

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



١



المادة : الكيمياء التحليلية

المحاضرة : الاولى والثانية والثالثة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}  
Maktabat A to Z

Maktabat A to Z Facebook Group

2026

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



# الفصل الثالث

## تفاعلات الكشف عن الشارجيات

### REACTIONS FOR DETECTION OF CATIONS

#### ١- مقدمة

#### Introduction

تقسم الشارجيات في التحليل الكيكي إلى ست مجموعات تحليلية تبعاً لتأثير كواشف المجموعات عليها. تستخدم في الوقت الحاضر جملة حمض - أساس لفصل الشارجيات. لذلك سنهم بدراسة تفاعلاتها التحليلية بما يتوافق مع هذه الدراسة. يوضح الجدول الآتي تصنيف المجموعات التحليلية الرئيسية.

الشارجيات	المجموعة
$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	الأولى
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$	الثانية
$\text{Ag}^+$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{W}^{6+}$	الثالثة
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Mo}^{6+}$	الرابعة
$\text{Ti}^{4+}$ , $\text{Zr}^{4+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Sb}^{5+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	الخامسة
$\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{3+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	السادسة

## التجارب العملية للكشف عن الشارجيات

### 3 - 2 - 1 المجموعة التجريبية الأولى من الشارجيات

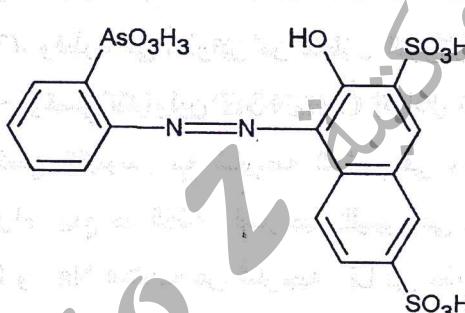
أولاً - تفاعلات شارجة الليثيوم  $\text{Li}^+$ :

1. التفاعل مع التورون [ 1 ( 2 - زرنيكوفينيل آزو ) - 2 - نافتول - 6,3 - ثائي

حمض السلفونيك ]:

يشكل التورون مع شارجة الليثيوم في وسط قلوي معقداً منحلاً في الماء بنسـ

مكـونات  $1 : 1 : \text{Li}^+ : R = 1 : 1 : 1$



يمتلك التورون لوناً برتقاليّاً محمراً في الوسط القلوي، أما معقده مع الليثيوم فيمتلك لوناً أصفر. مع العلم أن طبيعة الارتباط في المعقد مازالت غير معروفة، كما أنه لا يمكن استخلاص المركب الناتج بوساطة الكلوروفورم، أو البوتانول، أو أسيتون الأميل.

يمكن إجراء التفاعل في وسط ماء - أسيتون بنسبة 70% أسيتون. يبلغ حد

الكشف لشارجة الليثيوم في هذا التفاعل  $2 \mu\text{g}$ .

ملاحظة: لا يُعرقل هذا التفاعل وجود كل من الشوارد التالية:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

$\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ . وكذلك شوارد الطرطرات والستيرات. بينما تُعرقل عمل

الشارجيات الآتية عملية الكشف هذه:  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . لذا

ينبغي حجبها بوساطة تشكيل معقدات مع EDTA.

# اللithium

## تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول التورون، ثم أضف إليهما قطرتين من محلول NaOH (30 %)، وقطرة من المحلول المراد تحليله، فيظهر لون أصفر في حال احتواء المحلول المدروس على شارجية الليثيوم  $\text{Li}^+$ . ويحافظ محلول التورون على لونه البرتقالي المحمر عند خلو المحلول المدروس من شارجة الليثيوم، أو في حال احتوائه على الشارجبات المعيبة، وفي هذه الحالة ينفذ التفاعل كما يلي.
- ضع في أنبوب اختبار 4 - 5 قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول مشبع لـ EDTA، بعد ذلك أضف قطرتين من محلول NaOH (30 %)، وقطرة إلى قطرتين من محلول التورون.

## 2. التفاعل مع 8 - أوكسي الكينولين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NOH}$ (تفاعل تألفي):

يشكل 8 - أوكسي الكينولين مع شارجية الليثيوم في وسط قلوي مركباً يمتلك فلورة سماوية - خضراء. يبلغ حد الكشف لشارجية الليثيوم في هذا التفاعل  $0.2 \mu\text{g}$ . لا تعرقل الشارجبات  $\text{K}^+$  و  $\text{Na}^+$  الكشف عن شارجية  $\text{Li}^+$  في هذا التفاعل، حتى لو بلغت كميتهما مئة ضعف كمية شارجية الليثيوم. بينما يجب عزل الشارجبات  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Mg}^{2+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  مسبقاً، لأن كلا منها تعطي عند تفاعلهما مع 8 - أوكسي الكينولين مركباً متالقاً عند  $\text{pH} = 9 - 10$ .

## تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول الحاوي على شارجية الليثيوم، ثم أضف إليها قطرة من NaOH تركيزه M 2 أو KOH، وقطرة من محلول الغولي للكاشف (30 %).
- اترك البقعة تجف في الهواء، ثم ضعها تحت مصباح لضوء فوق بنسجي، فتشاهد تألفاً سماوياً - أخضر للمركب الناتج.

### 3. اختبار تلون الذهاب:

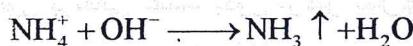
تلون أملاح الليثيوم ( $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCl}$ ) المتظيرة اللهب العديم اللون بلون أحمر

قرمزی۔

ثانياً - تفاعلات شارجبة الأمونيوم  $\text{NH}_4^+$ :

١. التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم:

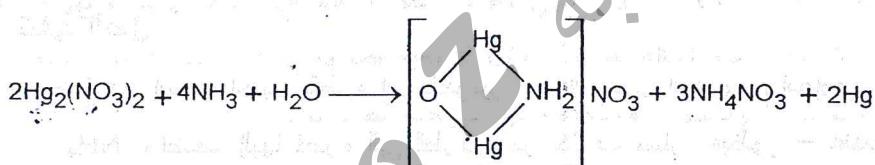
يتم التفاعل وفق المعادلة التالية:



ويمكن الكشف عن غاز النشادر المنطلق بإحدى الطريقتين الآتتين:

**أ** تغيير لون ورقة عباد الشمس الحمراء المبللة بالماء المقطر إلى زرقاء.

بـ تحول ورقة ترشيح مبللة لمحلول نترات الزئبق إلى اللون الأسود:



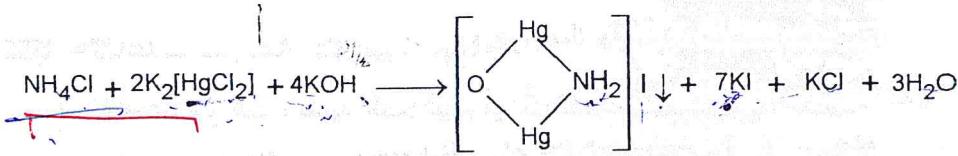
إن أحد الكشف عن شارجية الأمونيوم في هذا التفاعل هو  $\mu\text{g}/0.2$ ؛ لذلك يعتبر هذا التفاعل تفاعلاً مميزاً للكشف عن شارجية الأمونيوم.

## **تنفيذ العمل:**

ضع ضمن أسطوانة زجاجية ارتفاعها 1 cm وقطرها 1 cm، موضوعة على صفيحة زجاجية، قطرة إلى قطرتين من المحلول المدروس الحاوي على  $\text{NH}_4^+$ ، وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من  $\text{NaOH}$  تركيزه M 2 أو  $\text{KOH}$ . تغطي الأسطوانة بصفحة زجاجية أخرى، بعد أن تلتصق على وجهها الداخلي ورقة ترشيح مبللة بمحلول نترات الزئبقي.

## 2. التفاعل مع كاشف نسلر:

يشكل كاشف نسلر مع شارجية الأمونيوم في وسط قلوي راسباً برتقاليّاً، وفق التفاعل التالي:



في حين يتلون المحلول بلون برتقالي عندما يكون تركيز شارجية الأمونيوم منخفضاً (لا يسقط راسباً). يبلغ حد الكشف عن شارجية الأمونيوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g}/\text{L}$ . 0.15.

