



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : الكيمياء التحليلية ١

المحاضرة : الاولى والثانية والثالثة / عملي

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة 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

Introduction

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

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

التجارب العملية للكشف عن الشارجبات

2 - 3

1 - 2 - 3 المجموعة التحليلية الأولى من الشارجبات

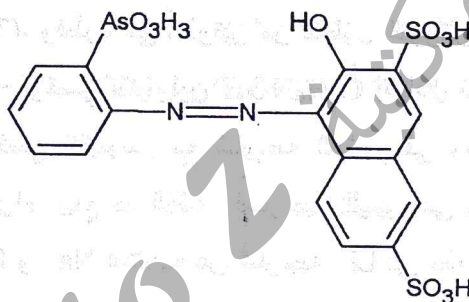
أولاً - تفاعلات شارجبة الليثيوم Li^+ :

1. التفاعل مع التورون [1 (2 - زرنكوفينيل آزو) - 2 - نافثول - 6,3 - ثنائي

حمض السلفونيك]:

يشكل التورون مع شارجبة الليثيوم في وسط قلوي معقداً منحلأ في الماء بنسب

مكونات $Li^+ : R = 1 : 1$:



يملك التورون لونا برتقالياً محمراً في الوسط القلوي، أما معقده مع الليثيوم فيملك لوناً أصفر. مع العلم أن طبيعة الارتباط في المعقد مازالت غير معروفة، كما أنه لا يمكن استخلاص المركب الناتج بواسطة الكلوروفورم، أو البوتانول، أو أسيتات الأميل.

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

الكشف لشارجبة الليثيوم في هذا التفاعل $2 \mu g$.

ملاحظة: لا يُعرقّل هذا التفاعل وجود كل من الشوارد التالية: K^+ , Na^+ , CO_3^{2-} .

وكذلك شوارد الطرطرات والستيرات. بينما تُعرقّل PO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$.

الشارجبات الآتية عملية الكشف هذه: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{3+} , Ba^{2+} . لذا

ينبغي حجبها بواسطة تشكيل معقدات مع EDTA.

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 شارجبة الليثيوم Li^+ . ويحافظ محلول التورون على لونه البرتقالي المحمر عند خلو المحلول المدروس من شارجبة الليثيوم، أو في حال احتوائه على الشارجبات المعيقة، 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 C_9H_6NOH (تفاعل تألقي):

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

تنفيذ العمل:

- ضع علي ورقة ترشيح قطرة من المحلول الحاوي على شارجبة الليثيوم، ثم أضف إليها قطرة من NaOH تركيزه 2 M أو KOH، وقطرة من المحلول الغولي للكاشف (30 %).

- اترك البقعة تجف في الهواء، ثم ضعها تحت مصباح لضوء فوق بنفسجي، فتشاهد تألقاً سماوياً - أخضر للمركب الناتج.

3. اختبار تلون اللهب:

تلون أملاح الليثيوم (LiNO_3 , LiCl) المتطايرة اللهب العديم اللون بلون أحمر

قرمزي.

ثانياً - تفاعلات شارجية الأمونيوم NH_4^+ :

1. التفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم:

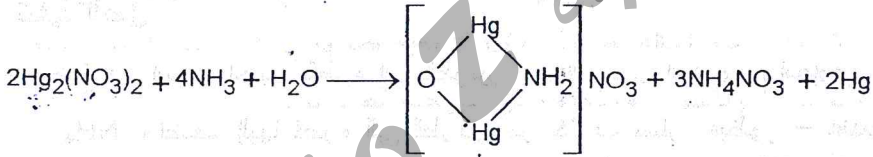
يتم التفاعل وفق المعادلة التالية:



ويمكن الكشف عن غاز النشادر المنطلق بإحدى الطريقتين الآتيتين:

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

ب. تحول ورقة ترشيح مبلة لمحلول نترات الزئبقي إلى اللون الأسود:



إن حد الكشف عن شارجية الأمونيوم في هذا التفاعل هو $0.2 \mu\text{g}$ ؛ لذلك يعتبر هذا

التفاعل تفاعلاً مميزاً للكشف عن شارجية الأمونيوم.

تنفيذ العمل:

- صُنع ضمن أسطوانة زجاجية ارتفاعها 1 cm وقطرها 1 cm، موضوعة على

صفحة زجاجية، قطرة إلى قطرتين من المحلول المدروس الحاوي على

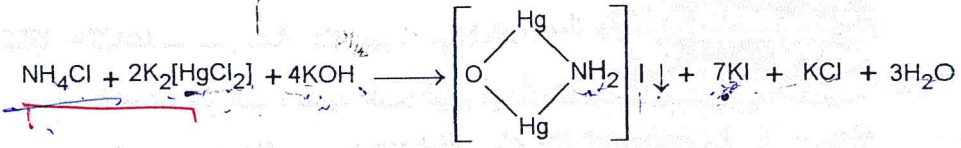
NH_4^+ ، وأُضيف إليها قطرة إلى قطرتين من NaOH تركيزه 2 M أو KOH .

تُغطى الأسطوانة بصفحة زجاجية أخرى، بعد أن تلتصق على وجهها الداخلي

ورقة ترشيح مبلة بمحلول نترات الزئبقي.

2. التفاعل مع كاشف نسلر:

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



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

تترسب الشارجيات التي تشكل هيدروكسيدات ملونة ضعيفة الذوبان بفائض من KOH أو NaOH. أما الشارجيات Hg^{2+} ، Sn^{2+} ، Sb^{3+} ؛ فخرّب الكاشف بسبب تفاعلها مع شارسية اليوديد I^- .

تنفيذ العمل:

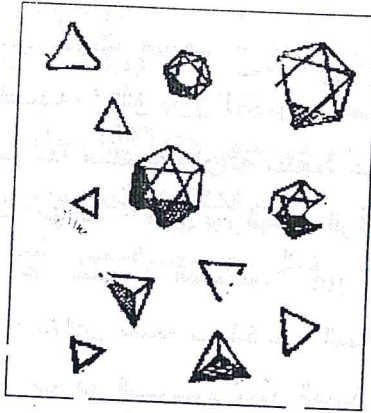
- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من " حلول المدروس الحاوي على NH_4^+ ، وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من كل: ف نسلر، فيظهر - عندئذ - راسب برتقالي.

ثالثاً - تفاعلات شارجية الصوديوم:

1 التفاعل مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيات الزنك، أو النيكل (تفاعل بلوري مجهري):

تتشكل بلورات رباعية أو ثمانية الوجوه لدى تفاعل شارجية الصوديوم مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيات 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 $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ ، Ni^{2+} . [الشكل (2-1)]. إن حد الكشف عن شارجية الصوديوم في هذا التفاعل يساوي $0.1 \mu\text{g}$.

