

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية



١



المادة : الكيمياء التحليلية

المحاضرة : الخامسة والسادسة/عملي

{{{ A to Z مكتبة }}}
2025 2024

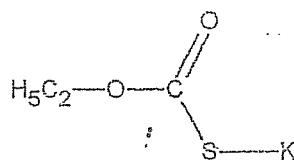
Facebook Group : A to Z مكتبة

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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

١٧

٣. تأثير ايتيل كمانتوجينات البوتاسيوم:



إيتيل كمانتوجينات البوتاسيوم

يُعد هذا الكاشف من أكثر الكواشف حساسية بالنسبة للموليبدينوم (VI)، الذي يؤدي إلى تشكيل مركب مقد أحمر اللون ($\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{SC}(\text{SH})$). والذى ينحل في المذيبات العضوية (بنزول، وكلوروفورم، والكحول الابتنى). ويبلغ حد الكشف عن شارجية الموليبدينوم VI القيمة $4\text{ }\mu\text{g}$. وتحمل الشارجيات F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, والطرطرات على إعاقة الكشف بهذه الطريقة.

تنفيذ العمل:

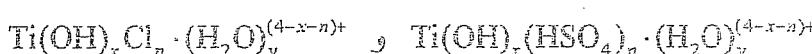
- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوى على شارجية الموليبدينوم VI، وأضف إلىها قطرتين من HCl ، وحببات من ايتيل كمانتوجينات البوتاسيوم، وخمس قطرات من الكلوروفورم. استخلص المقد المتشكل بوسائل الكلوروفورم. لاحظ تلون الطبقة العضوية باللون البنفسجى - المحمر.

٣ - ٢ - ٥ - الترجيحية المطلية الطائحة عن الشارجيات

أولاً - تفاصيل شارجية التيتانيوم Ti^{4+} :

١. تأثير هيدروكسيدات المعادن الفلورية والألومنيوم:

تشكل هيدروكسيدات مع شارجية التيتانيوم (IV) راسباً أىض اللون $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ، ينحل في القلوبيات المركزة، وينحل في الحموض بصورة غير جيدة. لا تتوافر الشارجية $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})^{4+}$ في الحالات العائمة؛ لأن كمونها الشاردي كبير. وهي تتوافر على شكل معدنات هيدروكسيلية ذوات التركيب التالي:



في المحاليل المعدة لحمض الكبريت، وحمض كلور الماء على الترتيب. وبزيادة تركيز التيتانيوم، وكذلك pH المحلول، تتشكل مركبات بوليميرية.

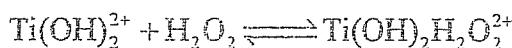
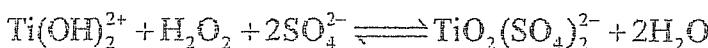
تَطْبِيقُ الْعَمَلِ:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حمض قوي يحتوي على شارجية التيتانيوم IV، وأضف إليها بطريقة التقطير محلول NH_3 ، لاحظ تشكيل راسب أبيض.

2. تأثير فوق أكسيد الهيدروجين:

يشكل فوق أكسيد الهيدروجين مع شارجية التيتانيوم IV، في المحاليل الحمضية

القوية مركبات فوق أكسيدية ذات لون أصفر. يفترض أن يتشكل المعدن $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ أو المعدن $\text{Ti}(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_2^{2+}$ وفق التفاعلين التاليين:



يبلغ حد الكشف، عن شارجية التيتانيوم IV المُوافق لهذه الطريقة، $80 \mu\text{g}$.

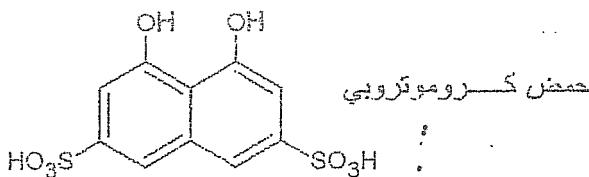
تعمل شارجية الكلوريد على منع جريان هذا التفاعل، وذلك لأنها تشكيل مقدرات ثابتة ملونة مثل TiF_6^{2-} . وتؤدي الكميات الكبيرة من الغلات، والنترات، والكلوريدات، والبروميدات، وكذلك الشوارد الملونة، إلى رفع حد الكشف عن شارجية التيتانيوم IV. حيث تتلوّن شارجية الحديد بوجود H_2O_2 باللون البنفسجي، ولكن يمكن تخطيّها بوى ماء حمض الفوسفور.

تَطْبِيقُ الْعَمَلِ:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية التيتانيوم IV، ثم أضف إليها قطرتين من محلول H_2SO_4 (1 M)، وقطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول H_2O_2 (3%).

- الاحظ تلوّن زانبب أبيض اللون من أوراق أكسيد التيتانيوم.

٣. تأثير حمض كروموتروبي:



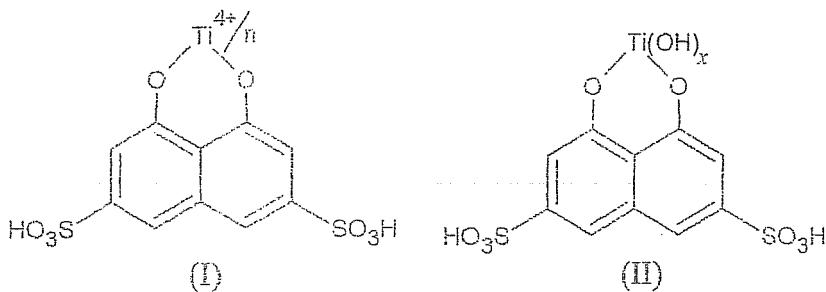
يشكل هذا الحمض، وحسب تركيز الهيدروجين، ثلاثة مقدادات:

أ. عندما يكون $pH \geq 5$ يتشكل مقداد برتقالي.

ب. في H_2SO_4 (1 M) يتشكل مقداد أحمر اللون.

ج. في H_2SO_4 المركز يتشكل مقداد بنفسجي اللون.

تختلف المقدادات المشكلة من حيث الحالة الشارجية للتيتانيوم $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$ ، وكذلك من حيث الكاشف HR^- و R^2- . ويتوقع تشكيل المقدادات التالية:



يتقاضل حمض كروموتروبي مع الكثير من الشارجيات المعدنية، ويمكن أن يعرقل الكشف عن شارجية التيتانيوم IV في H_2SO_4 في المركز فقط بكميات كبيرة من الشارجيات الملونة للمعادن، والتواءات، والسوكسنات الأخرى. ولكن نستطيع فصل المؤكسنات عن طريق تبخير المحلول المراد تحليله مع H_2SO_4 المركز. ويصل حد الكشف عن شارجية التيتانيوم IV بالطريقة التقليدية القيمة $0.1 \mu g$.

تقطيد العيني:

أخرج على شريحة زجاجية، أو على زجاجة ماء قطرة واحدة من المحلول الذي يحتوي على شارجية التيتانيوم IV، مع قطرة من H_2SO_4 المركز،

و 5 قطرات من محلول 0.1 % للكافف في H_2SO_4 المركز. لاحظ تشكّل اللون البنفسجي، مما يدل على وجود النيتائج. ينصح بإجراء تجربة مقارنة.

4. تأثير ٤ - أوكسي الكيتوين:

يشكّل هذا الكافف مع شارجية النيتائج IV مركباً لمحض داخلي أصفر اللون، لا ينحل في الماء، ويمكن استخلاصه بالكلوروفورم. يشكّل الم Acid في مجال $pH = 2.5-9$ ، ويكون له التركيب $Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2$. يبلغ حد الكشف عن شارجية النيتائج (IV) وفقاً لهذا التفاعل $4 \mu g$. وتُعد هذه الطريقة للكشف عن النيتائج انتقائية بوجود كل من EDTA و KCN .

تحقيق التجربة:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة واحدة من محلول الذي يحتوي على شارجية النيتائج IV، ثم أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول KCN . أضف أيضاً محلول NH_3 حتى يصبح $pH = 9 - 10$ ، ثم استخلاص بمحلول 0.1% للكافف في الكلوروفورم. لاحظ تلون الطريقة الحمضية باللون الصفر.

ثانية - تفاعلات شارجية الزرنيخونيوم Zr^{4+} :

١. تأثير هيدروكسيد المعادن القلوية والذائدة:

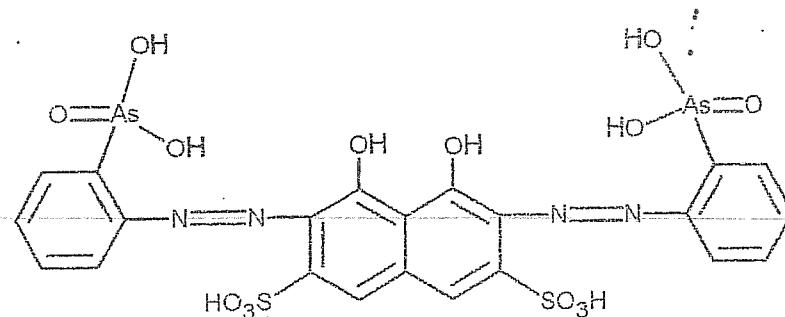
تفاعل الكلوريات مع شارجية الزرنيخونيوم IV مشكلة راسباً أبيض من $ZrO_2 \cdot xH_2O$. لا ينحل هذا المركب تماماً في الأسنس (القواعد) ولا في الحمض، حيث يمكن أن تتوافر المعدنات $Zr(OH)_x(H_2O)$ $(4 - x)^+$ في المحلول المعددة للحمض $Zr_2(OH)_8(H_2O)_y$ $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y$ $^{4+}$ و $HClO_4$. وتشكّل المركبات البوليميرية عندما يكون تركيز شارجية الزرنيخونيوم أكبر من 10^{-3} .

