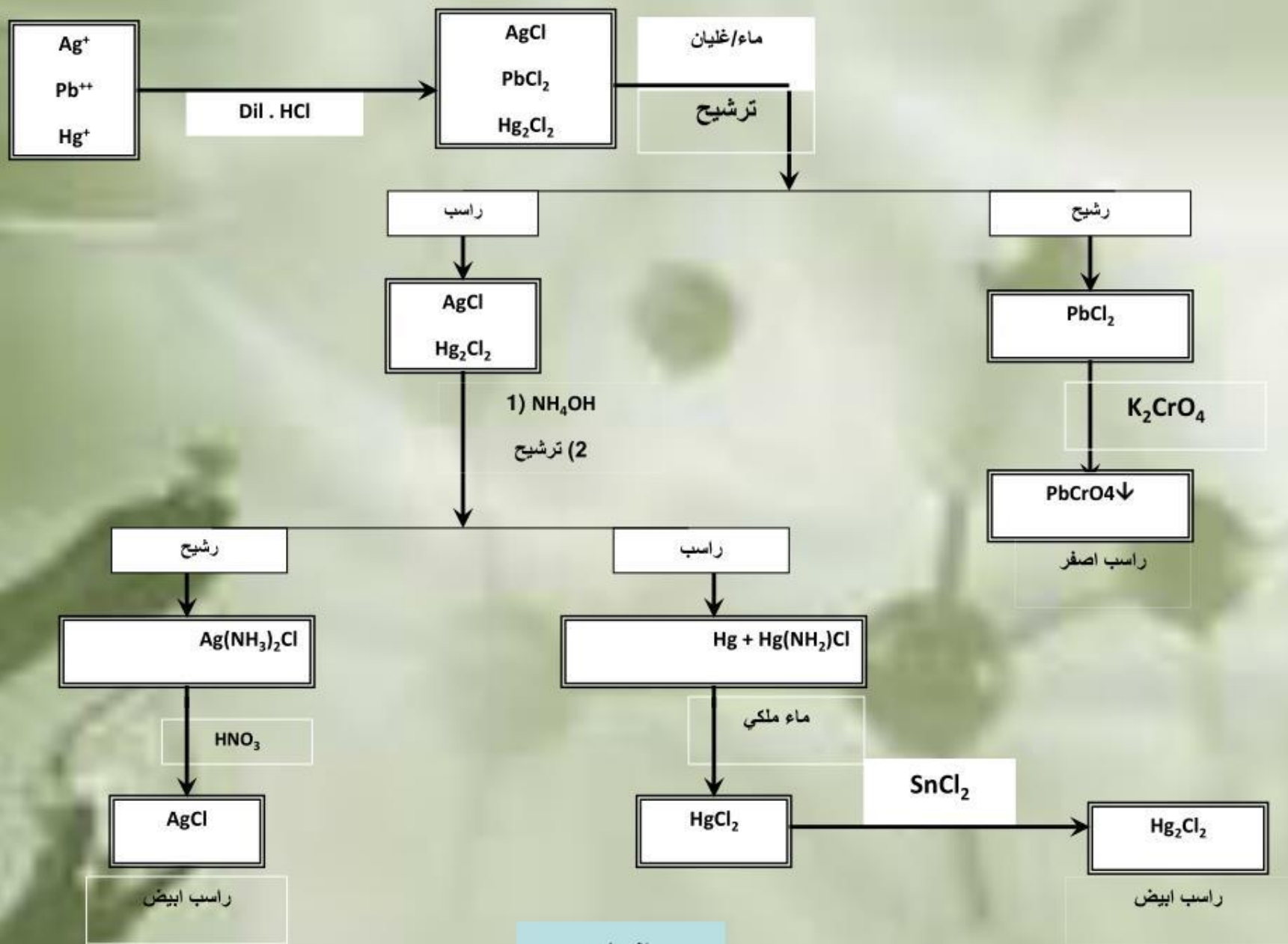
تعرف بمجموعة حمض الهيدروكلوريك وتنقسم إلى أيونات الفضة Ag^+ والرصاص Pb^{++} والزنك Hg_2^{++} (I) وهذه الأيونات تترسب على هيئة كلوريدات لأن كلوريداتها شحيحة الذوبان في الماء ولكي نتمكن من فصل مكونات هذه المجموعة عن بعضها البعض يلزم أولاً فصلها عن بقية فلزات المجموعات التالية وذلك بترسيبها على هيئة كلوريد. فإذا أضيف حمض هيدروكلوريك مخفف أو كلوريد قابل للذوبان إلى محلول يحتوي أيونات هذه المجموعة ,حدث راسب أبيض من كلوريدات أفراد هذه المجموعة. ويمكن ان يفصل أفراد هذه المجموعة كل عن الآخر بعد ترسيبها على هيئة كلوريد بأن يؤخذ في الاعتبار الحقائق التالية:

قابلية ذوبان كلوريد الرصاص في الماء المغلي : يمكن بذلك فصل الرصاص عن الفضة والزنك.
قابلية ذوبان كلوريد الفضة في محلول النشادر نتيجة لتكوين مترابك صيغته $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ويمكن بذلك فصل الفضة عن الزنك.