تعرقل الكشف عن شارجية الصوديوم كل من الشارجيات التالية: Hg_2^{+2} ، Sb^{+3} ، لأنها تكون رواسب مع الكاشف، وتخرّب الشارجيات AsO_4^{-3} و PO_4^{-3} ؛ Li^+ ، Ag^+ .



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

الكاشف نتيجة تشكيلها فوسفات أو: رنخات الزنك (أو النيكل) القليلة الانحلال. أما الشرجبات Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Bi^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} فهي تُعرقِل إجراء التفاعل عندما يزيد تركيزها على 5 g / lit ، وفي هذه الحالة يضاف K_2CO_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 الكاشف.
- امزج القطرتين باستخدام قضيب زجاجي. اترك المزيج يستقر، ثم قم بفحص البلورات المتشكلة تحت المجهر.

2. التفاعل مع أوكتا أسيتات - ثلاثي يورانيات الزنك (تفاعل تألقي):

يتألق أوكتا أسيتات - ثري يورانيات الزنك (II) الصوديوم بلون أخضر واضح، عندما تكون كمية الصوديوم في المحلول أكبر من $10 \mu\text{g}$ ، حيث يلاحظ التألق مباشرة بعد إضافة الكاشف. أما إذا كانت كمية الصوديوم في المحلول أقل من $10 \mu\text{g}$ ، فإن التألق لا يكون ملحوظاً، إلا بعد مرور دقيقة إلى أربع دقائق. ويشترط لحدوث التألق وجود شارجبة اليورانيل (UO_2^{2+})، حيث تتعلق شدة التألق بالحالة التي توجد فيها

مركباته. ففي المحلول المائي لأوكتا أسيتات - ثري يورانيات الزنك يكون التآلق

عمل

ضعيفا جدا. أما في الحالة الصلبة، فيتألق بلون أخضر - مصفر. لذلك يفضل أن يجري تفاعل شارجية الصوديوم مع هذا الكاشف بطريقة التقطيع على شريحة زجاجية، وليس على ورقة ترشيح؛ لأن أوكتا أسيتات - ثري يورانيات الزنك تدمص عليها عندما يبدأ التآلق، إذ يبلغ حد الكشف عن شارجية الصوديوم $0.03 \mu\text{g}$ ، مع الانتباه إلى أن شارجية الليثيوم تقوم - فقط - بتفاعل مشابه مع الكاشف المذكور.

لا تعرقل الكشف عن شاردة الصوديوم بهذا الكاشف - فعليا - الشارجات التالية: Mn^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Hg_2^{2+} ، Al^{3+} ، Fe^{3+} ، K^+ ، NH_4^+ ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Cd^{2+} ، Mg^{2+} عند تركيز مقداره 5 g/l .

تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول حاوٍ على شارجية الصوديوم، ثم أضف قطرة من أوكتا أسيتات - ثري يورانيات الزنك (المحمض بحمض الخل).
- لاحظ تألق المزيج بلون أخضر عند وضعه تحت مصباح، لضوء فوق البنفسجي.

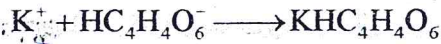
3. اختبار تلون اللهب:

تلون أملاح الصوديوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلهب أصفر مميز.

رابعا - تفاعلات شارجية البوتاسيوم K^+ :

1. التفاعلات مع طرطرات الصوديوم الحمضية:

تشكل طرطرات الصوديوم مع شارجية البوتاسيوم راسبا بلورياً أبيض $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ عند $\text{pH} = 4 - 5$ ، وفق التفاعل التالي:



إضافة

* يميل راسب طرطرات البوتاسيوم الحمضية إلى تشكيل محاليل مشبعة. ينحل الراسب المتكون في الماء الساخن - القلويات - الحموض الأكثر قوة من حمض الطرطريك:

مطلوب



يبلغ حد الكشف عن شارجبة البوتاسيوم في هذا التفاعل 1.2 µg.

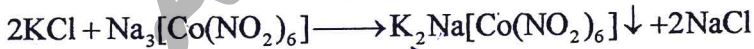
تُعرقل شارجبة الأمونيوم عملية الكشف؛ لأنها تعطي مع الكاشف المذكور راسباً مماثلاً لـ $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. بينما تشكل شارجبات المعادن الثقيلة معقدات منحلة عند زيادة تركيز شارسة الطرطرات.

تنفيذ العمل:

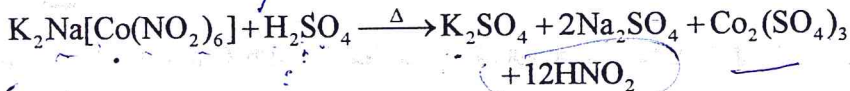
- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول الحاوي على شارجبة البوتاسيوم، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول طرطرات الصوديوم الحمضية.
- حك جدران الأنبوب بقضيب زجاجي لتسريع تشكل الراسب.
- عند تنفيذ التفاعل باستعمال حمض الطرطريك ككاشف من الضروري إضافة بضع قطرات من $\text{CH}_3\text{-COONa}$ إلى المزيج المتفاعل.

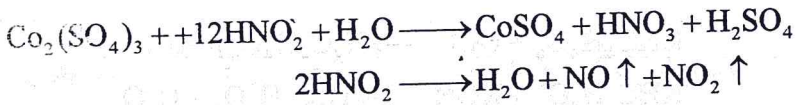
2. التفاعل مع هكسا نيترو كوبالتات (II) الصوديوم:

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

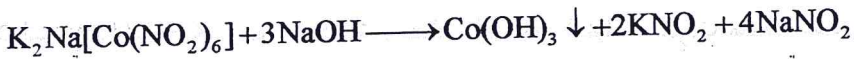


لا ينحل الراسب المتشكل في حمض الخل، لكنه ينحل بالتسخين في الحموض القوية، مشكلاً حمض الأزوتي الذي يتفكك بسهولة، وفي الوقت نفسه يرجع Co^{3+} إلى Co^{2+} ، حسب التفاعلات التالية:





كذلك ينحل الراسب المتشكل في القلويات معطياً راسباً ذا لون بني غامق، هو هيدروكسيد الكوبالت:



يبلغ حد الكشف عن شارجية البوتاسيوم في هذا التفاعل $20 \mu\text{g}$ ، والذي يمكن خفضه إلى $4 \mu\text{g}$ عند تنفيذ التفاعل بالطريقة النقطية. يجب عزل كل من: هاس أ. شارجتي الليثيوم والأمونيوم، لأنهما تتفاعلان مع الكاشف معيطنين رواسب صفراء اللون.

