



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : الكيمياء التحليلية ١

المحاضرة : الرابعة / عملي /

{{ مكتبة A to Z }}



مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



4 إيماء تحليلية عملي

ويؤدي تجميع 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 حاوٍ 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:

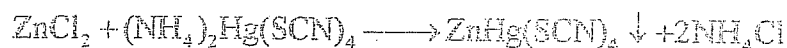
- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول التنغستات، ثم أضف إليهما قطرتين من حمض كلور الماء المركز، وقطعة من الزنك. أعط المزيج فترة للاستراحة. لاحظ بعد ذلك اللون الشديد الزرقة.

3 - 2 - 4 المجموعة التحليلية الرابعة من الشارجبات

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

1. التفاعل مع تقرا روداتو ميركوارت (II) الأمونيوم:

يشكل هذا الكاشف راسباً بلورياً أبيض مع شوارد الزنك $ZnHg(SCN)_4$ في وسط حمضي ضعيف، وفق التفاعل التالي:



ينحل الراسب المتشكل في الحموض القوية، ويتفكك بواسطة القلويات ليشكل راسباً أصفر من HgO . ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الزنك بهذه الطريقة $30 \mu g$. تتشكل بوجود Cu^{2+} بلورات متشابهة بنفسجية اللون، أما بوجود Co^{2+} فينقلب اللون من الأزرق الفاتح (السمائي) إلى الأزرق الغامق، ويتعلق ذلك بتركيز Co^{2+} . تجب الإشارة إلى أن الشوارد Co^{2+} و Cu^{2+} ذات التراكيز المرتفعة بدرجة كافية تشكل مع $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ رواسب زرقاء، وأخرى خشيشية اللون على الترتيب. لذلك يجب ألا يزيد تركيز المحلول $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ عن 0.02% ، و 0.1% في حالة $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

يعرقل هذا التفاعل وجود كمية كبيرة من النيكل والحديد (II)، والحديد (III). يشكل كل من الحديد (II) والنيكل راسباً أخضر اللون، ويشكل الحديد (III) راسباً بنفسجي اللون. إضافة إلى ذلك، يمكن أن يشكل الحديد (III) مركبات معقدة من الشكل $Fe(SCN)_n^{+(3-n)}$ ذات اللون الأحمر. يبعد التأثير المعرقل للحديد (III) بإضافة الفلوريدات، أو الاكزالات، أو الفوسفات. ويعرقل الكشف عن شوارد الزنك كل من Cd^{2+} ، Sn^{2+} . فالتصدير (II) يرجع الزئبق Hg^{2+} إلى Hg ، ويتشكل الراسب Hg_2Cl_2 . عند تنفيذ تفاعل الكشف عن النيكل بوجود كميات غير كبيرة من Co^{2+} ، تنخفض حدود الكشف عن شارجبة الزنك حتى $4 \mu g$ ($pH = 7$)، وحتى $0 \mu g$ في HCl ($0.5 M$).
تفصيل العمل:

- - حضر محلولاً ممدداً لملح الكوبالت بوضع قطرة إلى قطرتين من محلول الكوبالت ($0.1 M$) في بيشر، ثم يمدد بالماء المقطر ($5 - 3 ml$).
- ضغ في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شوارد الزنك، أضف إليها قطرة من محلول الكوبالت الممدد، وقطرتين إلى ثلاث قطرات من الكاشف. قم بحك جدار الأنبوب بواسطة قضيب زجاجي. يتشكل بوجود الزنك راسب أزرق فاتح (سمائي).
- ينصح بإجراء هذه التجربة مع تجربة أخرى مؤكداً فيها وجود الزنك.

2. تأثير الديتزون:

تشكل شوارد الزئبق مركبات معقدة داخلياً، جيدة الانحلال في المذيبات العضوية (CCl_4 و CHCl_3). يختلف هذا المركب عن ديترونات الشارجيات الأخرى، أنه يلون في الوسط القلوي الطور العضوي، والطور المائي - أيضاً - باللون الأحمر. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الزنك المقدار $1 \mu\text{g}$.

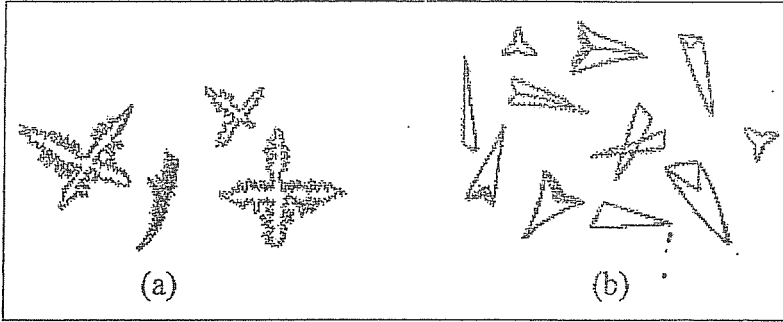
تعمل كل من الشرجيات Ag^+ ، Hg^{2+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Ni^{2+} ، Bi^{3+} على إعاقة جريان هذا التفاعل. ويمكن تخفيفها بثيو كبريتات، أو بالسايانيد، أو ترسيبها على شكل كبريتيدات.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شوارد الزنك، أضف إليها 3 - 4 قطرات من NaOH (2 M). خذ قطرة من المحلول القلوي الناتج، وضعها على ورقة ترشيح. قم بتطيب محيط البقعة بوساطة سيرانك مع محلول الديتزون في CCl_4 . تتشكل حلقة حمراء مميزة، قارنها بتجربة مماثلة للمقارنة. ومن أجل ذلك ضع بالقرب من البقعة السابقة الموجودة على ورقة الترشيح قطرة من محلول NaOH (2 M)، وكذلك رطبها من محيطها بوساطة سيرانك بمحلول الديتزون في CCl_4 ، ولاحظ تشكل بقعة صفراء.
- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المدروس، ثم أضف إليها قطرة من محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 %)، ثم أضف قطرة إلى قطرتين من محلول KCN (10 %)، وقم بتحول pH المحلول حتى 5 - 4 قطرات بوساطة محلول CH_3COOH (20 %). استخلص بوساطة محلول الديتزون في CCl_4 . لاحظ تلون الطبقة العضوية باللون الأحمر عند وجود الزنك.