يتحول كلوريد الزنك (I) بتأثير النشادر إلى مخلوط ذو لون اسود وهذا التحول نتيجة لتكوين امينوكلوريد الزنك (II) وينفصل الزنك على هيئة مسحوق دقيق أسود اللون تبعاً للمعادلة:





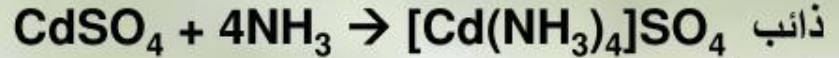
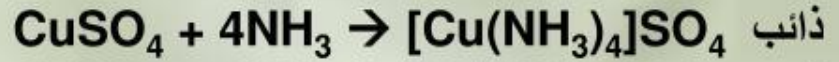
إنهاء

المجموعة الثانية (II) Group

- تضم هذه المجموعة عناصر تترسب على هيئة كبريتيدات بواسطة غاز H_2S الذي يمرر في المحلول المحتوي على أملاح هذه العناصر المحمضة بحمض الهيدروكلوريك المخفف وهذه العناصر هي الزئبق (Hg^{++}) (II) , البزموت (Bi^{3+}) , النحاس (Cu^{++}) , الكاديوم (Cd^{++}) , الانتمون ($Sb^{3+, 5+}$) , القصدير ($Sn^{2+, 4+}$) , الزرنيخ ($As^{3+, 5+}$) ومن ثم فإن كاشف المجموعة هو $dil\ HCl + H_2S\ gas$
- تقسيم المجموعة إلى مجموعتين فرعيتين:
- تنقسم هذه المجموعة إلى قسمين تبعاً لذوبان الكبريتيدات في كبريتيد الامونيوم الأصفر $(NH_4)_2S$ وذلك لأن عناصر القسمين يختلفان من حيث خواصهما الفلزية أو القاعدية و الحمضية.
-
- المجموعة الثانية (أ) : أو مجموعة النحاس وتحتوي على مركبات الزئبق (II) والبزموت والنحاس والكاديوم (والرصاص حالة هروبه من المجموعة الأولى):
- $Pb^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Bi^{3+}, Hg^{++}$
- وهي عناصر فلزية وكبريتيدات هذه الفلزات لا تذوب في كبريتيد الامونيوم الاصفر الساخن الا أن النحاس قد يذوب جزئياً حال وجود قليل من حمض الهيدروكلوريك ولذلك يلزم غسل الراسب غسلاً جيداً بالماء بعد ترشيحه لتخليصه من آثار الحمض.
-
- المجموعة الثانية (ب) : أو مجموعة الزرنيخ وتحتوي على الزرنيخ والانتمون والقصدير وهي عناصر لافلزية وكبريتيدات هذه العناصر تذوب في كبريتيد الامونيوم الاصفر الساخن.

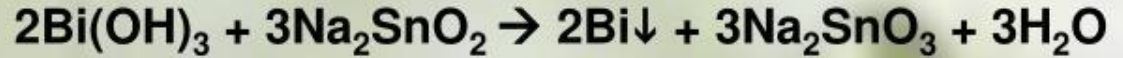
تابع المجموعة الثانية

- الفصل بين أفراد مجموعة النحاس (الثانية أ) :
- يحتوي الراسب المتخلف بعد معالجته بمحلول ساخن من كبريتيد الأمونيوم الأصفر على :
- $\text{PbS}, \text{HgS}, \text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CuS}, \text{CdS}$
- يعتمد الفصل بينهم على الحقائق الآتية :
- ذوبان كبريتيدات المجموعة الثانية (أ) فيما عدا كبريتيد الزئبق (II) في حمض النتريك المخفف:
- $$\text{Bi}_2\text{S}_3 + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NO} + 3\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- عدم ذوبان كبريتات الرصاص يعطي الفرصة لفصل الرصاص على هيئة الكبريتات بإضافة حمض الكبريتيك المخفف للرشيح بعد المعالجة بحمض النتريك المخفف:
- $$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$$
- عدم ذوبان هيدروكسيد البزموت $\text{Bi}(\text{OH})_3$ في زيادة من هيدروكسيد الأمونيوم بينما يذوب كل من هيدروكسيدي النحاس والكادميوم لتكوين أملاح متراكبة ذائبة :
- $$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Bi}(\text{OH})_3\downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$



لذلك فإنه من الممكن فصل البزموت عن النحاس والكاديوم.

