الاساس النظري لفصل المجموعة الثانية للايونات الموجبة

مجموعة (النحاس – الزرنيخ)

تضم هذه المجموعة عناصر تترسب ايوناتها على هيئة كبريتيدات بواسطة غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) في وسط حامضي لحامض HCL المخفف يبلغ تركيزه ((0.3 عياري)) وتضم هذه الكاتأيونات الايونات الموجبة التالية ((الزئبقيك، البزموث ، النحاس ، الكادميوم ، الزرنيخ ، الانتمون ، القصدير ، الرصاص)) نظراً لارتفاع قابلية ذوبان كلوريد الرصاص فانه لا يترسب ترسيباً تاماً في المجموعة الاولى ويبقى جزءً منه في المحلول ليترسب في المجموعة الثانية .

فالكاشف المرسب او الذي يرسب هذه المجموعة هو غاز H_2S او محلول الثايواسيتاميد $Thio\ Acetamide\ CH_3CS\,NH_2$ حيث يكون الاخير مصدراً لتحريو غاز H_2S حيث انه يذوب في الماء بسهولة ثم يتحلل مائياً وبخاصة عند درجة حرارة اعلى من درجة حرارة الغرفة .

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \xrightarrow{HCl,\ \Delta} CH_3CONH_2 + H_2S\uparrow$$

كذلك يمكن توليد غاز H_2S بطريقة اخرى وذلك من التسخين الهين لخليط من (كبريت وبارافين واسبستوس) . اما طريقة تحضير H_2S المتبعة لغرض الاستعمال المستمر اوعند الحاجة فهي بتفاعل FeS مع حامض HCL المركز في جهاز كب ($Kipp$) وعند امرار H_2S في المحلول لغرض الترسيب فيجب ان تتم العملية داخل الخزانة الغازية ((هود)) نظراً لان غاز H_2S سام جداً ورائحته كريهة

$$FeS + 2HCL \longrightarrow FeCl_2 + H_2S$$

تمتاز كبريتيدات الزرنيخ والانتمون والقصدير بأنها تذوب في محلول KOH بينما لاتذوب كبريتيدات العناصر الاخرى في المجموعة لذا تقسم هذه المجموعة الى مجموعتين ثانويتين هما المجموعة الثانية أ (مجموعة النحاس) وتضم النحاس

والزئبقيك والرصاص والبزموث والكادميوم والمجموعة الثانيـــة ب (مجموعـــة الزرنيخ) وتضم الزرنيخ والانتمون والقصدير ٠

التفاعلات الفردية للكاتأيونات المجموعة

الثانية – أ – مجموعة النحاس

أ – تفاعلات ايون الزئبق (الزئبقيك) Hg^{+2}

(الكشف عن ايون الزئبقيك)

تمتاز مركبات الزئبقيك بأنها قليلة التأين في المحاليل المائية ، فكلوريد الزئبقيك $HgCl_2$ يمتاز بأنه قليل التأين في الماء (أي انه ملح ضعيف) اما سيانيد الزئبقيك $Hg(CN)_2$ فيذوب في الماء لكنه لايتأين من الناحية العملية ويعطي راسباً فقط مع كبريتيد الهيدروجين H_2S.

يستعمل محلول $Hg\ Cl_2$ في التفاعلات الفردية لأيون الزئبقيك ويمتاز بأنه مادة سامة جداً يجب الحذر منها اثناء التعامل بها في المختبر . نلفت انتباه الطالب الى امكانية استعمال محلول الثايو استياميد في توليد غاز H_2S اينما يجد تفاعلات الكاتأيونات مع غاز H_2S كما ذكر سابقاً .