ب. شارسبة اليوديد، لأنها تتأكسد بشارسبة النتريت إلى اليود I_2 . كما يسبب تواجد المؤكسدات في وسط التفاعل تفكك الكاشف. بينما لا تعطي العناصر القلوية الترابية والشارجيات التالية: Al^{3+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Zn^{2+} وعناصر أخرى رواسب الكاشف المذكور.

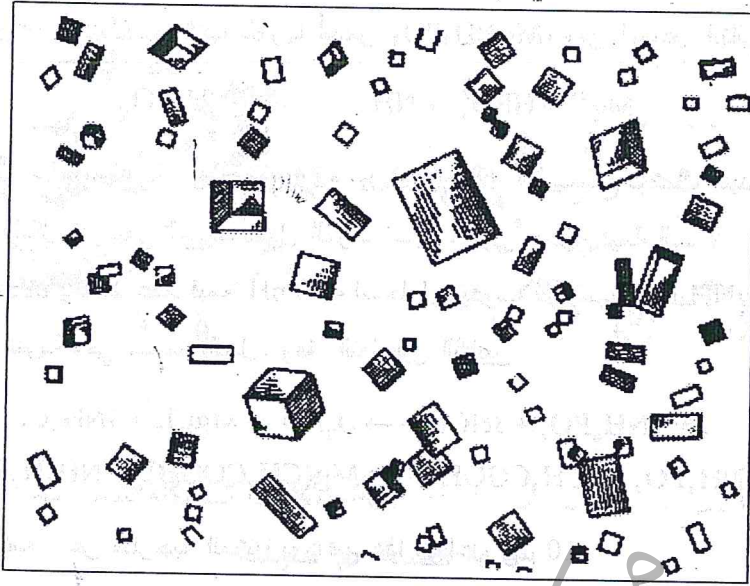
تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول حاوٍ على شارجية البوتاسيوم، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول الكاشف. سخن المحلول المكون تسخيناً هادئاً في حمام مائي، فيظهر عندئذ راسب بلوري أصفر.

- أما إذا كان وسط التفاعل حمضياً، فيجب إضافة خلات الصوديوم حتى يصبح $\text{pH} = 4 - 5$.

3. التفاعل مع هكسانترو النحاس II الرصاص والصوديوم (تفاعل بلوري مجهرى):

يتفاعل $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ مع شارجية البوتاسيوم مشكلاً بلورات مكعبة 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 شارجبة البوتاسيوم في هذا التفاعل $0.15 \mu g$. تُعرقل شارجبة الأمونيوم وشارسبة اليوديد عملية الكشف.

تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة واحدة من محلول حاو على شارجبة البوتاسيوم، وإلى جانبها ضع قطرة واحدة من $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$: امزج القطرتين باستخدام قضيب زجاجي. اترك المزيج يستقر، ثم قم بفحص البلورات المتشكلة تحت المجهر.

4. اختبار تلون اللهب:

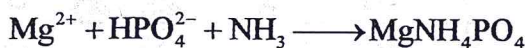
تلون أملاح البوتاسيوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون بنفسجي مميز. يبلغ حد الكشف عن شارجبة البوتاسيوم في هذا الاختبار $0.0001 \mu g$.

خامسا - تفاعلات شارجبة المغنيزيوم Mg^{+} :

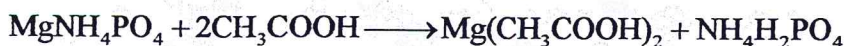
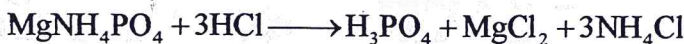
1. التفاعل مع هيدروفوسفات ثنائية الصوديوم:

يشكل هيدروفوسفات ثنائية الصوديوم مع شارجبة المغنيزيوم بوجود محلول

النشادر، وعند $pH = 9$ ، راسباً بلورياً أبيض $MgNH_4PO_4$ ، وفق التفاعل التالي:



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



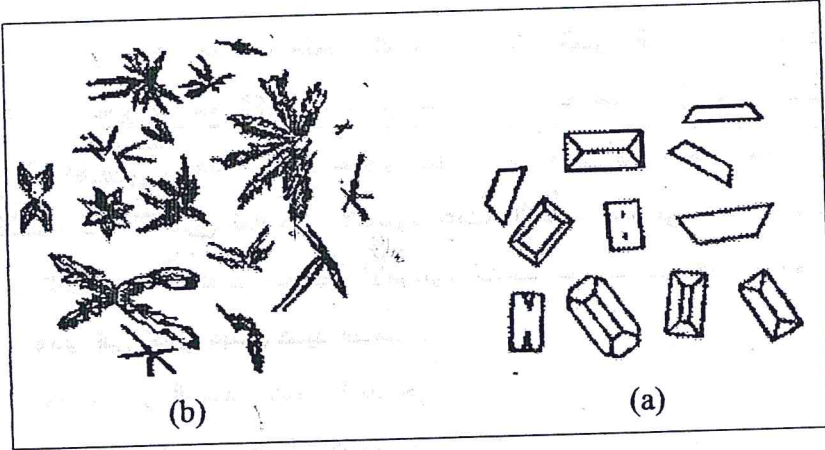
يبلغ حد الكشف عن شارجبة المغنيزيوم في هذا التفاعل $10 \mu g$. تُعرقل الشارجبات، التي تشكل فوسفات قليلة الانحلال، الكشف عن شارجبة المغنيزيوم، بينما لا تعيق الشارجبات Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ عملية الكشف. **تنفيذ العمل:**

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

- لاحظ تشكل راسب بلوري أبيض من $MgNH_4PO_4$.

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

تتشكل 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 شارجبة الأمونيوم بتركيز عال) فتتشكل بلورات نجمية، أو بلورات لها شكل الشجيرة [الشكل (2-3)]. يبلغ حد الكشف عن شارجبة المغنيزيوم في هذا التفاعل $0.6 \mu g$.