يمكن لقصديريت الصوديوم Na_2SnO_2 إختزال هيدروكسيد البزموت إلى البزموت الفلزي (Bi) :



ينحل متراكب النحاس النشادري بواسطة حمض الخليك HAc إلى كبريتات النحاس CuSO_4 وخلات الأمونيوم NH_4Ac وعند إضافة حديدو سيانيد البوتاسيوم يتكون راسب بني محمر يؤكد وجود النحاس:

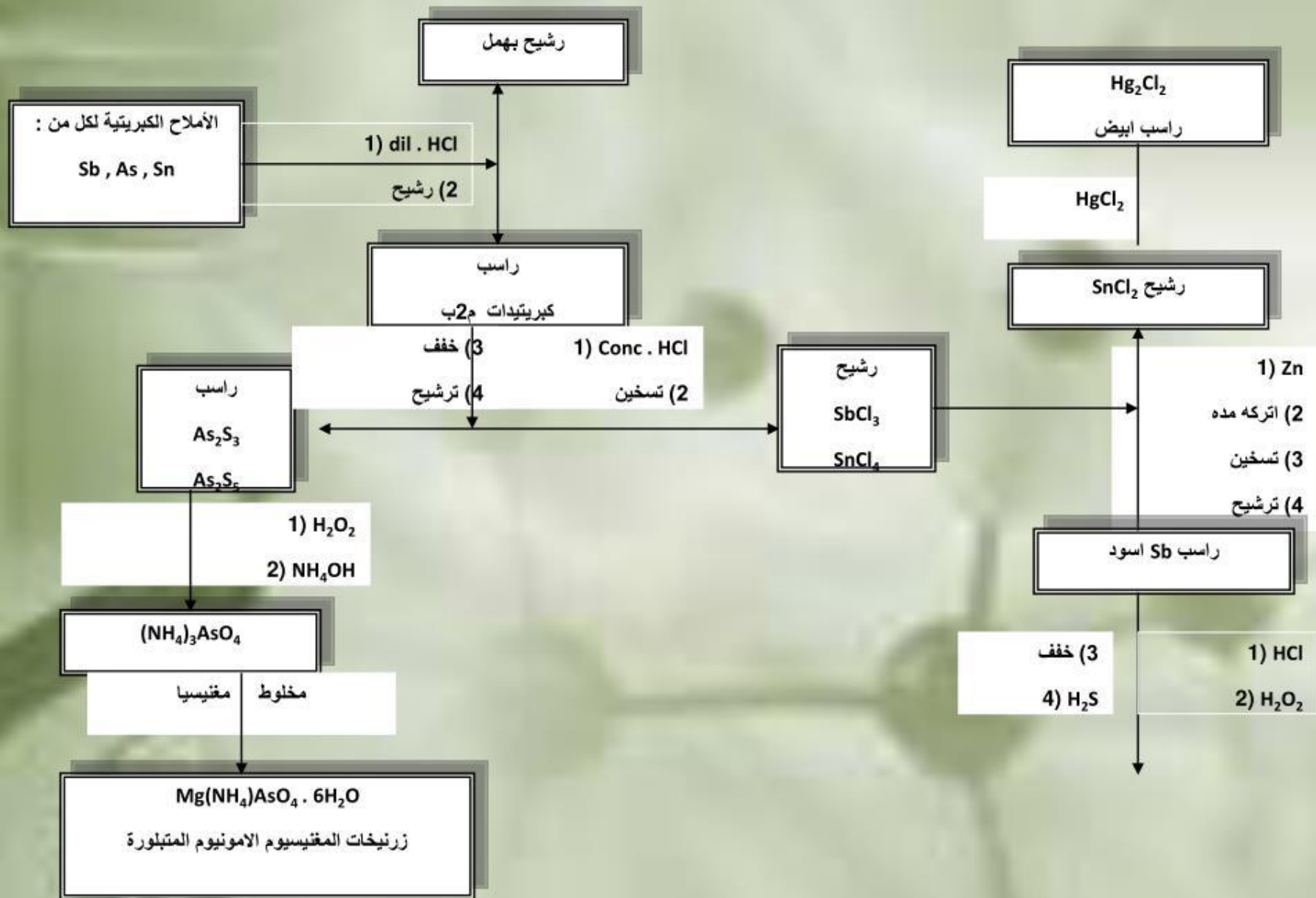


في حالة عدم وجود النحاس فإنه يمكن التحقق من وجود الكاديوم وذلك بإمرار غاز H_2S في محلول المتراكب النشادري يتكون راسب اصفر من كبريتيد الكاديوم



عند وجود النحاس فيجب إضافة كمية وفيرة من سيانيد البوتاسيوم قبل إمرار غاز H_2S وذلك لمنع ترسيب كبريتيد النحاس (حيث يتكون متراكب سيانيدي لكل من النحاس والكاديوم ويكون متراكب النحاس أضعف في تفككه) :





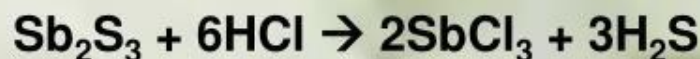
تابع شقوق المجموعة الثانية

• الفصل بين أفراد المجموعة الثانية (ب) :

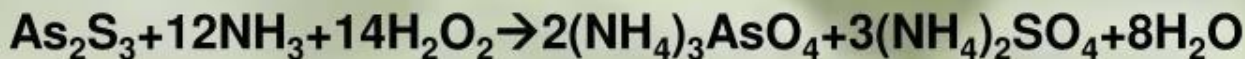
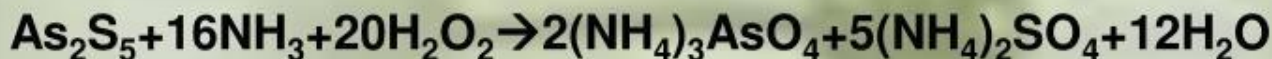
• يعتمد الفصل بين أفراد المجموعة الثانية (ب) على الحقائق التالية :