(١) غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S:- يتكون راسب اسود من كبريتيد الزئبقيك

عند امرار غاز H_2S بكلوريد الزئبقيك

$$Hg^{+2} + H_2S\uparrow + 2H_2O \Longleftrightarrow HgS\downarrow + 2H_3O^+$$

راسب اسود

ويمتاز HgS بأنه لا يذوب في الماء ولا في حامض النتريك ولكنه يذوب بأضافة كمية قليلة من الماء الملكي ($3HCL + 1\ HNO_3$) .

$$3HgS+2NO_3^- +8H_3O^+ +12Cl^- \Longleftrightarrow 3HgCl_4^= +2NO+3S+12H_2O$$

Or $3HgS+2HNO_3^= +6HCl \Longleftrightarrow 3HgCl_2 +2NO+3S+4H_2O$

(٢) كلوريد القصديروز $SnCl_2$:- يتكون راسب ابيض من كلوريد الزئبقوز Hg_2Cl_2 في بداية التفاعل والذي يختزل بزيادة من الكاشف الى الزئبق الاسود او الرمادي اللون . * كشف تأكيدي لأيون الزئبقيك

$$2HgCl_2 + SnCl_4^= \Longleftrightarrow SnCl_6^= + Hg_2Cl_2\downarrow$$

كمية مكافئة (عامل مختزل)

راسب ابيض

$$SnCl_4^= + HgCl_2 \Longleftrightarrow 2Hg^0 + SnCl_6^=$$

زيادة

أسود

(٣) يوديد البوتاسيوم KI:- يؤدي اضافة محلول الايوديد قطرة فقطرة الى محلول ايونات الزئبقيك الى تكون راسب احمر من يوديد الزئبقيك HgI_2

$$Hg^{+2} + 2I^{\ominus} \Longleftrightarrow HgI_2\downarrow$$

راسب أحمر قرمزي

وعند اضافة زيادة من محلول KI سيذوب HgI_2 نتيجة تكون ايون معقد هو $HgI_4^=$

$$HgI_2 + 2I^- \Longleftrightarrow HgI_4^=$$

زيادة

معقد ذائب

(٤) هيدروكسيد الصوديوم NaOH :- يتكون راسب اسمر من HgO عند اضافة القاعدة الى ايون الزئبقيك

$$HgCl_2 + NaOH \Longleftrightarrow HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

أسمر

(٥) محلول الامونيا $(NH_3 + H_2O)$:- يتكون راسب ابيض من كلوريد الامينوزئبقيك $Hg\,NH_2\,CL$ حيث يمتاز هذا الراسب بأنه يذوب بزيادة من محلول الامونيا وكلوريد الامونيوم

$$Hg\,Cl_2 + 2NH_3 \Longleftrightarrow Hg\,NH_2\,Cl + NH_4\,Cl$$

أبيض

ب – تفاعلات ايون البزموث Bi^{+3}

البزموث معدن هش ، متبلور وذا لون ابيض مائل للحمرة . لايذوب في حامض H CL ولكنه يذوب في حامض الكبريتيك المركز الساخن وفي محلول الماء الملكي.

$$2Bi + 6H_2\,SO_4 \Longleftrightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 3SO_2$$

$$2Bi + 8HNO_3 \Longleftrightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 4H_2O + 2NO$$

يمتاز هيدروكسيد البزموث بأنه قاعدة ضعيفة حيث ان الملح يتحلل مائيا بزيادة من الماء مكونا الملح القاعدي (المسمى عادة بالبزموثيل Bismuthyl) لاحتوائه على جذر – BiO^+ –

$$Bi\,Cl_3 + H_2O \Longleftrightarrow BiOCl + 2HCl$$

تستعمل عادة نترات البزموث $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ لمتابعة تفاعلات ايون البزموث مع الكواشف المختلفة ، ومن الضروري اضافة كمية قياسية من حامض النتريك لجعل محلول نترات البزموث رائقا وواضحا .