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

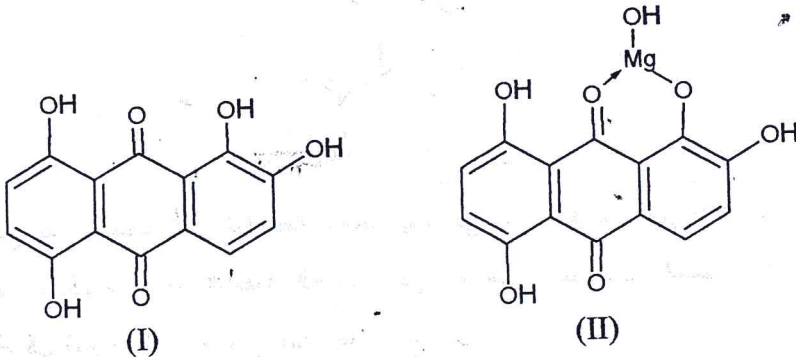
(a) البطيئة، (b) السريعة

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 (1,8,5,2,4-نترا أوكسي انتراكينون):

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



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

على

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 حار على شاريجة المغنيزيوم، وأضف إليها قطرة واحدة من محلول كين أليزارين، وقطرتين من محلول NaOH (30 %)، فيتشكل - عندئذ - راسب بنفسي اللون.
- أما من أجل إجراء تجربة تأكيدية فقم بما يلي: ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من ماء مقطر، وأضف إليها قطرة واحدة من محلول كين أليزارين، وقطرتين من محلول NaOH (30 %)، فيتلون المحلول باللون البنفسجي.

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

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



يبلغ حد الكشف عن شاريجة المغنيزيوم في هذا التفاعل $0.6 \mu\text{g}$. تزداد شدة التألق عند معالجة البقعة الرطبة الحاوية على أوكسي كينولينات المغنيزيوم بمحلول NH_3 . تُعرقل شارجبتا Al^{3+} و 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 أخضر عند وضعها تحت مصباح لضوء فوق البنفسجي.

3 - 2 - 2 المجموعة التحليلية الثانية من الشارجبات Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+}

أولاً - تفاعلات شارجبة الزنك Ca^{2+} :

1. التفاعل مع اكرالات الأمونيوم:

تشكل اكرالات الأمونيوم مع شارجبة الكالسيوم راسباً بلورياً أبيض من الشكل $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ، وفق التفاعل التالي:

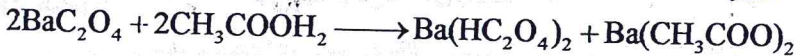


ينوب الراسب المتشكل في الحموض القوية، ولكنه لا ينوب في حمض الخل:



ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الكالسيوم في هذا التفاعل $20 \mu g$.

تعوقل الشارجبتان Sr^{2+} و Ba^{2+} إجراء التفاعل، لأنهما تكونان مع $(NH_4)_2C_2O_4$ رواسب ضعيفة الذوبان تختلف عن راسب اكرالات الكالسيوم بانحلالها في حمض الخل، كما هو موضح في التفاعل التالي:

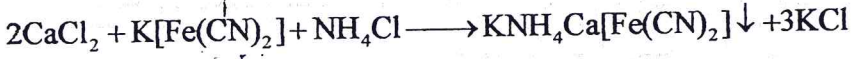


تنفيذ العمل:

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

2. التفاعل مع هكسا سيانوفرات II البوتاسيوم:

يتفاعل هذا الكاشف مع شارجبة الكالسيوم عند $pH > 7$ ، وبوجود كلوريد الأمونيوم، معطياً راسباً بلورياً أبيض ذا التركيب الكيميائي $K_n(NH_4)_mCa[Fe(CN)_6]$ ، حيث تتغير n و m بتغير 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 يشكل الراسب $SrCO_3$ في المحاليل القلوية الحاوية على شارسبة الكربونات. تُعرق الشارجبتان Ba^{2+} و Mg^{2+} هذا التفاعل.

تنفيذ العمل:

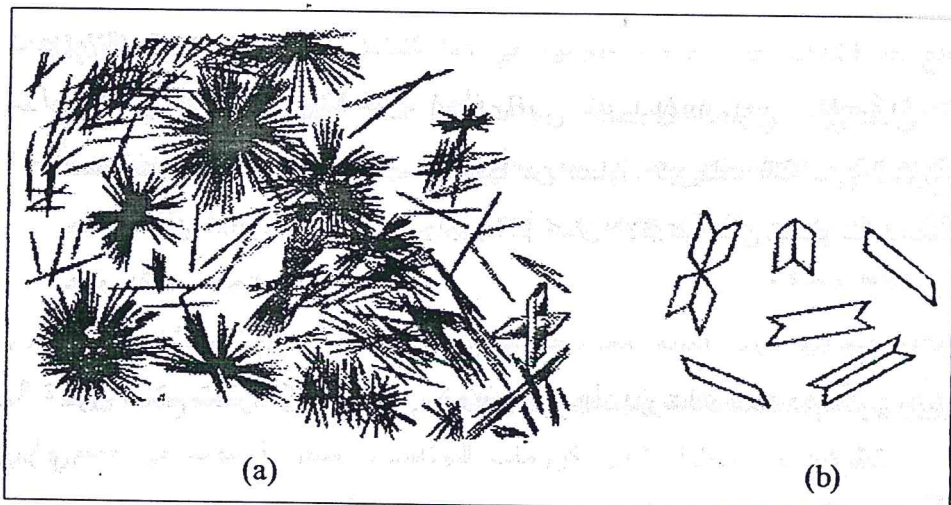
- ضع على شريحة زجاجية قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجبة الكالسيوم، وامزجها مع قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول الكاشف، ثم أضف إلى المزيج الناتج قطرة إلى قطرتين من محلول كلوريد الأمونيوم، وقطرة من الإيتانول، وامزج جيداً. لاحظ ظهور العكر، أو تشكل الراسب البلوري الأبيض.

3. التفاعل مع حمض الكبريت (تفاعل بلوري مجهري):

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

تنفيذ العمل:

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



الشكل (2-4): بلورات $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ المتشكلة في محاليل حمضية
(a) ممددة، (b) مركزة.

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

1. التفاعل مع كبريتات الكالسيوم (محلول مشبع):

يشكل محلول كبريتات الكالسيوم مع شارجية السترنشيوم راسباً بلورياً أبيض اللون صيغته الكيميائية SrSO_4 ، وفق التفاعل التالي:



وبما أن تركيز شارسبة الكبريتات في محلول كبريتات الكالسيوم المشبع صغير ($\sim 4.4 \times 10^{-2} \text{ M}$) فإن الراسب سيتكون متأخراً، وبكمية قليلة (محلول ضعيف العكس)، ولتسريع تشكل SrSO_4 يسخن المحلول. تُعرق شارجية الباريوم إجراء التفاعل، لأنها تكون مع CaSO_4 راسباً بلورياً أبيض اللون من BaSO_4 ، ويظهر مباشرة بعد تبريد المحلول. ولتجنب تأثير الشارجية Pb^{+2} يحل الراسب PbSO_4 في القلويات.

يمكن الكشف عن Sr^{2+} بوجود Ba^{2+} باتباع ما يلي: ترسب الشارجيتين Sr^{2+} و Ba^{2+} بشارسبة SO_4^{2-} ، ثم يضاف محلول EDTA (5%) عند $\text{pH} = 4 - 5$ ، فيذوب SrSO_4 بينما لا يذوب BaSO_4 ضمن الشرطين المذكورين.