تترسب الشارجبات التي تشكل هيدروكسيدات ملونة ضعيفة الذوبان بفائض من KOH أو NaOH. أما الشارجبات  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ؛ فخرق الكاشف بسبب تفاعله مع شارسبة اليوديد  $\text{I}^-$ .

### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من "أ" حلول المدروس الحاوي على  $\text{NH}_4^+$ , وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من كاف نسلر، فيظهر - عندئذ - راسب برتقالي.

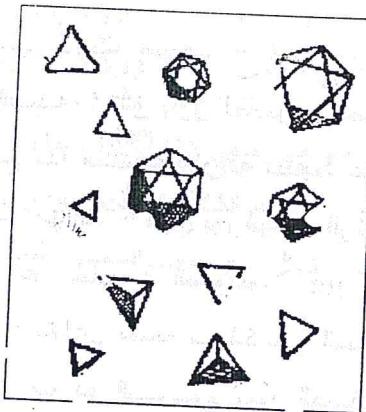
## ثالثاً - تفاعلات شارجية الصوديوم:

### 1. التفاعل مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيلات الزنك، أو النيكل (تفاعل بلوري

مجهري:

تشكل بلورات رباعية أو ثمانية الوجوه لدى تفاعل شارجية الصوديوم مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيلات الزنك، أو النيكل عندما  $\text{pH} = 7$  صيغتها الكيميائية:  $\text{NaM}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  حيث  $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . إن حد الكشف عن شارجية الصوديوم في هذا التفاعل يساوي  $0.1 \mu\text{g}$ .

تُعرقل الكشف عن شارجية الصوديوم كل من الشارجبات القالية:  $\text{Hg}_{2}^{+2}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  لأنها تكون روابس مع الكاشف، وتخرّب الشارسبات  $\text{PO}_4^{3-}$ .



الشكل (1-2): بلورات  $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

الكافش نتيجة تشكيلها فوسفات أو: رنخات الزنك (أو النikel) القليلة الانحلال. أما الشرجيات،  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ، وفي هذه الحالة يضاف  $\text{K}_2\text{CO}_3$  بغية فصلها، ولكن يجب التأكيد مسبقاً على خلو كربونات البوتاسيوم المستخدمة من شارجبة الصوديوم.

#### تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول حاوٍ على شارجبة الصوديوم، وبالقرب منها ضع قطرة من محلول الكافش.
- امزج القطرين باستخدام قضيب زجاجي. اترك المزيج يستقر، ثم قم بفحص البلورات المتشكلة تحت المجهر.

#### 2. التفاعل مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيلات الزنك (تفاعل تألق):

يتائق أوكتا أسيتات - ثري يورانيلات الزنك (II) الصوديوم بلون أخضر واضح، عندما تكون كمية الصوديوم في المحلول أكبر من  $5\text{ }\mu\text{g}$ ، حيث يلاحظ التألق مباشرةً بعد إضافة الكافش. أما إذا كانت كمية الصوديوم في المحلول أقل من  $5\text{ }\mu\text{g}$ ، فإن التألق لا يكون ملحوظاً، إلا بعد مرور دقيقة إلى أربع دقائق. ويشترط لحدوث التألق وجود شارجبة اليورانيل ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), حيث تتعلق شدة التألق بالحالة التي توجد فيها

مركباته. ففي المحلول المائي لأوكتا أسيتات - ثري يورانيلات الزنك يكون التألق

ضعيفاً جداً. أما في الحالة الصلبة، فيتألق بلون أخضر - مصفر. لذلك يفضل أن يجرى

تفاعل شارجية الصوديوم مع هذا الكاشف بطريقة التقليط على شريحة زجاجية، وليس

على ورقة ترشيح؛ لأن أوكتا أسيتات - ثري يورانيلات الزنك تدمص عليها عندما يبدأ

التألق، إذ يبلغ حد الكشف عن شارجية الصوديوم  $\mu\text{g}$  0.03، مع الانتباه إلى أن

شارجية الليثيوم تقوم - فقط - بتفاعل مشابه مع الكاشف المذكور.

لا تُعرقل الكشف عن شاردة الصوديوم بهذا الكاشف - فعلياً - الشارجيات

التالية:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,

.5 g / 1. عند تركيز مقداره  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

### تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول حاوٍ على شارجية الصوديوم، ثم

أضف قطرة من أوكتا أسيتات - ثري يورانيلات الزنك (المحمض بحمض

الخل).

- لاحظ تألق المزيج بلون أخضر عند وضعه تحت مصباح، لضوء فوق

البنفسجي.

3. اختبار تلون اللهب:

تلون أملاح الصوديوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلهب أصفر مميز.

رابعاً - تفاعلات شارجية البوتاسيوم  $\text{K}^+$ :

1. التفاعلات مع طرطرات الصوديوم الحمضية:

تشكل طرطرات الصوديوم مع شارجية البوتاسيوم راسبًا بلوريًا أبيض

عند  $\text{pH} = 4 - 5$   $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  وفق التفاعل التالي:



\* يميل راسب طرطرات البوتاسيوم الحمضية إلى تشكيل محاليل مشبعة. ينحل الراسب

المتكون في الماء الساخن - القلوبيات - الحموض الأكثر قوّة من حمض الطرطريك:



يبلغ حد الكشف عن شارجية البوتاسيوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g}/1.2$ .

تُعرقل شارجية الأمونيوم عملية الكشف؛ لأنها تعطي مع الكاشف المذكور راسباً مماثلاً لـ  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ . بينما تشكل شارجات المعادن الثقيلة مقدات منحلة عند زيادة تركيز شارسبة الطرطرات.

#### تنفيذ العمل:

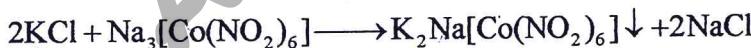
- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من المحلول الحاوي على شارجية البوتاسيوم، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول طرطرات الصوديوم الحمضية.

- حك جران الأنابيب بقضيب زجاجي لتسريع تشكيل الراسب.

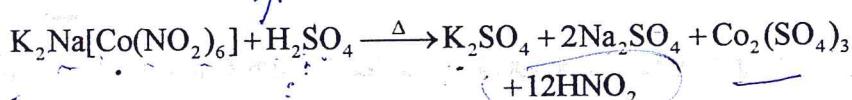
- عند تنفيذ التفاعل باستعمال حمض الطرطريك ككاشف من الضروري إضافة بعض قطرات من  $\text{CH}_3\text{-COONa}$  إلى المزيج المتفاعله.

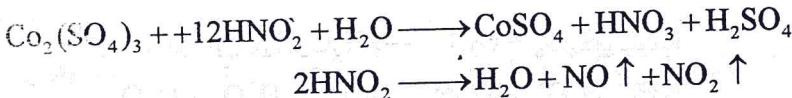
#### 2. التفاعل مع هكسا نترو كوبالتات (II) الصوديوم:

يشكل هكسا نترو كوبالتات (II) الصوديوم مع شارجية البوتاسيوم راسباً أصفر عند  $\text{pH} = 4 - 5$ ، صيغته الكيميائية هي  $[\text{K}_n\text{Na}_m\text{[Co}(\text{NO}_2)_6)]$  حيث  $n + m = 3$  حيث  $n = 2$ ،  $m = 1$ ، رفق التفاعل التالي:

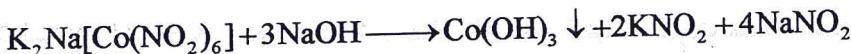


لا ينحل الراسب المتشكل في حمض الخل، لكنه ينحل بالتسخين في الحموض القوية، مشكلاً حمض الأزوتني الذي يتفكك بسهولة، وفي الوقت نفسه يرجع  $\text{Co}^{3+}$  إلى  $\text{Co}^{2+}$  حسب التفاعلات التالية:





ذلك ينحل الراسب المشكّل في القلويات معطياً راسباً ذا لون بنى غامق، هو هيدروكسيد الكوبالت:



يبلغ حد الكشف عن شارجية البوتاسيوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g}$  20، والذي يمكن خفضه إلى  $\mu\text{g}$  4 عند تنفيذ التفاعل بالطريقة النقطية. يجب عزل كل من:

- شارجتي الليثيوم والأمونيوم، لأنهما تتفاعلان مع الكافش معينتين روابب صفراء اللون.

