



كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثانية

المادة : الكيمياء التحليلية ١

المحاضرة : الخامسة والسادسة/عملي/

{{ مكتبة A to Z }}



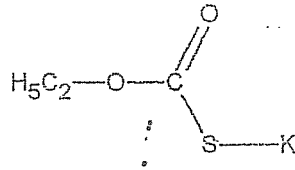
مكتبة A to Z Facebook Group :

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

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



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:

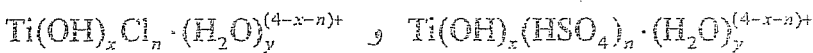
- ضغ في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجبة الموليبدينيوم VI، وأضف إليها قطرتين من HCl ، وحبيبات من إيتيل كسانتوجينات البوتاسيوم، وخمس قطرات من الكلوروفورم. استخلص المعقد المتشكل بواسطة الكلوروفورم. لاحظ تلون الطبقة العضوية باللون البنفسجي - المحمر.

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:

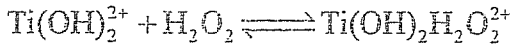
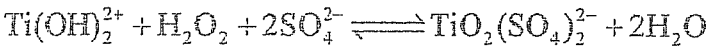


في المحاليل الممددة لحمض الكبريت، وحمض كلور الماء على الترتيب. وبزيادة تركيز التيتانيوم، وكذلك pH المحلول، تتشكل مركبات بوليميرية.
تتفيذ العمل:

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

2. تأثير فوق أكسيد الهيدروجين:

يشكل فوق أكسيد الهيدروجين مع شارجية التيتانيوم IV، في المحاليل الحمضية انقوية مركبات فوق أكسيدية ذات لون أصفر. يفترض أن يتشكل المعقد $TiO_2(SO_4)_2^{2-}$ أو المعقد $Ti(OH)_2H_2O_2^{2+}$ وفق التفاعلين التاليين:



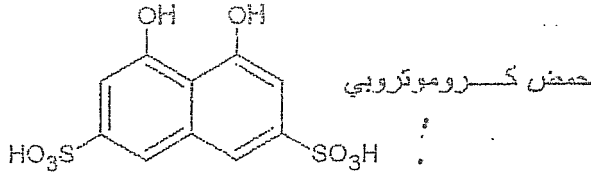
يبلغ حد الكشف عن شارجية التيتانيوم IV الموافق لهذه الطريقة $80 \mu g$. تعمل شارجية الفلوريد على منع جريان هذا التفاعل، وذلك لأنها تشكل معقدات ثابتة ملونة مثل TiF_6^{2-} . وتؤدي الكميات الكبيرة من الخلات، والنترات، والكلوريدات، والبروميدات، وكذلك الشوارد الملونة، إلى رفع حد الكشف عن شارجية التيتانيوم IV. حيث تتلون شارجية الحديد بوجود H_2O_2 باللون البنفسجي، ولكن يمكن تخفيفها بوساطة حمض الفوسفور.

تتفيذ العمل:

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

- لاحظ ظهور راسب أبيض اللون من فوق أكسيد التيتانيوم.

3. تأثير حمض كروموتروبي:



يشكل هذا الحمض، وحسب تركيز الهيدروجين، ثلاثة معقدات:

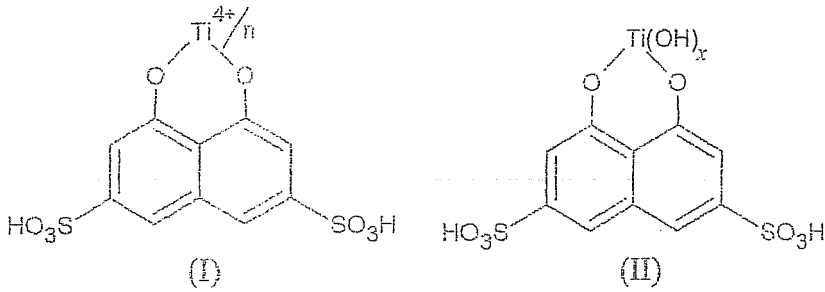
أ. عندما يكون $pH \geq 5$ يتشكل معقد برتقالي.

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

ج. في H_2SO_4 المركز يتشكل معقد بنفسجي اللون.

تختلف المعقدات المتشكلة من حيث الحالة الشاردية للتيتانيوم $Ti(OH)_x^{(4-x)+}$ ،

وكذلك من حيث الكاشف HR^- و R^{2-} . ويتوقع تشكل المعقدات التالية:



يتفاعل حمض كروموتروبي مع الكثير من الشارجات المعدنية، ويمكن أن يعرقل الكشف عن شارجبة التيتانيوم IV في H_2SO_4 المركز فقط بكميات كبيرة من الشارجات الملونة للمعادن، والنترات، والمؤكسدات الأخرى. ولكن نستطيع فصل المؤكسدات عن طريق تبخير المحلول المراد تحليله مع H_2SO_4 المركز. ويصل حد الكشف عن شارجبة التيتانيوم IV بالطريقة النقطية القيمة $0.1 \mu g$.

تفصيل العمل:

- امزج على شريحة زجاجية، أو على زجاجة ساعة قطرة واحدة من المحلول الذي يحتوي على شارجبة التيتانيوم IV، مع قطرة من H_2SO_4 المركز،

و 5 قطرات من محلول 0.1 % للكاشف في H_2SO_4 المركز. لاحظ تشكل اللون البنفسجي، مما يدل على وجود التيتانيوم. ينصح بإجراء تجربة مقارنة.

4. تأثير 8 - أوكسي الكينولين:

يُشكل هذا الكاشف مع شارجية التيتانيوم IV مركباً لمعقد داخلي أصفر اللون، لا يذوب في الماء، ويمكن استخلاصه بالكأوروفورم. يتشكل المعقد في مجال $pH = 2.5-9$ ، ويكون له التركيب $Ti(OH)_2(C_9H_6NO)_2$. يبلغ حد الكشف عن شارجية التيتانيوم (IV) وفقاً لهذا التفاعل $4 \mu g$. وتعدّ هذه الطريقة للكشف عن التيتانيوم انتقائية بوجود كل من EDTA و KCN.

تنفيذ العمل:

- ضغ في أنبوب اختبار قطرة واحدة من المحلول الذي يحتوي على شارجية التيتانيوم IV، ثم أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول KCN. أضف أيضاً محلول NH_3 حتى يصبح $pH = 8-9$ ، ثم استخلص بمحلول 0.1% للكاشف في الكلوروفورم. لاحظ تلون الطبقة العضوية باللون الصففر.

ثانياً - تفاعلات شارجية الزركونيوم Zr^{4+} :

1. تأثير هيدروكسيد المعادن القلوية والنشادر:

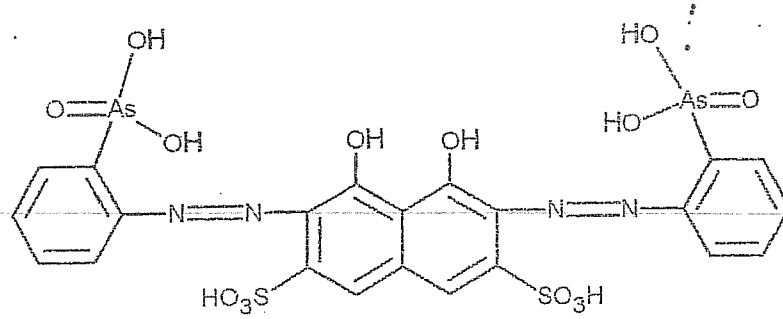
تتفاعل القلويات مع شارجية الزركونيوم IV مشكلةً راسباً أبيض من $ZrO_2 \cdot xH_2O$. لا يذوب هذا المركب عملياً في الأسس (القواعد) ولا في الحموض، حيث يمكن أن تتوافر المعقدات $Zr(OH)_x(H_2O)_y^{(4-x)+}$ في المحاليل الممددة للحمض $HClO_4$ ، وتتشكل المركبات البلوالميرية $Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}$ و $Zr_2(OH)_8(H_2O)_y$ عندما يكون تركيز شارجية الزركونيوم أكبر من 10^{-3} .