تنفيذ العمل:

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

2. اختبار تلون اللهب:

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

قرمزي.

ثالثاً - تفاعلات شارجبة الباريوم Ba^{2+} :

1. التفاعل مع ثنائي كرومات البوتاسيوم:

يشكل ثنائي كرومات البوتاسيوم بتفاعله مع شارجبة الباريوم، بوجود خلات الصوديوم، راسباً بلورياً أصفر اللون، وفق التفاعل التالي:



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



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

يبليغ تركيز CrO_4^{2-} في المحاليل ذات $pH \geq 2.5$ قيمة تجعل جداء انحلال $BaCrO_4$ أقل من جداء انحلال $BaCr_2O_7$. وهذا يفسر سبب سقوط راسب كرومات الباريوم وليس ثنائي كرومات الباريوم في هذا التفاعل. ينحل الراسب $BaCrO_4$ في الحموض القوية، ولكنه لا ينحل في حمض الخل، وفق التفاعل التالي:



يبلغ حد الكشف عن شارجبة الباريوم في هذا التفاعل $0.15 \mu\text{g}$. تُعرقل الشارجبات التالية Fe^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} عملية الكشف، لأنها تُشكل بتفاعلها مع الكاشف كرومات ملونة. بينما لا تُعيق الشارجبتان Ca^{2+} و Sr^{2+} عملية الكشف، لأنها لا تُشكل رواسب 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 شارجبة الباريوم. ثم أضف إليها ثلاث إلى أربع قطرات من محلول خلات الصوديوم، وقطرة إلى قطرتين من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم. سخن الأنبوب في حمام مائي، عندئذ يتكون راسب بلوري أصفر من كرومات الباريوم.

2. التفاعل مع حمض الكبريت، أو مع أحد أملاحه الذوابة:

يتفاعل حمض الكبريت الممدد، أو أحد أملاحه الذوابة مع شارجبة الباريوم معطياً راسباً بلورياً أبيض اللون، من كبريتات الباريوم، وفق التفاعل التالي:



لا ينوب الراسب المتشكل في المحاليل الحمضية القوية الممددة، ولكنه ينوب في حمض الكبريت المركز مشكلاً HSO_4^- . لهذا السبب يحول BaSO_4 إلى BaCO_3 بهدف إذابته:



ولكي يتم تحويل BaSO_4 إلى 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 BaSO_4 مرات عدة بمحلول مشبع بكربونات الصوديوم، حيث يخلط المحلول مع الراسب بشكل جيد في كل

مرة. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الباريوم في هذا التفاعل $0.08 \mu\text{g}$. تُعرفل الشارجبات التالية: Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Pb^{2+} هذا التفاعل، لأنها تُشكل مع شارسبة SO_4^{2-} رواسب قليلة الانحلال.

تنفيذ العمل:

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

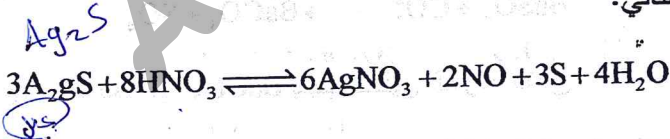
تلون أملاح الباريوم المتطايرة اللهب العديم اللون بلون أخضر مصفرًا.

3 - 2 - 3 المجموعة التحليلية الثالثة من الشارجبات

أولا - تفاعلات شارجبة الفضة Ag^+ : Ag^+ ، Hg_2^{+2} ، Pb^{+2} ، W^{+6}

1. تأثير كبريتيد الهالوجين وكبريتيد الأمونيوم :

يترسب كبريتيد الفضة Ag_2S الأسود عند تفاعل كبريتيد الهيدروجين، أو كبريتيد الأمونيوم مع شرجبة الفضة. لا ينحل كبريتيد الفضة في كبريتيدات ومتعددة الكبريتيدات للعناصر القلوية، ولكن ينحل في الحموض المعدنية بعد طرد حمض الآزوت، وذلك وفق التفاعل التالي:



ولكن تتزايد بشكل ملحوظ انحلالية Ag_2S في الحموض المعدنية، نتيجة تشكل مركبات معقدة AgSH ، $\text{Ag}(\text{SH})_2$ و $\text{Ag}_2\text{S}(\text{SH})_2^{2-}$. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الفضة القيمة $1 \mu\text{g}$. تعمل الشارجبات التالية: Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Bi^{3+} ، Sn^{2+} ، Sn^{4+} على عرقلة الكشف عن الفضة، بسبب تشكيلها للكبريتيدات في المحاليل الحمضية القوية.

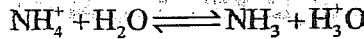
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شرجبة الفضة، ثم أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول CH_3COOH (30 %)، وقطرة إلى

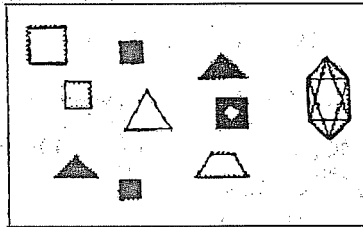
قطرتين من كبريتيد الأمونيوم. لاحظ تشكل راسب أسود من كبريتيد الفضة Ag_2S .

2. تأثير كلوريدات، ويوديدات، وبروميدات العناصر القلوية:

تشكل هذه المركبات عند تفاعلها مع شارجية الفضة رواسب صلبة، $AgCl$ ، AgI ، $AgBr$ ، ملوثة بالأبيض، فالأصفر الباهت، والأخير باللون الأصفر على الترتيب. تردد انحلالية هالوجينات الفضة مع زيادة تركيز Cl^- ، أو Br^- ، أو I^- ، وذلك بسبب تشكل AgX_2^- و AgX_4^{3-} ، وبشكل المعقد AgX_2^{2-} بكميات أقل. ينحل كلوريد الفضة ليس فقط في النشار، وإنما في كربونات الأمونيوم أيضاً، لأن نتيجة التفاعلات حمض - أساس تتشكل كمية كافية من النشار:



لا ينحل AgI في النشار، أما $AgBr$ فينحل جزئياً، وهذا في طبيعته متفق مع جداء الانحلال. ينحل هالوجين الفضة بسهولة في KCN و $Na_2S_2O_3$ ، بسبب تشكل معقدات الفضة السيانيدية، أو الثيوكبريتاتية الأثبت من معقدات الفضة النشارية وسقط عند البلورة البطيئة من المحاليل النشارية الراسب $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ، على شكل بلورات مميزة ناعمة سداسية الزوايا - ثلاثية الزوايا - تحصى الشكل (2-5).