3. تأثير تقرا رودانو زئبقات (II) الأمونيوم (تفاعل يثوري مجهري):

تشكل شوارد الزنك مع $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ في وسط حمضي ضعيف بلورات مميزة على شكل صليب، شجرية [الشكل (2-4)]، وهي ذات شكل مثلثي، وإبرية في



الشكل (2-7): بلورات $ZnHg(SCN)_4$ ، التي تتشكل في شروط عادية (a) أو بوجود الحموض المعدنية (b) (أو في محاليل ممددة جداً).

محاليل الحموض المعدنية أو الممددة جداً. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الزنك $0.2 \mu g$ ($pH = 7$)، و $0.5 \mu g$ (في $0.5 M HCl$).

تعمل كل من الشرجيات Fe^{2+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Cd^{2+} على عرقلة هذا التفاعل.

تنفيذ العمل:

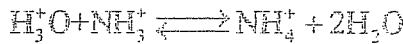
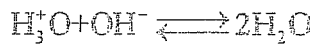
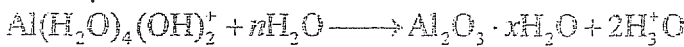
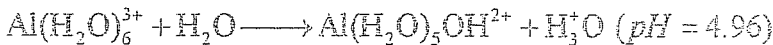
- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول حاوٍ على شارجية الزنك، وضع بالقرب منها قطرة من الكاشف.
- امزج القطرتين بقضيب زجاجي، ثم افحص البلورات المتشكلة تحت المجهر.

ثانياً - تفاعلات شارجية الألمنيوم Al^{3+} :

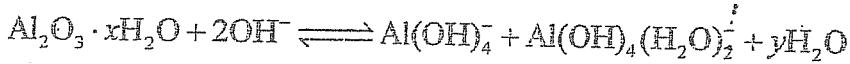
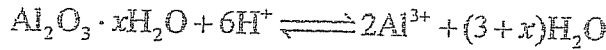
1. تأثير هيدروكسيد الصوديوم (البوتاسيوم) والأمونيوم:

تشكل هذه الهيدروكسيدات مع شارجية الألمنيوم راسباً أبيض اللون، وهو

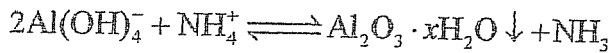
هيدروكسيد الألمنيوم ($pH = 4 - 4.46$)، وفق التفاعلات التالية:



توضح هذه التفاعلات بصورة مبسطة مخطط تشكل هيدروكسيد الألمنيوم. أما في المحاليل الحمضية الضعيفة فتسود الشرجبات $Al_2(OH)_2^{2+}$ و $Al_{13}(OH)_{12}^{7+}$. يُعدّ هيدروكسيد الألمنيوم مركباً منبذياً:



يترسب $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ بشكل كامل عند $pH \sim 5$ ، وينحل الراسب عند $pH > 10$ مع تشكل معقدات هيدروكسيلية. ويمكن بإضافة NH_4Cl إلى المحلول القلوي تخفيض pH المحلول وترسيب هيدروكسيد الألمنيوم، وفق التفاعل التالي:



ولكن لا يترسب هيدروكسيد الألمنيوم بوجود F^- و $C_2O_4^{2-}$ ، وشوارد الطرطرات، ويعود السبب في ذلك إلى تشكل مركبات معقدة ثابتة، مثل AlF_6^{3-} ، $Al(C_2O_4)_3^{3-}$ ، $AlOH(H_2C_2O_4)_2^{6-}$.

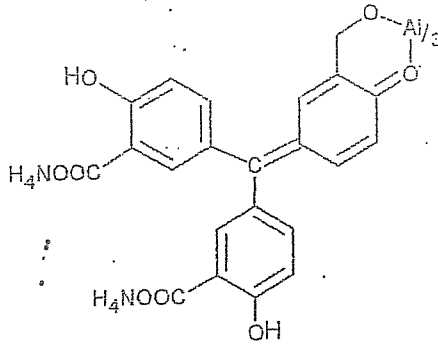
تنفيذ العمل:

- صنع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول يحتوي على شارجية الألمنيوم، أضف إليها بحدز قطرات من $NaOH$ (2 M)، أو KOH ، حتى يتشكل راسب أبيض من هيدروكسيد الألمنيوم.

- ينوب هذا الراسب عند إضافة كمية زائدة من القلوي، ويتشكل من جديد هيدروكسيد الألمنيوم الراسب، إذا أضيف NH_4Cl الصلب، بعد تسخين المزيج.

2. تأثير الألومينون:

يشكل هذا الكاشف معقداً أحمر اللون مع شارجية الألمنيوم، وتكون له البنية المبينة أدناه. لا يتفكك هذا المعقد عند تأثير النشادر أو كربونات الأمونيوم. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الألمنيوم $2 \mu g$. تعمل الكميات الكبيرة للفوسفات، والاكزالات، والفلوريدات على رفع حد الكشف. ويبعد التأثير المعرقل للحديد (II) بفصله على شكل



معقد $Fe(SCN)_n^{+(3-n)}$. ويتخرب الطلاء الذي يتشكل بواسطة الكروم (II)، أو الكالسيوم مع الألمنيوم عن طريق التشادر، أو كربونات الألمنيوم.

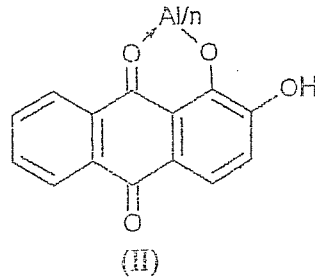
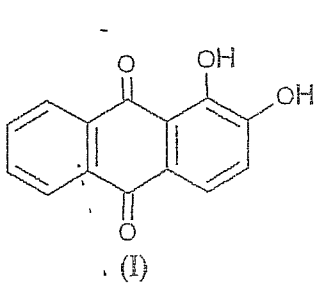
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجية الألمنيوم، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من الألومينون، وسخن على حمام مائي.