تحقيق التجربة:

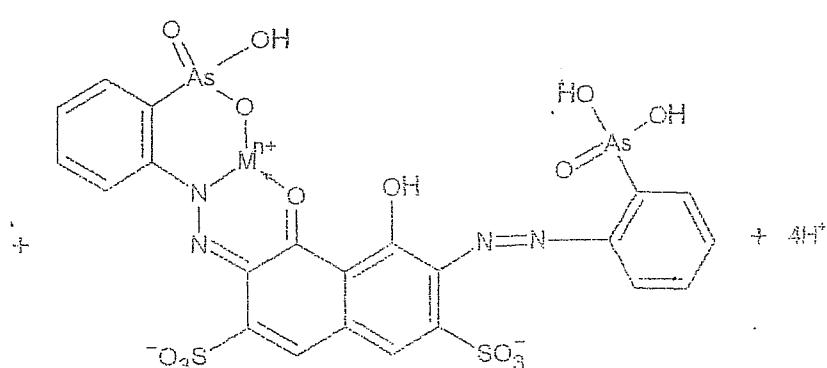
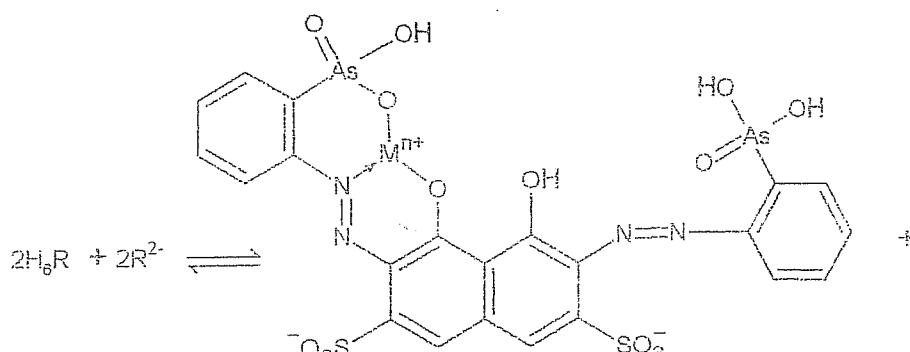
- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الزرنيخونيوم IV، ثم أضف إليها 2 قطرة إلى قطرتين من محلول NH_3 الذي يشكّل راسباً أبيض $ZrO_2 \cdot xH_2O$.

2. تأثير زرنيخاتو III

يشكل هذا الكاشف مع شارجية الزركونيوم IV، في وسط حمضي قوي، مركباً مختلياً يخضur اللون بنسبة 2 : 2 : M : R = 1 : 2، أما في وسط أقل حموضية فيشكل مركباً مختلياً بنسبة M : R = 1 : 1



يستطيع هذا المركب أن يشكل مع الشارجية M^{n+} مركبين معددين، هما:



تتحول شارجية الزركونيوم عند التعرض إلى شكل خاص التفاعل في HCl المركز. يمتلك الكاشف لوناً قرمزيًا في الوسط الحمضي. يُسمى زرنيختو III جدًا، وكثيرًا انتقائيًا بالنسبة للزركونيوم في وسط لحمض كلور الماء ذي التركيز $M = 6$. حيث يبلغ حد الكشف عن شارجية الزركونيوم $\mu\text{g} 0.001$. تحلل شارجية الثوريوم فقط على عرقلة التفاعل، أما الشارببات SO_4^{2-} ، T و NO_3^- فنستطيع أن تخرّب الكاشف.

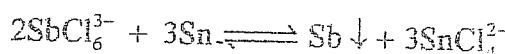
تنفيذ العمل:

- صب في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول يحتوي على شارجية الزركونيوم IV، ثم أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول HCl المركز، وسخن في حمام مائي لمدة دقيقة إلى دقيقتين، ثم أضف قطرة إلى قطرتين من المحلول المائي للكاشف (0.05%). لاحظ شكل محدد أخضر اللون.

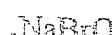
ثالثاً - تفاعلات شارجية الأنتموان III و V:

1. تأثير المعالج:

تستطاع المعانين التي تقع في سلسلة الكمونات الواقعة على يسار الأنتموان، في محلول بحمض بحمض كلور الماء إرجاع شوارد الأنتموان III و V مشكلةً راسباً حرشفياً أسود اللون لمعدن الأنتموان. ترتفع انتقائية التفاعل، إذا استخدمنا معدن الصدير كماننة من جهة



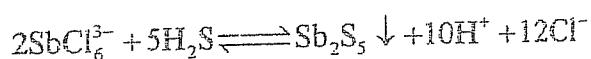
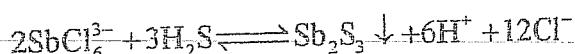
يبلغ حد الكشف عن شارجية الأنتموان وفقاً لهذا التفاعل المقدار $\mu\text{g} 0.2$. تحلل شارجيات الزرنيخ III و V على عرقلة هذا التفاعل، لأنها ترجع أيضًا إلى معدن الزرنيخ. ولكن، يختلف الأنتموان عن الزرنيخ في عدم اتحاد الأول في محلول



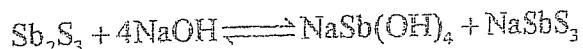
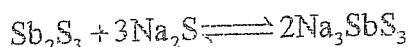
تجفيف العمل:

- ضع على رقيقة من القصدير قطرة من محلول حمض كلور الماء الذي يحتوي على شارجية الأنتموان، واتركها واقفة، لاحظ تشكيل بقعة سوداء من محلول الأنتموان لا تتحلل في NaBrO .

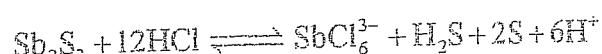
2. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد الصوديوم القلوية:
تشكل هذه الكواشف مع شارجية الأنتموان في وسط من HCl (6 M) راسب صفراء اللون من كبريتيد الأنتموان، وفق ما يلي:



تحلل هذه الراسب عند التسخين في زيادة من كبريتيد الصوديوم أو NaOH :



ولكن يتحرر سبياً حمض الأنتموان HSbO_3 على هيئة راسب أبيض عند تسخين كبريتيدات الأنتموان III و V مع HNO_3 المركز. وخلافاً لكبريتيدات الزرنيخ III و V يتحلل كل من Sb_2S_3 و Sb_2S_5 عند التسخين في HCl المركز، ولكن لا تتحلل في كربونات الأمونيوم:



يبلغ حد الكشف عن الأنتموان في مثل هذا التفاعل المقدار $0.25 \mu\text{g}$.

تجفيف العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الأنتموان، ثم أضيف إليها قطرة من HCl المركز، وقطعة من محلول كبريتيد الصوديوم. لاحظ تشكيل راسب برتقالي اللون.

$$\therefore (\text{BAN})_{\text{نیشن}} = 2 \quad \therefore (\text{BEN})_{\text{نیشن}} = 2 = \text{نیشن}$$

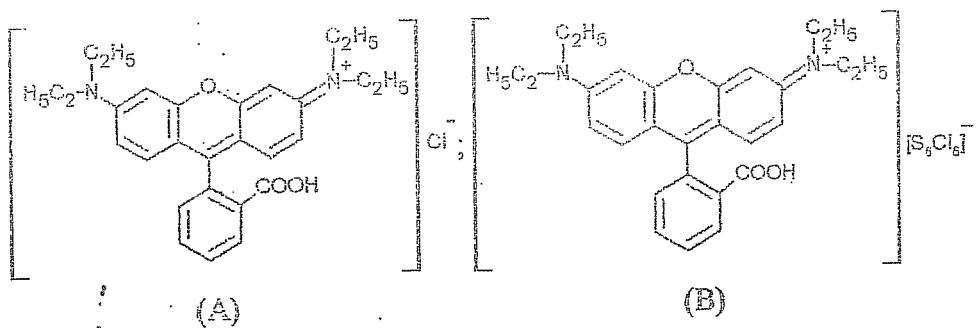
يؤدي هذا الكاشف، عندما يتفاعل مع SbCl_3 في وسط حمض قوي، إلى تشكيل مركب أحمر - بنسجي اللون، ويمكن استخلاصه بوساطة البنزول. ولكن طبيعة المركب المتشكل غير معروفة حتى الآن. تستطيع شارجية النحاس (II) عرقلة هذا التفاعل، لذلك تضاف البولة الكبريتية من أجل إبعاد تأثير شارجية النحاس (II)، لأنها تقوم بإرجاع شارجية الأنتموان (V) و (II)، وتُرجع، نتيجة لذلك، شارجية النحاس II إلى I، وهذه الأخيرة يتشكل منها معدن ثابت غير ملون ينحل في الماء.

ينصح باستخلاص مركب الأنثمان مع BAN بوساطة البنزول، خلال زمن دقيقة إلى دققتين بعد إضافة جميع الكواشف مباشرة. يتلون الطور العضوي بلون بنفسجي - محمر، بينما يتلون الطور المائي باللون الأصفر.