تنفيذ العمل:

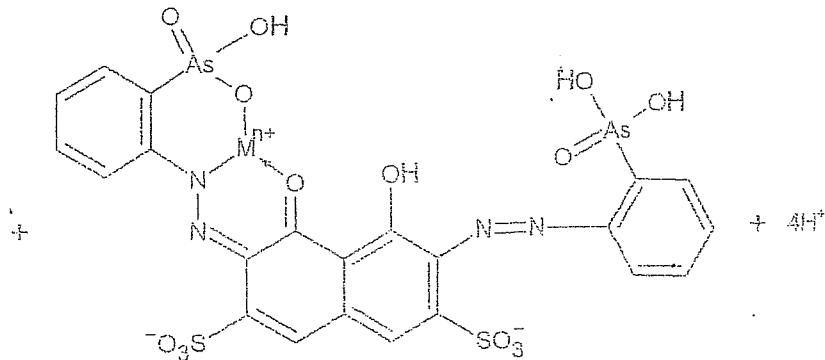
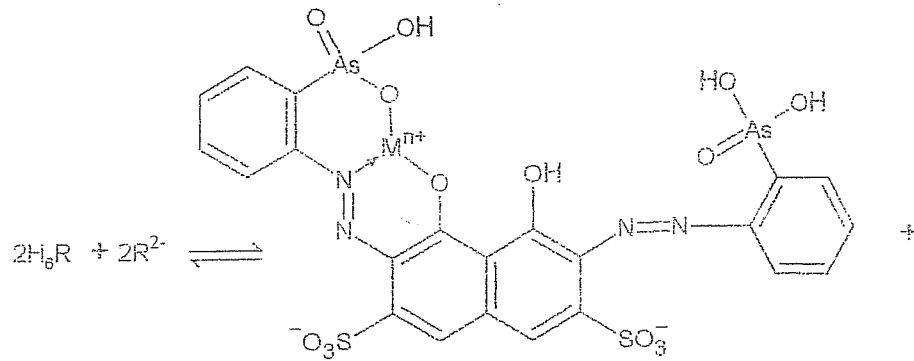
- ضغ في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول يحتوي على شارجية الزركونيوم IV، ثم أضف إليها 2 قطرة إلى قطرتين من محلول NH_3 الذي يشكل راسباً أبيض من $ZrO_2 \cdot xH_2O$.

2. تأثير زرنيخاتو III:

يشكل هذا الكاشف مع شارجية الزركونيوم IV، في وسط حمضي قوي، مركباً مخلياً أخضر اللون بنسبة $M : R = 1 : 2$ ، أما في وسط أقل حمضية فيشكل مركباً مخلياً بنسبة $M : R = 1 : 1$:



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



تتحول شارجبة الزركونيوم عند التسخين إلى شكل خاص للتفاعل في HCl المركز. يمتلك الكاشف لوناً قرمزيًا في الوسط الحمضي. يُعدُّ زرنيخاتو III حساساً جداً، وكاشفاً انتقائياً بالنسبة للزركونيوم في وسط لحمض كلور الماء ذي التركيز 8 M - 6. حيث يبلغ حد الكشف عن شارجبة الزركونيوم $0.001 \mu\text{g}$. تعمل شارجبة الثوريوم فقط على عرقلة التفاعل، أما الشارسيات SO_4^{2-} ، I^- و NO_3^- فتستطيع أن تخرّب الكاشف.

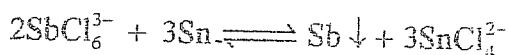
تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من المحلول يحتوي على شارجبة 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 تشكل معقد أخضر اللون.

ثالثاً - تفاعلات شارجبتي الأنتيموان III و V:

1. تأثير المعادن:

تستطيع المعادن التي تقع في سلسلة الكمونات الواقعة على يسار الأنتيموان، في محلول حمض بكمض كلور الماء إرجاع شوارذ الأنتيموان III و V مشكلةً راسباً حرسفياً أسود اللون لمعدن الأنتيموان. ترتفع انتقائية التفاعل، إذا استخدمنا معدن القصدير كمادة مرجعة:



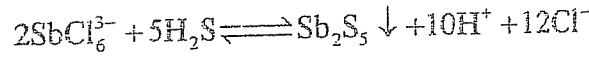
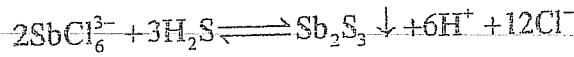
يبلغ حد الكشف عن شارجبة الأنتيموان وفقاً لهذا التفاعل المقدار $0.2 \mu\text{g}$. تعمل شارجبات الزرنيخ III و V على عرقلة هذا التفاعل، لأنها ترجع أيضاً إلى معدن الزرنيخ. ولكن، يختلف الأنتيموان عن الزرنيخ في عدم انحلال الأول في محلول NaBrO.

تنفيذ العمل:

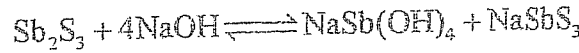
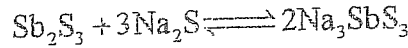
- ضع على رقبة من القصدير قطرة من محلول حمض كلور الماء الذي يحتوي على شارجية الأنتمون، واتركها واقفة، لاحظ تشكل بقعة سوداء من معدن الأنتمون لا تتحل في NaBrO.

2. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد المعادن القلوية:

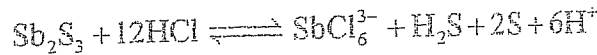
تشكل هذه الكواشف مع شارجية الأنتمون في وسط من HCl (6 M) رواسب صفراء اللون من كبريتيد الأنتمون، وفق ما يلي:



تتحل هذه الرواسب عند التسخين في زيادة من كبريتيد الصوديوم أو NaOH:



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



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

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين من محلول يحتوي على شارجية الأنتمون، ثم أضف إليها قطرة من HCl المركز، وقطرة من محلول كبريتيد الصوديوم. لاحظ تشكل راسب برتقالي اللون.

3. تأثير 1 - (2 - بيريدل آزو) - 2 - نافثول (BAN):

يؤدي هذا الكاشف، عندما يتفاعل مع $SbCl_6^{3-}$ في وسط حمض قوي، إلى تشكيل مركب أحمر - بنفسجي اللون، ويمكن استخلاصه بواسطة البنزول. ولكن طبيعة المركب المتشكل غير معروفة حتى الآن. تستطيع شارجبة النحاس (II) عرقلة هذا التفاعل، لذلك تضاف البولة الكبريتية من أجل إبعاد تأثير شارجبة النحاس (II)، لأنها تقوم بإرجاع شارجبتي الأنتموان (V) و (II)، وترجع، نتيجة لذلك، شرجبة النحاس II إلى I، وهذه الأخيرة يتشكل منها معقد ثابت غير ملون ينحل في الماء.