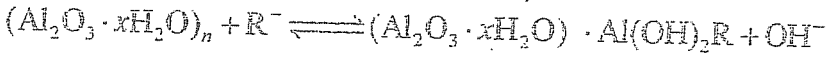
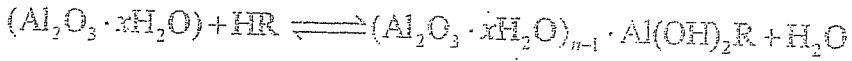
- أضف بعد ذلك محلول التشادر حتى انتشار رائحة التشادر، وكذلك قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول كربونات الألمنيوم. يتشكل طلاء ألومينية قطنية.

3. تأثير الأليزارين الأحمر S (I):

يشكل هذا الكاشف مع Al^{3+} في وسط قلوي راسباً أحمر قاني اللون على شكل طلاء [المركب II]:



يمثل الراسب المتشكل مركباً ادمصاصياً لهيدروكسيد الألمنيوم والأليزارين. يتفاعل الأليزارين أو شوارده مع شوارد الألمنيوم على سطح الهلام النظيف لهيدروكسيد الألمنيوم، وفق ما يلي:



جيل

طلاء

ولكن لا يؤدي هذا التفاعل إلى تشكيل AlR_3 على هيئة طور منفصل، وترتبط شوارد الألمنيوم بالأليزارين، وتبقى موجودة في تركيب الهلام النقي.

ويعمل كل من الشارجبات Fe^{2+} ، Cr^{3+} ، Mn^{2+} على عرقلة الألمنيوم المراد تحديده، لأنها تشكل غراء اليزارينا ملونا. ولذلك يستخدم $K_4[Fe(CN)_6]$ من أجل تغليف شارجبات العناصر المذكورة أعلاه، والذي يشكل مع هذه الشارجبات المعرقة مركبات غير منحلة في الماء، هكسوسيانوفرات. يمكن تنفيذ تفاعل الكشف عن الألمنيوم بالطريقة النقطية، وكذلك في الأنبوب، حيث يبلغ حد الكشف عن شارجبة الألمنيوم عند تنفيذ التفاعل بالطريقة النقطية $0.15 \mu g$.

تنفيذ العمل:

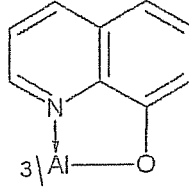
- ضع قطرة من محلول $K_4[Fe(CN)_6]$ على ورقة ترشيح، ثم ضع في مركز البقعة الرطبة قطرة من المحلول الذي يحتوي على شارجبة الألمنيوم. وبعد ذلك، انقل أيضا قطرة من الكاشف، وعالج البقعة بالنشادر الغازي، وذلك بوضع الورقة فوق قارورة مثقبة تحتوي على محلول النشادر المركز. ثم عالج البقعة البنفسجية المتشكلة بمحلول CH_3COOH (1M). ينقلب عندئذ اللون البنفسجي للكاشف إلى اللون الأصفر، ويمكن أن نشاهد لونا أحمر ولونا أحمر لغراء الألوميني.

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات لمحلول حمضي يحتوي على شارجبة الألمنيوم، ثم أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول الأليزارين، وكذلك خلات الصوديوم الصلبة، حتى الوصول إلى وسط حمضي ضعيف، ثم سخن المزيج.

4. تأثير 8 - أوكسي كينولين:

يشكل هذا الكاشف مع الألمنيوم عند $pH = 4.5 - 10$ مركبات معقدة داخلية

من الشكل:



تعدّ أوكسي كينولينات الألمنيوم قليلة الانحلال في الماء، وتستخلص جيداً بواسطة المذيبات العضوية ($CHCl_3$ ، CCl_4 ، الكحولات، الكيتونات). تتلون نواتج الاستخلاص باللون الصفّر، وهي تتألق بشدة لتعطي اللون الأخضر. يجرى تفاعل الفلورة بدون القيام بعملية استخلاص أولية بالطريقة النفطية على ورقة ترشيح.

يبلغ حد الكشف عن شرجية الألمنيوم $0.008 \mu g$. ويصل حد الكشف عن شارجية الألمنيوم عند استخلاص أوكسي كينولينات الألمنيوم بالكلوروفورم، إلى القمة $0.004 \mu g$.

يُعيق الكشف عن الألمنيوم كل من الشرجيات Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} ، Zn^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{4+} ، Sn^{2+} ، التي تشكل مع أوكسي كينولين مركبات متألقة أيضاً. يعمل كل من Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Cu^{2+} ، Fe^{3+} على إخماد فلورة أوكسي كينولينات الألمنيوم، عندما يكون محتواها أكبر من 100 ضعف من كمية الألمنيوم. ولكن يمكن فصل Al^{3+} عن معظم الشرجيات باستخلاص أوكسي كينوليناته عندما $pH = 9$ ، بوجود مواد تغليف مناسبة (حمض الطرطير، وسيانيد البوتاسيوم، وفوق أكسيد الهيدروجين، وغيرها).

تنفيذ العمل:

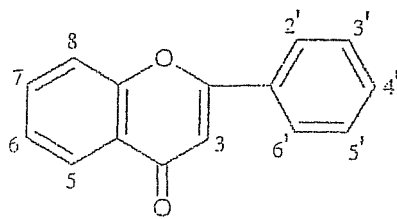
- ضع قطرة من محلول يحتوي على شارجية الألمنيوم، على ورقة ترشيح، وقطرة من محلول الخلّات الواقي ($pH = 6.5 - 9.5$)، ثم قطرة من محلول أوكسي كينولين في الايتانول (0.03 %). لاحظ تلون البقعة الرطبة تحت تأثير الضوء فوق البنفسجي.