الشكل (2-5): بلورات $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

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

تنفيذ العمل:

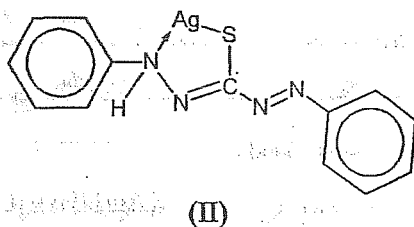
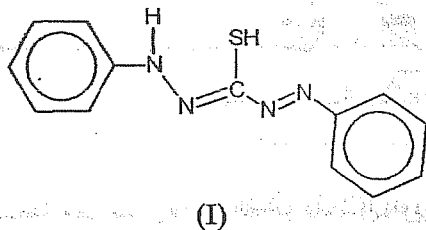
- ضع في أنبوب اختبار ثلاث إلى أربع قطرات من محلول حاو على شارجة الفضة، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض الكبريت (2 M)، أو قطرة من محلول كبريتات معدن قلوي، فيتشكل - عندئذ - راسب بلوري أبيض اللون. ثقل الراسب بالطرد المركزي، ثم اغسله وعالجه بـ 4 - 5 قطرات من محلول النشادر المركز. ثقل من جديد إذا اقتضى الأمر، ثم أضف HNO_3 (1 : 1)، فيتكون - عندئذ - راسب أبيض من AgCl .

- ضع في أنبوب اختبار قطرات من المحلول المنزوس والمحمض بحمض الآزوت، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض كلور الماء (2 M). فيتشكل عندئذ راسب أبيض غير متبلور. ثقل الراسب ثم اغسله بالماء المقطر، بعد ذلك عالجه بقطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول النشادر المركز.

3. التفاعل مع الديتيزون (دي فينيل ثيوكاربازون):

يشكل الديتيزون (الصيغة I) بتفاعله مع شارجة الفضة مركباً معقداً داخلياً (الصيغة II) ملوناً باللون الصففر. يستخلص بالكوروفورم CH_3Cl ، أو رباعي كلور الكربون CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن شارجة الفضة في هذا التفاعل $1 \mu\text{g}$.

تعرقل الشارجتان Hg^{2+} و Cu^{2+} المتوافرة بكميات كبيرة هذا التفاعل. يمكن التخلص من عرقلة Cu^{2+} بإضافة محلول EDTA.



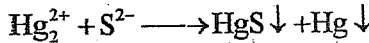
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المراد تحليله، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض الكبريت (2 M). انفصل بإضافة الديتيزون المنحل في رابع كلور الكربون CCl_4 بنسبة % 0.002. لاحظ تلون الطبقة العضوية باللون الأصفر، وهذا يمثل دليل على وجود شارجية الفضة.

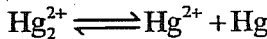
ثانياً - تفاعلات شارجية الزئبق Hg^{2+} :

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

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



يؤدي تقارب كموني إرجاع الثنائيتين $E_{2\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}_2^{2+}}$ و $E_{\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}}$ إلى تحقيق التوازن التالي:



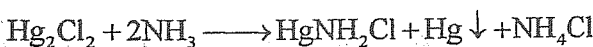
تشكل شارجية الزئبق Hg^{2+} مع معظم المرتبطات مركبات قليلة الانحلال، أو ضعيفة التفكك، وهذا يؤدي إلى اختلال تناسب الـ Hg_2^{2+} . يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبق في هذا التفاعل $5 \mu\text{g}$.

تنفيذ العمل:

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

2. التفاعل مع النشادر:

يشكل النشادر بتفاعله مع كلوريد الزئبق Hg_2Cl_2 راسباً أسود اللون، مكوناً من الزئبق وأمينو كلوريد الزئبق، وفق ما يلي:



يبلغ حد الكشف عن شارجبة الزئبقي في هذا التفاعل 20 µg.

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 (2 M). فيتكون - عندئذ - راسب أبيض من Hg_2Cl_2 . ثقل الراسب المتشكل، ثم عالجه بـ 3 - 4 قطرات من محلول النشادر (25 %)، لاحظ تحول لون الراسب إلى اللون الأسود، نتيجة تشكل $\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$.

3. التفاعل مع حمض كلور الماء (تفاعل تألقي):

يتفاعل حمض كلور الماء مع شارجبة الزئبقي معطياً راسباً أبيض من Hg_2Cl_2 ، يدعى الكالوميل، ويمتلك خاصية التألق بلون برتقالي محمر عند تعرضه للأشعة فوق البنفسجية. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الزئبقي في هذا التفاعل 0.5 µg. لا تعرقل الشارجبات Ag^+ ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Sn^{2+} ، Bi^{3+} إجراء هذا التفاعل، حتى لو بلغ تركيز كل منها مئتي ضعف تركيز Hg_2^{2+} .

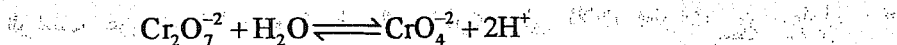
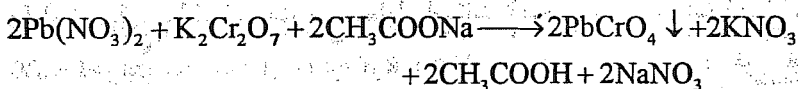
تنفيذ العمل:

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

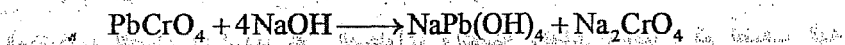
ثانياً - تفاعلات شارجبة الرصاص Pb^{2+} :

1. التفاعل مع ثنائي كرومات (أو كرومات) البوتاسيوم:

يشكل ثنائي كرومات (أو كرومات) البوتاسيوم بتفاعله مع شارجبة الرصاص في وسط معتدل، أو ضعيف الحموضة (محض بحمض الخل) راسباً أصفر اللون من كرومات الرصاص، وفق ما يلي:



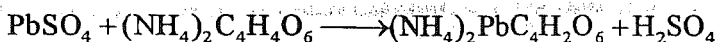
ينحل الراسب PbCrO_4 في هيدروكسيد الصوديوم، وحمض الأزوت المركز، وهو قليل الانحلال في حمض الأزوت الممدد، وحمض كلور الماء الممدد. ولكنه لا ينحل في محلول التشادر، وحمض الخل الممدد:



يسمح تفاعل الانحلال السابق بالتمييز بين الراسب PbCrO_4 ، والراسب BaCrO_4 الذي لا يذوب في هيدروكسيد الصوديوم. يبلغ حد الكشف عن شارجية الرصاص في هذا التفاعل $20 \mu\text{g}$.