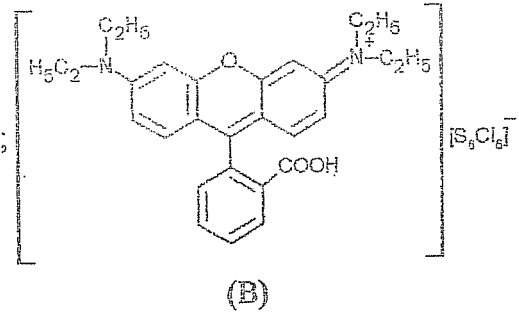
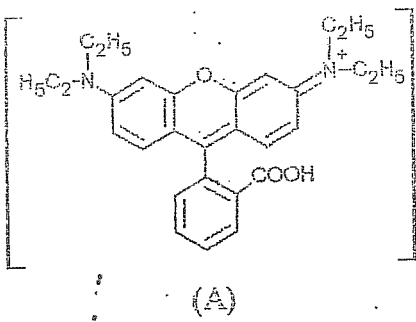
ينصح باستخلاص مركب الأنتموان مع BAN بواسطة البنزول، خلال زمن دقيقة إلى دقيقتين بعد إضافة جميع الكواشف مباشرة. يتلون الطور العضوي بلون بنفسجي - محمر، بينما يتلون الطور المائي باللون الأصفر.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة الأنتموان، وأضف إليها 5 قطرات من محلول HCl (4 M)، ثم أضف البولة الكبريتية حتى انحلال الراسب المتشكل، وهو KBr. وبعد ذلك أضف قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول BAN الإيثانولي (2.5 %). ثم اهزئ بقوة حرك السرج جيداً. يتلون الطور المائي باللون الأصفر المحمر، بينما يتلون الطور العضوي باللون بنفسجي. تشير هنا إلى شارجبة البولة الكبريتية كإجراء تأكيد.

4. تأثير التروندامين:

يشكل رباعي أمين (تروندامين) مع هيدروكلوريك (HCl) ملحاً، وهو مادة صلبة بيضاء. ثلاثي فينيل الميثان مع معقد الأنتموان (V) الكلوريدي، في محلول مخصص بخصيص كلور الماء، مركباً قليل الانحلال في الماء، ملوناً باللون البنفسجي، وهو عبارة عن تجمع شاردي (B). يستخلص هذا المركب المعقد بواسطة البنزول، وبعد أن الانتموان (III) لا يشكل مثل هذه التجمعات الشاردي، يجب فصل على أساسه أولاً إلى الأنتموان (V) بواسطة نترات البوتاسيوم. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الأنتموان القيمة 10^{-5} .



تصل الشرجبات التالية: Mo^{6+} ، W^{6+} ، Bi^{3+} ، Hg^{2+} ، Fe^{3+} ، كذلك المعقدات الكلوريدية، على عرقلة هذا التفاعل، لأنها تتفاعل بصورة مشابهة مع الـ رودامين C.

تنفيذ العمل:

يجري هذا التفاعل في أنبوبين منفصلين في آن واحد.

- ضع في الأنبوب الأول قطرة من محلول يحتوي على شارجبة الأنتموان (III)، وفي الأنبوب الثاني قطرة من محلول HCl (2 M)، ثم أضف في كل أنبوب قطرتين من HCl المركز، وقليلًا من نترات الصوديوم الصلبة (أو نترات البوتاسيوم)، وذلك من أجل أكسدة الأنتموان (III) إلى الأنتموان (V). وبعد ذلك أضف قطرة من محلول الـ رودامين C، ثم 5 - 7 قطرات من البنزول. يتلون الطور العضوي باللون البنفسجي - المحمر، ويكون لون طبقة البنزول في تجربة المقارنة زهرياً - باهتاً.

5. تأثير حمض بروميد الهيدروجين (تفاعل تألقي):

يتعلق تشكل معقدات مختلفة التركيب من الأنتموان (III) و HBr بتركيز حمض بروميد الهيدروجين، حيث يتشكل $SbBr_4^-(H_2O)_2^-$ ، $SbBr_4^-$ عندما يكون تركيز HBr مساوياً 0.3 - 0.5 M، بينما يتشكل $SbBr_5^{2-}$ و $SbBr_6^{3-}$ عندما يكون تركيز HBr مساوياً 3 - 8 M. تتجمد محاليل الأنتموان (III) عند الدرجة $196^\circ C$ - (أزوت سائل) في HBr تركيزه 1 - 9 M، وبذلك تختلف عن الأنتموان (V)، وتتألق بلون برتقالي - محمر. يسمح هذا بتحديد درجة أكسدة الأنتموان، ويكشف عن الأنتموان (III) بوجود

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

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

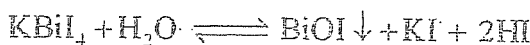
تنفيذ العمل:

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

- يمكن بسهولة الكشف عن الأنتموان III بوجود البزموت III، باستخدام الطريقة النقطية عن طريق تألقه بلون برتقالي - محمر، في وسط من HBr (4 M) عند الدرجة 196°C - فمن أجل ذلك، ضع قطرة من المحلول المنروس على ورقة ترشيح، وقطرة من HBr (2 M)، جمد البقعة الرطبة في الآزوت السائل، كما أشرنا إليه أعلاه. يدل التألق البرتقالي المحمر للبقعة المتجمدة على وجود الأنتموان III.

- يكشف عن البزموت III بوجود الأنتموان III كما يلي: ضع المحلول المراد تحليله في قمع فصل، أضف حجماً مساوياً من محلول HCl (6 M)، واستخلص المعقد الكلوريدي للأنتموان باستخدام الكحول الأميلي أو الهكسيلني. افصل الطور العضوي. خذ قطرة من الطور المائي وضعها على ورقة ترشيح، جمدها في الآزوت السائل، وافحصها مباشرة تحت الضوء فوق البنفسجي. لاحظ التألق السماوي الذي يدل على وجود البزموت.

ويتم الحصول، عند التمديد 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 المعقدة BiI_4^- مركباً ذا لون برتقالي - محمر من الشكل OXHBI_4 ، فهو لا ينحل في الماء. يجب أن يخلو المحلول من الشارجبات Ag^+ ، Pb^{2+} ، Hg_2^{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_2 . ويمكن إجراء هذا التفاعل بالطريقة الطيفية. ويصل حد الكشف عن البزموت بهذه الطريقة المقدار $1.0 \mu\text{g}$.

تنفيذ العمل:

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

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

3. تأثير الديترون:

يشكل الديترون مع شارجبة البزموت (III)، عند $\text{pH} = 2 - 10$ ، مركباً لمعقد داخلي. إذ إن ديترونات البزموت الناتجة تنحل بصورة جدية في CHCl_3 و CCl_4 ، وتؤدي إلى تلون المحلولين باللون البرتقالي. يبلغ حد الكشف عن البزموت $0.5 \mu\text{g}$. يمكن أن تُعزل الشارجبتان Pb^{2+} و Sn^{2+} هذا التفاعل بوجود KCN ، ويمكن التخلص

من هذا التأثير المعروف للتصديج II بأكسده إلى Sn^{4+} ، ويسحب الرصاص من الخلاصة بواسطة محلول الخلات الوافي عند $pH = 3 - 4$.

تنقيف العمل:

- ضغ في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجبة البزموت (III)، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول KCl. ارفع قيمة pH المحلول بواسطة محلول الأمونيوم حتى يبلغ القيمة 9. استخلص بواسطة محلول الديتزون % 0.02 في CCl_4 .

4. تأثير حمض كلور الماء (تفاعل تألقي):

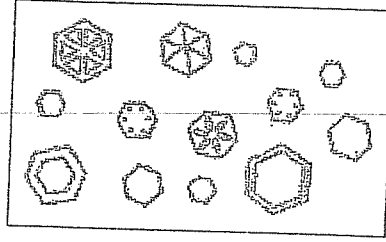
يشكل البزموت III مع HCl شوارد معقدة BiCl_5^{2-} (يساوي تركيز HCl في هذه الحالة $1 - 8 M$)، و BiCl_6^{3-} (إذا كان تركيز HCl يتأرجح ما بين $11 - 8 M$). تمتلك المحاليل التي تحتوي على شارجبة البزموت III في HCl خاصية التألق عند درجات الحرارة المنخفضة، وتعطي لوناً سماوياً. يرتبط هذا التألق بالبنية الإلكترونية لشاردة البزموت (III) المشابهة لشاردة الزئبق. ويمكن إجراء الكشف عن البزموت بالطريقة النقطية على ورقة ترشيح. ويبلغ حد الكشف عن شارجبة البزموت III $0.03 \mu g$. لا تُعرفل شارجبات المعادن القلوية والقلوية الترابية التالية، وكذلك الشارجبات Mg^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Sn^{2+} ، Cd^{2+} ، Cu^{2+} ، Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Fe^{3+} ، As^{3+} ، هذا الكشف حتى لو كان محتواها في المحلول 1000 ضعف من محتوى شارجبات البزموت III.