بـ. شارسبة اليوديد، لأنها تتأكسد بشارسبة التتریت إلى اليود  $\text{I}_2$ . كما يسبب تواجد المؤكسدات في وسط التفاعل تفكك الكافش. بينما لا تعطي العناصر القلوية الترابية والشارجيات التالية:  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  وعناصر أخرى روابب الكافش المذكور.

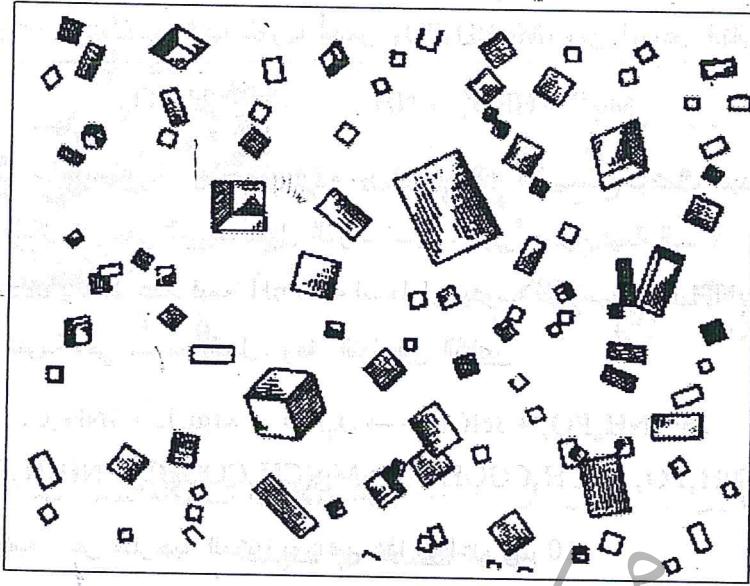
#### تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول حاوٍ على شارجية البوتاسيوم، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول الكافش. سخن محلول المكتون تسخينا هادئاً في جمام مائي، فيظهر عندئذ راسب بلوري أصفر.

- أما إذا كان وسط التفاعل حمضيأ، فيجب إضافة خلات الصوديوم حتى يصبح  $pH = 4 - 5$ .

3. التفاعل مع هكسا نترو النحاس II الرصاص والصوديوم (تفاعل بلوري مجهي):

تفاعل  $[\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]]$  مع شارجية البوتاسيوم مشكلاً بلورات مكعبية سوداء، أو بنية اللون، صيغتها الكيميائية هي  $[\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]]$  [الشكل (2-2)].



. الشكل (2-2): بلورات  $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ .

يبلغ حد الكشف عن شارجة البوتاسيوم في هذا التفاعل  $0.15 \mu\text{g}$ . تعرقل شارجة

الأمونيوم وشارسة اليوديد عملية الكشف.

#### تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجة البوتاسيوم، وإلى جانبها ضع قطرة واحدة من  $[Cu(NO_2)_6]^-$ : امزج  $Na_2Pb[NO_3]_2$  مع  $Cu(NO_3)_2$  في المزيج حتى يتسقط المزيج.
- اترك المزيج يستقر، ثم قم بفحص الطورات المشكّلة تحت المجهر.

#### 4. اختبار تلون اللهب:

- تلون أملاح البوتاسيوم المتطرورة اللهب العديم اللون بلون بنفسجي مميز. يبلغ حد الكشف عن شارجة البوتاسيوم في هذا الاختبار  $0.0001 \mu\text{g}$ .

خامساً - تفاعلات شارجة المغنيزيوم:  $Mg^{+2}$

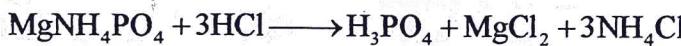
#### 1. التفاعل مع هيدروفوسفات ثنائية الصوديوم:

يشكل هيدروفوسفات ثنائية الصوديوم مع شارجة المغنيزيوم بوجود محلول

النشارد، وعند  $pH = 9$ ، راسباً بلوريًا أبيض  $MgNH_4PO_4$ ، وفق التفاعل التالي:



أما عند  $pH > 10$ ، فيتشكل  $Mg_3(PO_4)_2$  و  $Mg(OH)_2$ . لذا ينصح بإضافة هيدروكسيد الأمونيوم بشكل تدريجي إلى المحلول المراد تحليله، حتى يصبح قيمة  $pH = 9$ . إن  $NH_4Cl$  يحافظ على قيمة  $pH$  ثابتة للمحلول. يذوب الراسب  $MgNH_4PO_4$  في الحموض القوية وفي حمض الخل، وفق التفاعلين التاليين:



يبلغ حد الكشف عن شارجية المغنيزيوم في هذا التفاعل  $0.6 \mu\text{g}$ .

تُعرقل الشارجيات، التي تشكل فوسفات قليلة الانحلال، الكشف عن شارجية المغنيزيوم، بينما لا تعيق الشارجيات  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$  عملية الكشف.

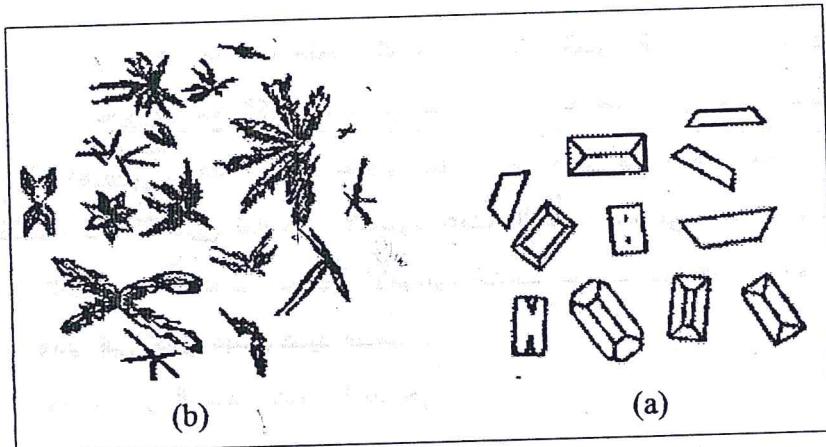
**تنفيذ العمل:**

ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حاوٍ على شارجية المغنيزيوم، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض كلور الماء ذي التركيز  $M = 2$ ، وأضف قطرة واحدة من محلول  $Na_2HPO_4$ ، وعدة قطرات من هيدروكسيد الأمونيوم ذي التركيز  $M = 2$ ، مع التحريك، حتى تصاعد رائحة النشارد ( $pH \sim 9$ ).

لاحظ تشكيل راسب بلوري أبيض من  $MgNH_4PO_4$ .

2. التفاعل مع هيدروكسيد فوسفات ثنائية الصوديوم (تفاعل بلوري مجيري):

تشكل عند البلورة البطيئة (محلول ممدد لأحد أملاح المغنيزيوم) بلورات من  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  [الشكل (2-3)], أما عند البلورة السريعة (محلول مركز لأحد أملاح المغنيزيوم، أو محلول يحتوي على شارجية الأمونيوم بتركيز عال) فتشكل بلورات نجمية، أو بلورات لها شكل الشجيرة [الشكل (2-3)]. يبلغ حد الكشف عن شارجية المغنيزيوم في هذا التفاعل  $0.6 \mu\text{g}$ .



الشكل (2-3): بلورات  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$  المتشكلة نتيجة للبلورة:

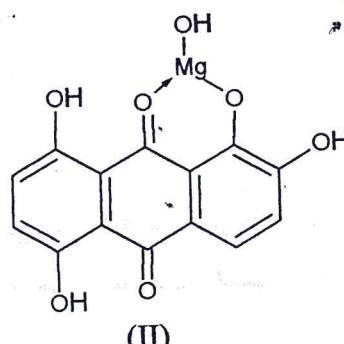
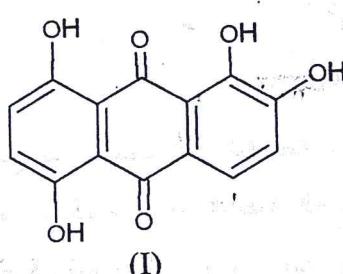
(a) السريعة  
البطيئة، (b)

تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة واحدة من محلول حاو على شارجبة المغنيزيوم، وإلى جانبها ضع قطرة واحدة من محلول الكاشف [مزيج من  $Na_2HPO_4$  و  $NH_3$  و  $NH_4Cl$ ]. امزج القطرتين باستخدام قضيب زجاجي.  
ادرس البلورات المتشكلة تحت المجهر.