الله رب العالمين

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية الأنثومان، وأضف إليها 5 قطرات من محلول HCl (4 M)، ثم أضف البولة الكبريتية حتى انحلال الراسب، المتشكل، وهو KBr . وبعد ذلك أضف قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول BaCl_2 (الإيثيلين كربونات) (10% في الماء)، حيث يظهر تبلور لثقب المتشكل في بودرة الأنثومان في الماء.

يشكّل رياضي ليث (Lith) (وهو غير ملائم) بالاتّساع (expansion) في الماء، في حين يشكّل رياضي فرنيل (Fernil) المعيناً مع مقدّم الأشغال (V) الشّوريدي (shoride)، في مقدّم مشتمل بمحضه كلّور الماء، هرّكياً قليل الانحلال في الماء، حلّواً باللون البنّاصي، وهو عبارة عن تجمّع شاري (B)، يستخلص هنا تصرّف المقدّمة بوساطة تصرّف (B)، وبـ (C) لا يشكّل مثل هذه التّجمّمات الشّوريدي، بل ينبع تصرّفه حصرياً من تصرّف (V) بوساطة تصرّف (V)، بلغ حد الكثافة، عن الماء جبّة الأشغال في القبة، يعود (C)



تحصل الشريجيات التالية: Fe^{6+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Fe^{3+} , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، كذلك المعادن الكلوريدية، على عرقلة هذا النهاطي، لأنها تتفاعل بصورة مشابهة مع الرودامين C.

تنقية العمل:

يجري هذا التفاعل في أنبوبين منفصلين في آن واحد.

- يضع في الأنوب الأول قطرة من محلول يحتوي على شارحة الأنتوان (III) وفي الأنوب الثاني قطرة من محلول HCl (2 M)، ثم أضاف في كل أنبوب قطرتين من HCl المركز، وقليلًا من نترات الصوديوم الصلبة (أو نترات الأبوتاسيوم)، وذلك من أجل أكسدة الأنتوان (III) إلى الأنتوان (V). وبعد ذلك أضاف قطرة من محلول الرودامين C، ثم 5 - 7 قطرات من البنزول. يتبخران الماء العصري باللون البنفسجي - الحمراء، ويكون لون حلقة البنزول في تجربة المقارنة زهرياً - باءهذا.

5. تأثير حمض بروميد الهيدروجين (تفاعل تأثير):

يتطرق تشكل مسقفات مختلفة التركيب من الأنتوان (III) و HBr بتركيز حمض بروميد الهيدروجين، حيث يتشكل $\text{SbBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, SbBr_5^- عندما يكون تركيز HBr متساويًا $0.5 - 0.3$ M، بينما يتشكل SbBr_3^{2-} و SbBr_6^{3-} عندما يكون تركيز HBr متساويًا $3 - 8$ M. تتجدد مساقفات الأنتوان (III) عند درجة 196°C - (أزوت سائل) في HBr بتركيز $1 - 9$ M، وبذلك تختلف عن الأنتوان (V)، وبذلك يكون بروتوكالي - محمر. يسمح هذا بتحديد درجة أكسدة الأنتوان، ويكتشف عن الأنتوان (III) موجود

الأنتموان (V). يمكن إجراء هذا التفاعل على ورقة ترشيح. يبلغ حد الكشف عن الأنتموان القيمة $0.003 \mu\text{g}$ ، ويُعد هذا التفاعل انتقائياً.

لا تستطيع الشرجفات التالية: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , As^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cu^{2+} عرقلة هذا التفاعل حتى تُبلغ محتواها 1000 ضعف من محتوى الأنتموان.

تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول يحتوي على شارجبة الأنتموان (III)، وأضف إليها قطرة من محلول HBr (4 M)، تختس الورقة ذات البقعة الرطبة بوساطة ملعقة في وعاء ديوار مع الأزوت السائل لمدة 30 - 20 sec. تفحص البقعة المتجمدة في الضوء فوق البنفسجي، يدل التألق البرتقالي المخضر على وجود الأنتموان (III).

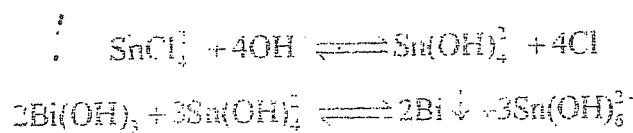
- يمكن بسهولة الكشف عن الأنتموان III بوجود البروموت III، باستخدام الطريقة النقاطية عن طريق تألفه بلون برتقالي - مخضر، في وسط من HBr (4 M) عند الدرجة 196°C . فمن أجل ذلك، ضع قطرة من محلول المدرس على ورقة ترشيح، وقطرة من HBr (2 M)، جمد البقعة الرطبة في الأزوت المائي، كما أشرنا إليه أعلاه. يدل التألق البرتقالي المخضر للبقة المتجمدة على وجود الأنتموان III.

- يكشف عن البروموت III بوجود الأنتموان III كما يلى: ضع محلول المراد تحليله في قمع فصل، أضف حجماً متساوياً من محلول HCl (6 M)، واستخلص المعقد الكلوريدى للأنتموان باستخدام الكحول الأميلى أو الريكتيلى. افصل الطور العضوى.خذ قطرة من الطور المائي وضعيها على ورقة ترشيح، جمدتها في الأزوت السائل، ولفحصها مباشرة تحت الضوء فوق البنفسجي. لاحظ التألق البنجوى الذى يدل على وجود البروموت.

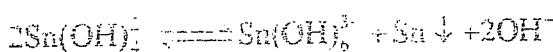
رابعاً - تفاعلات شارجية (البيرومورف):

1- تأثير كلوريد القصدير (III)

يستطيع كلوريد القصدير لرحى البزموت III في وسط قلوي إلى البزموت المعدني (راسب أسود اللون):



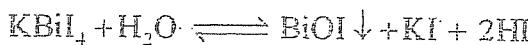
يمكن أن تتحاشر بصفة القلوبي (المرئي) الشخصين، لأن هذه الشرط يمكن أن تؤدي إلى متوجه راسب أسود لمعن اللون، وبهذا تكون صبغة القصدير (II) (البيروكسيلي):



وقد يتشكل راسب أسود من أكسيد القصدير إذا كانت كمية القلوبي المضافة قليلة، يبلغ حد الكشف عن البزموت II القيمة $20 \mu\text{g}$ في:

تجهيز العمل:

ويتم الحصول، عند التمدد الشديد للمحلول الحاوي على BiI_4^- ، على راسب برتقالي للملح BiOI :



يبلغ حد الكشف عن البزموت $0.5 \mu\text{g}$.

يشكل 8 - أوكسي الكينولين مع الشاردة المعتمدة BiI_4^- ، مركباً ذا لون برتقالي - محمر من الشكل OXHBiI_4 ، فهو لا ينحل في الماء. يجب أن يخلو المحلول من الشارجيات Ag^+ ، Hg_2^{2+} ، Pb^{2+} ، التي ترسب I_- ، وكذلك يجب أن يخلو المحلول من المؤكسدات، التي تؤكسد I^- إلى I_2 ، وكذلك Cu^{2+} و Fe^{3+} . يمكن التغلب على تأثير المؤكسدات، بإضافة $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، أو SnCl . ويمكن إجراء هذا التفاعل بالطريقة الطيفية. ويصل حد الكشف عن البزموت بهذه الطريقة المقدار $0.10 \mu\text{g}$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 3 - 5 قطرات من محلول يحتوي على شارجية البزموت (III)، وأضف بطريقة التقطيط محلول KI ، الذي يؤدي إلى تلون المحلول باللون البرتقالي.

-خذ ورقة ترشيح وبلل سطحها بمحلول SnCl_2^{2-} ، ووضع بعد ذلك عليها قطرة من محلول يحتوي على شارجية البزموت III، و قطرة من محلول الكاشف (مزيج من 8 - أوكسي الكينولين و KI بنسبة 1 : 1). يشير تشكيل البقعة البرتقالية المحمرة إلى وجود البزموت.

3. تأثير الديتزيون:

يشكل الديتزيون مع شارجية البزموت III، عند $\text{pH} = 2 - 10$ ، مركباً لمعقد داخلي. إذ إن ديتزونات البزموت الناتجة تتحلل بصورة جدية في CCl_4 و CHCl_3 و $0.5 \mu\text{g}$. وتؤدي إلى تلون المحلولين باللون البرتقالي. يبلغ حد الكشف عن البزموت $0.5 \mu\text{g}$. يمكن أن تعرقل الشارجيات Pb^{2+} و Sn^{2+} هذا التفاعل بوجود KCN ، ويمكن التخلص

من هذا التأثير المعرقل للقدر II بأكسدة إلى Sn^{4+} ، ويسحب الأرصاص من الكالصنة بواسطة محلول الخلات الواقي عند $pH = 3 - 4$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرين من محلول يحتوي على شارجية البزموت (III)، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول KCl . ارفع قيمة pH محلول الأمونيوم حتى يبلغ القيمة 9. استخلص بوساطة محلول البيترون $0.02\% \text{ CCl}_4$.