– تترسب الكبريتيدات مرة أخرى عند معالجة الرشيح (الناتج من إذابة كبريتيدات المجموعة الثانية في كبريتيد الأمونيوم الأصفر الساخن) بحمض هيدروكلوريك مخفف

– عدم ذوبان كبريتيد الزرنيخ في حمض الهيدروكلوريك المركز بينما يذوب كل من كبريتيد الأنثيمون والقصدير , لذلك يمكن الفصل بين الزرنيخ في الراسب والأنثيمون والقصدير في الرشيح:



– يمكن تحويل كبريتيد الزرنيخ بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين النشادرى إلى زرنيخات أمونيوم :



– يمكن التحقق من وجود الزرنيخات بترسيبها في صورة الملح المتبلور من زرنيخات المغنيسيوم والأمونيوم وذلك بإضافة مخلوط المغنيسيا.

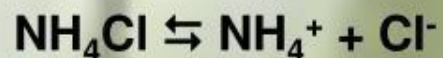
– يمكن إختزال الأنثيمون إلى الحالة الفلزية بواسطة الخارصين الفلزي (أو الحديد) حيث يمكن فصله و

إذابته في مخلوط من $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ وترسيبه بعد ذلك في صورة الكبريتيد البرتقالي Sb_2S_3

شقوق المجموعة الثالثة

المجموعة الثالثة (III) Group

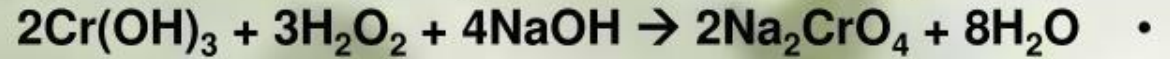
تشتمل المجموعة الثالثة على كاتيونات الحديد Fe^{2+} (II), الحديد Fe^{3+} (III), الكروم Cr^{3+} (III) والالمنيوم Al^{3+} وتترسب أفراد هذه المجموعة على هيئة الهيدروكسيد بواسطة كاشف المجموعة الذي يتكون من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم ($NH_4Cl + NH_4OH$) ومما هو جدير بالذكر فإن أفراد هذه المجموعة لا تترسب بأي من كاشفي المجموعة (I), (II) والسبب في وجود كلوريد الأمونيوم هو الحد من تأين هيدروكسيد الأمونيوم بفعل الأيون المشترك (NH_4^+) فيتوفر في المحلول قدر من أيونات الهيدروكسيد (OH^-) لمجرد أن يفي بترسيب هيدروكسيدات أفراد هذه المجموعة ويمنع بذلك ترسيب هيدروكسيدات كل من المنجنيز, الخارصين, الكوبلت والنيكل (المجموعة الرابعة) والماغنيسيوم (المجموعة السادسة):



يحتوي الراسب على هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)_3$ (III) (بني محمر) وهيدروكسيد الالمنيوم $Al(OH)_3$ (أبيض جلاتيني) و هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$ (III) (أخضر مائل للزرقة) وجزءاً صغيراً من ثاني أكسيد المنجنيز المماه

$MnO_2 \cdot x H_2O$ (يرجع وجود ثاني أكسيد المنجنيز إلى أكسدة بعض من هيدروكسيد المنجنيز $Mn(OH)_2$ الذي قد يتكون بواسطة حمض النتريك المستخدم لأكسدة الحديد (II) إلى حديد (III) قبل البدء في عملية الترسيب).

- يعتمد فصل أفراد المجموعة من بعضها على الحقائق الآتية :
- عند معالجة الراسب بهيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين والغليان فإن راسب هيدروكسيد الألمنيوم يذوب مكوناً الومنيات الصوديوم NaAlO_2 كما يذوب هيدروكسيد الكروم (III) مكوناً كرومات الصوديوم Na_2CrO_4 بينما يظل كل من هيدروكسيد الحديد (III) وثاني أكسيد المنجنيز دون ذوبان :



- يمكن فصل الكروم من الرشيع الناتج (بعد المعالجة بهيدروكسيد الصوديوم وفوق أكسيد الهيدروجين) في صورة كرومات الرصاص غير القابلة للذوبان وذلك بإضافة خلات الرصاص وحمض الخليك , ويمكن ترسيب الألمنيوم مرة أخرى بعد ذلك بغليان المحلول المتبقي بعد إضافة كلوريد الأمونيوم:



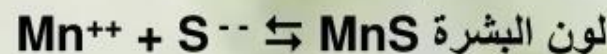
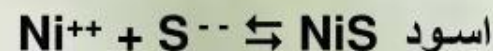
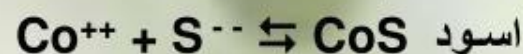
- عند معالجة الراسب المتخلف بحمض الهيدروكلوريك المخفف فإنه يمكن استخلاص الحديد في صورة كلوريد الحديد (III) الذائب بينما يبقى ثاني أكسيد المنجنيز دون ذوبان ويمكن التأكد من وجود الحديد بالكشف عن أيونات الحديد (III) التي تكون لوناً أحمرأ دموياً مع ثيوسيانات البوتاسيوم :



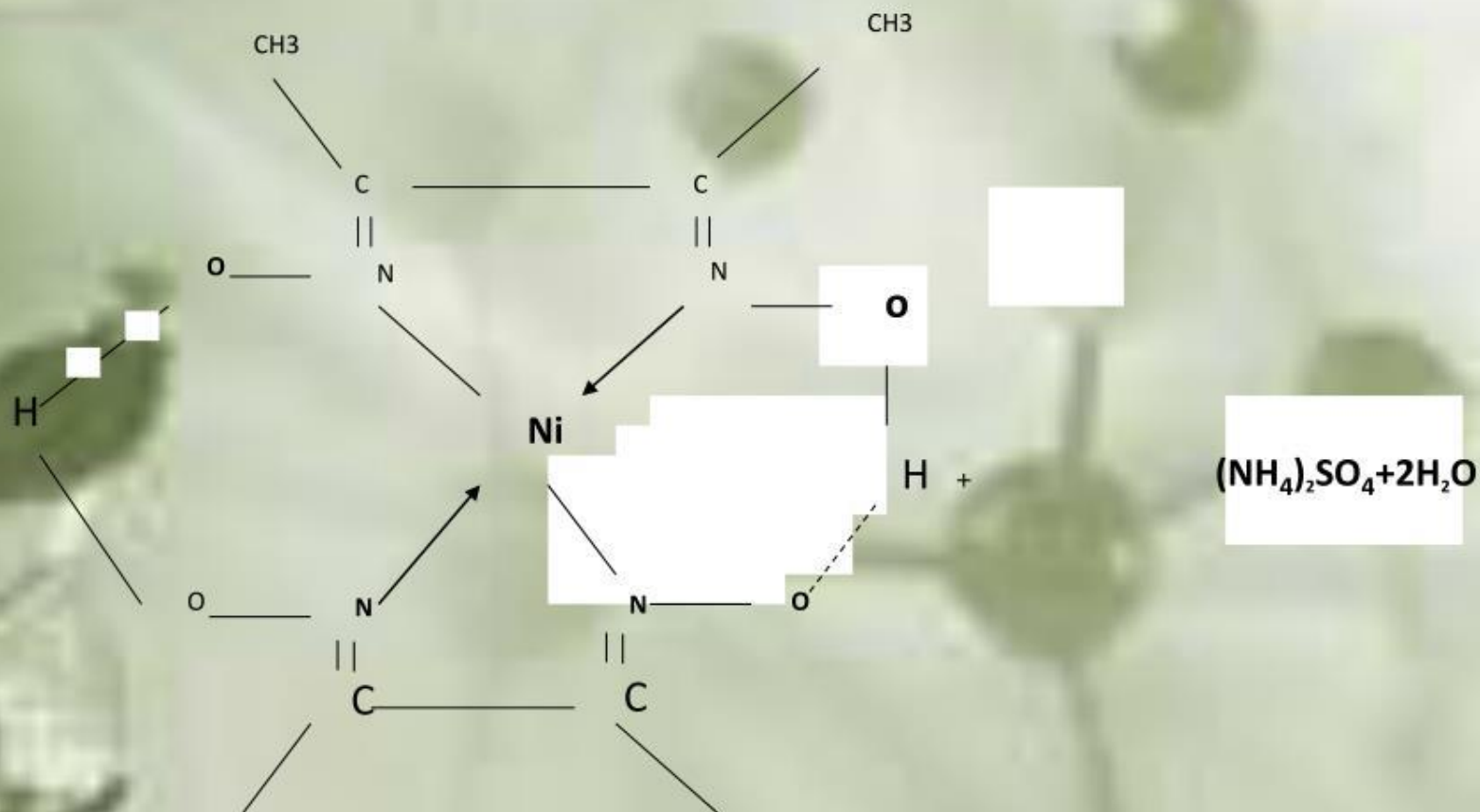
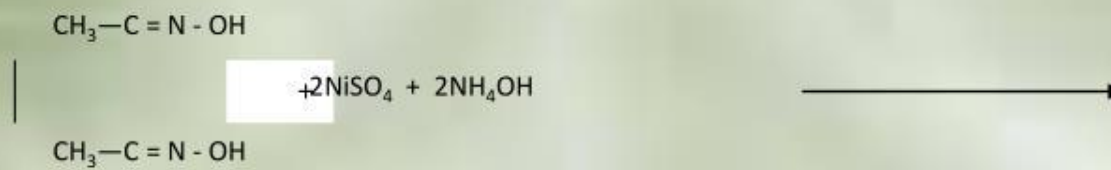
شقوق المجموعة الرابعة

المجموعة الرابعة (IV) Group (IV)