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى خمس قطرات من محلول ملح الألمنيوم، أضف إليها محلول الخلات الوافي ($pH = 6.5 - 9.5$). أغلق بعد ذلك الأنبوب بشكل محكم، استخلص لمدة دقيقة إلى دقيقتين. لاحظ تلون الطور العضوي باللون الأصفر، والذي يدل على وجود شارجية الألمنيوم. ومن أجل الكشف الدقيق عن الألمنيوم، يمكن إجراء الاستخلاص بإضافة قطرة إلى قطرتين من محلول الأليزارين الذي يشكل غراء الأليزارين الأحمر اللون. لاحظ تألق الطور العضوي باللون الأخضر تحت تأثير الضوء فوق البنفسجي.

5. تأثير المورين، كفيرتستين (تفاعل التألق):

من البلورات الطبيعية للمركب R - مشتقات أوكسي فلافون، يمكن ذكر المركب

التالي:



يستخدم المورين (3, 5, 7, 2', 4' - بنتا أوكسي فلافون) من أجل الكشف عن الألمنيوم، وكذلك الكفيرتستين (3, 5, 7, 3', 4' - بنتا أوكسي فلافون)، اللذين يشكلان مع شارجية الألمنيوم عند $pH = 4 - 6$ معقدات تتألق باللون الأصفر المخضر ($Al : R = 1:1$). يمكن إجراء التفاعل مع الكفيرتستين في أنبوب اختبار، وكذلك على ورقة ترشيح. يبلغ حد الكشف في الحالة الأولى $0.03 \mu g$ ، وفي الحالة الثانية $0.005 \mu g$.

تعمل الشارجيات التالية: Sc^{2+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Th^{4+} , Zn^{2+} على عرقلة الكشف عن شارجية الألمنيوم، ولا تشكل هذه الشارجيات معقدات متألقة أيضا. كما تعمل كل من Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} على إخماد تألق معقدات الألمنيوم مع الكفيرتستين، إذا بلغ محتواها ما يعادل 100 ضعف من محتوى الألمنيوم. يختلف المورين عن الكفيرتستين بصورة كبيرة في تألقه على ورقة الترشيح. لذلك

يجرى التفاعل مع المورين في أنبوب اختبار. ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الألمنيوم المقدار $0.005 \mu\text{g}$. وتجدر الإشارة إلى أن الشارجبات التي تم ذكرها، تعمل على عرقلة الكشف عن شارجبة الألمنيوم حتى في حالة الكفريتستين أيضاً.

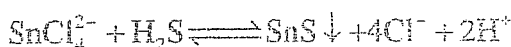
تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول يحتوي على شارجبة الألمنيوم، وقطرة من محلول الخلّات الواقي ($pH = 4 - 5$)، ومن ثم قطرة من محلول الكفريتستين الايتانولي (0.1%). قم بحذر بتجفيف البقعة الرطبة، ولاحظ ظهور التفلور الأصفر - المخضر في ضوء ما فوق البنفسجي.

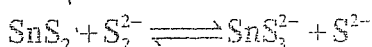
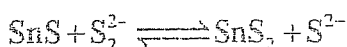
ثانياً - تفاعلات شارجبة القصدير Sn^{+2} :

1. تأثير كبريت الهيدروجين:

يشكل كبريت الهيدروجين مع شارجبة القصدير الثنائية في وسط حمضي قوي ($2M \text{HCl}$) راسباً بلون الشكولاته، وفق التفاعل التالي:



ويبلغ حد الكشف عن شارجبة القصدير الثنائية $1.5 \mu\text{g}$. ينحل كبريتيد القصدير الثنائي في HCl المركز مشكلاً معقدات كلوريدية. وهو لا ينحل في محاليل كبريتيدات المعادن القلوية، والألمونيوم، ويعود السبب في ذلك إلى خصائص SnS الأساسية (القلوية). ولكنه ينحل بسهولة في متعدد كبريتيد الألمونيوم، الذي يعمل أولاً على أكسدة SnS إلى SnS_2 ، وينحل بعد ذلك ليشكل ملحاً كبريتياً، كما هو مبين في التفاعلين التاليين:



تنفيذ العمل:

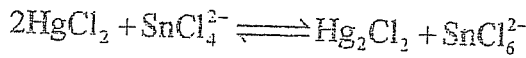
ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة القصدير الثنائية، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول

HCl (2 M)، ثم مرر H_2S داخل المزيج. لاحظ تشكل راسب بني اللون (بلون الشكولاتة).

- افصل الراسب، ثم أضف إليه عدة قطرات من محلول $(NH_4)_2S_2$ ، ولاحظ انحلال الراسب. أضف إلى المحلول الناتج HCl (2 M)، حتى الوصول إلى وسط حمضي. لاحظ سقوط راسب أصفر - ذهبي من SnS_2 .

2. تأثير كلوريد الزئبق الثنائي:

تعمل شارجبة القصدير الثنائية على إرجاع شارجبة الزئبق الثنائية إلى Hg_2^{2+} ، في وسط محمض بحمض كلور الماء، ويتشكل - عندئذ - راسب أبيض، يُدعى الكالوميل:



يسود راسب الكالوميل تدريجياً في زيادة من شارجبات القصدير الثنائي، ويعود السبب في ذلك إلى إرجاع Hg_2^{2+} إلى معدن الزئبق. ويبلغ حد الكشف عن شارجبة القصدير الثنائية $12.5 \mu g$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول محمض بحمض كلور الماء يحتوي على شارجبة القصدير الثنائية، وأضف إليها قطرة من محلول نترات الزئبق (II). لاحظ سقوط راسب أبيض اللون حبيبي من Hg_2Cl_2 ، الذي يأخذ بالاسوداد تدريجياً.

رابعاً - تفاعلات شارجبة القصدير Sn^{4+} :

1. إرجاع القصدير (IV) إلى قصدير (II) بالمعادن:

يستطيع معدن الحديد إرجاع القصدير (IV) فقط إلى قصدير (II). ويستطيع كل من Mg و Al (كعناصر صلبة) إرجاع القصدير Sn^{4+} إلى القصدير المعني Sn، وذلك في وسط قليل الحموضة. ولكن ينحل القصدير الحر عند تأثره بحمض كلور الماء المركز ليشكل Sn^{2+} .