تنقيف العمل:

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

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

5. تأثير يوريد السيزيوم أو الروبيديوم (تفاعل بلوري مجهري):
تشكل الشاريجة BiI_5^{2-} مع الشارجيتين Cs^+ و Rb^+ بلورات برتقالية محمرة مداسية 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 شاريجة اليزموت المقدار $0.13 \mu\text{g}$. كما تشكل شاريجة الأنتيموان Sb^{3+} بلورات مشابهة لهذه البلورات، من حيث الشكل، والتركيب.



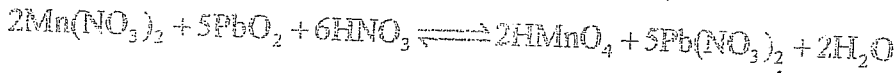
الشكل (2-9): بلورات $\text{CsBiI}_5 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$.

تنفيذ العمل:

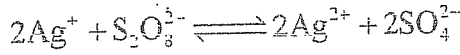
ضع على شريحة زجاجية قطرة من المحلول الحاوي على شاريجة اليزموت III، وأضيف إليها قطرة من محلول HCl (2 M)، وقطرة من محلول KI ، ثم بلورة من CsCl أو RbCl . افحص تحت المجهر البلورات، المتشكلة ذات اللون البرتقالي - المحمر.

خامسا - تفاعلات شاريجة المنغنيز II:

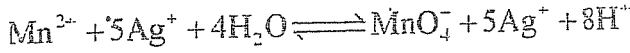
1. تأثير يزمونات الصوديوم، وأكسيد الرصاص (IV)، وفوق كبريتات الأمونيوم: تتأكسد شاريجة المنغنيز II بسرعة إلى حمض المنغنيز HMnO_4 ، ذي اللون البنفسجي - المحمر، عند التسخين في وسط لحمض الأزوت:



تتم الأكسدة بواسطة فوق كبريتات الأمونيوم بوجود محفز من شارجيات الفضة I، الذي يتأكسد بواسطة فوق كبريتات الأمونيوم إلى شاريجة الفضة II، وفق التفاعل التالي:



وتقوم شوارد الفضة II بأكسدة شوارد المنغنيز II إلى شوارد البرمنغنات، وتظهر الشارجبة Ag^{2+} من جديد:



أما بزموتات الصوديوم فتستطيع أكسدة شارجبة المنغنيز II، خلافا لبقية المؤكسدات بدون تسخين. ويبلغ حد الكشف عن شارجبة المنغنيز المقدار $2\mu\text{g}$. ولكن تقوم المرجعات، مثل شارسبة الكلوريد، وكميات كبيرة من Mn^{2+} ، بعرقلة هذا التفاعل.

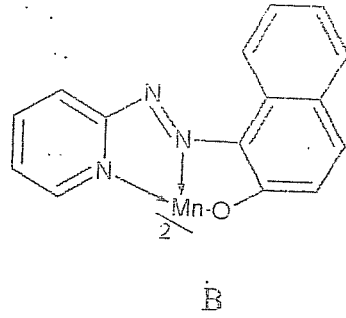
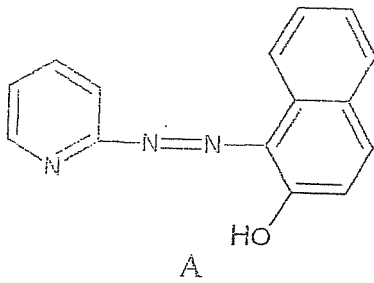
تنفيذ العمل:

- 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 قليلا من بزموتات الصوديوم الصلبة. لاحظ تلون المحلول 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 المحلول. انقل إلى المزيج المؤكسد، باستخدام قضيب زجاجي، كمية قليلة من محلول يحتوي على الشارجبة Mn^{2+} ، ولا يحتوي على شارسبة الكلوريد. اخلط المزيج، ولاحظ تلون المحلول باللون البنفسجي - المحمر.

2. تأثير 1 - (2 - بيريدل أزو) - 2 - نافثول (BAN):

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



تنفيذ العمل:

ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة المنغنيز II، وأضف إليها 5 - 7 قطرات ماء، و 4 - 5 قطرات من المحلول BAN الايتانولي % 0.1، ثم الناشد حتى التوصل إلى $pH = 10$. واستخلص بعد ذلك بالكوروفوم. لاحظ تلون الطور العضوي باللون الأحمر، أما بوجود المنغنيز II فيتلون باللون الأصفر.

سادساً - تفاعلات شارجبة الحديد II:

1. تأثير هكسا ساثوئرات (III) البوتاسيوم $K_3[Fe(CN)_6]$:

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

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

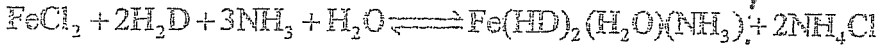
$0.02 \mu g$.

تنفيذ العمل:

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

2. تأثير ثنائي ميثيل غليوكسيم:

يشكل ثنائي ميثيل غليوكسيم مع شارجبة الحديد II في المحاليل الشاردية مركباً معقداً ثابتاً أحمر اللون:



حيث تمثل H_2D ثنائي ميثيل غليوكسيم.

ينحل المركب المعقد الناتج من التفاعل Fe^{2+} مع H_2D بصورة جيدة في الماء.

ويبلغ حد الكشف عن شارجبة الحديد II وفق هذه الشروط القيمة $3 \mu\text{g}$. ولكن يُعزّل الكشف عن الحديد وجود النيكل II، الذي يشكل مع الكاشف H_2D ثنائي ميثيل غليوكسيمات النيكل، الذي لا ينحل في الماء، والذي يُعرف بلونه الأحمر. ويمكن التخلص من هذا التأثير المعزّل للحديد II في الوسط النشاردي، المتمثل بترسيب هيدروكسيد الحديد III الملون باللون البني، بإضافة حمض الليمون، أو الاكزاليك، أو حمض الطرطير.

تنقية العسل:

- ضغ في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة الحديد II. أضف إليها قطرة من محلول الطرطير 20 %، ثم قطرة فقطرة من محلول النشار حتى يصبح الوسط قلوياً. لاحظ تلوّن المحلول باللون الأحمر.

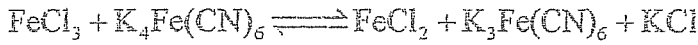
سابعاً - تفاعلات شارجبة الحديد III:

1. تأثير هكسا سيانوفرات (II) البوتاسيوم $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$:

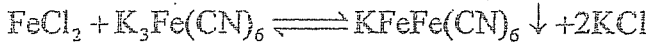
يشكل هذا الكاشف مع شارجبة الحديد III راسباً أزرق قائماً، يُدعى "أزرق بروسيا"، صيغته الكيميائية $4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، وهو يشبه في تركيبه "أزرق ترنيل".