تتضمن هذه المجموعة على كاتيونات المنجنيز Mn^{2+} , الخارصين Zn^{2+} , الكوبلت Co^{2+} والنيكل Ni^{2+} ويتم ترسيبهم في صورة الكبريتيد بواسطة عامل مرسب يتكون من كلوريد أمونيوم وهيدروكسيد أمونيوم و H_2S وبفضل وجود هيدروكسيد الامونيوم فإن تركيز أيون الكبريتيد يزداد نتيجة لزيادة تأين H_2S وبذلك يتم ترسيب كبريتيدات المجموعة الرابعة :



ويجدر ان نشير ان لوجود كلوريد الامونيوم أهمية خاصة ألا وهي منع ترسيب هيدروكسيدات المجموعة عند إضافة هيدروكسيد الامونيوم.



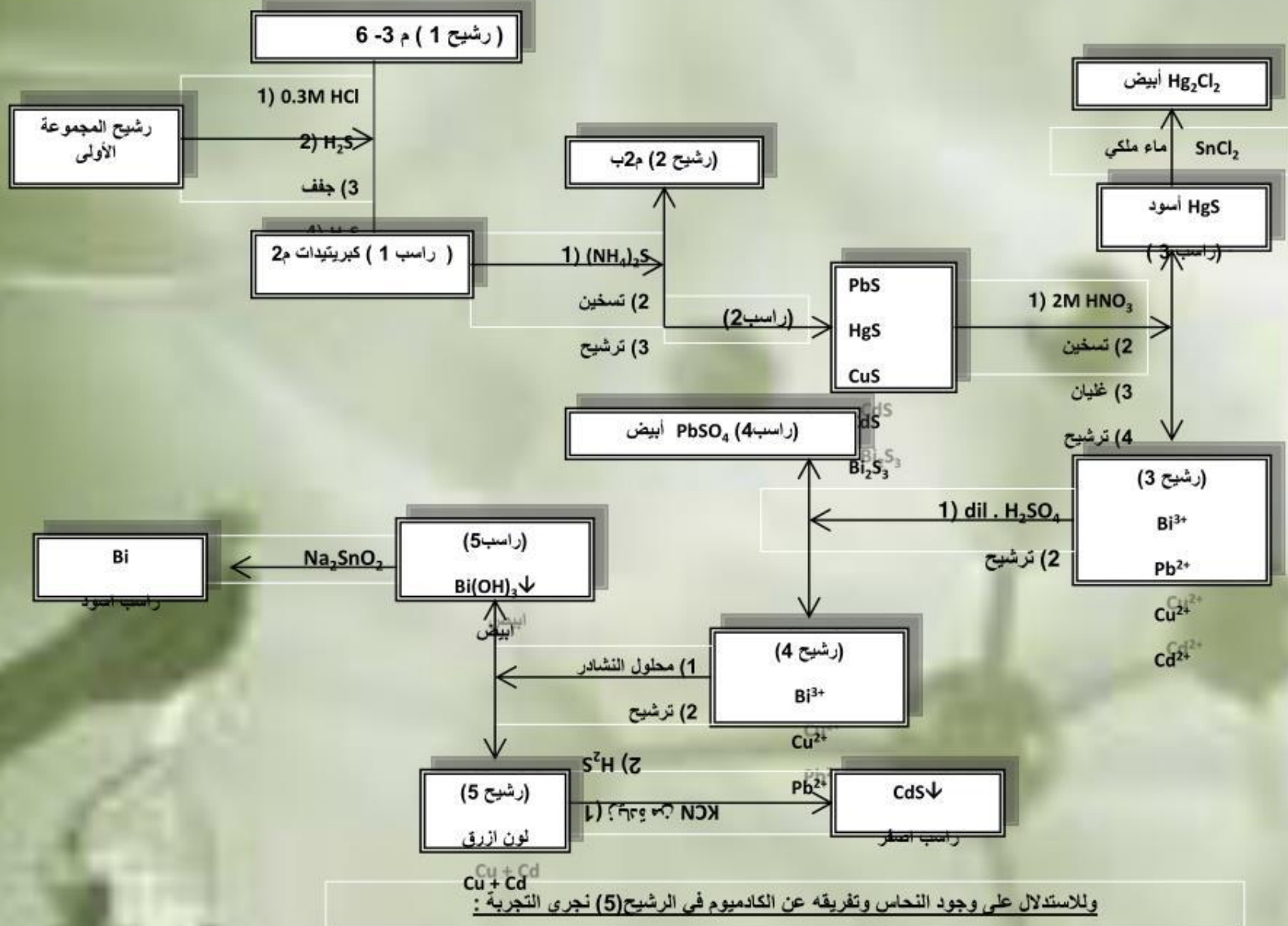
- يذوب كل من كبريتيدي الخارصين والمنجنيز بسهولة في حمض الهيدروكلوريك المخفف بينما لا يذوب كل من كبريتيدي الكوبلت والنيكل:



- يمكن لراسب كبريتيدي الكوبلت والنيكل الذوبان في الماء الملكي أو خليط من هيبوكلوريت الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك المخفف يمكن بعد ذلك الكشف عن أيوني Co^{++} , Ni^{++} كما يلي :