4. تأثير حمض كلور الصاع (تفاعل تألق):

يشكل البزموت III مع HCl شوارد معقدة BiCl_5^{2-} (يساوي تركيز HCl في هذه الحالة $1 - 8 \text{ M}$)، و BiCl_6^{3-} (إذا كان تركيز HCl يتراوح ما بين $11 - 8 \text{ M}$). تمتلك محليل التي تحتوي على شارجية البزموت III في HCl خاصية التألق عند درجات الحرارة المنخفضة، وتعطي لوناً سماوياً. يرتبط هذا التألق بالبنية الإلكترونية لشاردة البزموت (III) المشابهة لشاردة الرئيق. ويمكن إجراء الكشف عن البزموت III بالطريقة النقاطية على ورقة ترشيح. ويبلغ حد الكشف عن شارجية البزموت III $0.03 \mu\text{g}$.

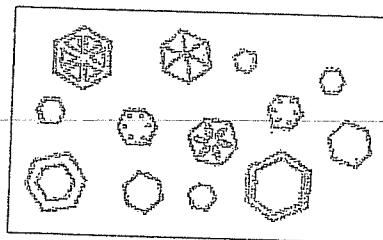
لا تحرق شارجيات المعادن الفلورية والفلورية الترابية التالية، وكذلك الشارجيات حتى لو كان محتواها في محلول 1000 ضعف من محتوى شارجيات البزموت III.

تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول يحتوي على شارجية الأنتموان (III)، وأضف إليها قطرة من محلول HCl (2 M)، استخدم ملقطاً لتفطيس الورقة ذات البقعة الرطبة في وعاء ديوار الذي يحتوي على الأزوت السائل، وذلك لمدة 20 - 30 sec.

-لاحظ تألق البقعة المنتجدة الموجودة على الورقة باللون الأخضر - المزرق دالة على احتواء محلول على البزموت (III).

5. تأثير بروبيك الصوديوم أو البروبيلين (تفاعل بلوري مجهول):
 تشكيل الشاربنة BiI_5^{2-} مع الشارجبيت Cs^+ و Rb^+ ببلورات بروتاليل ممحورة
 ب Basicsية الأضلاع [الشكل (2-9)], ذات التركيب الكيميائي $\text{M}_2\text{BiI}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. ويبلغ حد
 الكشف عن شارجية الباروموت المقدار $0.13 \mu\text{g}$. كما تشكيل شارجية الأنتونان
 بلورات مشابهة لهذه البلورات، من حيث الشكل، والتركيب.



الشكل (2-9): بلورات $\text{CsBiI}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

التجربة العدل:

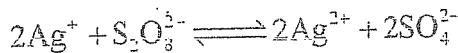
يضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول الحارق على شارجية الباروموت III،
 وأشطف إليها قطرة من محلول HCl (2 M), وقطرة من محلول KI ثم بلورة
 من CsCl أو RbCl . النசن تحت المجهور البلورات المنشورة ذات اللون
 البرتقالي - المحمرا.

خاتمة - تفاعل شارجية المتفجر III:

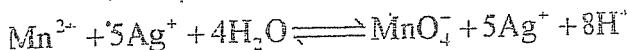
1. تأثير بروبيات الصوديوم، وأكسيد الرصاص (IV)، فوق كبريتات الأمونيوم:
 تأكسد شارجية المتفجر II بسرعة إلى حمض المتفجر HMnO_4 ذي اللون
 البنفسجي - النحمر، عند التسخين في وسط لحمض الأزوت:



تم الأكسدة بوصلطة فوق كبريتات الأمونيوم بوجود مثيل من شارجيات الفضة I، الذي
 ينكسد بوصلطة فوق كبريتات الأمونيوم إلى شارجية الفضة II، وفق التفاعل التالي:



وتقوم شوارد الفضة II بأكسدة شوارد المنغنيز II إلى شوارد البرمنغات، وتنظر الشارجية Ag^{2+} من جديد:



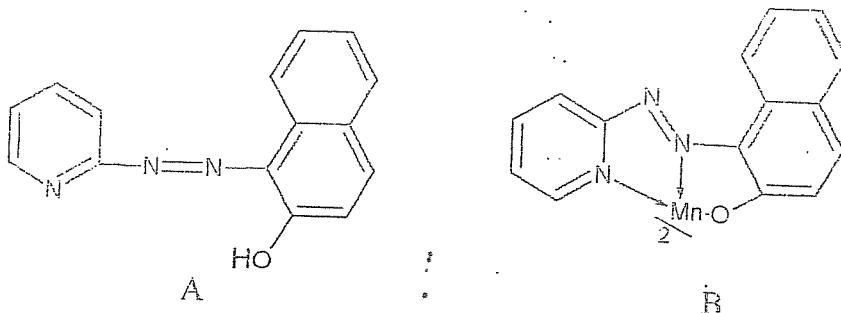
أما بزمونات الصوديوم فستعطي أكسدة شارجية المنغنيز II، خلافاً لبقية المؤكسدات بدون تسخين. ويبلغ حد الكشف عن شارجية المنغنيز المقدار $0.05\text{ }\mu\text{g}$. ولكن تقوم المرجحات، مثل شارسية الكلوريد، وكميّات كبيرة من Mn^{2+} ، بعرقلة هذا التفاعل.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة من نترات، أو كبريتات المنغنيز، وأضف إليها قطرة من محلول HNO_3 المركز، و 3 - 4 قطرات من الماء، ثم قليلاً من بزمونات الصوديوم الصلبة. لاحظ تلون محلول باللون القرمزي.
- ضع في أنبوب اختبار 5 - 6 قطرات من محلول $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، وأضف إليها قطرة من محلول H_2SO_4 (2 M)، وقطرة إلى قطرتين من H_3PO_4 المركز. ثم أضف قطرة إلى قطرتين من محلول AgNO_3 ، وبعد ذلك سخن محلول. انقل إلى المزيج المؤكسد، باستخدام قضيب زجاجي، كمية قليلة من محلول يحتوي على الشارجية Mn^{2+} ، ولا يحتوي على شارسية الكلوريد. اخلط المزيج، ولاحظ تلون محلول باللون البنفسجي - المحمّر.

2. تأثير 1 - (2 - بيريل آزو) - 2 - نافثول (BAN):

يشكل المركب (A)، المبين أدناه، مع شارجية المنغنيز II مركباً معقداً لونه بنفسجي محمّر عند $\text{pH} = 7 - 10$ ، وله التركيب $\text{Mn}(\text{BAN})$ المقترن في البنية (B). يستخلص المعقد الناتج بوساطة CHCl_3 ، أو C_6H_6 ، أو CCl_4 أو بالكحولات. ويبلغ حد الكشف عن شارجية المنغنيز II القيمة $0.05\text{ }\mu\text{g}$. تعمل على عرقلة هذا التفاعل كل من الشارجيات التالية: Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ، وشارجيات أخرى، التي تشكّل معه BAN في هذه الشروط مركبات معقدة ملوّنة.



تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية المنغنيز II، وأضف إليها 5 - 7 قطرات ماء، و4 - 5 قطرات من محلول BAN الایتانولي % 0.1، ثم النشادر حتى التوصل إلى $pH = 10$. واستخلص بعد ذلك بالكلوروفوم. لاحظ تلون الطور العضوي باللون الأحمر، أما بوجود المنغنيز II فيتلون باللون الأصفر.

بياناً - تفاعلات شارجية الحديد III:

1. تأثير هكسا سانتوفرات (III) على تناسعات:

يشكل هذا الكاشف مع شارجية الحديد II راسباً أزرق اللون ذي الصيغة الكيميائية $MFeFe(CN)_6$ (حيث تمثل M الشارجية K^+ أو Na^+ ، الذي يسمى "أزرق ترنيل".

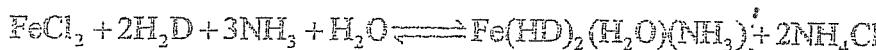
لا ينحل هذا الراسب في الحموض، ولكنه يتفكك تحت تأثير القلويات، ليحرر هيدروكسيدات Fe^{2+} و Fe^{3+} . يبلغ حد الكشف عن الحديد II في هذا التفاعل المقدار 0.02 μg .

تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول حمض ضعيف يحتوي على شارجية الحديد II، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف. لاحظ تشكل راسب أزرق.

2. تأثير ثاني ميثيل غليسرين:

يشكل ثاني ميثيل غليسرين مع شارجية الحديد II في الحالات الشارجية مركباً محدداً ثابتاً أحمر اللون:



حيث تمثل H_2D ثاني ميثيل غليسرين.

ينحل المركب المعد الناتج من التفاعل مع Fe^{2+} في الماء H_2D بصورة جيدة في الماء، ويبلغ حد الكشف عن شارجية الحديد II فوق هذه الشرط الفيزيقي $0.8 \mu\text{g}$. ولكن يُعرقل الكشف عن الحديد وجود النikel II، الذي يشكل مع الكشف H_2D ثاني ميثيل غليسرينات النikel، الذي لا ينحل في الماء، والذي يُعرف بلونه الأحمر. ويمكن التخلص من هذا التأثير المعرقل للحديد II في الوسط الشارجي، المتمثل بترسيب هيدروكسيد الحديد III الملون باللون البنبي، بإضافة حمض الليمون، أو الأزرق البيك، أو حمض الطرطير.

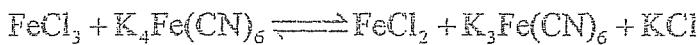
تغذية العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية الحديد II، أخف إليها قطرة من محلول الطرطير 20 %، ثم قطرة قطرة من محلول الشارج حتى يصبح الوسط قلوي.لاحظ لون محلوله باللون الأحمر.