وبما أن $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.76 \text{ V}$ ، وهو أكبر من كمون إرجاع الثنائية

$E^\circ_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 0.36 \text{ V}$ ، فيحدث أولاً جريان تفاعل أكسدة - إرجاع:



ثم تتفاعل نواتج التفاعل الأخيرة فيما بينها لتشكل راسباً أزرق - قاتماً "أزرق بروسيا":



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

تنفيذ العمل:

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

2. تأثير سيانات الأمونيوم (أو البوتاسيوم):

يشكل ثيوسيانات الأمونيوم أو البوتاسيوم مع Fe^{3+} مركبات معقدة ذات لون أحمر دموي $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(3-n)+}$ ، حيث $n = 1-6$. يستخلص المعقدان $\text{Fe}(\text{SCN})$ و $\text{HFe}(\text{SCN})_4$ بوساطة الايتر والكحول الايزوأميلي. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الحديد II المقدار $0.5 \mu\text{g}$. وتعمل الفوسفات، والزرنيخات، والكزالات، والسيترات، والطرطرات، والفلوريدات على إعاقه الكشف عن الحديد III، لأنها تشكل معه مركبات معقدة ثابتة.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على شارجبة الحديد III، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محلول NH_4SCN . لاحظ ظهور المحلول بلون أحمر دموي. أضف قطرات عدة من الكحول الايزوأميلي أو من الايتر، واترك المزيج بعد التحريك للاستراحة. لاحظ عندئذ تلون الطور العضوي باللون الأحمر.

3-2-6 المجموعة التحليلية السادسة من الشارجبات

أولا - تفاعلات شارجية الكوبالت II:

1. تأثير ثيوسيانات الأمونيوم (أو البوتاسيوم):

تشكل ثيو سيانات الأمونيوم، أو البوتاسيوم مع شارجية الكوبالت II في محلول حمض بكمض الخل عند $pH = 4 - 5$ ، مركبات معقدة ملونة بألوان مختلفة، ذات التركيب العام $Co(SCN)_n^{+(2-n)}$ ، حيث $n = 1, 2, 3, 4$.

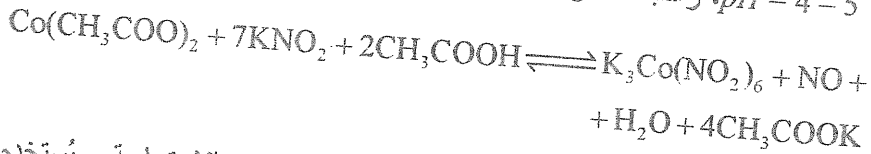
تستخلص المعقدات قليلة الثبات للكوبالت، ذات اللون الأزرق الغامق، بوساطة المذيبات الحاوية على الأكسجين (مثل الايتير، والأسيتون، والكحول، والايذواميلي)، وهي ذات التركيب $Co(SCN)_4^{2-}$. فمن أجل خفض تفكك المركبات المعقدة، يجب إدخال كمية زائدة من الثيوسيانات. ويبلغ حد الكشف عن شارجية الكوبالت II وفقا لذلك المقدار $3 \mu g$. وتقوم شارجية الحديد III بعرقلة الكشف عنه، ويمكن التخلص من هذا التأثير عن طريق إضافة شوارد الفلوريد.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت II، أضف إليها ثيوسيانات البوتاسيوم الصلبة، ثم فلوريد الأمونيوم الصلب، و 5 - 7 قطرات من الكحول الايزواميلي، ورج الأنبوب جيدا. لاحظ تلون طبقة الكحول الايزواميلي باللون الأزرق.

2. تأثير نترت البوتاسيوم KNO_2 :

يشكل نترت البوتاسيوم مع شارجية الكوبالت II في وسط محض بكمض الخل، حيث $pH = 4 - 5$ ، راسبا أصفر اللون، يمتلك فيه الكوبالت رقم الأكسدة +3:



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

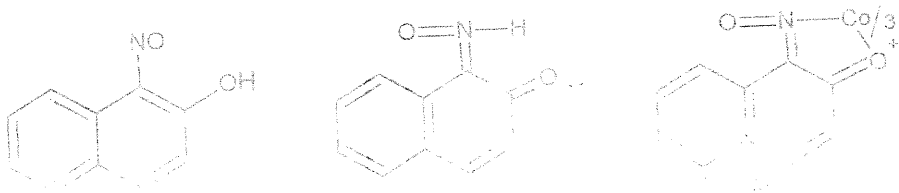
ويبلغ حد الكشف عن شارجية الكوبالت المقدار $0.4 \mu\text{g}$.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت II، أضف إليها 2 قطرة من CH_3COOH (2 M)، ثم قطرتين من CH_3COOH و KNO_3 ، سخن المزيج لعدة دقائق على حمام مائي. لاحظ تشكل راسب أصفر اللون.

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

يشكل هذان المركبان مع شارجية الكوبالت II، رواسب بنية محمرة جيدة الانحلال في المذيبات العضوية، مثل: الكلوروفورم والبنزين. وتكون درجة أكسدة الكوبالت في المركب المعقد المنشكل (B) مساوية +3:



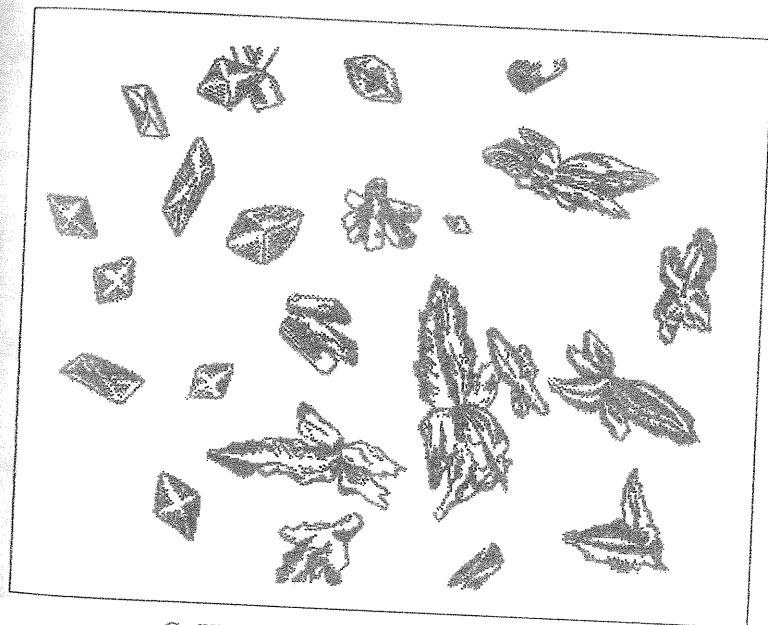
بعد إجراء هذا الاختبار، يمكن التعرف على المركب الناتج من خلال اختبار النيترو-2- نتروزو-1- نافثول. حيث أن المركب الناتج من هذا الاختبار هو 1- نتروزو-2- نافثول، والذي يتفاعل مع شارجية الكوبالت II لتكوين راسب محمر.

يمكن الكشف عن شارجية الكوبالت II في المحاليل الضعيفة أو المتوسطة وذلك في المحاليل القادرة على كشف يساوي $0.6 \mu\text{g}$ في 1 ml. ويُعد هذا التفاعل انتقائياً بوجود الفلوريد وحمض النيمون. أضف إلى ذلك، أن الكثير من العناصر المعرّقة التي تستخلص - أيضاً - بواسطة نتروزو نافثول، قد تفصل بالاستخلاص مع HCl (2 M)، لأن معقد الكوبالت لا يتفكك بالحموض المعدنية.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، أضف إليها قليلاً من NaF الصلب، وقطرة إلى قطرتين من محلول حمض الليمون 0.1 %، ثم أضف محلول NH_3 حتى الوصول إلى $\text{pH} = 4$ ، وكذلك 1 - 2 قطرة من محلول الكاشف (1 %) في CH_3COOH (50 %)، استخلص بوساطة الكلوروفورم لمدة 10 - 5 دقائق. افصل الطبقة المستخلصة، وامزجها أولاً مع HCl (2 M)، وبعد ذلك مع NaOH (2 M)، وذلك من أجل فصل الكمية الزائدة من الكاشف. لاحظ تلون الطور العضوي باللون البرتقالي، إذا احتوى المحلول على شارجية الكوبالت II.

4. تأثير رباعي روداتو زئبقات (II) الأمونيوم (تفاعل بلوري مجهري):
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 HCl 0.5 M ~)، الممثل لبلورات ذات لون أزرق فاتح [الشكل (2-10)].