- (١) تكوين راسب أحمر من ثنائي ميثيل جلايكوزيم النيكل في وسط قلوي ضعيف (NH_4OH)

- تعتمد عمليات الفصل بين افراد المجموعة الرابعة على الحقائق الآتية :



تابع الكشف عن شقوق المجموعة الرابعة

أو بصورة مختصرة :

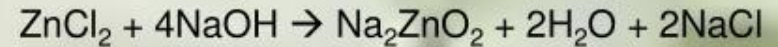
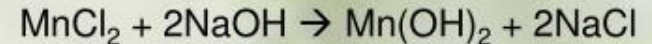
NH₄OH

(ب) تكوين المترائب أزرق اللون $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^-$ بإضافة ثايسيانات الامونيوم

$\text{Ni}(\text{DMG})_2 + 2\text{H}^+$

الصلب والكحول الأميلي.

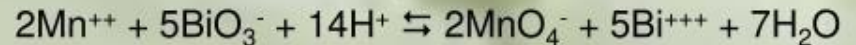
لفصل الخارصين عن المنجنيز تضاف وفرة من هيدروكسيد الصوديوم فيتكون راسب هيدروكسيد الخارصين الذي يذوب في وفرة من القاعدة لتكوين خارصينات الصوديوم بينما يتكون راسب هيدروكسيد المنجنيز الذي لا يتأثر بزيادة القاعدة:



وللكشف عن الخارصين في الرشيع يعاد ترسيبه على هيئة ZnS

يمكن بمعالجة راسب هيدروكسيد المنجنيز يفوق اكسيد الهيدروجين لتحويله إلى صورة أقل ذوباناً وهي خليط من هيدروكسيد المنجنيز (II) وثاني اكسيد المنجنيز وعند معالجة الأخير بحمض النتريك في وجود فوق اكسيد الهيدروجين يختزل المنجنيز إلى حالة التكافؤ $(2+)$.

يمكن التحقق من وجود المنجنيز (II) بعد ذلك بمعالجة المحلول ببزموتات الصوديوم وحمض النتريك فيتكون لون أحمر وردي نتيجة لتحول أيون المنجنيز (II) إلى البرمنجنات (MnO_4^-) :



رشيح يستخدم للمجموعة 6.5.4

رشيح المجموعة الثانية

1) Conc . HNO_3

2) غليان

3) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$

ترشيح / 4

راسب

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{Cr}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

1) H_2O_2

2) NaOH

3) غليان

4) ترشيح

Na_2CrO_4

NaAlO_2

ترشيح (2 1) $[\text{HAc}]$, $[\text{Pb}(\text{Ac})_2]$

راسب أصفر

$\text{PbCrO}_4 \downarrow$

رشيح

1) NH_4Cl 2) غليان

راسب أبيض

$\text{Al}(\text{OH})_3$

راسب

$\text{Fe}(\text{OH})_3$

$\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

ترشيح (2 1) dil. HCl

راسب

$\text{MnO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

رشيح

Fe^{3+}

KSCN

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$

المجموعة الخامسة

المجموعة الخامسة (V) Group (V)

• إذا نظرنا إلى المجموعات السابقة لوجدنا أنه بالرغم من أن العناصر المكونة تستجيب إلى مرسب واحد مثل dil HCl في المجموعة الأولى $\text{dil HCl} + \text{H}_2\text{S}$ في المجموعة الثانية وهكذا .., إلا أن الخواص العامة لأفراد المجموعة تختلف فيما بينها إلى حد يجعل فصل أحد العناصر عن الأخرى من الأمور البسيطة وذلك لأن عناصر المجموعة التحليلية الواحدة تنتمي إلى مجاميع مختلفة في الترتيب الدوري مما يضيف عليها صفات كيميائية مختلفة وهذا بدوره يجعل مهمة فصلها من السهولة بمكان. ولكن أفراد المجموعة الخامسة التحليلية تنتمي إلى مجموعة واحدة في الجدول الدوري, هي المجموعة الثانية (الفلزات القلوية الأرضية) وتخضع لترسيبها كاشف واحد هو كربونات الامونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ وذلك يجعل فصلها أمراً غير سهل $(\text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Ba}^{++})$.

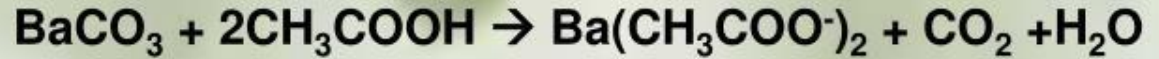
- ترسيب أفراد المجموعة:
- يتم ترسيب افراد المجموعة وذلك بعد تركيز المحلول وإضافة الكاشف وهو : قليل من كلوريد الامونيوم وهيدروكسيد الامونيوم ثم محلولاً دافئاً من كربونات الامونيوم :
- $$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH} + \text{warm}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$$
- ويجدر ملاحظة الأمرين التاليين بخصوص الكاشف :
- لوجود كلوريد الامونيوم أهمية في منع ترسيب كربونات الماغنيسيوم في المجموعة السادسة.
- تسخين محلول كربونات الامونيوم له فائدتان:
- تكوين راسب الكربونات في صورة محبة يسهل بها الترشيح والغسيل.
- تحويل ما قد يوجد من بيكربونات إلى كربونات (الأولى قابلة للذوبان في الماء).