### 3. التفاعل مع كين أليزارين (8,5,2,1 تتراؤكسى انتراكينون):

يشكل كين أليزارين مع شارجبة المغنيزيوم في وسط قلوي مركبا قليل الانحلال، أزرق اللون، وتنكتب صيغته بالشكل المبين أدناه:



وهو عبارة عن معقد متخلب متغير التركيب. يمثل الكين أليزاريin مادة دامصه لهيدروكسيد المغنيزيوم مع الكاشف، كونها مادة غروية كالطلاء. إن حد الكشف عن شارجية المغنيزيوم في هذا التفاعل يساوي  $\mu\text{g} \cdot 5$ . لا تُعرقل شارجيات المعدن القلوية هذا الكشف، كما لا تعيق شارجية الألمنيوم عملية الكشف هذه في حالة وجود كمية كبيرة من القلوبي. بينما تُعرقل شارجية الأمونيوم الكشف عن شارجية المغنيزيوم؛ لأنها:

عمل

أ. تؤدي إلى تكون هيدروكسيد المغنيزيوم.

ب. تلون محلول الكاشف باللون البنفسجي.

لذلك من الضروري إجراء تجربة تأكيدية.

#### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حاوٍ على شارجية المغنيزيوم، وأضف إليها قطرة واحدة من محلول كين أليزاريin، وقطرتين من محلول  $\text{NaOH}$  (30 %)، فيتشكل - عندئذ - راسب بنفسجي اللون.

- أما من أجل إجراء تجربة تأكيدية فقم بما يلي: ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من ماء قطر، وأضف إليها قطرة واحدة من محلول كين أليزاريin، وقطرتين من محلول  $\text{NaOH}$  (30 %)، فيتلون محلول باللون البنفسجي.

#### 4. التفاعل مع 8 - أوكسي الكينولين (تفاعل تألقي):

يشكل هذا الكاشف مع شارجية المغنيزيوم عند  $\text{pH} = 9 - 12$  أوكسي كينولينات المغنيزيوم الذي يتألق بلون أخضر:



يبلغ حد الكشف عن شارجية المغنيزيوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g} \cdot 0.6$ . تزداد شدة التألق عند معالجة البقعة الرطبة الحاوية على أوكسي كينولينات المغنيزيوم بمحلول  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ . تُعرقل شارجيتا  $\text{Al}^{3+}$  و  $\text{Zn}^{2+}$  إجراء التفاعل.

### تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجبة المغنيزيوم، وقطرة واحدة من محلول الغولي للكاشف. أضف إلى أوكسي كينولينات المغنيزيوم المتشكل قطرة واحدة من محلول النشادر (10%).
- لاحظ تألق البقعة الرطبة بلون أحضر عند وضعها تحت مصباح لضوء فوق البنفسجي.

## 2 - 2 المجموعة التحليلية الثانية من الشارجبات

### أولاً - تفاعلات شارجبة الزنك: $\text{Ca}^{2+}$ :

#### 1. التفاعل مع أكزالات الأمونيوم:

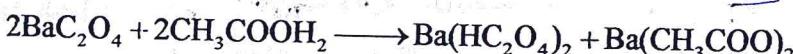
شكل أكزالات الأمونيوم مع شارجبة الكالسيوم راسباً بلوريًا أبيض من الشكل  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، وفق التفاعل التالي:



يدوب الراسب المتشكل في الحموض القوية، ولكنه لا يذوب في حمض الخل:



ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الكالسيوم في هذا التفاعل  $20 \mu\text{g}$ . تُعرقل الشارجبات  $\text{Sr}^{2+}$  و  $\text{Ba}^{2+}$  إجراء التفاعل، لأنهما تكونان مع  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  روابس ضعيفة الذوبان تختلف عن راسب أكزالات الكالسيوم بانحلالها في حمض الخل، كما هو موضح في التفاعل التالي:

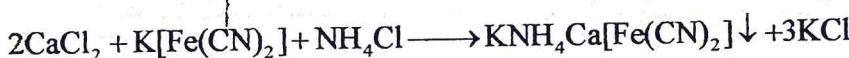


### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول حاوٍ على شارجبة الكالسيوم، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول أكزالات الأمونيوم. فيظهر - عندئذ - راسب بلوري أبيض.

## 2. التفاعل مع هكسا سيانوفرات II البوتاسيوم:

ينتافع هذا الكاشف مع شارجية الكالسيوم عند  $pH > 7$ ، وبوجود كلوريد الأمونيوم، معطياً راسباً بلوريّاً أبيض ذا التركيب الكيميائي  $[K_n(NH_4)_mCa[Fe(CN)_6]]$  حيث تتغير  $n$  و  $m$  بتغيير الشروط من 0 إلى 2، وفق التفاعل التالي:



لا ينحل الراسب المتشكل في حمض الخل. يسمح هذا التفاعل بالتمييز بين  $Ca^{2+}$  و  $Sr^{2+}$  الذي يشكّل الراسب  $SrCO_3$  في الحاليل القلوية الحاوية على شاربنة الكربونات. تُعرقل الشارجباتان  $Ba^{2+}$  و  $Mg^{2+}$  هذا التفاعل.

### تنفيذ العمل:

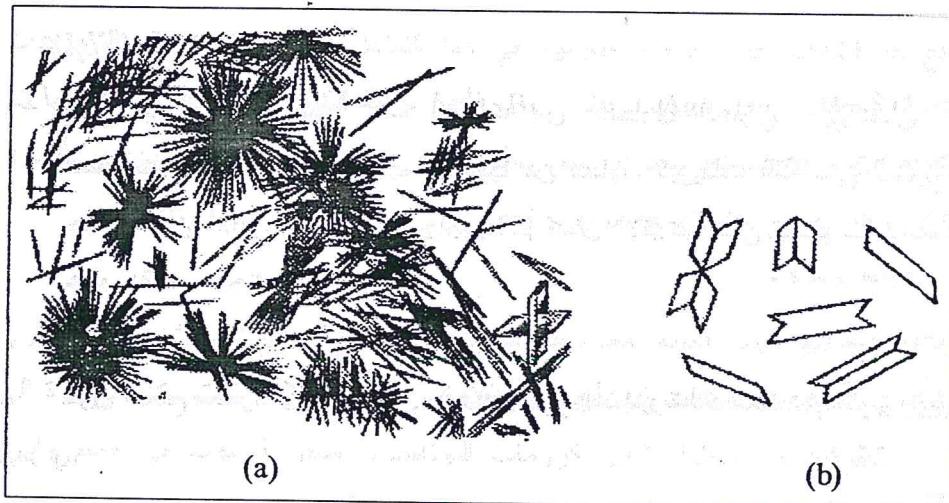
- ضع على شريحة زجاجية قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجية الكالسيوم، وامزجهما مع قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول الكاشف، ثم أضف إلى المزيج الناتج قطرة إلى قطرتين من محلول كلوريد الأمونيوم، و قطرة من الإيتانول، وامزج جيداً. لاحظ ظهور العكر، أو تشكّل الراسب البلوري الأبيض.

## 3. التفاعل مع حمض الكبريت (تفاعل بلوري مجيري):

تشكل شارجية الكالسيوم في الحاليل الممددة مع حمض الكبريت بلورات إبرية مميزة، صيغتها الكيميائية  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  [الشكل (2-4)]. يبلغ حد الكشف عن شارجية الكالسيوم في هذا التفاعل  $\mu g/1$ . تُعرقل الشارجبات  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  الكشف عن شارجية الكالسيوم، إذا بلغت كميته عشرة أضعاف كمية شارجية الكالسيوم.

### تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول الحاوي على شارجية الكالسيوم، وإلى جانبها ضع قطرة من حمض الكبريت 1 : 4. امزج القطرتين باستخدام قصيب زجاجي. اترك المزيج ليستقر، ثم افحص البلورات المتشكلة تحت المجهر. ستشاهد البلورات بصورة رئيسة عند حواف القطرات.



الشكل (4-2): بلورات  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  المتشكلة في محلائل حمضية

(a) ممددة، (b) مرکزة.