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول محمض بحمض كلور الماء يحتوي على شارجبة القصدير (IV)، وأضف إليها قطرة من محلول HCl المركز. وبرادة حديد، ثم سخن حتى ظهور فقاعات. اسكب المحلول في أنبوب اختبار آخر، ثم أضف إليه قطرتين من محلول $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ، لاحظ سقوط راسب أبيض اللون حريري من Hg_2Cl_2 .

2. تأثير ثنائي ميثيل غليوكسيم:

يشكل هذا الكاشف مع شارجبة القصدير (II) وشارجبة القصدير (IV)، بوجود شارجبة الحديد (II)، محفدا مختلطا من $\text{Fe}^{+2} - \text{Sn}^{+2}$ - ثنائي ميثيل غليوكسيم أحمر اللون، الذي يستخلص بالبوتانول. ويبلغ حد الكشف الموافق لهذا التفاعل $10 \mu\text{g}$. ويمكن الكشف عن شارجبة القصدير (IV) بوجود كميات كبيرة من المعادن القلوية، والمعادن القلوية الترابية، وكذلك الشارجبات Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Fe^{3+} ، Zn^{2+} ، Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Pb^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، وكذلك حتى بوجود كميات من كل من Hg^{+} ، Hg^{2+} ، Bi^{3+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+} تساوي 50 ضعفا من كمية القصدير. ويجب عند زيادة شارجبات Fe^{+3} القيام بغلي المحلول مع برادة الحديد حتى الوصول إلى حجم ضئيل للمحلول.

يعمل الكوبالت على عرقلة تحديد القصدير، إذا كان تركيزه في المحلول المدروس أكبر من تركيز Fe^{2+} ، لأن الكوبالت يشكل في الوسط القلوي مركبات مع ثنائي ميثيل غليوكسيم. وإذا فاق تركيز Fe^{2+} تركيز الكوبالت يمكن الكشف عن القصدير بصورة جيدة.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها 3 - 5 قطرات من محلول HCl (1:1)، وبرادة الحديد، ثم سخن حتى ظهور فقاعات الهيدروجين. يعمل الحديد المعدني على إرجاع Sn^{4+} إلى Sn^{2+} ، وتنقل إلى المحلول الشارجبات Fe^{2+} .

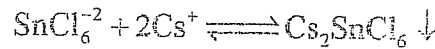
- افصل المحلول عن برادة الحديد، ثم أضف إليه 3 - 5 قطرات من محلول ثنائي ميثيل غليكسيم 1%، ومحلول NaOH 30% حتى الوصول إلى وسط قلوي. استخلص عندئذ باستخدام N - بوتانول. يتلون الطور العضوي بوجود القصدير باللون الأحمر. أما في حالة اختواء المحلول على زيادة من Co^{2+} ، فتضاف قطرتان إلى ثلاث قطرات من محلول FeSO_4 ؛ بحيث تصبح Fe^{2+} أكبر كمية من Co^{2+} .

3. تأثير كلوريد السيزيوم أو الروبيديوم (تفاعل بلوري مجهري):

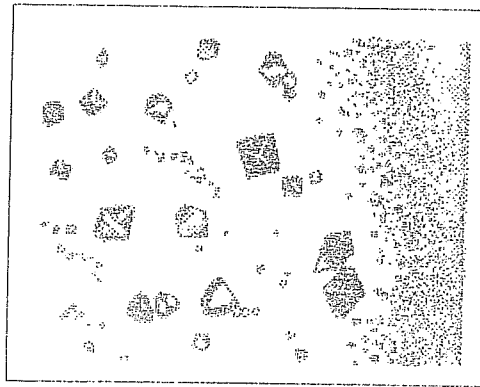
يتشكل عند إضافة CsCl أو RbCl الصلب إلى محلول يحتوي شرجيات القصدير

(IV)، بلورات ملساء شفافة ثمانية الوجوه من Rb_2SnCl_6 أو Cs_2SnCl_6 [الشكل

:(2-7)]



ويبلغ حد الكشف عن شارجية القصدير (IV) في هذا التفاعل $0.1 - 0.2 \mu\text{g}$. تشكل شوارد الأمونيوم بلورات مشابهة أيضاً لهذه البلورات مع SnCl_6^{2-} . وتكون البلورات $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ - عادةً - أكبر وأكثر صحة من البلورات Rb_2SnCl_6 . ويبلغ حد الكشف عن شارجية القصدير (IV) في هذه الحالة $2.5 \mu\text{g}$. يُعدُّ تفاعل الكشف عن شارجية القصدير (VI) تفاعلاً انتقائياً، حيث يتم أولاً فصل الشارجيات الموجبة التي تشكل رواسب مع شارجيات الكلوريد.



الشكل (2-7): بلورات Rb_2SnCl_6 .

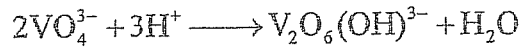
تنفيذ العمل:

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول يحتوي على شارجية القصدير (IV)، ثم ضع عليها كلوريد السيزيوم، أو الروبيديوم المتبلور. لاحظ ظهور راسب أبيض حول البلورات. افحص بالمجهر البلورات الصغيرة، التي تمتلك شكلا ثماني الوجود. تتشكل عادة البلورات الأكبر حجما عند حواف الراسب.

خامسا - تفاعلات شارجية الفاناديوم V^{5+} :

1. تأثير الحموض:

تتعلق حالة شارجيات شوارز الفاناديوم (V) في المحلول المائي بتركيز شارجيات الهيدروجين. وتأخذ في الوسط القلوي الشارسية VO_4^{3-} ، وتتشكل عند تحميض المحلول شارجيات أكثر تعقيدا:



وتتوفر الشارسية $V_{10}O_{28}^{(6-n)}$ عند $pH = 1 - 2$ ، بينما تتوافر الشارجيتان VO_2^+ و VO^{3+} في وسط حمضي قوي (4 M وأكبر). تكون محاليل الفانادات عديمة اللون عند قيم pH مرتفعة، ولكن تتلون باللون الأصفر، وبعد ذلك باللون البرتقالي عند قيم pH أخفض، نتيجة لتشكل فانادات متعددة معقدة التركيب.