تعرقل الشارجيات التالية: Ag^+ ، Hg^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Bi^{3+} عملية الكشف عن Pb^{2+} ، لأنها:

- تشكل مع شارسية الكرومات رواسب ملونة؛
 - ترسب Pb^{2+} على هيئة كبريتات بوجودها (يترسب معها كل من Ba^{2+} و Sr^{2+}).
- ينحل الراسب PbSO_4 في طرطرات أو خلات الأمونيوم بالتسخين، حيث ينتقل الرصاص من الراسب إلى المحلول على هيئة معقد منحل، وفق ما يلي:



تؤدي إضافة CH_3COOH و $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ إلى المحلول الناتج إلى سقوط راسب أصفر من PbCrO_4 .

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول حاوٍ على شارجية الرصاص، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض الخل (2 M)

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

- الكشف عن Pb^{+2} بوجود شارجبات معيقة: ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض الكبريت (2 M). سخن الأنبوب على حمام مائي، ثم قم بتقليل الراسب المتشكل، افصل الراسب عن المحلول، واغسله بالماء المقطر، ثم أضف إليه محلول خلات الأمونيوم (30%). ثقل من جديد، ثم أضف إلى المحلول الناتج قطرتين إلى ثلاث قطرات من كل من: حمض الخل (2M)، وخلات الصوديوم، وثنائي كرومات البوتاسيوم على الترتيب. فيظهر راسب أصفر.

2. التفاعل مع يوديد البوتاسيوم:

يتفاعل يوديد البوتاسيوم مع شارجبة الرصاص مشكلاً راسباً أصفر من PbI_2 ، الذي يتحل بسهولة بالتسخين، ويترسب من جديد عند تبريد المحلول. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الرصاص الثنائية في هذا التفاعل $100 \mu g$.

يذوب الراسب PbI_2 في فائض من محلول يوديد البوتاسيوم مشكلاً معقدات منحلة من $PbI_2(H_2O)$ ، $PbI_3(H_2O)^-$ ، $[PbI_4]^{2-}$. كما تتشكل معقدات مشابهة عند إضافة كمية فائضة من هالوجين الهيدروجين إلى كل من $PbCl_2$ و $PbBr_2$. أما في المحاليل الفلوريدية فيتشكل فقط $PbF(H_2O)_3^+$. بما أن PbI_2 يذبل بصورة أقل من $PbCl_2$ ، فإن راسباً أصفر من يوديد الرصاص سيسقط عند إضافة IK إلى محلول كلوريد الرصاص المشبع.

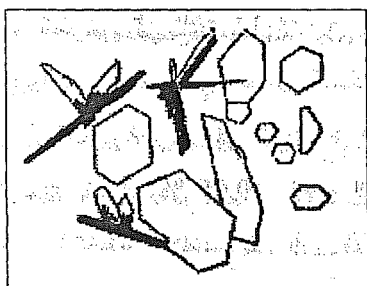
يُعد هذا التفاعل غير انتقائي، لأن الشارجبات والشارسبات التالية: Hg_2^{2+} ، Ag^+ ، Fe^{3+} ، MnO_4^- ، CrO_4^{2-} تتفاعل جميعها مع KI. لذلك عند الكشف عن شارجبة الرصاص يجب فصلها مع الشارجبتين Hg_2^{2+} و Ag^+ على هيئة رواسب كلوريدية $PbCl_2$ ، Hg_2Cl_2 و $AgCl$. يعالج الراسب المتشكل بالماء الساخن، فينحل $PbCl_2$ فقط.

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

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول حاوٍ على شارجية الرصاص، ثم أضف إليها قطرتين من حمض الخل (2 M)، وقطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول KI. فيتشكل عندئذ راسب أصفر PbI_2 . سخن المزيج حتى الغليان، ثم برده حتى درجة حرارة الغرفة، فيسقط - عندئذ - راسب أصفر ذهبي على شكل وريقات مصقولة جميلة.

- ضع قطرة من المحلول المدروس على شريحة زجاجية، ثم أضف إليها قطرة من حمض الخل (2 M)، وقطرة من محلول KI (0.1 M)، فتتشكل - عندئذ - بلورات صفراء ذات شكل مثلثي، أو سداسي الأضلاع، الشكل (2-6).



الشكل (2-6): بلورات PbI_2 .

3. التفاعل مع الديتيزون:

يتفاعل الديتيزون مع شارجية الرصاص في وسط متعادل، أو ضعيف القلوية مشكلاً معقداً داخلياً أحمر اللون. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الرصاص الثنائية في هذا التفاعل $0.8 \mu g$. تتوب ديتيزونات الرصاص في المذيبات العضوية (CH_3Cl , CCl_4)، ولكنها لا تذوب في الماء. يشكل الديتيزون معقدات ملونة مع الشارجيات

التالية: Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ وغيرها من العناصر الأخرى.

يمكن رفع انتقائية الديتيزون، بالقيام بعملية الحجب بكواشف محددة لتوجيه التفاعل بالاتجاه المطلوب. يتفاعل الديتيزون مع كل من الرصاص (II)، والقصدير (II)، والبيزموث (III) فقط إذا أضيف إلى وسط التفاعل بضع قطرات من محلول الستيرات أو الطرطرات (0.1 M) (لمنع تشكل هيدروكسيدات المعادن غير المنحلة)، وبضع قطرات من محلول السيانيد (كاشف حجب)، عندئذ يمكن فصل الرصاص (II) عن البيزموث (III)، بالاستخلاص بحمض الآزوت الممدد ($\text{pH} = 2$)، فيبقى دييتيزونات البيزموث بشكل كامل في الطور العضوي. وللتخلص من عرقلة القصدير (II) تجرى عليه عملية أكسدة أولية. يمكن حجب الرصاص (II) بواسطة محلول EDTA، أو بشارسبة الفوسفات.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول حاوٍ على شارجية الرصاص. أضف إليها بشكل تدريجي محلول النشادر (2 M)، حتى تصبح قيمة $\text{pH} = 8 - 10$. ثم أضف قطرتين إلى ثلاث قطرات من الديتيزون المنحل في رابع كلور الكربون بنسبة (0.05 %). خض المزيج بشدة لمدة نصف دقيقة. لاحظ تغير اللون الأخضر للكاشف إلى اللون الأحمر.

- الكشف عن Pb^{2+} بوجود الشارجات المعرقة: ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، ثم أضف قطرة واحدة من محلول سيانيد البوتاسيوم (0.6 %)، وقطرة من محلول Na_2SO_4 (0.3 %)، بعد ذلك أضف محلول النشادر (10 %) حتى تصبح قيمة $\text{pH} = 8 - 10$ ، وقطرتين إلى ثلاث قطرات من الديتيزون (المنحل في رابع كلور الكربون). خض المزيج بشدة. لاحظ تغير اللون الأخضر للكاشف إلى اللون الأحمر، وهذا يمثل دليلاً على توافر Pb^{2+} في المحلول المدروس.