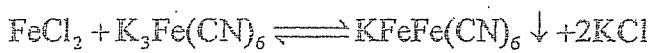
صيغة - تفاعلات شارجية الحديد III:

أ. تأثير كلورات (III) على تأثير:

يشكل هذا الكشف مع شارجية الحديد III وأسألاً أزرق ذاته، يدعى "أزرق بروسيان"، صيغته الكيميائية $\text{MFeFe}(\text{CN})_6$ ، وهو يتشكل في تركيبة "أزرق بروسيان". وبما أن $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0.76 \text{ V}$ ، وهو أكبر من كهون انتهاج الشارجية وبما أن $E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^4^-/\text{Fe}(\text{CN})_6^3^-}^{\circ} = 0.36 \text{ V}$ ، فيحدث أولاً جريان تفاعل أكسدة - أرجاع:



ثم تتفاعل نواتج التفاعل الأخيرة فيما بينها لتشكل راسبًا أزرق—قائمًا "أزرق بروسيا":



يفسر الاختلاف اللوني ما بين "أزرق بروسيا" و "أزرق تربيل" بأن بنية الراسب المواتقة ليست مكتملة. ينحل راسب أزرق بروسيا في المحموض القوية من قبل كميات كبيرة لشارجيات المعادن، التي تعطي رواسب ملونة مع هكسا سانوفيرات (II) البوتاسيوم. كما يؤدي كل من الفلوريدات والأكريلات دور المعرقل، لأنها تشكل معقدات ثابتة مع Fe^{3+} .

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الحديد III، الذي يمتلك $pH = 1 - 3$ ، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من الكاشف. لاحظ تشكيل راسب أزرق—قائم "أزرق بروسيا".

2. تأثير مياثانات الأمونيوم (أو البوتاسيوم):

يشكل ثروسيلات الأمونيوم أو البوتاسيوم مع Fe^{3+} مركبات معقدة ذات لون أحمر دموي $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ ، حيث $n = 1 - 6$. يستخلص المقادن $\text{HFe}(\text{SCN})_4$ و $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ بوساطة الأيتير والكحول الأيزوأميلي. يبلغ حد الكشف عن شارجية الحديد II المقدار $0.5 \mu\text{g}$. وتعمل الفوسفات، والزرنيخات، والأكريلات، والسيترات، والمطرطرات، والفلوريدات على إعاقة الكشف عن الحديد III، لأنها تشكيل معه مركبات معقدة ثابتة.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الحديد III، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول NH_4SCN . لاحظ ظهور بلون أحمر دموي. أضف قطرات عددة من الكحول الأيزوأميلي أو من الأيتير، واترك المزيج بعد التحريك للاستراحة. لاحظ عندئذ تلون الطور العينوي باللون الأحمر.

الكتاب السادس عشر من المطبوعات المنشورة في المدارج 6 - 2 - 2

أولاً - تفاصيل شارعية الكوبيلات

ثانية: ثيوسيانات الأمونيوم (أو البوتاسيوم):

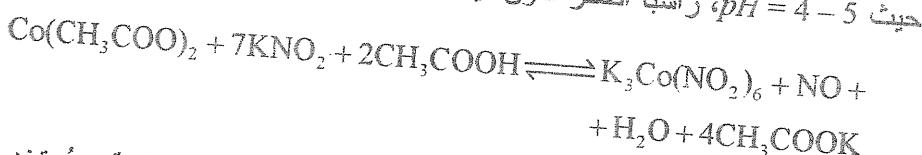
1. تأثير ثيوسيانات الأمونيوم (أو البوتاسيوم)، تشكل ثيوسيانات الأمونيوم، أو البوتاسيوم مع شارجية الكوبالت II في محلول محمض بحمض الخل عند 5 - 4 pH، مركبات معقدة ملونة بألوان مختلفة، ذات التركيب العام $\text{Co}(\text{SCN})_{n-}^{(2-n)}$ ، حيث $n = 1, 2, 3, 4$ ، بوساطة تخلص المعقدات قليلة الثبات للكوبالت، ذات اللون الأزرق الغامق، بوسائل المذيبات الحاوية على الأكسجين (مثل الأيتر، والأسيتون، والكحول، والإيزواميلي)، وهي ذات التركيب $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$. فمن أجل خفض تفكك المركبات المعقدة، يجب إدخال كمية زائدة من الثيوسيانات. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الكوبالت II وفقاً لذلك المدار $3 \mu\text{g}$. وتقوم شارجية الحديد III بعزلة الكشف عنه، ويمكن التخلص من هذا التأثير عن طريق إضافة شوارد الفلوريد.

تنفيذ العمل:

تنفيذ العمل: ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت II، أضف إليها ثيوسيانات البوتاسيوم الصلبة، ثم فلوريد الأمونيوم الصلب، و 5 - 7 قطرات من الكحول الإيزوأميلى، ورج الأنبوب حتى لا ينفصل الماء عن الكحول. لاحظ تلون طبقة الكحول الإيزوأميلى باللون الأزرق.

2. تأثير تغذية البوتاسيوم KNO_3 :

2. تأثير تغذية البوتاسيوم على الكربونات II في وسط محض بحمض الخل،
يشكل تغذية البوتاسيوم مع شارجية الكربونات II، حيث $pH = 4 - 5$ ، راسبًا أصفر اللون، يمتلك فيه الكربونات رقم الأكسدة 3+:



يشكل هذا الراسب في المحاليل الممدة عند التسخين وبعد فترة الاستراحة. ويُستخدم هذا التفاعل من أجل فصل الكوبالت عن الشارجيات المعرقلة.

وبلغ حد الكشف عن شارجية الكوبالت المقدار $0.4 \mu\text{g}$.

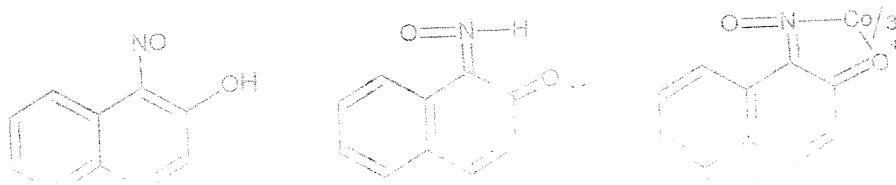
تأثير العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت II، أضف إليها 2 قطرة من CH_3COOH (2 M)، ثم قطرتين من HNO_3 و CH_3COOH ، سخن المزيج لعدة دقائق على حمام مائي.

لاحظ تشكيل راسب أصفر اللون.

3. تأثير 1- نتروزو-2- نافثول (A) والإيزومير الذي يشكله 2- نتروزو-1- نافثول:

يشكل هذان المركبات مع شارجية الكوبالت II، روابض بنية محمرة جيدة الأحلال في المذيبات العضوية، مثل: الكلورووفورم والبنزن. وتكون درجة الحكمة الكوبالت في المركب المعقد المتشكل (B) متساوية +3:



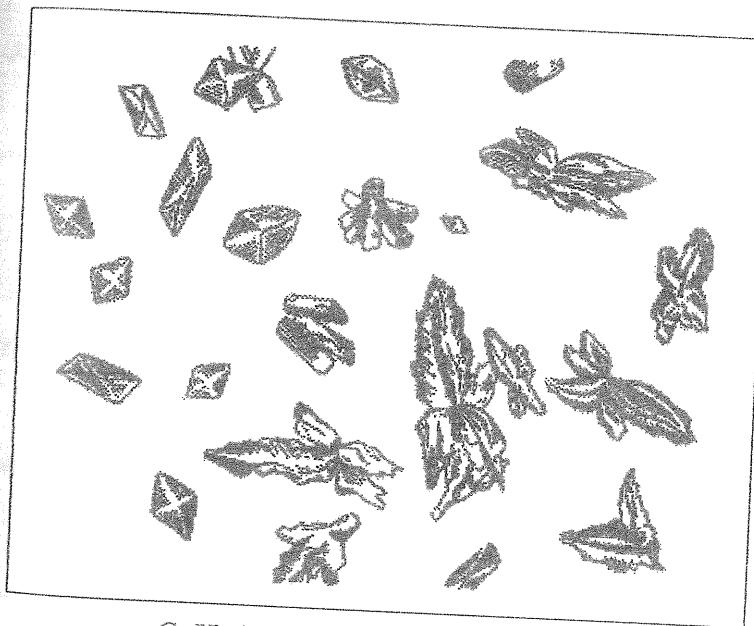
أ- تأثير 1- نتروزو-2- نافثول (A) والإيزومير الذي يشكله 2- نتروزو-1- نافثول:

يتأثر المركب II بتأثير التأثير 3 الذي يمثل المركب المتشكل من التأثير 2- نافثول (A) أو (B) في المقدار المتساوية أو المتساوية، وذلك في المحلول العادي ذلك، تشكل راسب يساوي 0.6 g في 1 ml. وينعد هذا التفاعل التلقائي موجودة الكلوريد ومحمر النيترون. أضف إلى ذلك، أن الكثير من العناصر المعرفة التي تستخلص - أيضاً - بوساطة نتروزو نافثول، قد تفضل بالاستخلاص مع HCl (2 M)، لأن معقد الكوبالت لا يفكك بالحوض المعدنية.

تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من المحلول المدروس، أضف إليها قليلاً من NaF الصلب، و قطرة إلى قطرتين من محلول حمض الليمون 0.5%، ثم أضف محلول NH_3 حتى الوصول إلى $\text{pH} = 4$ ، وكذلك 1 - 2 قطرة محلول الكاشف (1%) في CH_3COOH (50%)، استخلص بوسائل الكلوروفورم لمدة 10 - 5 دقائق. افصل الطبقة المستخلصة، وامزجها أولاً NaOH (2 M)، وذلك من أجل فصل الكمية الزائدة HCl (2 M)، وبعد ذلك مع NaOH (2 M)، فإذا احتوى المحلول على شارجية الكوبالت II.

4. تأثير رباعي روذاتو زنيقات (III) الأمونيوم (تفاعل بلوري مجهرى): يتشكل المركب $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ عند تفاعل ملح الكوبالت (II) ومحلول $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ (في وسط حمضي $\sim 0.5 \text{ M HCl}$)، الممثل بلورات ذات لون أزرق فاتح [الشكل (2-10)].



الشكل (2-10): بلورات $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$

يتحقق حد الكشف عن شارجية الكوبالت بوجود الزنك، لأنه يشكل بلورات غير بلات من $ZnHg(SCN)_4$ بالمقارنة بـ $CoHg(SCN)_4$. ويبلغ حد الكشف عن بيلات المقدار $0.1 \mu g$. تترسب مجموعة من الشارجيات، مثل Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} ، تحت تأثير الكاشف نفسه، ولكن تظهر بلورات كوبالط الإبرية، أو الورنية الشكل بصورة مختلفة تحت المجهر، حتى لو وجدت كميات دة من الشارجيات الغريبة، وتختلف شارجية الحديد بوساطة شارجية الفلوريد.

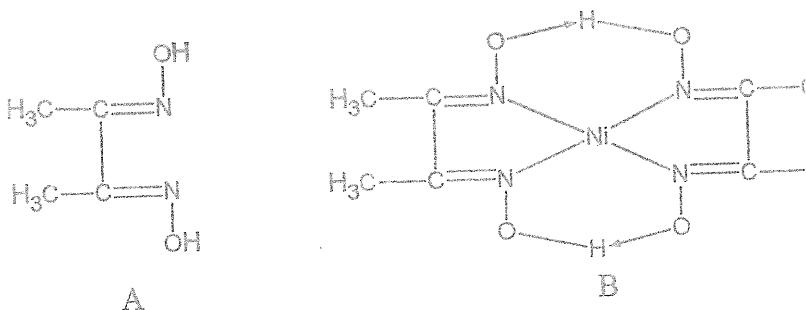
تنفيذ العمل:

ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت وشارجية الزنك، ثم ضع بالقرب منها قطرة من محلول الكاشف، باستخدام قصبة زجاجية، لمزج القطرتين، وانحص البلورات المشكّلة تحت المجهر.

- تفاعلات شارجية النikel II:

تأثير ثاني ميتيل غليوكسيم (A):

يشكل ثاني ميتيل غليوكسيم مع شارجية النikel II مركباً معقداً ذا لون أحمر - ي عند $pH = 5 - 10$ ، وهو قليل الانحلال في الماء (B).

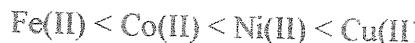


د الكشف عن شارجية النikel II المقدار $0.32 \mu g$.

يمتلك ثاني ميتيل غليوكسيمات النikel شكلًا مربعاً مسقوباً، حيث يرتبط جزيئان ثي ميتيل غليوكسيم في المعقد المشكّل مع النikel بوساطة روابط هيدروجينية، على جعل المعقد أكثر استقراراً، ومن ثم، هذا يشترط النسبة الشائنة لثوابت

الاستقرار المرحلية للمعقد $K_2 < K_1$ ، لذلك يتشكل المعقد ML_2 حتى عند إضافة الكاشيكيميات ليست كبيرة. بعد المعقاد ثانوي ينتهي غليوكسيمات النيكل من المعقادات فإن الانحلال في الماء، ولكنه ينحل في المذيبات العضوية، وتبلغ الانحلالية قيمتها العظمى في $CHCl_3$. وقد يكون ذلك بسبب شكل الروابط الهيدروجينية بين جزيئي الكلوروفورم، وذرات الأزوت والأكسجين في المعقد. وتفسر قلة انحلالية ثانوي مثylene كسيمات النيكل في الماء بعد حلءة هذا المعقد في الكرة الداخلية للنيكل.

يشكل كل من Co^{2+} ، Fe^{2+} و Cu^{2+} مع ثانوي ميغيل غالوكسيم مركبات ماضية، يكون لون المعدن المتشكل برتقاليًا - مصفرًا في حالة النحاس، وأحمرًا مع Fe^{2+} محرماً مع الكوبالت II. وتتغير استقرارية ML_2 في هذه المجموعة كما يلي:



وتوافق ثوابت استقرار β_2 $\log: 16, 17.0, 17.4, 19.2$ على الترتيب. ولكن يُعدّ بيريل غنيّوكسيمات Cu(II) و Co(II) بليها أكثر احلالاً في الماء من ذلك يصعب الكشف عن النيكل بوجود هذه الشارجيات، فقط إذا كانت موجودة بكمية كبيرة. ويمكن الكشف عن النيكل إذا بلغ محتوى هذه العناصر 200 ضعف من محتوى النيكل، ويشترط ذلك Fe^2 إلى Fe^{3+} و Co^{2+} إلى Co^{3+} . وتشكل هيدرووكسالات النيكل إذا تم الكشف عن النيكل في المحاليل الشارجية. لذلك

النتيجة هي النيوهيدروجين، قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على النيوهيدروجين، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول الابيتوانولي لثنائه على كحول ١٠%، وقطرة إلى قطرتين من NH_3 (2 M). لاحظ تشكيل راس

لذلك تذهب عن الشكل بوجود Fe^{2+} , Cu^{2+} و Co^{2+} : شرب ورقة ترشيداً مثيل كلوروكسيم، وتوضع عليها على الترتيب، قطرة من المحلول ||، قطرة من محلول مشبع لطرطرات الصوديوم، تغطس الورقة بعد ذلك.

محلول ممدد للنشار، حيث يتم تحريركها بحذر. تتحل عندها ثنائية ميتيل غليوكسيمات الكوبالت والنحاس، ويبقى على الورقة بقعة حمراء من ثنائية ميتيل غليوكسيمات النيكل.

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المدروس، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول 20 % لاطرطات البوتاسيوم (أو الصوديوم)، وبلوره من ثيوكبريتات الصوديوم، وقطرة إلى قطرتين من محلول 10 % لبيدروكسيد أمين المحمض بحمض كلور الماء، وكذلك يضاف محلول NH_3 حتى يبلغ $\text{pH} = 9$. استخلاص بوساطة محلول مشبع للكاشف في CHCl_3 . يتلون الطور العضوي بوجود النيكل باللون الأصفر.

ثالثا - تفاعلات شارجية النحاس II:

1. تأثير هكسا سيانو فرات (II) البوتاسيوم:

ترسب شارجية النحاس عند $\text{pH} \leq 7$ على هيئة راسب بني - محمر $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، ينحل في النشار ليشكل معقد النحاس النشاري. يبلغ حد الكشف عن شارجية النحاس القيمة $10 \mu\text{g}$. ويؤدي وجود الشارجيات Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} إلى عرقلة الكشف عن النحاس II، ويعود ذلك إلى تشكيل روابض ملونة للكاشف مع هذه الشارجيات. لذلك يجب القيام بفصلها أولاً، وربطها داخل معقدات منحلة. وتجدر الإشارة - هنا - إلى عدم سقوط راسب النحاس عندما يتواجد بتراكيز منخفضة جداً، ولكن يتلون المحلول بلون زهري.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية النحاس II ($\text{pH} \leq 7$), أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف هكسا سيانو فرات (II) البوتاسيوم.

- لاجهز تشكيل راسب بني - محمر.

2. تأثير النشادر:

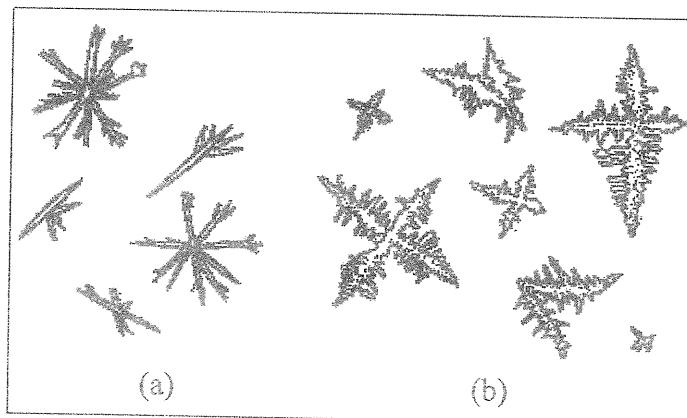
ينتقل النشادر مع شارجية النحاس II، ويؤدي أولاً إلى ترسب أملاح أساسية ذات تركيب متغير، وهي خضراء اللون، سهلة الانحلال في زيادة من الكاشف. وتشكل معقدات النحاس النشادية ذات اللون الأزرق عند $pH > 9$: $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_5]^{2+}$ ، $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_5]^{2+}$ ، إذ إنه من الصعب إدخال 5 أو 6 جزيئات من NH_3 . ويبلغ حد الكشف عن النحاس المقدار μg 40.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية النحاس II، أضف إليها كمية زائدة من النشادر حتى الوصول إلى $pH > 9$. يلاحظ عند ظهور اللون الأزرق القاتم، الذي يدل على وجود شارجية النحاس.