ثانياً - تفاعلات شارجية السترنشيوم  $\text{Sr}^{2+}$ :

1. التفاعل مع كبريتات الكالسيوم (محلول مشبع):

يشكل محلول كبريتات الكالسيوم مع شارجية السترنشيوم راسباً بلوريّاً أبيض اللون صيغته الكيميائية  $\text{SrSO}_4$ ، وفق التفاعل التالي:



وبما أن تركيز شارجية الكبريتات في محلول كبريتات الكالسيوم المشبع صغير (~  $4.4 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) فإن الراسب سيتكون متأخراً وبكمية قليلة (محلول ضعيف العكر)، ولتسريع شكل  $\text{SrSO}_4$  يسخن محلوله. تُعرقل شارجية الباريوم إجراء التفاعل، لأنها تكون مع  $\text{CaSO}_4$  راسباً بلوريّاً أبيض اللون من  $\text{BaSO}_4$ ، ويظهر مباشرةً بعد تبريد محلوله. ولتجنب تأثير الشارجية  $\text{Pb}^{2+}$  يحل الراسب  $\text{PbSO}_4$  في الفلويات.

يمكن الكشف عن  $\text{Sr}^{2+}$  بوجود  $\text{Ba}^{2+}$  باتباع ما يلي: ترسب الشارجبتين  $\text{Sr}^{2+}$  و  $\text{Ba}^{2+}$  بشارسبة  $\text{SO}_4^{2-}$ ، ثم يضاف محلول EDTA (5%) عند  $\text{pH} = 4 - 5$ ، فيذوب  $\text{SrSO}_4$  بينما لا يذوب  $\text{BaSO}_4$  ضمن الشرطين المذكورين.

## تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار عدة قطرات من المحلول الحاوي على شارجية السترنسيوم، وأضف إليها حجماً مساوياً من محلول كبريتات الكالسيوم المشبع. حك جران الأنوب بقضيب زجاجي، ثم سخن الأنبوب على حمام مائي لمدة عشر دقائق. لاحظ تشكل العكر.

### 2. اختبار تلون اللهب:

تلون أملاح السترنسيوم  $[Sr(NO_3)_2, SrCl]$ ، المتطايرة اللهب العديم اللون بلون قرمزي.

### ثالثاً - تفاعلات شارجية الباريوم $:Ba^{2+}$ :

#### 1. التفاعل مع ثانوي كرومات البوتاسيوم:

يشكل ثانوي كرومات البوتاسيوم بتفاعلـه مع شارجـة الـبارـيـوم، بـوجـود خـلـات الصـودـيـوم، رـاسـباً بـلـورـياً أـصـفـرـ اللـونـ، وـفقـ التـفـاعـلـ التـالـيـ:

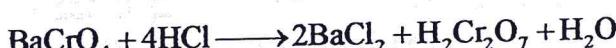


يتحقق في المحلول الحاوي على  $Cr_2O_7^{2-}$  التوازن (حمض - أساس) التالي:



$$K_a = \frac{[CrO_4^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 7.9 \times 10^{-13}$$

بلغ تركيز  $CrO_4^{2-}$  في المحاليل ذات  $pH \geq 2.5$  قيمة تجعل جداء اتحـلـ  $BaCrO_4$  أقل من جداء اتحـلـ  $BaCr_2O_7$ . وهذا يفسـر سبـب سقوـط رـاسـبـ كـروـمـاتـ الـبارـيـومـ وليس ثـانـويـ كـروـمـاتـ الـبارـيـومـ فيـ هـذـاـ التـفـاعـلـ. يـنـحـلـ الرـاسـبـ  $BaCrO_4$  فيـ الـحـمـوضـ القـوـيـةـ، وـلـكـنـهـ لاـ يـنـحـلـ فـيـ حـمـضـ الـخـلـ، وـفقـ التـفـاعـلـ التـالـيـ:



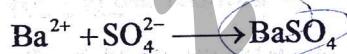
يبلغ حد الكشف عن شارجية الباريوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g}$  0.15. تُعرقل الشارجيات التالية  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  عملية الكشف، لأنها تشكّل بتنافاعها مع الكاشف كرومات ملونة. بينما لا تُعيق الشارجيات  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Sr}^{2+}$  عملية الكشف، لأنها لا تشكّل روابس مع  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  عند  $\text{pH} < 7$ .

#### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حاو على شارجية الباريوم. ثم أضف إليها ثالث إلى أربع قطرات من محلول خلات الصوديوم، وقطرة إلى قطرتين من محلول ثاني كرومات البوتاسيوم. سخن الأنبوب في حمام مائي، عنئذ يتكون راسب بلوري أصفر من كرومات الباريوم.

#### 2. التفاعل مع حمض الكبريت، أو مع أحد أملاحه الذواابة:

يتناول حمض الكبريت الممدد، أو أحد أملاحه الذواابة مع شارجية الباريوم معطياً راسباً بلورياً أبيض اللون، من كبريتات الباريوم، وفق التفاعل التالي:



لا يذوب الراسب المتشكل في المحاليل الحمضية القوية الممدة، ولكنه يذوب في حمض الكبريت المركب مشكلاً  $\text{HSO}_4^-$ . لهذا السبب يتحول  $\text{BaSO}_4$  إلى  $\text{BaCO}_3$  بهدف إذابته:



ولكي يتم تحويل  $\text{BaSO}_4$  إلى  $\text{BaCO}_3$  يجب تحقيق الشرط التالي:

$$\frac{K_{sp(\text{BaSO}_4)}}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_{sp(\text{BaCO}_3)}}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

أو:

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > \frac{K_{sp(\text{BaCO}_3)}}{K_{sp(\text{BaSO}_4)}} > \frac{5.1 \times 10^{-9}}{1.1 \times 10^{-10}} > 50$$

وبالفعل، يتحقق ذلك بشكل عملي وبصورة تامة. يُعالج الراسب  $\text{BaSO}_4$  مرات عدّة بمحلول مشبع بـكربونات الصوديوم، حيث يخلط المحلول مع الراسب بشكل جيد في كل

مرة. يبلغ حد الكشف عن شارجية الباريوم في هذا التفاعل  $\mu\text{g}$  0.08. تُعرقل الشارجيات التالية:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  هذا التفاعل، لأنها تشكّل مع شارسبة  $\text{SO}_4^{2-}$  رواسب قليلة الانحلال.

### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حاو على شارجية الباريوم، وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من حمض الكبريت (M 2)، أو قطرة من محلول كبريتات معدن قلوي. فيتشكل عندئذ راسب بلوري أبيض.

### اختبار تلون اللهب:

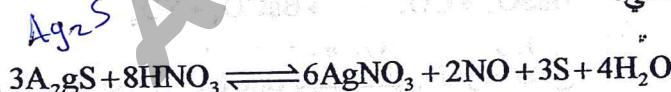
تلون أملاح الباريوم المتطايرة للهب العديم اللون بلون أخضر مصفرًا.

## 3 - 2 - 3 المجموعة التجريبية الثالثة من الشارجيات

أولاً - تفاعلات شارجية الفضة  $\text{Ag}^+$ :  $\text{W}^{+6}$

### 1. تأثير كبريتيد الهالوجين وكبريتيد الأمونيوم :

يترسب كبريتيد الفضة  $\text{Ag}_2\text{S}$  الأسود عند تفاعل كبريتيد الهيدروجين، أو كبريتيد الأمونيوم مع شرجية الفضة. لا ينحل كبريتيد الفضة في كبريتيدات ومتعددات الكبريتيدات للعناصر القلوية، ولكن ينحل في الحموض المعننية بعد طرد حمض الأزوت، وذلك وفق التفاعل التالي:



ولكن تتراءد بشكل ملحوظ انحلالية  $\text{Ag}_2\text{S}$  في الحموض المعننية، نتيجة تشكّل مركبات معقدة  $\text{AgSH}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{SH})_2$  و  $\text{Ag}(\text{SH})_2$ . يبلغ حد الكشف عن شارجية الفضة القيمة  $\mu\text{g}$  1. تعمل الشارجيات التالية:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  على عرقلة الكشف عن الفضة، بسبب تشكيلها للكبريتيدات في المحاليل الحمضية القوية.

### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شرجية الفضة، ثم أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (30 %)، وقطرة إلى

قطرين من كبريتيد الأمونيوم، لاحظ تشكيل راسب أسود من كبريتيد الفضة

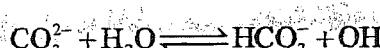
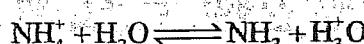
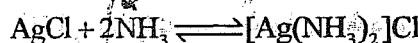


2. تأثير كلوريدات، وبيوديدات، وبيروميدات العناصر القلوية:

تشكل هذه المركبات عند تعاملها مع شارجية الفضة روابط صلبة،  $\text{AgCl}$ ،  $\text{AgI}$ ،  $\text{AgBr}$ ، ملونة بالبيض، قلاصقر البافت، والأخير باللون الأصفر على الترتيب. تزداد انحلالية هالوجينات الفضة مع زيادة تركيز  $\text{Cl}^-$ ، أو  $\text{I}^-$ ، أو  $\text{Br}^-$ ، وذلك بسببي

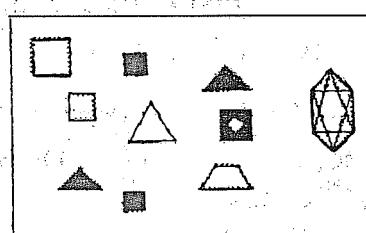
شكل  $\text{AgX}_2$  و  $\text{AgX}_4^{3-}$ ، ويشكل المعدن  $\text{AgX}_2$  بكميات أقل.

ينحل كلوريد الفضة ليس فقط في النشار، وإنما في كربونات الأمونيوم أيضاً، لأن بنتجة التفاعلات حمض -أساس تشكل كمية كافية من النشار:



لا ينحل  $\text{AgI}$  في النشار، أما  $\text{AgBr}$  فينحل جزئياً، وهذا في طبيعة متفق مع

جداء الانحلال. ينحل هالوجين الفضة بسهولة في  $\text{KCN}$  و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، بسببي تشكيل مقدادات الفضة السيانيدية، أو الثنوكبريتاتية الأثنتين من مقدادات الفضة الشالجيرونية وستحث عند البلورة الطبيعية من محليل النشاردرية الراسب  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ، على شكل بلورات مميزة ناعمة سداسية الزروليا - ثلاثية الزروليا - تحدى، تشكيل (2-5).



الشكل (2-5): بلورات  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

يبلغ حد الكشف عن شارجية الفضة القيمة التالية:  $5 \mu\text{g}$  عند تنفيذ التفاعل بطريقة  
البلورة المجهريّة، أو  $10 \mu\text{g}$  عند تنفيذ التفاعل في أنبوب الاختبار.

#### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار ثلث إلى أربع قطرات من محلول حاو على شارجية  
الفضة، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض الكبريت ( $2\text{ M}$ )، أو  
قطرة من محلول كبريتات معدن قلوي، فيتشكل - عندئذ - راسب بلوري أبيض  
اللون. تقل الراسب بالطرد المركزي، ثم أغسله وعالجه بـ  $4 - 5$  قطرات من  
محلول النشادر المركز. تقل من جديد إذا اقتضى الأمر، ثم أضف  $\text{HNO}_3$   
( $1 : 1$ )، فيتكون - عندئذ - راسب أبيض من  $\text{AgCl}$ .

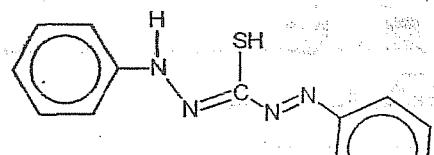
- ضع في أنبوب اختبار قطرات من المحلول المذروس والمحمض بحمض  
الأزوت، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض كلور بالماء ( $2\text{ M}$ ). فيتشكل عندئذ راسب أبيض غير متبلور. تقل الراسب ثم أغسله بالماء  
المقطر، بعد ذلك عالجه بقطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول النشادر المركز.

#### 3. التفاعل مع الديتيلون (دي فينيل ثيوكاربازون):

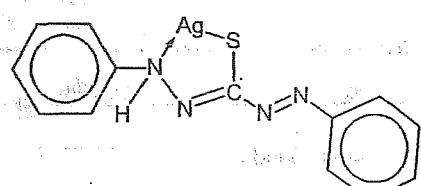
شكل الديتيلون (الصيغة I) بتفاعلها مع شارجية الفضة مركباً مقدماً داخلياً  
(الصيغة II) ملوناً باللون الصفر. يستخلاص بالكلوروفورم  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ، أو رباعي كلور  
الكريون  $\text{CCl}_4$ . يبلغ حد الكشف عن شارجية الفضة في هذا الفاعل  $1 \mu\text{g}$ .

تُعرق الشارجبان  $\text{Hg}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  المتوفّرة بكميات كبيرة هذا التفاعل. يمكن

#### التخلص من عرقلة $\text{Cu}^{2+}$ بإضافة محلول EDTA



(I)



(II)

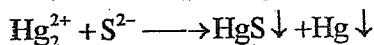
## تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المراد تحليله، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض الكبريت (2 M). افصل بإضافة الديتیزون المنحل في رابع كلور الكربون  $\text{CCl}_4$  بنسبة 0.002 %. لاحظ تكون الطبقة العضوية باللون الأصفر، وهذا يمثل دليل على وجود شارجية الفضة.

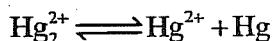
## ثانياً - تفاعلات شارجية الزئبق $\text{Hg}_2^{2+}$ :

### 1. التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين، أو مع كبريتيد الأمونيوم:

يتفاعل كبريتيد (أو كبريتيد الأمونيوم) مع شارجية الزئبق مكوناً راسبًا أسود اللون من  $\text{HgS} + \text{Hg}$ ، وفق التفاعل التالي:



يؤدي تقارب كموني لإرجاع الثنائيتين  $E_{\text{Hg}_2^{2+}/[\text{Hg}_2^{2+}]}^{\circ}$  و  $E_{2\text{Hg}^{2+}/2\text{Hg}}^{\circ}$  إلى تحقيق التوازن التالي:



شكل شارجية الزئبق  $\text{Hg}^{2+}$  مع معظم المرتبطات مركيبات قليلة الانحلال، أو ضعيفة التفكك، وهذا يؤدي إلى اختلال تناوب  $\text{Hg}_2^{2+}$ . يبلغ حد الكثيف عن شارجية الزئبق في هذا التفاعل 5  $\mu\text{g}$ .

## تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار ثلاثة قطرات إلى أربع قطرات من محلول  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول كبريتيد الأمونيوم، فيظهر - عندئذ - راسب أسود اللون.

### 2. التفاعل مع النشادر:

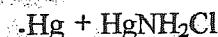
يشكل النشادر بتفاعلاته مع كلوريد الزئبق  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  راسبًا أسود اللون، مكوناً من الزئبق وأمينو كلوريد الزئبق، وفق ما يلي:



يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبقي في هذا التفاعل  $0.20 \mu\text{g}$ .

### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ، ثم أضف إليها 3 - 4 قطرات من حمض كلور الماء (M 2). فيكون - عندئذ - راسب أبيض من  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . نقل الراسب المشكّل، ثم عالجه بـ 3 - 4 قطرات من محلول النشادر (25%)، لاحظ تحول لون الراسب إلى اللون الأسود، نتيجة تشكّل



### 3. التفاعل مع حمض كلور الماء (تفاعل تألفي):

- يتفاعل حمض كلور الماء مع شارجية الزئبقي معطياً راسباً أبيضاً من  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  يدعى الكالوميل، ويمتلك خاصية التألق بلون برتقالي محمر عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية. يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبقي في هذا التفاعل  $0.5 \mu\text{g}$ .
- لا تُعرقل الشارجيات  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  إجراء هذا التفاعل، حتى لو بلغ تركيز كل منها مئتي ضعف تركيز  $\text{Hg}_2^{2+}$ .

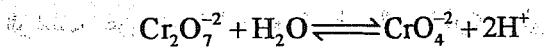
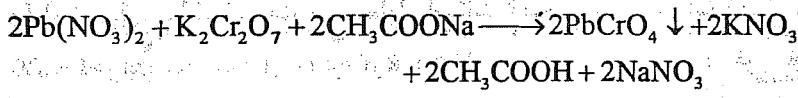
### تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ، وأضف إليها قطرة من حمض كلور الماء (M 2). لاحظ تألق الكالوميل الناتج بلون برتقالي محمر عند وضعه تحت مصباح لضوء فوق البنفسجي.