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

ينخفض حد الكشف عن شارجية الكوبالت بوجود الزنك، لأنه يشكل بلورات غير جانسة من $ZnHg(SCN)_4$ بالمقارنة بـ $CoHg(SCN)_4$. ويبلغ حد الكشف عن ريبالت المقدار $0.1 \mu g$. تترسب مجموعة من الشارجبات، مثل Ag^+ ، Pb^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} ، Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} ، Sn^{2+} ، تحت تأثير الكاشف نفسه، ولكن تظهر بلورات كـب الإبرية، أو الوردية الشكل بصورة مختلفة تحت المجهر، حتى لو وجدت كميات دة من الشارجبات الغريبة، وتغلف شارجية الحديد بواسطة شارسية الفلوريد.

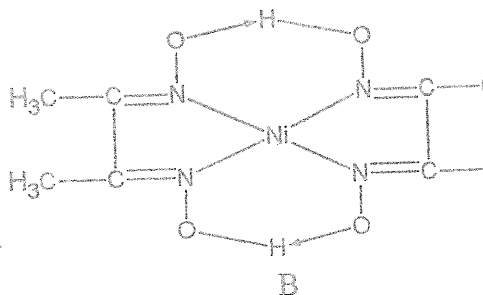
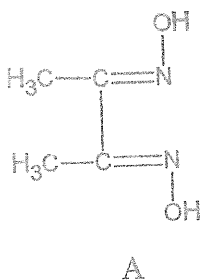
تنفيذ العمل:

ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول يحتوي على شارجية الكوبالت وشارجية الزنك، ثم ضع بالقرب منها قطرة من محلول الكاشف، باستخدام قضيباً زجاجياً، لمزج القطرتين، وافحص البلورات المتشكلة تحت المجهر.

- تفاعلات شارجية النيكل II:

تأثير ثنائي ميثيل غليوكسيم (A):

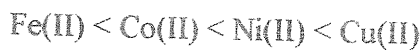
يشكل ثنائي ميثيل غليوكسيم مع شارجية النيكل II مركباً معقداً ذا لون أحمر - ي عند $pH = 5 - 10$ ، وهو قليل الانحلال في الماء (B).



د الكشف عن شارجية النيكل II المقدار $3.2 \mu g$. يمتلك ثنائي ميثيل غليوكسيمات النيكل شكلاً مربعاً مستوياً، حيث يرتبط جزيئان ثنائي ميثيل غليوكسيم في المعقد المتشكل مع النيكل بواسطة روابط هيدروجينية، على جعل المعقد أكثر استقراراً، ومن ثم، هذا يشترط النسبة الشاذة لتوابت

الاستقرار المرحلية للمعقد $K_1 < K_2$ ، لذلك يتشكل المعقد ML_2 حتى عند إضافة الكاش بكميات ليست كبيرة. يعد المعقد ثنائي ميتيل غليوكسيمات النيكل من المعقدات قليلة الانحلال في الماء، ولكنه ينحل في المذيبات العضوية، وتبلغ الانحلالية قيمتها العظمى في $CHCl_3$. وقد يكون ذلك بسبب تشكل الروابط الهيدروجينية بين جزيء الكلوروفورم، وذرات الأزوت والأكسجين في المعقد. وتفسر قلة انحلالية ثنائي ميتيل غليوكسيمات النيكل في الماء بعدم حلماة هذا المعقد في الكرة الداخلية للنيكل.

يشكل كل من Cu^{2+} ، Fe^{2+} و Co^{2+} مع ثنائي ميتيل غليوكسيم مركبات مائجة أيضاً، يكون لون المعقد المتشكل برتقالياً - مصفراً في حالة النحاس، وأحمرأ مع 2 وبنياً محمراً مع الكوبالت II. وتتغير استقرارية ML_2 في هذه المجموعة كما يلي:



وتوافق ثوابت استقرار $\log \beta_2$: 16، 17.0، 17.4، 19.2 على الترتيب. ولكن يُعد ميتيل غليوكسيمات $Fe(II)$ و $Co(II)$ يليها $Cu(II)$ أكثر انحلالاً في الماء من ذلك، يصعب الكشف عن النيكل بوجود هذه الشارجبات، فقط إذا كانت موجودة بكمية كبيرة. ويمكن الكشف عن النيكل إذا بلغ محتوى هذه العناصر 200 ضعف من $Fe(II)$ ، ويشترط تأكسد Fe^{2+} إلى Fe^{3+} و Co^{2+} إلى Co^{3+} . وتتشكل هيدروكسيدات $Fe(III)$ و $Co(III)$ إذا تم الكشف عن النيكل في المحاليل النشارية. لذلك يجب إجراء الكشف عن النيكل في محاليل هيدروكسيدات.

تنفيذ العمل:

سج في أنبوب اختبار قطرة إلى قطرتين من محلول يحتوي على الكوبالت II، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من المحلول الايتانولي لثنائي غليوكسيم 1 %، وقطرة إلى قطرتين من NH_3 (2 M). لاحظ تشكل راسب - فلتحج.

الكشف عن النيكل بوجود Cu^{2+} ، Fe^{2+} و Co^{2+} : شارب ورقة ترشيح ميتيل غليوكسيم، وتوضع عليها على الترتيب، قطرة من المحلول II وقطرة من محلول مشبع لطرطرات الصوديوم. تغطس الورقة بعد

محلول ممدد للنشادر، حيث يتم تحريكها بحذر. تنحل عندئذ ثنائي ميثيل غليوكسيمات الكوبالت والنحاس، ويبقى على الورقة بقعة حمراء من ثنائي ميثيل غليوكسيمات النيكل.

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

ثالثاً - تفاعلات شارجبة النحاس II:

1. تأثير هكسا سيانو فرات (II) البوتاسيوم:

تترسب شارجبة النحاس عند $\text{pH} \leq 7$ على هيئة راسب بني - محمر $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ ، ينحل في النشادر ليشكل معقد النحاس النشادري. يبلغ حد الكشف عن شارجبة النحاس القيمة $10 \mu\text{g}$. ويؤدي وجود الشارجبات Fe^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} إلى عرقلة الكشف عن النحاس II، ويعود ذلك إلى تشكل رواسب ملونة للكاشف مع هذه الشارجبات. لذلك يجب القيام بفصلها أولاً، وربطها داخل معقدات منحلة. وتجدر الإشارة - هنا - إلى عدم سقوط راسب النحاس عندما يتوافر بتركيز منخفضة جداً، ولكن يتلون المحلول بلون زهري.

تنفيذ العمل:

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

- لاحظ تشكل راسب بني - محمر.

2. تأثير النشادر:

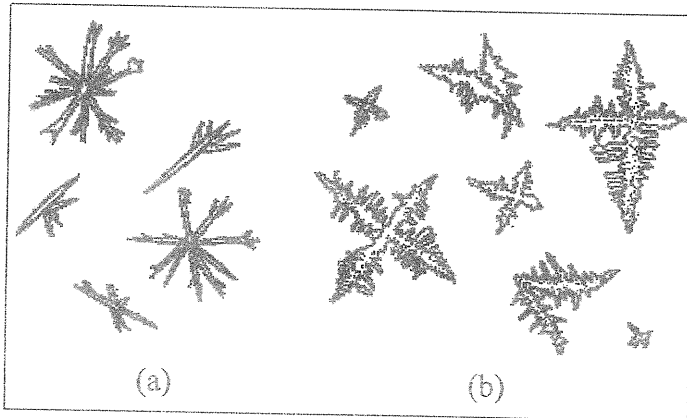
يتفاعل النشادر مع شارجية النحاس II، ويؤدي أولاً إلى ترسب أملاح أساسية ذات تركيب متغير، وهي خضراء اللون، سهلة الانحلال في زيادة من الكاشف. وتتشكل معقدات النحاس النشادرية ذات اللون الأزرق عند $pH > 9$: $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ ، $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ ، إذ إنه من الصعب إدخال 5 أو 6 جزيئات من NH_3 . ويبلغ حد الكشف عن النحاس المقدار $40 \mu g$.