4. التفاعل مع حمض كلور الماء (تفاعل تألقي):
 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 $PbCl_4^{2-}$ و $PbCl_3(H_2O)$.
 يتألق محلول حمض كلور الماء المبرد مع الرصاص (حتى الدرجة $196^\circ C$ - باستخدام الآزوت السائل) باللون الأزرق في بداية عملية التبريد، والذي يتغير إلى اللون الأخضر عند التجميد. تنتمي الشارجبات التالية: Sb^{3+} ، Bi^{3+} و Pb^{2+} إلى مجموعة الشارجبات الشبيهة بالزئبق، لأن معقداتها الهالوجينية تمتلك تألقاً خاصاً عند الحالة المجمدة. يمكن الكشف عن شارجبة الرصاص في محلول حمض كلور الماء يتأرجح تركيزه بين $1 M$ و $11 M$. ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الرصاص الثنائية في هذا التفاعل $0.8 \mu g$. لا تعرقل الشارجبات التالية: Cr^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Sn^{2+} ، Cd^{2+} ، Mg^{2+} ، K^{2+} ، Ba^{2+} ، NH_4^+ ، Na^+ ، Fe^{3+} ، Al^{3+} ، As^{3+} هذا التفاعل، حتى لو بلغ تركيز كل منها ألف ضعف تركيز شارجبة الرصاص.

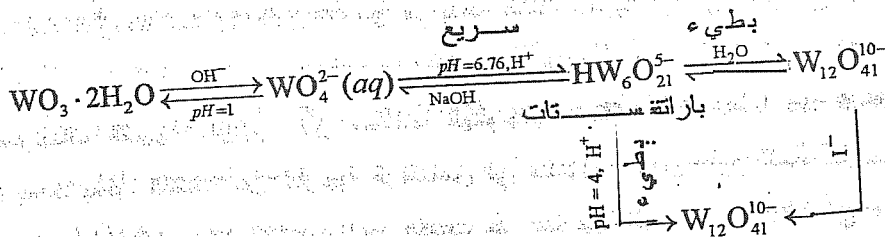
تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة واحدة من محلول حاوٍ على شارجبة الرصاص، وامزجها مباشرة مع قطرة واحدة من حمض كلور الماء ($2 M$)، وقبل أن تجف ضعها في وعاء ديوار مع الآزوت السائل. ارفعها بعد $20 - 30 min$ ، ولاحظ أن تألق البقعة باللون الأزرق قد تغير إلى اللون الأخضر، عند تجمدها.

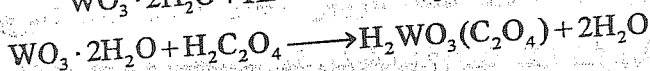
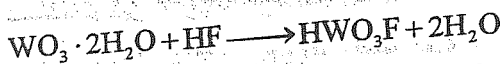
رابعاً - تفاعلات شارجبة التنغستن W^{6+}

1. التفاعل مع حمض كلور الماء، والآزوت، والكبريت:
 يؤدي تحييض محاليل التنغستن (VI) عند درجة حرارة الغرفة، إلى تشكيل راسب أبيض من حمض التنغستن $WO_3 \cdot 2H_2O$ ، الذي يتألف من جزيئات متجمعة تربطها جسور هيدروجينية. وعند التسخين يتحول $WO_3 \cdot 2H_2O$ إلى $WO_3 \cdot H_2O$ ذي اللون الأصفر. يبدأ ترسيب حمض التنغستن عندما $pH = 5.4$ ($K_{sp} = 2.1 \times 10^{-22}$).

علماً أن انحلاليتها في حمض كلور الماء (1 M) تساوي 1×10^{-4} عند الدرجة 25°C . يتعلق تركيز W(VI) وزمن بقاء التتغستن W(VI) بشكل شارد في المحلول بقيمة pH المحلول، وهذا هو سبب أن التفاعلات الخاصة بـ W(VI) مختلفة، ويجب أخذ هذا السبب بالحسبان في أثناء إجراء تفاعلات الكشف عن W(VI). يبين المخطط التالي عملية التوازن بين الأشكال المختلفة للشارجية W(VI):



يمنع كل من حمض فلوريد الهيدروجين، والحموض العضوية (الأكزاليك، والطرطريك، والليمون، وغيرها) ترسيب حمض التتغستن، بسبب تشكيل معقدات ثابتة:

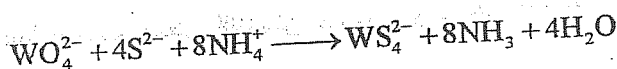


تنفيذ العمل:

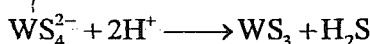
1- ضع في أنبوب اختيار 3 - 5 قطرات من محلول حاوٍ على التتغستات، ثم أضف قطرتين إلى ثلاث قطرات من حمض كلور الماء المركز. سخن المزيج لمدة دقيقتين إلى ثلاث دقائق. لاحظ تغير اللون الأبيض للراسب $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بشكل تدريجي إلى اللون الأصفر لـ $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2. التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين، وكبريتيد الأمونيوم:

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



ويؤدي تحميض الملح الكبريتيدي إلى تفككه، وتشكل كبريتيد أصفر اللون:



يستخدم تفاعل تشكل حمض التنغستين وكبريتيد التنغستين لفصل التنغستين (VI) عن الشوارد الأخرى.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى خمس قطرات من محلول حار على شارجبة التنغستين (VI)، أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول $(NH_4)_2S$ ، ثم أضف بالتدريج حمض كلور الماء (1 M) حتى يتشكل الراسب الأصفر WS_3 .

3. التفاعل مع الزنك المعدني، أو الألمنيوم، وكلوريد القصديري:

يؤدي تفاعل الزنك المعدني مع حمض التنغستين في وسط حمضي، إلى إرجاعه مع تشكيل نواتج مختلطة التركيب لمركبات محتوية على W(V) و W(III) بلون شديد الزرقة. يبلغ حد الكشف عن شارجبة التنغستين في هذا التفاعل $5 \mu g$.

تنفيذ العمل:

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

3-2-4 المجموعة التحليلية الرابعة من الشارجبات

أولاً - تفاعلات شارجبة الزنك Zn^{2+} :

1. التفاعل مع تترارودانو ميركوارت (II) الأمونيوم:

يشكل هذا الكاشف راسباً بلورياً أبيض مع شوارد الزنك $ZnHg(SCN)_4$ في

وسط حمضي ضعيف، وفق التفاعل التالي:

