$$K_{sp(MS)} = [M^{2+}] \text{ X } [S^{2-}]$$
$$K_{sp(MS)} = (1 \text{ X } 10^{-4}) \text{ X } (1.2 \text{ x } 10^{-22})$$
$$K_{sp(MS)} = 1.2 \text{ X } 10^{-26}$$

Remove Watermark Now

تترسب كبريتيدات المجموعة الثانية لأن قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات أكبر من ثابت حاصل الإذابة.

ملاحظة: لا تترسب كبريتيدات المجموعة الرابعة لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه المركبات أكبر من $1.2 \text{ X } 10^{-26}$.

٢.٢.٤ ترسيب المجموعة الرابعة:

لكي تترسب كاتيونات المجموعة الرابعة (على شكل كبريتيدات) يجب رفع تركيز S^{2-} لأن ثابت حاصل الإذابة لهذه الكبريتيدات عالي جدا:

$$K_{sp(ZnS)} = 1 \text{ X } 10^{-21}$$
$$K_{sp(MnS)} = 1.4 \text{ X } 10^{-15}$$
$$K_{sp(NiS)} = 3.0 \text{ X } 10^{-19}$$
$$K_{sp(CoS)} = 5.0 \text{ X } 10^{-22}$$

pdfelement

يتم رفع تركيز الكبريتيد نتيجة تخفيض تركيز H^+ عند إضافة محلول منظم يحتوي على هيدروكسيد الأمونيوم و كلوريد الأمونيوم: $NH_4OH + HN_4Cl$

يتفكك NH_4OH كالآتي:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad (1)$$

و يتفكك H_2S كالآتي:

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-} \qquad (2)$$

عند إضافة NH_4OH إلى محلول كبريتيد الهيدروجين ينخفض تركيز H^+ (بسبب تفاعل H^+ مع OH^-) و يندفع التفاعل في (2) من اليسار إلى اليمين و هذا يؤدي إلى زيادة تأين كبريتيد الهيدروجين و بالتالي إلى زيادة تركيز الكبريتيد S^{2-} مما يجعل الحاصل الأيوني لفلزات المجموعة الرابعة يفوق ثابت حاصل ذوبانها و بذلك يتم توفير شروط الترسيب فتترسب كبريتيدات فلزات هذه المجموعة.

ملاحظة: يتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات المجموعة الرابعة و كذلك المغنيسيوم (المجموعة السادسة) على شكل هيدروكسيدات و لذلك يضاف محلول كلوريد الأمونيوم (في المحلول المنظم) لتخفيض تركيز أيونات الهيدروكسيد لمستوى لا يسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات.

٤ ـ ٣ ترسيب الهيدروكسيدات Precipitation of hydroxides:

يستفاد كذلك من قاعدة حاصل الإذابة في ترسيب فلزات المجموعة الثالثة على شكل هيدروكسيدات: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}. يستخدم محلول منظم من NH_4Cl + NH_4OH لترسيب فلزات هذه المجموعة.

بالرغم من صغر درجة التأين لهيدروكسيد الأمونيوم إلاّ أن تركيز أيون الهيدروكسيد يكفي لترسيب فلزات المجموعة الثالثة و الرابعة و الخامسة و كذلك المغنيسيوم. لذا يضاف كلوريد الأمونيوم بهدف تخفيض تركيز OH^- إلى الحد الذي تترسب فيه إلا فلزات المجموعة الثالثة.

٤ ـ ٤ ترسيب الكربونات Precipitation of carbonates:

يستخدم كربونات الأمونيوم Ammonium carbonate لترسيب كاتيونات المجموعة الخامسة (Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}) على هيئة كربونات في وجود محلول منظم يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم.

يتفكك كربونات الأمونيوم كالآتي:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \qquad (1)$$

كما يتفكك كلوريد الأمونيوم كالآتي:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^- \qquad (2)$$

من المعادلات (1) و (2) نلاحظ أن تأثير الأيون المشترك NH_4^+ يجعل تركيز أيون CO_3^{2-} منخفضا لكي يتجاوز الحاصل الأيوني ثابت حاصل الإذابة لكربونات المجموعة الخامسة فقط و يعجز للوصول إلى الحد الذي يترسب فيه كربونات المغنيسيوم، و يبقى كربونات المغنيسيوم ذائبا في المحلول كما هو موضح في المعادلات التالي:

Remove Watermark Now

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\downarrow \quad ([Ca^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(CaCO3)})$$
$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons BaCO_3\downarrow \quad ([Ba^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(BaCO3)})$$
$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SrCO_3\downarrow \quad ([Sr^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] > K_{sp(SrCO3)})$$
$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons MgCO_3 \quad ([Mg^{2+}] \text{ X } [CO_3^{2-}] < K_{sp(MgCO3)})$$

للأيون المشترك كذلك تأثير آخر على تركيز أيون الهيدروكسيد حيث يجعل تركيزه منخفضا و لا يتجاوز التركيز الأيوني قيمة ثابت حاصل الإذابة لهيدروكسيد المغنيسيوم فلا يترسب كما هو موضح في المعادلات التالية:

pdfelement

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$$
$$[Mg^{2+}] \text{ x } (OH^-]^2 < K_{spMg(OH)2}$$

٥. إذابة الرواسب:

إذابة الرواسب يعتمد على تخفيض قيمة حاصل ضرب تراكيز الأيونات حتى يصبح أقل من ثابت حاصل الإذابة K_{sp} للمركب.

$$\left[A^{m+}\right]^a \times \left[B^{n-}\right]^b < Ksp$$

فإذا أردنا إذابة راسب ما في محلوله المشبع يجب تخفيف تركيز إحدى الأيونات أو كليهما. كما يمكن إذابة الراسب بواسطة تخفيف المحلول بإضافة المزيد من المذيب غير أن هذا غير ممكن من الناحية العملية في غالب الحالات.

و في التحليل النوعي نلجأ إلى تطبيق إحدى الطرق التالية لإذابة الرواسب:

١. تكوين إلكتروليت ضعيف.

٢. تكوين راسب.

٣. تكوين أيون معقد.

٤. تغيير تكافؤ الأيون.

٥ ـ ١ تكوين إلكتروليت ضعيف Formation of a weak electrolyte:

مثال: الكشف عن أيونات الفوسفات بإضافة نترات الفضة.

عند إضافة الكاشف $AgNO_3$ يترسب الفوسفات على هيئة Ag_3PO_4:

$$2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightarrow Ag_3PO_4 + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$$

و يكون الراسب Ag_3PO_4 في اتزان مع أيوناته كالآتي:

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

يذوب الراسب Ag_3PO_4 في حمض النيتريك المخفف كالآتي: يتفاعل أيون الفوسفات PO_4^{3-} مع H^+ ليعطي H_3PO_4 كما هو موضح في المعادلة:

$$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$$

فينخفض تركيز PO_4^{3-} و بالتالي $[PO_4^{3-}]$ X $[Ag^+]^3$ الذي يصبح أقل من K_{sp} و هكذا نوفر شروط إذابة الراسب Ag_3PO_4. و يمكن كتابة عملية إذابة هذا الراسب كالآتي:

$$Ag_3PO_4 + 3H^+ \rightleftharpoons 3Ag^+ + H_3PO_4$$

٥ ـ ٢ تكوين راسب Formation of a precipitate:

مثال: إذابة فوسفات الفضة Ag_3PO_4 في محلول كلوريد البوتاسيوم KCl تركيزه 0.2 مولار.

عند إضافة KCl للمحلول المشبع من فوسفات الفضة ، يتكون راسب كلوريد الفضة كما هوموضح في المعادلات التالية:

pdfelement

$$Ag_3PO_4 \rightleftharpoons 3Ag^+ + PO_4^{3-}$$

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow$$

و لإذابة الراسب AgCl يضاف محلول يوديد الصوديوم NaI و يترسب يوديد الفضة:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$Ag^+ + I^- \rightleftharpoons AgI\downarrow$$

يذوب AgCl و يترسب AgI للسبب التالي: K_{sp} ليوديد الفضة ($8.5x10^{-17}$) أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة (1.7×10^{-10}).

٣ ـ ٥ تكوين أيون معقد Formation of a complex ion:

مثال: إذابة الراسب كلوريد الفضة AgCl.

يترسب أيون الفضة بواسطة كاشف حمض HCl المخفف كما يلي:

$$AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

و يكون الراسب كلوريد الفضة في اتزان مع أيوناته:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

لا يذوب AgCl في حمض النيتريك و لكن يذوب في هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH وفق المعادلة التالية:

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$$

و يتم الحصول على الأمونيا من محلول هيدروكسيد الأمونيوم حسب المعادلة:

pdfelement
Remove Watermark Now

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Remove Watermark Now

و في هذه العملية يقل تركيز Ag^+ إلى الحد الذي يكون فيه حاصل ضرب تراكيز أيونات الكلوريد و الفضة أقل من K_{sp} لكلوريد الفضة:

$$[Ag^+] \times [Cl^-] < K_{sp(AgCl)}$$

٥ ـ ٤ تغيير تكافؤ الأيون Valence change of an ion:

في بعض الحالات لا يمكن الحصول على مذيب مناسب يمكن أن يتفاعل مع أحد أيونات المادة المراد إذابتها كما هو الحال في طرق إذابة الرواسب في الأمثلة السابقة. و في هذه الحالات يُلجأ إلى حدوث تفاعل بهدف التخلص من أحد أيونات الراسب.

مثال: إذابة كبريتيدات النحاس و الرصاص و البزموث (ماعدا كبريتيد الزئبقيك):

تذوب هذه الكبريتيدات في حمض النيتريك و في هذه العملية يتأكسد أيون الكبريتيد S^{2-} ليعطي عنصر الكبريت S و تذوب الكبريتيدات كما هو موضح في المعادلات الآتية:

$$CuS \rightleftharpoons Cu^{2+} + S^{2-}$$

$$3S^{2-} + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftharpoons 3S + 2NO + 4H_2O$$

pdfelement

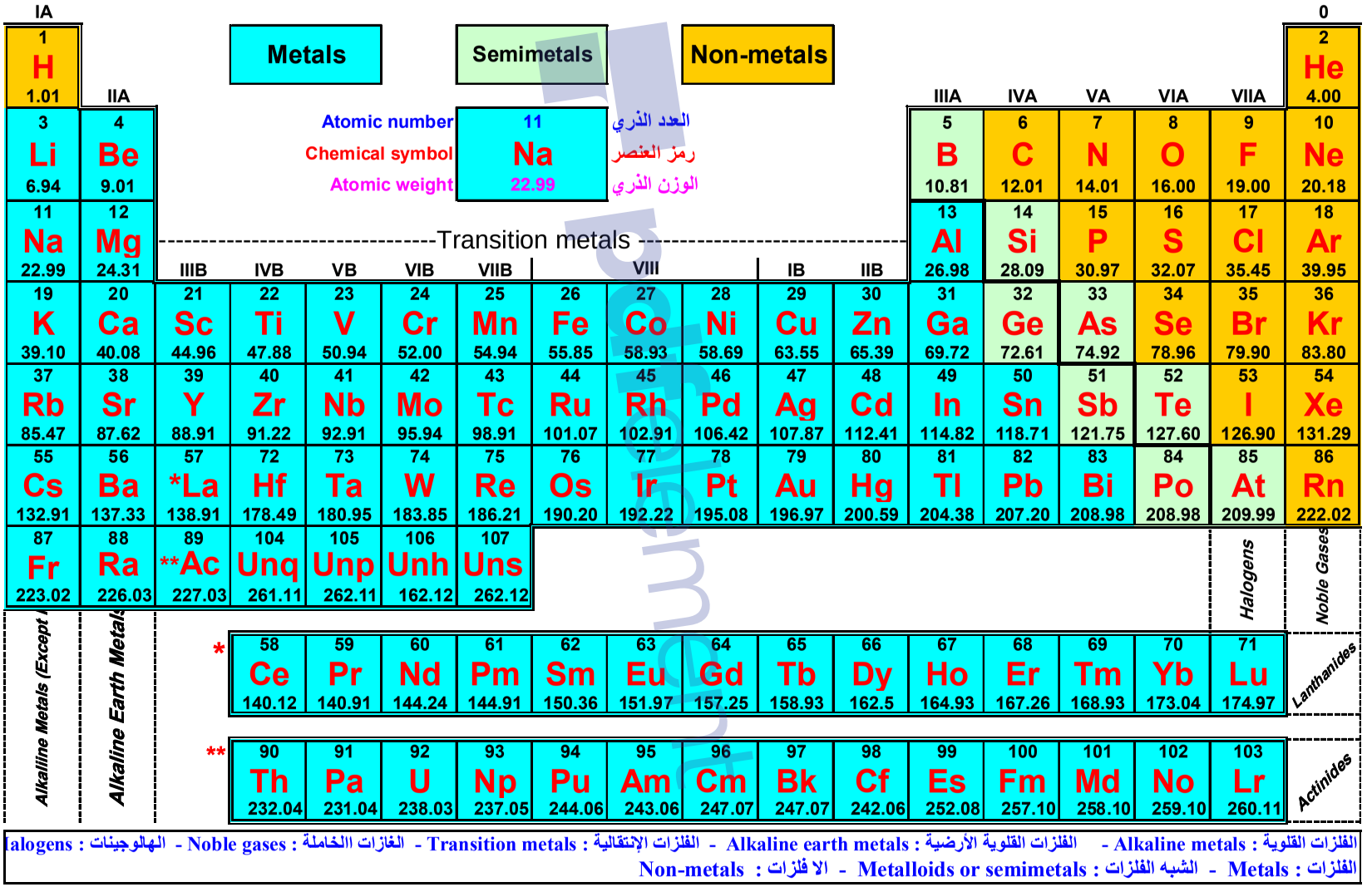
الملحق (١): ثوابت حاصل الإذابة K_{sp} (عند 25 درجة مئوية)

الآنيون	المركب	K_{sp}
الكلوريدات	$AgCl$	$1.7X10^{-10}$
	$PbCl_2$	$1.6X10^{-5}$
	Hg_2Cl_2	$2.0X10^{-18}$
	$AuCl_2$	$3.2X10^{-25}$
البروميدات	$AgBr$	$5.0X10^{-15}$
	$PbBr_2$	$2.1X10^{-6}$
اليوديدات	AgI	$8.5X10^{-17}$
	PbI_2	$1.4X10^{-8}$
الكربونات	$MgCO_3$	$3.5X10^{-8}$
	$CaCO_3$	$9.0X10^{-9}$
	$SrCO_3$	$9.3X10^{-10}$
	$BaCO_3$	$8.9X10^{-9}$
	$PbCO_3$	$7.4X10^{-14}$
الكبريتيدات	Bi_2S_3	$1.0X10^{-97}$
	CdS	$1.0X10^{-28}$
	CuS	$9.0X10^{-36}$
	PbS	$8.0X10^{-28}$
	MnS	1.410^{-15}
	HgS	$4.0X10^{-53}$
	Ag_2S	$1.0X10^{-49}$
	ZnS	$1.0X10^{-21}$
الهيدروكسيدات	$Mg(OH)_2$	$7.1X10^{-12}$
	$Ca(OH)_2$	$6.5X10^{-6}$
	$Fe(OH)_2$	$2.0X10^{-15}$
	$Fe(OH)_3$	$1.1X10^{-36}$
	$Al(OH)_3$	$2.0X10^{-33}$
	$Sn(OH)_2$	$5.0X10^{-26}$
	$Mn(OH)_2$	$1.2X10^{-11}$
	$Ni(OH)_2$	$1.6X10^{-14}$
	$Cu(OH)_2$	$4.8X10^{-20}$
	$Zn(OH)_2$	$4.5X10^{-19}$
الكبريتات	$CaSO_4$	$2.0X10^{-4}$
	$SrSO_4$	$3.2X10^{-7}$
	$BaSO_4$	$1.5X10^{-9}$
	$PbSO_4$	$6.3X10^{-7}$
	Ag_2SO_4	$1.5X10^{-5}$
الكرومات	$CaCrO_4$	$1.0X10^{-4}$
	$BaCrO_4$	$2.4X10^{-10}$
	Ag_2CrO_4	$1.9X10^{-12}$
	$PbCrO_4$	$1.8X10^{-14}$
	$AgC_2H_3O_2$	$2.3X10^{-3}$

Remove Watermark Now
pdfelement

الجـدول الـدوري للـعنـاصر الكيمـيـائـيـة

THE MODERN PERIODIC TABLE OF ELEMENTS



alogens : الهالوجينات - Noble gases : الغازات االخاملة - Transition metals : الفلزات الإنتقالية - Alkaline earth metals : الفلزات القلوية الأرضية - Alkaline metals : الفلزات القلوية

Non-metals : الا فلزات - Metalloids or semimetals : الشبه الفلزات - Metals : الفلزات

الملحق (٢) : الجدول الدوري للعناصر الكيميائية

Remove Watermark Now

الملحق (٣): الكاتيونات و الآنيونات الشائعة

Remove Watermark Now

Anion	Name of Anion	
Br^-	Bromide	البروميد
Cl^-	Chloride	الكلوريد
F^-	Fluoride	الفلوريد
H^-	Hydride	الهيدريد
I^-	Iodide	اليوديد
N^{3-}	Nitride	النيتريد
S^{2-}	Sulfide	الكبريتيد
O^{2-}	Oxide	الأوكسيد
S_2^-	Phosphide	الفوسفيد

Cation	Name of Cation
Al^{3+}	Aluminum
Ba^{2+}	Barium
Bi^{3+}	Bismuth
Cd^{2+}	Cadmium
Ca^{2+}	Calcium
Cu^+	Copper(I) or cuprous
Cu^{2+}	Copper(II) or cupric
Au^{3+}	Gold(II1)
H^+	Hydrogen
Fe^{2+}	Iron(II) or ferrous
Fe^{3+}	Iron (III) or ferric
Pb^{2+}	Lead(II) or plumbous
Pb^{4+}	Lead(IV) or plumbic
Li^+	Lithium
Mg^{2+}	Magnesium
Hg_2^{2+}	Mercury(I) or mercurous
Hg^{2+}	Mercury(II) or mercuric
Ni^{2+}	Nickel(II)
K^+	Potassium
Ag^+	Silver
Na^+	Sodium
Sr^{2+}	Strontium
Sn^{2+}	Tin (II) or stannous
Sn^{4+}	Tin(IV) or stannic
Zn^{2+}	Zinc

Anion	Name of polyatomic anion	
$C_2H_3O_2^-$	Acetate	الخليك
NH_4^+	Ammonium	الأمونيوم
CO_3^{2-}	Carbonate	الكربونات
ClO_3^-	Chlorate	الكلورات
ClO_2^-	Chlorite	الكلورايت
CrO_4^{2-}	Chromate	الكرومات
CN^-	Cyanide	السيانيد
SCN^-	Thiocyanate	الثايوسيانات
$Cr_2O_7^{2-}$	Dichromate	البيكرومات
HCO_3^-	Hydrogen carbonate or bicarbonate	البيكربونات
HSO_4^-	Hydrogen sulfate or bisulfate	كبريتات الهيدروجين
HSO_3^-	Hydrogen sulfite or bisulfite	كبريتيت الهيدروجين
OH^-	Hydroxide	الهيدروكسيد
ClO^-	Hypochlorite	الهيبوكلورات
NO_3^-	Nitrate	النترات
NO_2^-	Nitrite	النتريت
$C_2O_4^{2-}$	Oxalate	الأوكسالات
ClO_4^-	Perchlorate	البيروكلورات
MnO_4^-	Permanganate	البرمنجنات
PO_4^{3-}	Phosphate	الفوسفات
SO_4^{2-}	Sulfate	الكبريتات
SO_3^{2-}	Sulfite	الكبريتيت
$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfate	الثيوكبريتات
$S_4O_6^{2-}$	Persulfate	فوق الثيوكبريتات
IO_3^-	Iodate	اليودات
IO_4^-	Periodate	فوق اليودات
CNO^-	Cyanate	السينات

pdfelement

المراجع:

Remove Watermark Now

١. إبراهيم زامل الزامل، محمد عبد العزيز الحجاجي، سعد عبد العزيز الطمرة و محمود محمد بان: الكيمياء التحليلة (التحليل الحجمي و التحليل الوزني) ، الطبعة الثالثة ، دار الخريجي للنشر و التوزيع ، ١٤١٩ هـ.

٢. عواض الحصادي، سهل النقاش ، بدر الدين ابراهيم أحمد ، عبد المنعم عبدالرؤوف ، محمد المختار عبدالعزيز و مرعي العجيلي: الأسس النظرية و العملية للتحليل النوعي ، الطبعة الأولى ، جامعة قار يونس، بنغازي ، ١٩٩٤ م .

3. G.D Christian: Analytical Chemistry, 5th edition, John Wiley &Sons, Inc, International edition, 1994.

4. G.H. Jeffrey, J. Bassett, J. Mendham, R.C. Denney: Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, Longman Scientific & Technical, 1989.

5. D.A. Skoog, D.M. West and F.J. Holler, Analytical Chemistry – An Introduction, Saunders College Publishing 6th edition, International edition, 1994

pdfelement