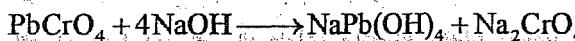
### ثانياً - تفاعلات شارجية الرصاص $\text{Pb}^{2+}$ :

#### 1. التفاعل مع ثانوي كرومات (أو كرومات) البوتاسيوم:

- يشكل ثانوي كرومات (أو كرومات) البوتاسيوم بتفاعلاته مع شارجية الرصاص في وسط معتدل، أو ضعيف الحموضة (محمض بحمض الخل). راسباً أصفر اللون من كرومات الرصاص، وفق ما يلي:



ينحل الراسب  $\text{PbCrO}_4$  في هيدروكسيد الصوديوم، وحمض الأزوت المركب، وهو قليل الانحلال في حمض الأزوت الممدد، وحمض كلور الماء الممدد. ولكنه لا ينحل في محلول النشادر، وحمض الخل الممد:



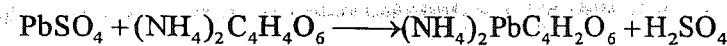
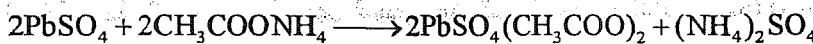
يسمح تفاعل الانحلال السابق بالتمييز بين الراسب  $\text{PbCrO}_4$ ، والراسب  $\text{BaCrO}_4$  الذي لا يذوب في هيدروكسيد الصوديوم. يبلغ حد الكشف عن شارجية الرصاص في هذا التفاعل  $20 \mu\text{g}$ .

تُعرقل الشارجيات التالية:  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  عملية الكشف عن  $\text{Pb}^{2+}$ , لأنها:

أ. تشكّل مع شارجية الكرومات روابس ملونة؛

ب. ترسب  $\text{Pb}^{2+}$  على هيئة كبريتات بوجودها (ترسب معها كل من  $\text{Ba}^{2+}$  و  $\text{Sr}^{2+}$ ).

ينحل الباقي  $\text{PbSO}_4$  في طرطرات أو خلات الأمونيوم بالتسخين، حيث ينتقل الرصاص من الراسب إلى المحلول على هيئة معقد منحل، وفق ما يلي:



تؤدي إضافة  $\text{CH}_3\text{COOH}$  و  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  إلى المحلول الناتج إلى سقوط راسب أصفر من  $\text{PbCrO}_4$ .

### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول حاوٍ على شارجية الرصاص، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض الخل ( $2\text{M}$ )

وقطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول أسيتات الصوديوم، ثم أضف قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول  $K_2Cr_2O_7$  فيتشكل - عندئذ - راسب أصفر. افصل الراسب عن محلول، ثم أضف إليه قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم ( $2M$ )، لاحظ انحلال الراسب.

- الكشف عن  $Pb^{+2}$  بوجود شارجيات معينة: وضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول المدروس، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض الكبريت ( $M$ ). سخن الأنبوب على حمام مائي، ثم قم بتقليب الراسب المشكّل، افصل الراسب عن محلول، واغسله بالماء المقطر، ثم أضف إليه محلول خلات الأمونيوم (30%). نقل من جديد، ثم أضف إلى محلول الناتج قطرتين إلى ثلاثة قطرات من كل من: حمض الخل ( $2M$ )، وخلات الصوديوم، وثاني كرومات البوتاسيوم على الترتيب. فيظهر راسب أصفر.

## 2. التفاعل مع يوديد البوتاسيوم:

يتفاعل يوديد البوتاسيوم مع شارجية الرصاص مشكلاً راسباً أصفر من  $PbI_2$  الذي ينحل بسهولة بالتسخين، ويترسب من جديد عند تبريد محلول. يبلغ حد الكشف عن شارجية الرصاص الثانية في هذا التفاعل  $\mu g/100$ .

ينتربوّب الراسب  $PbI_2$  في فائض من محلول يوديد البوتاسيوم مشكلاً مقدادات منحلة من  $[PbI_2(H_2O)]^{2-}$ ،  $[PbI_3(H_2O)]^{-}$ ،  $[PbI_4(H_2O)]^+$ . كما تتشكل مقدادات مشابهة عند إضافة كمية فائضة من هالوجين الهيدروجين إلى كل من  $PbCl_2$  و  $PbBr_2$ . أما في الحالات الفلوريدية فيتشكل فقط  $[PbF(H_2O)]^+$ . بما أن  $PbI_2$  ينحل بصورة أقل من  $PbCl_2$ ، فإن راسباً أصفر من يوديد الرصاص سيسقط عند إضافة  $KI$  إلى محلول كلوريد الرصاص المشبع.

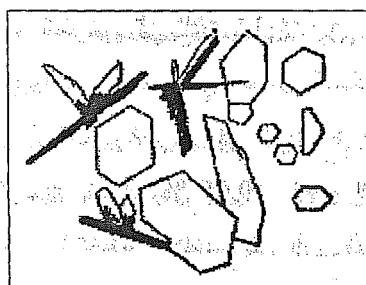
يُعدّ هذا التفاعل غير انتقائي، لأن الشارجيات والشاربيات التالية:  $Hg_2^{2+}$ ،  $Ag^+$ ،  $Fe^{3+}$ ،  $CrO_4^-$ ،  $MnO_4^-$ ،  $Hg_2^{2+}$  تتفاعل جميعها مع  $KI$ . لذلك عند الكشف عن شارجية للرصاص يجب فصلها مع الشارجيات  $Hg_2^{2+}$  و  $Ag^+$  على هيئة رواسب كلوريدية  $PbCl_2$ ،  $AgCl$  و  $Hg_2Cl_2$ .

يضاف إلى المحلول بعد فصله عن الراسب المتبقى محلول  $KI$ ، فيسقط - عندئذ راسب أصفر.

#### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول حار على شارجية الرصاص، ثم أضف إليها قطرتين من حمض الخل ( $2\text{ M}$ )، وقطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول  $KI$ . فيتشكل عندئذ راسب أصفر  $PbI_2$ . سخن المزيج حتى الغليان، ثم بردة حتى درجة حرارة الغرفة، فيسقط - عندئذ - راسب أصفر ذهبي على شكل وريقات مصقوله جميلة.

- ضع قطرة من المحلول المدرس على شريحة زجاجية، ثم أضف إليها قطرة من حمض الخل ( $2\text{ M}$ )، و قطرة من محلول  $KI$  ( $0.1\text{ M}$ )، فتشكل - عندئذ - بلورات صفراء ذات شكل مثلثي، أو سداسي الأضلاع، الشكل (2-6).



الشكل (2-6): بلورات  $PbI_2$ .

3. التفاعل مع الديتيلون: يتفاعل الديتيلون مع شارجية الرصاص في وسط متوازن، أو ضعيف القلوية مشكلاً معدناً أحمر اللون. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الرصاص الثانية في هذا التفاعل  $0.8\text{ g}$ . تذوب ديتيلونات الرصاص في المذيبات العضوية  $(CH_3Cl)$ ، ولكنها لا تذوب في الماء. يشكل الديتيلون معدنات ملونة مع الشارجيات  $(CCl_4)$ .

التالية:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  وغيرها من العناصر الأخرى.

يمكن رفع انتقائية الديتیزون، بالقيام بعملية الحجب بکواشف محددة لتجهيز التفاعل بالاتجاه المطلوب. يتفاعل الديتیزون مع كل من الرصاص (II)، والقصدير (II)، والبزموت (III) فقط إذا أضيف إلى وسط التفاعل بعض قطرات من محلول الستيرات أو الطررات (0.1 M) (لمنع تشكيل هيدروكسيدات المعان غير المنحلة)، وبوضع قطرات من محلول السبانيد (كافش حجب)، عندئذ يمكن فصل الرصاص (II) عن البزموت (III)، بالاستخلاص بحمض الأزوت المدعد ( $pH = 2$ ), فيتبقى الديتیزونات البزموت بشكل كامل في الطور العضوي. والتخلص من عرقلة القصدرين (II) تجرى عليه عملية أكسدة أولية. يمكن حجب الرصاص (II) بوساطة محلول EDTA، أو بشارسبة الفوسفات.