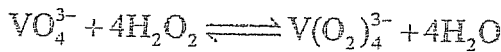
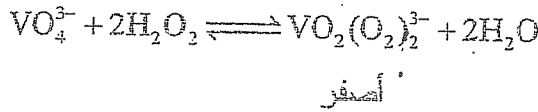
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجية الفاناديوم (V)، وأضف إليها قطرة فقطرة من محلول H_2SO_4 (1 M). لاحظ تغير اللون من عديم اللون إلى البرتقالي.

2. تأثير فوق أكسيد الهيدروجين:

يشكل فوق أكسيد الهيدروجين مع شارجية الفاناديوم (V) في وسط حمضي $[V(O_2)](SO_4)_3$ مركبات فوق أكسيد ذات لون أحمر بني، $V(O_2)^{3+}$ و $VO(O_2)^+$. تبلغ شدة اللون للمركبات فوق الأكسيدية قيمتها العظمى

عندما تكون نسبة المكونات 1:1، وحموضة المحلول أقل من 9 مول H_2SO_4 لكل مول واحد من الفاناديوم. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الفاناديوم $50 \mu g$. يتشكل حمض أورثو بير أوكسي الفاناديوم الأصفر $VO_2(OH)_3$ بوجود زيادة من H_2O_2 (أو H_2SO_4). وتمتلك فوق أوكسي المركبات تراكيب مختلفة، وألواناً مختلفة في الوسط القلوي:



أزرق - بنفسجي

يمكن التخلص من التأثيرات المعرقة لكل من الحديد (III) والتيتانيوم (IV) عن طريق إضافة الفوسفات والفلوريدات، التي تشكل مع الشارجيات المشار إليها معقدات ثابتة عديمة اللون، TiF_6^{2-} ، FeF_6^{3-} ، $Fe(HPO_4)^+$.

يشكل التنغستين (VI) معقدا عديم اللون $W_2O_{11}^{2-}$ مع H_2O_2 . ويشكل الموليبدينيوم (VI) معقدا أحمر اللون $Mo_2O_{11}^{2-}$ في وسط نشادري، يتغير عند تحميض الوسط إلى لون أصفر. لذلك يضاف حمض الأكراليك للتقليل من تأثير شرجيات التنغستين والموليبدينيوم. تُستخلص مركبات الكروم فوق أكسيدية ذات اللون الأزرق بواسطة الايتر ثنائي الايثيل. يزداد حد الكشف عن شارجية الفاناديوم (V) بوجود اليوديدات، والبروميدات، وكذلك بوجود شارجيات المعادن الملونة.

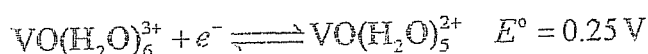
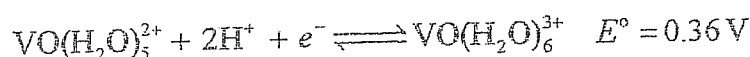
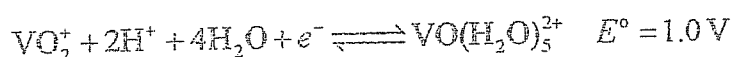
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الفاناديوم (V)، وأضف إليها قطرتين من H_2SO_4 (4 M)، واتركها لمدة دقيقة، ثم أضف إليها قطرتين من محلول H_2O_2 (3 %). لاحظ تلون المحلول بلون بني محمر.
- امزج على شريحة من الخزف قطرة من المحلول المدروس، وقطرة من محلول H_2SO_4 (20 %). وبعد دقيقتين إلى ثلاث دقائق أضف إلى المزيج قطرة من محلول H_2O_2 (1 %) لاحظ ظهور اللون البني المحمر، أو الوردي، الذي يتعلق

بتركيز الفاناديوم في المحلول المدروس. وينصح باستخدام عينة مقارنة عندما يكون تركيز الفاناديوم صغيراً.

3. تأثير المعادن (Zn و Al و Cd):

تستطيع هذه المعادن إرجاع شارجية الفاناديوم (V) في وسط حمضي، بصورة تدرجية، لتشكل الشارجيات V^{4+} ، V^{3+} و V^{2+} ذات اللون المميز. تتشكل أولاً الشارجية $VO(H_2O)_5^{2+}$ ذات اللون الأزرق، وبعد ذلك تتشكل الشارجية المائية $VO(H_2O)_6^{3+}$ ذات اللون الأخضر، وفي النهاية الشارجية $VO(H_2O)_8^{2+}$ ذات اللون البنفسجي، وفق ما يلي:

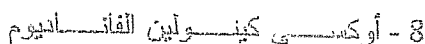


وإذا توازنت في المحلول في آن واحد كل من $VO(H_2O)_5^{2+}$ و $VO(H_2O)_6^{3+}$ ، يمكن تشكيل مركب مرحلي بني اللون، يمتلك مجموعة جسرية VOV^{4+} .
تفصيل العمل:

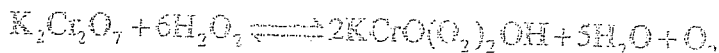
- نضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الفاناديوم (V)، وأضف إليها قطرتين من H_2SO_4 (2 M)، وقطعة من الزنك. لاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي - المزرقي.

4. تأثير 8 - أوكسي كينولين:

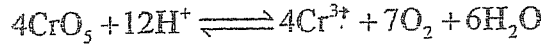
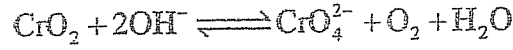
يشكل هذا الكاشف مع الشارجية VO_3^- في وسط محمض بكمض الخل، مركباً لا يذوب في الماء، يستخلص بوساطة الكلوروفورم. تختلف بنية هذا المركب عن بنية أوكسي كينولينات لمعادن كثيرة. وقد يشكل 8 - أوكسي كينولين مع حمض الفاناديوم أثير 8 - أوكسي كينولين الفاناديوم، يبلغ حد الكشف عن شارجية الفاناديوم (V) القيمة $2.4 \mu g$. تُعزل الشارجيات Fe^{3+} ، Cu^{2+} ، Ti^{4+} هذا الكشف، ولذلك يُستخدم EDTA لتعويض هذه الشارجيات من التأثير المعرقل هذا.



ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول EDTA المشبع، ومن ثم أضف خلاصة الأمونيوم لجعل pH المحلول في حدود 5 - 4، وبعد ذلك قم بالاستخلاص عن طريق استخدام محلول 8 - أوكسي كينولين 1 % في الكلوروفورم. لاحظ تكون الطبقة العضوية باللون الأحمر، مما يدل على وجود شارجبة الفاناديوم.

[illegible]

لا تكون المركبات الفوق أكسيدية للكروم ثابتة في المحاليل المائية، وتُعدُّ ثابتة في المذيبات العضوية (الايتر ثنائي الايتيل، والكحول الأميلي، وغيرها):



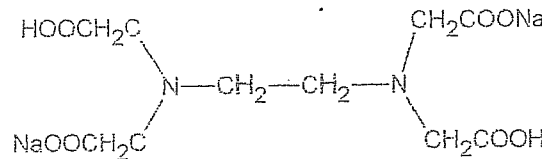
يبلغ حد الكشف عن شارجبة الكروم III في هذا التفاعل القيمة $10 \mu\text{g}$. ويُعدّ هذا التفاعل من الناحية العملية من التفاعلات الانتقائية لشارجبة الكروم III. ويعمل الفاناديوم على عرقلة الكشف عن شارجبة الكروم III، عندما تكون نسبة وجودهما هي $V : Cr = 5 : 1$.

تنفيذ العمل:

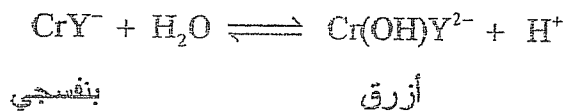
- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة الكروم III، وأضف إليها بالتقطير محلول NaOH (2M)، حتى ظهور راسب هيدروكسيد الكروم، ومن ثم تابع حتى انحلاله وتشكل معقد هيدروكسيلي. أضف بعد ذلك قطرة من محلول H_2O_2 30 %، أو 6 - 8 قطرات من محلول H_2O_2 3 %، وسخن المزيج. لاحظ تشكل محلول الكرومات الأصفر.
- برد المحلول وخذ جزءاً منه، ثم أضف إليه قطرة من محلول H_2O_2 3 %، وعدة قطرات من الايتر، وقطرة قطرة من محلول حمض الكبريت (1 : 4). استخلص المركب فوق الأكسيدي للكروم المتشكل بواسطة الايتر، ولاحظ تكون طبقة الايتر باللون الأزرق.

2. تأثير الايتيل ثنائي أمين رباي خلات الصوديوم ($\text{Na}_2 - \text{EDTA}$):

يشكل EDTA مع شارجبة الكروم III عند $\text{pH} = 4 - 5$ مركباً معقداً بنفسجي اللون، تركيبه CrY^{4-} ، حيث تمثل Y^{4-} شارجبة EDTA:



يجري هذا التفاعل بصورة بطيئة جداً عند درجة حرارة الغرفة، وذلك لأن المعقد المائي $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ من المعقدات الخاملة، حيث إن فترة تبادل نصف جزيئات الماء $\tau_{1/2}$ في المعقد المائي للكروم الثلاثي تساوي 50 ساعة. ولكن بالتسخين تزداد سرعة التفاعل، وتتشكل عند $pH = 4 - 7$ معقدات ذوات التركيب $\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}^{2-}$ ، والمعقد CrY^- البنفسجي اللون، والذي ينقلب إلى الأزرق عند جعل الوسط قلويًا:



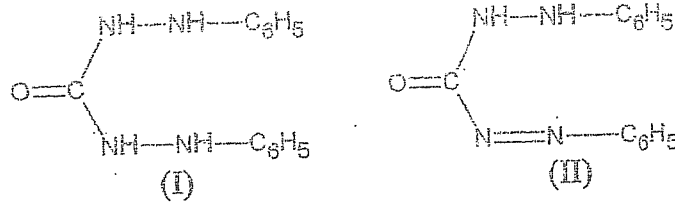
ويشكل EDTA معقدات ملونة أيضاً مع Fe^{3+} ، Cu^{2+} ، Co^{2+} ، Ni^{2+} ، لذلك فهي تستطيع أن تعرقل الكشف عن الكروم (III). وبالتالي فإن الشارجبة Fe^{3+} تشكل مع EDTA معقداً أكثر استقراراً من CrY^- ، وهو ذو لون أصفر - فاتح، مما يؤدي هذا إلى جعل رؤية اللون البنفسجي للمعقد CrY^- غير واضحة. وقد يظهر اللون البنفسجي عند زيادة كل من الشارجبتين Co^{2+} و Ni^{2+} ، الشبيه بلون معقد الكروم. ويعرقل الكشف عن الكروم III كل من الشارجبتين الأوكزالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ والنترات NO_3^- .

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول يحتوي على شارجبة الكروم III، وأضف إليها 3 - 5 من محلول CH_3COOH (30 %) ، وكذلك 12 - 15 قطرة من محلول EDTA (5 %) (حتمًا يجب أن يضاف EDTA بكمية زائدة)، تأكد من أن pH المحلول يساوي 4 - 5، ثم سخن المزيج على حمام مائي. لاحظ ظهور اللون البنفسجي، مما يدل على وجود الكروم III.