تابع المجموعة الخامسة

- الفصل بين أفراد المجموعة:

- يعتمد الفصل بين أفراد هذه المجموعة على الحقائق التالية :

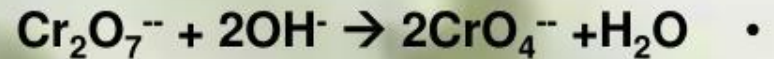
- تذوب الكربونات الثلاثة في حمض الخليك مكونة الخلّات المناظرة:



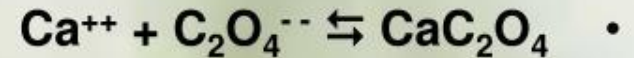
- لا تذوب كرومات الباريوم BaCrO_4 في محلول من حمض الخليك بينما تذوب كل من كرومات الاسترنشيوم SrCrO_4 وكرومات الكالسيوم CaCrO_4 لذلك من الممكن فصل الباريوم عن الكالسيوم والاسترونشيوم في صورة الكرومات من محلول حمض الخليك.

- يترسب ملح كرومات الاسترنشيوم عند معادلة الحمض بواسطة هيدروكسيد الامونيوم حيث ان وجود الحمض يقلل من تركيز أيون الكرومات بتحويله إلى بيكرومات بينما يحدث العكس تماماً في وجود القاعدة:





• يمكن ترسيب الكالسيوم في صورة اكسالات كالسيوم من محلول لهيدروكسيد الامونيوم:



• تعطي الفزات الثلاثة ألواناً متباينة لاختبار كشف الذهب :

• الكالسيوم (أحمر طوبي)

• الاسترنشيوم (أحمر قرمزي)

• الباريوم (أخضر تفاحي)

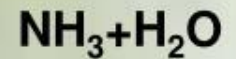
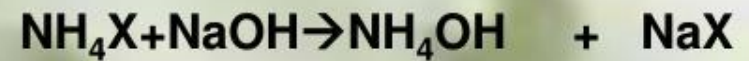
المجموعة السادسة

المجموعة السادسة (VI) Group

تتكون هذه المجموعة من كاتيونات لا تترسب بأي من الكواشف التي سبق استخدامها في ترسيب المجموعات السابقة، وبالرغم من أن المغنيسيوم ينتمي إلى نفس المجموعة في الترتيب الدوري التي تنتمي إليها عناصر المجموعة الخامسة (أي المجموعة الثانية في الترتيب الدوري) إلا أنه لا يترسب على هيئة كربونات في المجموعة الخامسة التحليلية حال وجود وفرة من كلوريد الامونيوم.

1/ الكشف عن الامونيوم NH_4^+ :

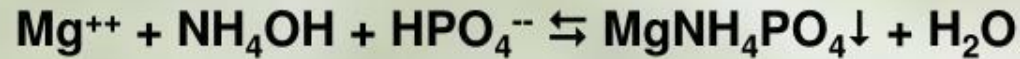
- يجب الكشف عن شق الامونيوم (كما سبق ذكره) قبل الكشف عن المجموعة الأولى حيث أننا نضيف إلى المخلوط كمية من أملاح الامونيوم أثناء ترسيب المجموعات.
- يكشف عن الامونيوم بإضافة محلول قلوي كاو إلى ملح الامونيوم عندئذ تنفصل القاعدة التي تتحل بالتسخين ويتصاعد غاز النشادر وهذا الأخير يمكن معرفته بتأثيره على ورق تباع الشمس الحمراء وتلوينه لورقة مبللة بنترات الزئبق (II) باللون الأسود



2/ الكشف عن المغنيسيوم Mg^{++} :

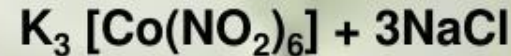
يمكن ترسيب المغنيسيوم على هيئة متبلورة من فوسفات المغنيسيوم والامونيوم وذلك بإضافة فوسفات الصوديوم Na_2HPO_4 في وجود هيدروكسيد الامونيوم:

تابع المجموعة السادسة



3 / الكشف عن البوتاسيوم K^+ :

يمكن ترسيب البوتاسيوم في صورة الملح المتراكب أصفر اللون وذلك عند إضافة كوبلتي نتريت الصوديوم إلى المحلول الخالي من أيونات الامونيوم :



ويضفى البوتاسيوم لونا بنفسجيا على اللهب.

4 / الكشف عن الصوديوم Na^+ :

يمكن التحقق من وجود الصوديوم (بعد التخلص التام من آثار الباريوم Ba^{++} والكالسيوم Ca^{++} في رشيح المجموعة الخامسة) وذلك بإضافة محلول مشبع من خلات الزنك واليورانييل حيث يترسب الملح الثلاثي :