#### تنفيذ العمل:

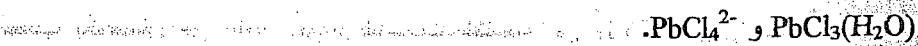
ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول حاوٍ على شارحة الرصاص. أضف إليها بشكل تدريجي محلول النشادر (2 M) حتى تصبح قيمة  $10 - 8 = pH$ . ثم أضف قطرتين إلى ثلاثة قطرات من الديتیزون المنحل في رابع كلور الكربون بنسبة (0.05 %). حمض المزيج بشدة لمدة نصف دقيقة. لاحظ تغير اللون الأخضر للكاشف إلى اللون الأحمر.

الكشف عن  $\text{Pb}^{2+}$  بوجود الشاربيات المعرفلة: ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول المدروسن، ثم أضف قطرة واحدة من محلول سبانيد البوتاسيوم (0.6 %)، وقطرة من محلول  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.3 %)، بعد ذلك أضف محلول النشادر (10 %) حتى تصبح قيمة  $10 - 8 = pH = 8$ . وقطرتين إلى ثلاثة قطرات من الديتیزون (المنحل في رابع كلور الكربون). حمض المزيج بشدة. لاحظ تغير اللون الأخضر للكاشف إلى اللون الأحمر، وهذا يمثل دليلاً على توافر  $\text{Pb}^{2+}$  في محلول المدروسن.

#### 4. التفاعل مع حمض كلور الماء (تفاعل تألق):

ينفصل الراسب  $PbCl_2$  الأبيض اللون، عند الإضافة البطيئة لحمض كلور الماء،

إلى محلول نترات الرصاص، الذي ينحل في فائض من حمض كلور الماء مشكلاً



يتألق محلول حمض كلور الماء المبرد من الرصاص (حتى الدرجة  $196^{\circ}C$ ) -

باستخدام الأزوت السائل) باللون الأزرق في بداية التبريد، والذي يتغير إلى اللون

الأخضر عند التجمد. تتتمي الشارجيات التالية:  $Sb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  و  $Bi^{3+}$  إلى مجموعة

الشارجيات الشبيهة بالرصاص، لأن معقداتها الهيدروجينية تمتلك تألقاً خاصاً عند الحالة

المجمدة. يمكن الكشف عن شارجة الرصاص في محلول حمض كلور الماء يتراوح

تركيزه بين  $1 M$  و  $11 M$ . ويبلغ حد الكشف عن شارجة الرصاص الثانية في هذا

التفاعل  $\mu g/0.8$ . لا تفرق الشارجيات التالية:  $Cr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,

$Mg^{2+}$ ,  $K^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $As^{3+}$  هذا التفاعل، حتى لو بلغ

تركيز كل منها ألف صحف تركيز شارجة الرصاص.

#### تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجة الرصاص،

وامزجها مباشرةً مع قطرة واحدة من حمض كلور الماء ( $2 M$ ), وقبل أن

تجف ضعها في وعاء ديوار مع الأزوت السائل. ارفعها بعد  $20 - 30$  min

ولاحظ أن تألق البقعة باللون الأزرق قد تغير إلى اللون الأخضر، عند تجمدها.

#### رابعاً - تفاعلات شارجية التنجستن $W^{6+}$

##### 1. التفاعل مع حمض كلور الماء، والأزوت، والكربونات:

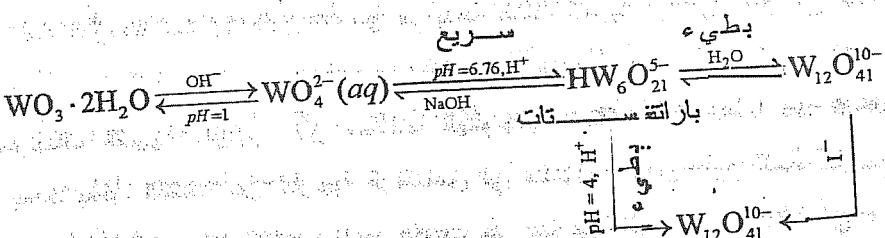
يؤدي تحضير محلول التنجستن (VI) عند درجة حرارة الغرفة، إلى تشكيل

راسب أبيض من حمض التنجستن  $WO_3 \cdot 2H_2O$ ، الذي يتتألف من جزيئات متجمعة

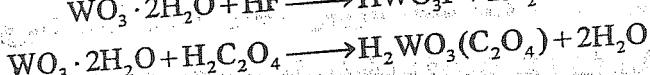
ترتبطها حسosر هيدروجينية، وعند التسخين يتحول  $WO_3 \cdot 2H_2O$  إلى  $WO_3$  ذي

اللون الأصفر. يبدأ ترسيب حمض التنجستن عندما  $(K_{sp} = 2.1 \times 10^{-22})$   $pH = 5.4$ .

علمًاً أن احلاليته في حمض كلور الماء (1 M) تساوي  $10^{-4} \times 1$  عند الدرجة 25 °C. يتعلق تركيز W(VI) وزمن بقاء التتغستان (W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>) في المحلول بقيمة pH المحلول، وهذا هو سبب أن التفاعلات الخاصة به (W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>) مختلفة، ويجب أخذ هذا السبب بالحسان في إثاء إجراء تفاعلات الكشف عن W(VI). يبين المخطط التالي عملية التوازن بين الأشكال المختلفة للشارجية W(VI):



يمنع كل من حمض فلوريدي الهيدروجين، والحموض العضوية (الإلكزالك، والططرريك، والليمون، وغيرها) ترسيب حمض التتغستان، بسبب تشكيل معقدات ثابتة:

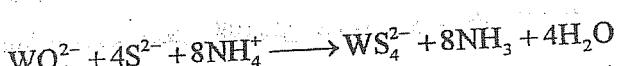


#### تنفيذ العمل:

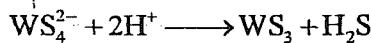
- وضع في أنبوب اختيار 3 - 5 قطرات من محلول جاو على التتغستان، ثم أضف قطرتين إلى ثلاثة قطرات من حمض كلور الماء المركز. سخن المزيج لمدة دقيقة إلى ثلاثة دقائق. لاحظ تغير اللون الأبيض للراسب  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  بشكل تدريجي إلى اللون الأصفر لـ  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

2. التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين، وكبريتيد الأمونيوم:

لا يتفاعل حمض التتغستان مع كبريتيد الهيدروجين في الأوساط الحمضيّة، ولكن تؤدي إضافة كبريتيد الأمونيوم إلى محلول التتغستان إلى تشكيل ملح كبريتيدي، وفق التفاعل التالي:



ويؤدي تحميص الملح الكبريتيدى إلى تفككه، وتشكل كبريتيد أصفر اللون:



يستخدم تفاعل شكل حمض التنجستين وكبريتيد التنجستين لفصل التنجستين (VI) عن الشوارد الأخرى.

#### تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرين إلى خمس قطرات من محلول حاوٍ على شارجة التنجستين (VI)، أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ، ثم أضف بالتدريج حمض كلور الماء (1 M) حتى يتشكل الراسب الأصفر  $\text{WS}_3$ .

#### 3. التفاعل مع الزنك المعدنى، أو الأمونيوم، وكلوريد القصديرى:

يؤدي تفاعل الزنك المعدنى مع حمض التنجستين في وسط حمضي، إلى إرجاعه مع تشكيل نوافذ مختلطة التركيب لمركبات محتوية على W(III) و W(V) بلون شديد الزرقة. يبلغ حد الكشف عن شارجة التنجستين في هذا التفاعل 5  $\mu\text{g}$ .

#### تنفيذ العمل:

- ضع في الأنبوب اختبار قطرين من محلول التنجستات، ثم أضف إليهما قطرتين من حمض كلور الماء المركز، وقطعة من الزنك. أعط المزيج فترة للاستراحة. لاحظ بعد ذلك اللون الشديد الزرقة.

#### 3 - 2 - 4 المجموعة التحلالية الرابعة من الشارجيات

##### أولاً - تفاعلات شارجة الزنك $\text{Zn}^{2+}$ :

###### 1. التفاعل مع تترارودانتو ميركوارت (III) الأمونيوم:

يشكل هذا الكاشف راسباً بلوريًا أبيض مع شوارد الزنك  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  في وسط حمضي ضعيف، وفق التفاعل التالي:





A to Z