3. تأثير ثلاثي روذانو زئبقات (III) والأمونيوم (تفاعل بلوري مجهر):

يؤدي تفاعل شارجية النحاس مع $(NH_4)_2Hg(SCN)_2$ في وسط لحمض الخل بوجود الشوارد $Zn(II)$ إلى تشكيل بلورات بنفسجية اللون ذات التركيب $CuHg(SCN)_4$ و $ZnHg(SCN)_4$ [الشكل (11-2)]. ولكي نتمكن من ترسيب النحاس وهذه، يجب أن



الشكل (2 - 11): بلورات: (a) $CuHg(SCN)_4$ و $ZnHg(SCN)_4$ (b) بلورات متشابهة.

يؤخذ محلول ممدد جداً من شوارد النحاس، ويتشكل - عند - راسب لونه أخضر - مصفر بدلأً من البنفسجي₄ CuHg(SCN)₄. ويبلغ حد الكشف عن النحاس المقدار 0.2 μg. يؤدي وجود الشارجيات Co^{2+} , Fe^{2+} و Ni^{2+} إلى عرقلة التفاعل مع النحاس، بسبب تشكيلها الرواسب الملونة مع الكاشف.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول يحتوي على شارجية النحاس II، أضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول الخلات 1% أو كبريتات الزنك، وقطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف. حرك المزيج جيداً باستخدام قضيب من الزجاج. يلاحظ ظهور راسب بنفسجي، يدل على وجود شارجية النحاس II.
- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول لشارجية النحاس II، أضف إليها قطرة من محلول CH_3COOH (30 %)، ثم قطرة من محلول الكاشف. لاحظ شكل بلورات إبرية الشكل، ذات لون أخضر - مصفر₄ CuHg(SCN)₄.

4. تأثير ثاني ايتيل ثانوي ثيوكاربامينات الصوديوم:

ينتقل هذا الكاشف مع شارجية النحاس II عند $pH = 4 - 11$ - 11، ويتشكل ثانوي ايتيل ثيوكاربامينات النحاس الأحمر، الذي يستخلاص بوساطة $CHCl_4$ أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن النحاس II المقدار 0.2 μg. ولكن يستطيع هذا الكاشف انتقاء النحاس فقط بوجود حمض الليمون، أو حمض الطرطريك أو EDTA عند $pH = 8 - 9$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول المدروس، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول حمض الليمون 20 %، وقطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول EDTA (10 %)، وأضف محلول NH_3 حتى يصبح $pH = 9 - 8$. ثم أضف بعد ذلك قطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف 1%， واستخلص

بوساطة CCl_4 . لاحظ ثلون الطور العضوي بعد المزج باللون البني - المصفر، ولكن يؤدي وجود البزموت إلى عرقلة هذا الكشف.

5. تأثير الديتيلزون:

يشكل الديتيلزون مع شارجية النحاس III عند $\text{pH} = 4 - 1$ ، مركباً معقد داخلي ذي لون بنفسجي - محمر، يستخلص بوساطة CHCl_3 أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن شارجية النحاس II المقدار $0.1 \mu\text{g}$.

تعمل كل شارجية من الشرجيتين Ag^{2+} و Hg^{2+} على عرقلة الكشف عن النحاس II، ولذلك يستخدم يوديد البوتاسيوم للتغليف عند $\text{pH} = 2 - 1$ ، ونستطيع - عندئذ - الكشف عن النحاس بوساطة كاشف الديتيلزون دون التعرض للعرقلة من قبل الشارجيات الأخرى.

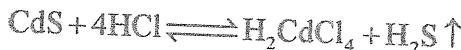
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول المراد تحطيله ($\text{pH} = 2 - 1$)، أضف إليها 5 - 6 قطرات من محلول $\text{KI} 5\%$ ، واستخلص بمحلول 0.02% للكاشف في CCl_4 . لاحظ ثلون الطور العضوي باللون بنفسجي - المحمر، الذي يدل على احتواء المحلول المدروس على شارجية النحاس II.

رابعاً - تفاعلات شارجية الكلاديوم II:

1. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد العاشر القلوية:

يشكل كبريتيد الهيدروجين مع شارجية الكلاديوم راسباً أصفر اللون CdS عند $\text{pH} \sim 0.5$. لا ينحل هذا الراسب في كبريتيد وهيدروكسيد الصوديوم، لكنه ينحل في HNO_3 و HCl .



يبلغ حد الكشف عن شارجة الكادميوم المقدار μg 10. تعمل المعادن التي تشكل مثل هذه الكبريتيدات غير المنطة عند الشروط نفسها، على عرقلة الكشف عن الكادميوم، مثل Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} ، وغيرها.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 1 - 2 قطرة من محلول يحتوي على شارجة الكادميوم، أضف إليها قطرة من محلول كبريتيت الصوديوم. لاحظ تشكّل راسب أصفر.

2. تأثير شائي فينيل كاربازيد:

يشكل هذا الكاشف مع شارجة الكادميوم في الأوساط المعتدلة والحمضية الضعيفة راسباً بنفسجيأً - مزرقاً، أو بنفسجيأً - محمراً، ويتشكل عندئذ مركب معدّ من شائي فينيل كاربازون، الذي يُعدّ ناتجاً من أكسدة شائي فينيل كاربازيد (انظر الصفحة 72). يبلغ حد الكشف عن شارجة الكادميوم المقدار μg 10. تعمل الشارجباتان Hg^{2+} و Pb^{2+} على عرقلة الكشف عن شارجة الكادميوم، لذلك يجب عزلها من محلول إضافة KI أو KSCN .

تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول شائي فينيل كاربازيد المشبع، وقطرة من محلول المدروس، واتركها لمدة دقيقتين إلى ثلاثة دقائق فوق وعاء يحتوي على النشادر المركز. فتلون الورقة باللون البنفسجي - المزرق. أما إذا احتوى محلول على شارجة معرقلة للكشف عن الكادميوم، فيصاف أولاً إلى محلول الكاشف الاليتانيولي المشبع حبيبات من KI و KSCN الصلبة، وتشرب الورقة بهذا محلول، ثم تجف، ثم يقام بإجراء التفاعل بالطريقة نفسها المشار إليها أعلاه.

3. تأثير الديتیزون:

يتفاعل الديتیزون مع شارجة الكادميوم II في مجال $\text{pH} = 6.5 - 14$ ، مشكلاً معدّاً داخلياً أحمر اللون، ويمكن استخلاصه بوساطة CHCl_3 أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن الكادميوم المقدار μg 0.5. يمكن التخلص من عرقلة معظم شارجبات

المعادن عن طريق إضافة طرطرات وثنائي ميتيل غليوكسيم، ويبقى في هذه الحالة التأثير المعرقل للشارجبات Ag^+ , Hg^{2+} و Cu^{2+} فقط، ويمكن التغلب عليها عن طريق الاستخلاص بمحلول الديتیزون في CCl_4 وعند $\text{pH} = 1 - 2$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب قطرين إلى ثلاثة قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها HCl (2 M) حتى يصبح $\text{pH} = 1 - 2$ ، واستخلص بوساطة محلول مشبع للديتیزون في CCl_4 . افصل الطور المائي، وأضف إليه 2 - 3 قطرة من محلول طرطرات الصوديوم أو البوتاسيوم 30 %، وقطرة إلى قطرتين من محلول ثانوي ميتيل غليوكسيم (1 %)، ثم محلول NaOH (30 %) حتى تصل قيمة pH المحلول، إلى ما بين 9 و 10، واستخلص بعد ذلك بوساطة محلول الكاشف في CCl_4 (0.002 %). يتلون الطور العضوي بوجود الكلاميوم باللون الأحمر.

خامساً - تفاعلات شارجبة الزئبق II:

1. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد المعادن القلوية:

يشكل هذا الكاشف مع شارجبة الزئبق II راسباً أسود من HgS في محليل حمضية (7 M HCl). توجد ثلاثة أشكال من HgS : الأول: أحمر اللون، يمتلك شبكة NaCl المشوهة ذات الشكل السلسلاني الزركزاك $\text{Hg} - \text{S} - \text{Hg}$ ، المطابق لفلز كبريت الزئبق، والثاني: أسود اللون، والذي يكون في هذه الحالة فلز مينا سيانو باريت، والذي يمتلك بنية كبريتيد ركاذ الزنك، و $\beta - \text{HgS}$ - كبريت الزئبق، الذي يتشكل عند تفاعل كبريتات الصوديوم مع محلول متعادل لكلوريد الزئبق II.

نلاحظ عند تمرير H_2S ببطء في محليل الحمضية لأملاح الزئبق تشكيل نواتج مرحلية بيضاء، رمادي، وأصفر، وبني مصفر، ذات التركيب الكيميائي $\text{Hg}_m\text{Cl}_n\text{S}_x$ ($\text{Hg}_3\text{Cl}_2\text{S}_2$). تترسب - عادة - أملاح الزئبق من محليل على شكل راسب HgS أسود اللون. يساوي جداء احلال HgS الأسود $10^{52} \times 1.5$ ، ولكن احلاليته في الواقع أكبر، بسبب التفاعلات الإضافية التي تجري لتشكل Hg(OH)^+ , HS^- , H_2S .