3. تأثير ثنائي فينيل كاربازيد (I):

يتفاعل ثنائي فينيل كاربازيد (I) مع الشارجبة Cr^{2+} في وسط حمضي قوي، ويظهر -- عندئذ -- اللون البنفسجي. يستطيع الكروم (VI) أكسدة ثنائي فينيل كاربازيد في الأوساط الحمضية إلى ثنائي فينيل كاربازون (II)، ويرجع إلى Cr^{3+} :



تشكل شوارد Cr^{3+} مركباً معقداً داخلياً أحمر - بنفسجي اللون مع ثنائي فينيل كاربازون. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الكروم III في هذا التفاعل $10 \mu\text{g}$ ، لأن شارجبة الكروم III قد تتأكسد بسهولة (بوجود $\text{NaOH} + \text{Br}$ ، $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، Na_2O_2) إلى شارجبة الكروم VI، وبالتالي يمكن استخدام التفاعل مع ثنائي فينيل كاربازيد من أجل الكشف عن الكروم VI والكروم III. ويصبح الكشف عن الكروم بهذه الطريقة انتقائياً بوجود الفلوريد و EDTA كمواد تخفيف للشرجبات المعرقة.

تفذية العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المدروس الحاوي على شارجبة الكروم VI، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول NaF المشبع، وكذلك قطرة إلى قطرتين من محلول EDTA (5 %)، ثم قطرة من H_2SO_4 المركز و قطرة إلى قطرتين من المحلول الإيثانولي 1% للكاشف. استخلص بواسطة الكحول الإيزواميلي.

- لاحظ تلوّن الطور العضوي باللون البنفسجي، إذا احتوى المحلول على الكروم VI (Cr^{6+}). ولكن إذا احتوى المحلول على الكروم الثلاثي Cr^{3+} فيجب القيام بعملية أكسدة إلى Cr^{6+} قبل كل شيء.

سابعاً - تفاعلات شارجبة الموليبدنيوم Mo^{4+} (VI):

1. تأثير الحموض:

يؤدي التفاعل بين الحموض ومحلول الموليبدات إلى ترسيب راسب أبيض من حمض الموليبدنيوم $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ أو $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ وهو خافاً لحمض التنغستن ينحل في زيادة من HCl (1:1) ليشكل المركب MoO_2Cl_2 .

توجد في المحاليل القلوية، في الأغلب، الشارسيات MoO_4^{2-} ، وتتبلور شارسيات الموليبدات عند خفض pH المحلول لتشكل مجموعة كاملة من شارسيات متعددة الموليبدات: $\text{MoO}_3(\text{OH})_8^{2-}$ ، $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ، $\text{Mo}_6\text{O}_{26}^{4-}$ وغيرها.

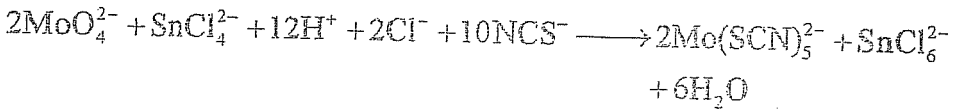
تنفيذ العمل:

- ضغ في أنبوب اختبار 5 - 10 قطرات من محلول يحتوي على شارجية الموليبدينيوم VI، وأضف قطرات عدة من HCl المركز.

- لاحظ تشكل الراسب الأبيض الذي ينحل عند الاستمرار في إضافة HCl .

2. تأثير ثيوسينات الأمونيوم:

تتشكل ثيوسينات الأمونيوم مع شارجية الموليبدينيوم (VI)، وبوجود شوارد القصدير (II)، مركباً معقداً ذا لون شديد الحمرة، يرجع - عندئذ - الموليبدينيوم Mo^{+6} إلى Mo^{+5} ، وفق التفاعل التالي:



يزول اللون تحت تأثير HCl المركز. يبلغ حد الكشف عن شارجية الموليبدينيوم في هذا التفاعل 2. وتعمل شارجية الحديد (III) على عرقلة الكشف عن الموليبدينيوم، لذلك تخلف بإضافة حمض الفوسفور.

تنفيذ العمل:

- ضغ في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الموليبدينيوم

VI، وأضف إليها قطرة من HCl المركز، وقطرة من محلول NH_4SCN ،

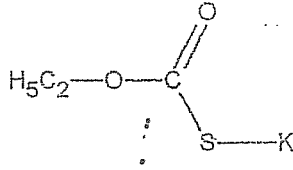
وكذلك قطرة إلى قطرتين من محلول كلوريد القصديري (II)، ومن ثم 5 - 7

قطرات من الكحول الأيزواميلي.

- لاحظ تشكل معقد بلون أحمر - قان، يستخلص بالكحول الأيزواميلي، ولاحظ

تلون الطبقة باللون الأحمر.

3. تأثير إيتيل كسانتوجينات البوتاسيوم:



إيتيل كسانتوجينات البوتاسيوم

يُعدُّ هذا الكاشف من أكثر الكواشف حساسية بالنسبة للموليبدينيوم (VI)، الذي يؤدي إلى تشكيل مركب معقد أحمر اللون $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SC}(\text{SH})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ ، والذي ينحل في المذيبات العضوية (بنزول، وكلوروفورم، والكحول الإيثيلي). ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الموليبدينيوم VI القيمة $4\mu\text{g}$. وتعمل الشارسيات F^- ، $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، والطرطرات على إعاقة الكشف بهذه الطريقة.

تتفيذ العمل:

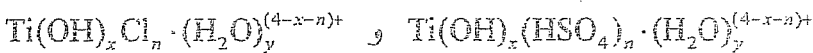
- ضغ في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجبة الموليبدينيوم VI، وأضف إليها قطرتين من HCl ، وحبيبات من إيتيل كسانتوجينات البوتاسيوم، وخمس قطرات من الكلوروفورم. استخلص المعقد المتشكل بواسطة الكلوروفورم. لاحظ تلوّن الطبقة العضوية باللون البنفسجي - المحمر.

3 - 2 - 5 المجموعة التحليلية الخامسة من الشارجبات

أولاً - تفاعلات شارجبة التيتانيوم Ti^{4+} :

1. تأثير هيدروكسيدات المعادن القلوية والأمونيوم:

تشكل الهيدروكسيدات مع شارجبة التيتانيوم (IV) راسباً أبيض اللون $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ، يذبل في القلويات المركزة، وينحل في الحموض بصورة غير جيدة. لا تتوافر الشارجبة $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ في المحاليل المائية؛ لأن كمونها الشاردي كبير. وهي تتوافر على شكل معقدات هيدروكسيلية ذوات التراكيب التالي:





مكتبة
A to Z