تنفيذ العمل:

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

3. تأثير ثلاثي رودانو زئبقات (II) الأمونيوم (تفاعل بلوري مجهر):

يؤدي تفاعل شارجية النحاس مع $(NH_4)_2Hg(SCN)_2$ في وسط لحمض الخل بوجود الشوارد $Zn(II)$ إلى تشكل بلورات بنفسجية اللون ذات التركيب $CuHg(SCN)_4$ و $ZnHg(SCN)_4$ [الشكل (2-11)]. ولكي نتمكن من ترسيب النحاس وحده، 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 - عندئذ - راسب لونه أخضر - مصفر بدلاً من البنفسجي CuHg(SCN)_4 . ويبلغ حد الكشف عن النحاس المقدار $2 \mu\text{g}$. ويؤدي وجود الشارجبات Fe^{2+} ، Co^{2+} و Ni^{2+} إلى عرقلة التفاعل مع النحاس، بسبب تشكيلها الرواسب الملونة مع الكاشف.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول يحتوي على شارجبة النحاس II، أضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محول الخلات 1 % أو كبريتات الزنك، وقطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف. حرك المزيج جيداً باستخدام قضيب من الزجاج. يلاحظ ظهور راسب بنفسي، يدل على وجود شارجبة النحاس II.

- ضع على شريحة زجاجية قطرة من محلول لشارجبة النحاس II، أضف إليها قطرة من محلول CH_3COOH (30 %)، ثم قطرة من محلول الكاشف. لاحظ تشكل بلورات إيرية الشكل، ذات لون أخضر - مصفر CuHg(SCN)_4 .

4. تأثير ثنائي إيتيل ثنائي ثيوكاربامينات الصوديوم:

يتفاعل هذا الكاشف مع شارجبة النحاس II عند $pH = 4 - 11$ ، ويشكل ثنائي إيتيل ثيوكاربامينات النحاس الأحمر، الذي يستخلص بواسطة CHCl_3 أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن النحاس II المقدار $0.2 \mu\text{g}$. 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 المحلول المدروس، أضف إليها قطرة إلى قطرتين من محول حمض الليمون 20 %، وقطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول EDTA (10 %)، وأضف محلول NH_3 حتى يصبح $pH = 8 - 9$ ، ثم أضف بعد ذلك قطرة إلى قطرتين من محلول الكاشف 1 %، واستخلص

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

5. تأثير الديتيزون:

يشكل الديتيزون مع شارجبة النحاس III عند $\text{pH} = 4 - 1$ ، مركباً لمحدد داخلي ذي لون بنفسجي - محمر، يستخلص بوساطة CHCl_3 أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن شارجبة النحاس II المقدار $0.1 \mu\text{g}$.
تعمل كل شارجبة من الشرجبتين Ag^{2+} و Hg^{2+} على عرقلة الكشف عن النحاس II، ولذلك يستخدم يوديد البوتاسيوم للتغليب عند $\text{pH} = 2 - 1$ ، ونستطيع - عندئذ - الكشف عن النحاس بوساطة كاشف الديتيزون دون التعرض للعرقلة من قبل الشارجبات الأخرى.

تنفيذ العمل:

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

رابعاً - تفاعلات شارجبة الكادميوم II:

1. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد العناصر القلوية:
يشكل كبريتيد الهيدروجين مع شارجبة الكادميوم راسباً أصفر اللون CdS عند $\text{pH} \sim 0.5$. لا ينحل هذا الراسب في كبريتيد وهيدروكسيد الصوديوم، لكنه ينحل في HCl و HNO_3 المركزين:



يبلغ حد الكشف عن شارجبة الكاديوم المقدار $10 \mu\text{g}$. تعمل المعادن التي تشكل مثل هذه الكبريتيدات غير المنحلة عند الشروط نفسها، على عرقلة الكشف عن الكاديوم، مثل Cu^{2+} ، Hg^{2+} ، Bi^{3+} ، Sn^{2+} ، Sn^{4+} ، Sb^{3+} ، Sb^{5+} ، وغيرها.

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب اختبار 1 - 2 قطرة من محلول يحتوي على شارجبة الكاديوم، أضف إليها قطرة من محلول كبريتيت الصوديوم. لاحظ تشكل راسب أصفر.

2. تأثير ثنائي فينيل كاربازيد:

يشكل هذا الكاشف مع شارجبة الكاديوم في الأوساط المعتدلة والحمضية الضعيفة راسباً بنفسجياً - مزرقاً، أو بنفسجياً - محمراً، ويتشكل عندئذ مركب معقد من ثنائي فينيل كاربازون، الذي يُعدّ ناتجاً من أكسدة ثنائي فينيل كاربازيد (انظر الصفحة 72). يبلغ حد الكشف عن شارجبة الكاديوم المقدار $10 \mu\text{g}$. تعمل الشارجبتان Hg^{2+} و Pb^{2+} على عرقلة الكشف عن شارجبة الكاديوم، لذلك يجب عزلها من المحلول بإضافة KI أو KSCN .

تنفيذ العمل:

- ضع على ورقة ترشيح قطرة من محلول ثنائي فينيل كاربازيد المشبع، وقطرة من المحلول المدروس، واتركها لمدة دقيقتين إلى ثلاث دقائق فوق وعاء يحتوي على النشادر المركز. فنتلون الورقة باللون البنفسجي - المزرق. أما إذا احتوى المحلول على شارجبة معرقة للكشف عن الكاديوم، فيضاف أولاً إلى محلول الكاشف الايتانولي المشبع حبيبات من KI و KSCN الصلبة، وتشرب الورقة بهذا المحلول، ثم تجفف، ثم يقام بإجراء التفاعل بالطريقة نفسها المشار إليها أعلاه.

3. تأثير الديتيزون:

يتفاعل الديتيزون مع شارجبة الكاديوم II في مجال $\text{pH} = 6.5 - 14$ ، مشكلاً معقداً داخلياً أحمر اللون، ويمكن استخلاصه بوساطة CHCl_3 أو CCl_4 . يبلغ حد الكشف عن الكاديوم المقدار $0.5 \mu\text{g}$. يمكن التخلص من عرقلة معظم شارجبات

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

تنفيذ العمل:

- ضع في أنبوب قطرتين إلى ثلاث قطرات من المحلول المدروس، وأضف إليها HCl (2 M) حتى يصبح $pH = 1 - 2$ ، واستخلص بواسطة محلول مشبع للديتيزون في CCl_4 . افصل الطور المائي، وأضف إليه 2 - 3 قطرة من محلول طرطرات الصوديوم أو البوتاسيوم 30 %، وقطرة إلى قطرتين من محلول ثنائي ميثيل غليوكسيم (1 %)، ثم محلول $NaOH$ (30 %) حتى تصل قيمة pH المحلول، إلى ما بين 9 و 10، واستخلص بعد ذلك بواسطة محلول الكاشف في CCl_4 (0.002 %). يتلون الطور العضوي بوجود الكاديوم باللون الأحمر.

خامساً - تفاعلات شارجية الزئبق II:

1. تأثير كبريتيد الهيدروجين أو كبريتيد المعادن القلوية:

يشكل هذا الكاشف مع شارجية الزئبق II راسباً أسود من HgS في محاليل حمضية (HCl 6 - 7 M). توجد ثلاثة أشكال من HgS : الأول: أحمر اللون، يمتلك شبكة $NaCl$ المشوهة ذلت الشكل السلسلي الزكزاك $Hg - S - Hg$ ، المطابق لفلز كبريت الزئبق، والثاني: أسود اللون، والذي يكون في هذه الحالة فلز ميتا سيانو باريت، والذي يمتلك بنية كبريتيد ركاز الزنك، و β - كبريت الزئبق، الذي يتشكل عند تفاعل كبريتات الصوديوم مع محلول متعادل لكلوريد الزئبق II.