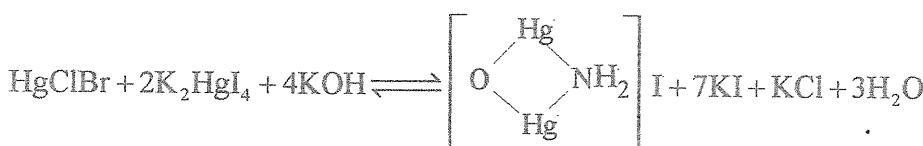
يلاحظ عند تسخين $\text{Hg}(\text{OH})_2$ الأسود أو عند تأثير المحاليل القلوية للكبريتيدات المتعددة، تحول لونه إلى الأحمر، وينحل كبريتيد الزئبق في الماء الملكي، وفي مزيج من HCl و H_2O_2 ، KI و HCl . يبلغ حد الكشف عن شارجة الزئبق II في المحاليل الحمضية القوية المقدار $10 \mu\text{g}$. ولكن يترسب مع الزئبق في وسط من (6-8 M) HCl كل من الزرنيخ V والنحاس II.

تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب قطرتين إلى ثالث قطرات من محلول يحتوي على شارجية الزئبق II، وأضف إليها 3 - 4 قطرات من HCl المركز، و 3 - 4 قطرات من محلول كبريتيد الأمونيوم، ثم سخن على حمام مائي. لاحظ تشكيل الراسب الأسود HgS. افصل الراسب من محلول بطريقة الطرد المركزي، أو بنقله إلى أنبوب اختبار آخر، ثم حله بالماء الملكي، أو حله في مزيج من $KI + KH$.

2. تأثير بوليد البوتاسيوم (KI):

يتربّب الراسب الأحمر HgI_2 عند التفاعل بين KI وشارجية الزئبق II، ويكون لهذا الراسب شكلان، أحمر، وأصفر. ينتقل الشكل الأحمر عند تسخينه بالدرجة $^{\circ}C$ 150 إلى الأصفر. ينحل يوديد الزئبق في زيادة من KI، والسانيد، والثيوكبريتات (L^{-m})، ليشكّل مقدّات ثابتة ذات الشكل $(HgL_n)^{2-n}$. وتشكل مقدّات متعددة النوى عند محتويات أعلى للزئبق داخل المحلول المدروّس. وإذا احتوى المحلول على شارببات عدّة مختلفة في طبيعتها، تتشكل - عند - مقدّات مختلطة المرتّبطة HGX_nY_i ، مثل $HgClBr$ ، $HgI_2Br_2^{-2}$ ، $HgBr_2I^{-}$ وغيرها. عند تأثير NH_3 أو شوارد الأمونيوم، ومتطلّب قلوي مركّز على المقدّ HgI_4^{-2} يشكّل راسب بني محمر:



يُطلق على هذا التفاعل تفاعل نسلر، الذي يستخدم للكشف عن $\text{Hg}^{(II)}$ و NH_4^+ . يبلغ حد الكشف عن شارحة الزئبق، المقدار $5\text{ }\mu\text{g}$.

تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الزئبق II، وأضف إليها محلول KI قطرة قطرة حتى تشكّل الراسب HgI_2 . تابع إضافة يوديد البوتاسيوم حتى انحلّ الراسب وتشكل HgI_4^{2-} . أضف إلى محلول الناتج قطرة إلى قطرتين من محلول NH_4Cl ، وقطرة إلى قطرتين من محلول KOH (30%). لاحظ تشكّل راسببني مهمر.

٣. تأثير بعذب النحاس (I)

يمكن استخدام يوديد النحاس للكشف عن شارحة الزئبق II، والحصول على التفاعل التالي:



يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبق II في هذا التفاعل $\mu\text{g}/2$. ويمكن بسهولة التخلص من تأثير المواد المعرقلة للكشف، فمثلاً يمكن فصل الشارجيتين Ag^{2+} و Hg_2^{2+} بطريقة الترسيب بواسطة HCl . ويمكن إبعاد الموليبدينات أو التنجستات التي تتفاعل مع CuI وشكل أكاسيد زرقاء اللون بإضافة شارسبة الفلوريد، بينما يمكن إبعاد الشارجية Fe^{3+} التي توكسد CuI عن طريق تغليفيها بواسطة شارسبات الفوسفات أو الفلوريد.

تنفيذ العمل:

خذ شريحة زجاجية أو ورقة ترشيح، وضع عليها قطرة من محلول KI (5 %)، وقطرة من محلول CuSO_4 (5 %) في HCl (1 M)، ثم قطرة من محلول المدروس في HCl (1 M) أو HNO_3 . يظهر راسب ملون، يختلف لونه باختلاف كمية الزئف، الموجودة في المحلول، فهو أحمر، أو برتقالي.

٤- اجماع Hg_2^{2+} والزنبق الحر:

4. إرجاع Zn^{2+} ، Cu^{2+} ، Al^{3+} ، Fe^{2+} ، Sn^{2+} ، أو معادن أخرى، أو يستخدم أحد المعادن، مثل Al ، Zn ، Cu ، Fe ومعادن أخرى، أو الغنيسين، حمض النمل، من أجل إرجاع الزئبق II إلى الزئبق I. وبما أن شارجية الزئبق I و II تميل إلى تشكيل مركبات معقدة منحلة وقليلة الانحلال، فإن كمونات

الجمل $\text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}^{2+} | \text{Hg}_2^{2+} | \text{Hg}$ تتعلق بدرجة كبيرة بطبيعة الشارجيات في المحلول.

يتحرر الزئبق المعدني تحت تأثير المعادن على الزئبق: II



يبلغ حد الكشف عن الزئبق المقدار μg 200. وتعزز شارجية الفضة Ag^+ الكشف عن شارجية الزئبق II، ولكن شارجية البزموت III لا تعيق الكشف عنه.

يمكن التعبير عن التفاعل في المحاليل المحمضة بحمض كلور الماء بوجود Sn^{2+}

بالمعادلين التاليتين:



تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول يحتوي على شارجية الزئبق II، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول HCl (1 M)، ثم قطرتين إلى ثلاثة قطرات من محلول كلوريد القصدير (II). لاحظ تشكيل راسب ح猩ري Hg_2Cl_2 ، الذي يتحول بالتدريج إلى لون قاتم.

5. تأثير ثاني فينيل كاربازيد:

يُعد التفاعل بين شارجية الزئبق II مع ثاني فينيل كاربازيد مرحلة ضرورية لأكسدة هذا الكاشف إلى ثاني فينيل كاربازون، الذي يشكل مع Hg^{+2} مركباً معدناً داخلياً ذا لون بنسجي - مزرق. يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبق II في هذا التفاعل، الذي يُؤخذ فيه الزئبق من $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ، المقدار μg 2 (بدون إضافة HNO_3 ، والمقدار μg 4 (في 0.1 M HNO_3 ، ثم المقدار μg 20 (في 0.2 M HNO_3).

تعمل العديد من شارجيات المعادن الثقيلة، مثل Cu , Fe , Co , Ni , Ag وغيرها، في المحاليل المتعادلة، أو الحمضية الضعيفة، على عرقلة الكشف عن الزئبق. ولكن

بصورة خاصة، تعمل Cr^{6+} على عرقلة الكشف عن الكاشف مركباً شديد اللون. وتقوم الشارسبيات CN^- , Br^- , Γ , وكمية كبيرة من Cl^- في محلول محمض بحمض الأزوت M 0.2 بإعاقة الكشف عن الزئبق مع ثنائي فينيل كاربازيد بصورة انتقائية، إذا تم إبعاد الكرومات والموليبيدات. يمكن للكرومات أن ترجع بوجود H_2O_2 أو H_2SO_3 أو H_2O_2 إلى Cr^{3+} الذي لا يتفاعل مع ثنائي فينيل كاربازون. ويغلف الموليبيدينيوم (VI) بحمض الأكساليك.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول يحتوي على شارجية الزئبق II، وأضف إليها 3 - 4 قطرات من محلول HNO_3 (2 M)، ثم قطرتين إلى ثالث قطرات من محلول ثنائي فينيل كاربازيد الإيتانولي 1 %. يتشكل وفقاً لتركيز الزئبق راسب بنفسجي ينقلب إلى اللون الأزرق.
- ضع قطرة واحدة من محلول الكاشف الإيتانولي 1 % على ورقة ترشيح، ووضع فوقها قطرة من المحلول المدروس. لاحظ ظهور بقعة ملونة باللون البنفسجي الذي ينقلب إلى اللون الأزرق.

6. تأثير الديتزيون:

يشكل الديتزيون مع شارجية الزئبق II في حاليل الحموض المعدنية معدناً داخلياً برتقالي اللون، يستخلص بال محللات العضوية مثل CCl_4 أو CHCl_3 . يبلغ حد الكشف عن الزئبق المقدار $0.6 \mu\text{g}$. تعمل شارجية الفضة على عرقلة الكشف عن الزئبق II عند استخدام الديتزيون، لذلك يضاف HCl (1 M) إلى المستخلص، ويرج القمع جيداً.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الزئبق II، وأضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول H_2SO_4 (6 M)، واستخلص بمحلول الكاشف في CCl_4 (0.002 %). لاحظ تلون الطبقة العضوية بلون برتقالي، ولكن يجب إضافة HCl (1 M) إلى المزيج، عند احتواء المحلول المدروس على شارجية الفضة Ag^+ .