نلاحظ عند تمرير H_2S ببطء في المحاليل الحمضية لأملاح الزئبق تشكل نواتج مرحلية بيضاء، رمادي، وأصفر، وبني مصفر، ذات التركيب الكيميائي $Hg_mCl_nS_x$ ($Hg_3Cl_2S_2$). تترسب - عادة - أملاح الزئبق من المحاليل على شكل راسب HgS أسود اللون. يساوي جداء انحلال HgS الأسود 1.5×10^{-52} ، ولكن انحلاليتها في الواقع أكبر، بسبب التفاعلات الإضافية التي تجري لتشكل H_2S ، HS^- ، $Hg(OH)^+$ ،

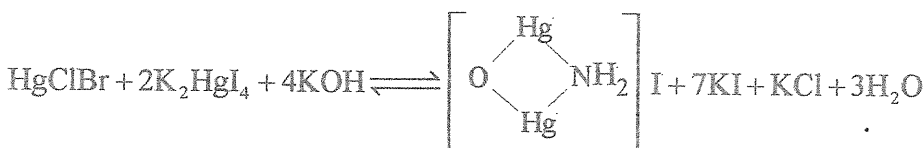
$\text{Hg}(\text{OH})_2$. يلاحظ عند تسخين HgS الأسود أو عند تأثير المحاليل القلوية للكبريتيدات المتعددة، تحول لونه إلى الأحمر، وينحل كبريتيد الزئبق في الماء الملكي، وفي مزيج من HCl و H_2O_2 ، KI و HCl . يبلغ حد الكشف عن شارجبة الزئبق II في المحاليل الحمضية القوية المقدار $10 \mu\text{g}$. ولكن يترسب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

تنفيذ العمل:

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

2. تأثير يوديد البوتاسيوم (KI):

يترسب الراسب الأحمر HgI_2 عند التفاعل بين KI وشارجبة الزئبق II، ويكون لهذا الراسب شكلان، أحمر، وأصفر. ينتقل الشكل الأحمر عند تسخينه بالدرجة 150°C إلى الأصفر. ينحل يوديد الزئبق في زيادة من KI ، والسانييد، والثيوكبريتات (L^{m})، ليشكل معقدات ثابتة ذات الشكل $\text{HgL}_n^{(2-n)}$. وتتشكل معقدات متعددة النوى عند محتويات أعلى للزئبق داخل المحلول المدروس. وإذا احتوى المحلول على شارسبات عدة مختلفة في طبيعتها، تتشكل - عندئذ - معقدات مختلطة المرتبطات HGX_nY_i ، مثل HgClBr ، HgBr_2I ، $\text{HgI}_2\text{Br}_2^{2-}$ وغيرها. عند تأثير NH_3 أو شوارد الأمونيوم ومحلول قلوي مركز على المعقد HgI_4^{2-} يتشكل راسب بني محمر:



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

تنفيذ العمل:

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

3. تأثير يوديد النحاس (I):

يمكن استخدام يوديد النحاس للكشف عن شارجية الزئبق II، والحصول على

التفاعل التالي:



يبلغ حد الكشف عن شارجية الزئبق II في هذا التفاعل $2 \mu g$. ويمكن بسهولة التخلص من تأثير المواد المعرّقة للكشف، فمثلاً يمكن فصل الشارجيتين Ag^{2+} و Hg_2^{2+} بطريقة الترسيب بواسطة HCl . ويمكن إبعاد الموليبدات أو النتغستات التي تتفاعل مع CuI وتشكل أكاسيد زرقاء اللون بإضافة شارسية الفلوريد، بينما يمكن إبعاد الشارجية Fe^{3+} التي تؤكسد CuI عن طريق تغليفها 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 المحلول المدروس في HCl (1 M) أو HNO_3 . يظهر راسب ملون، يختلف لونه باختلاف كمية الزئبق الموجودة في المحلول، فهو أحمر، أو برتقالي.

4. إرجاع Hg^{2+} إلى Hg_2^{2+} والزئبق الحر:

يستخدم أحد المعادن، مثل Al ، Zn ، Cu ، Fe ومعادن أخرى، أو Sn^{2+} ، Fe^{2+} ، الغليسرين، 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

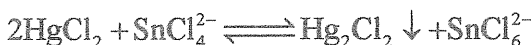
الجمال $Hg_2^{2+} | Hg^{2+}$ ، و $Hg_2^{2+} | Hg$ و $Hg^{2+} | Hg$ تتعلق بدرجة كبيرة بطبيعة الشارجبات في المحلول.

يتحرر الزئبق المعدني تحت تأثير المعادن على الزئبق II:



يبلغ حد الكشف عن الزئبق المقدار $200 \mu g$. وتُعرفل شارجبة الفضة Ag^+ الكشف عن شارجبة الزئبق II، ولكن شارجبة البزموت III لا تعيق الكشف عنه.

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



تنفيذ العمل:

– ضع في أنبوب اختبار 3 - 4 قطرات من محلول يحتوي على شارجبة الزئبق II، وأضف إليها قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول HCl (1 M)، ثم قطرتين إلى ثلاث قطرات من محلول كلوريد القصدير (II). لاحظ تشكل راسب حيري Hg_2Cl_2 ، الذي يتحول بالتدريج إلى لون قاتم.

5. تأثير ثنائي فينيل كاربازيد:

يُعدُّ التفاعل بين شارجبة الزئبق II مع ثنائي فينيل كاربازيد مرحلة ضرورية لأكسدة هذا الكاشف إلى ثنائي فينيل كاربازون، الذي يشكل مع Hg^{+2} مركباً معقداً داخلياً ذا لون بنفسجي - مزرق. يبلغ حد الكشف عن شارجبة الزئبق II في هذا التفاعل، الذي يؤخذ فيه الزئبق من $Hg(NO_3)_2$ ، المقدار $2 \mu g$ (بدون إضافة HNO_3)، والمقدار $4 \mu g$ (في $0.1 M HNO_3$)، ثم المقدار $20 \mu g$ (في $0.2 M HNO_3$).

تعمل العديد من شارجبات 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 الرصاص، وتشكل مع الكاشف مركبا شديدا اللون. وتقوم الشارسات Br^- ، I^- ، وكمية كبيرة من Cl^- في محلول حمض بكمض الآزوت 0.2 M بإعاقة الكشف عن الزئبق مع ثنائي فينيل كاربازيد بصورة انتقائية، إذا تم إبعاد الكرومات والموليبدات. يمكن للكرومات أن ترجع بوجود H_2SO_3 أو H_2O_2 إلى Cr^{3+} الذي لا يتفاعل مع ثنائي فينيل كاربازون. ويخلف الموليبدينيوم (VI) بكمض الاكزاليك.

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 ثلاث قطرات من محلول ثنائي فينيل كاربازيد الايتانولي 1 %. يتشكل وفقا لتركيز الزئبق راسب بنفسجي ينقلب إلى اللون الأزرق.
- ضع قطرة واحدة من محلول الكاشف الايتانولي 1 % على ورقة ترشيح، وضع فوقها قطرة من المحلول المدروس. لاحظ ظهور بقعة ملونة باللون البنفسجي الذي ينقلب إلى اللون الأزرق.

6. تأثير الديتزون:

يشكل الديتزون مع شارجية الزئبق II في محاليل الحموض المعدنية معقداً داخلياً برتقالي اللون، يستخلص بالمحلات العضوية مثل CCl_4 أو $CHCl_3$. يبلغ حد الكشف عن الزئبق المقدار $1 \mu g$. تعمل شارجية الفضة على عرقلة الكشف عن الزئبق II عند استخدام الديتزون، 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^+ .