(١) كبريتيد الهيدروجين :- تعطي ايونات البزموث وايونات الكـــبريتيد عنـــد تفاعلها راسبا ابيض مسمر من كبريتيد البزموث Bi_2S_3 .

$$2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S\uparrow \Longleftrightarrow Bi_2S_3\downarrow + 6HNO_3$$

ابيض مسمر

لايذوب Bi_2S_3 في الحوامض المخففة الباردة ولكنه يذوب فـــي حـــامض HCL المغلي وكذلك في حامض النتريك المخفف الساخن

$$Bi_2S_3 + 2NO_3^- + 8H_3O^+ \Longleftrightarrow 2Bi^{+3} + 2NO + 3S + 12H_2O$$

(٢) **محلول الامونيا** ($NH_3 + H_2O$):-

يكون ايون البزموث راسبا ابيضا من هيدروكسيد البزموث $Bi(OH)_3$ عند تفاعله مع الامونيا المائية .

$$Bi^{+3} + 3NH_3 + 3H_2O \Longleftrightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

ابيض

لايذوب $Bi(OH)_3$ في زيادة من العامل المرسب (الامونيا المائية).

(٣) هيدروكسيد الصوديوم :- يؤدي اضافة محلول NaOHالى محلول ايونـــات البزموث الى تكون راسب ابيض من هيدروكسيد البزموث .

$$Bi(NO_3)_3 + 3NaOH \Longleftrightarrow Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$$

ابيض

يذوب الراسب الابيض في الحوامض ويصبح لون الهيدروكسيد اصفـــر بالغليـــان ويعزى ذلك الى انفصال او سحب جزئية ماء من الهيدروكسيد .

$$Bi(OH)_3 \longrightarrow BiO.OH + H_2O$$

(٤) يوديد البوتاسيوم KI :- يتكون راسب اسمر داكن من ثالث يوديد البزموث

$$Bi(NO_3)_3 + 3KI \longrightarrow \underset{\text{أسمر داكن}}{\downarrow BiI_3} + 3KNO_3$$

يذوب هذا الراسب (BiI_3) حالا بأضافة زيادة من الكاشف ليعطي محلولااصفر اللون من الملح المعقد $K[BiI_4]$

$$BiI_3 + KI \longrightarrow K[BiI_4]$$

محلول اصفر اللون زيادة

(٥) قصديريت الصوديوم (Na_2SnO_2):- يحضر هذا الكاشف انيا في المختبر لذا يجب على كل طالب تحضير هذا الكاشف ومن ثم اجراء الكشف .

تحضير كاشف قصديريت الصوديوم بأضافة محلول NaOH الى محلول كلوريد القصديروز لحين ذوبان راسب هيدروكسيد القصديروز المتكون اولا. أي يتكون في البداية هيدروكسيد القصديروز الذي يذوب بزيادة من محلول NaOH . يفضل ان يحضر كاشف قصديريت الصوديوم بصورة انية بمزج حجوم متساوية من المحلولين أ ، ب وكما يلي :-

أ- محلول يحضر من اذابة 0.5غرام من $Sn\,Cl_2$في 0.5 مل من حامض HCL المركز وتخفيف المحلول الى 10 مللتر بالماء المقطر .

ب- 25%من محلول NaOH

تحضير الكاشف قصديريت الصوديوم

1- $SnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Sn(OH)_2 + 2NaCl$

2- $Sn(OH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SnO_2 + 2H_2O$

$$2Bi(NO_3)_3 + 6NaOH + 3Na_2SnO_2 \longrightarrow \underset{\text{أسود}}{Bi} + 3Na_2SnO_3 + 6NaNO_3 + 3H_2O$$

* الكشف التأكيدي لأيون البزموث

ج – تفاعلات أيون النحاسيك Cu^{+2}

النحاس : – فلز احمر فاتح اللون وناعم وسهل الطرق والسحب . لا يتأثر بحامض HCL ولا بحامض H_2SO_4 المخفف ولكنه يتفاعل بشدة مع حامض النتريك ومع حامض H_2SO_4 المركز الساخن .

$$3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$Cu + 2H_2So_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

يستعمل ملح كبريتات النحاسيك $Cu\ So_4 . 5H_2O$ في متابعة تفاعلات أيون النحاسيك .يمتاز المحلول المائي للكبريتات بلونه الأزرق الذي يعود إلى الأيون $[Cu(H_2O)_4]^{+2}$ الذي يكتب عادة بالشكل Cu^{+2}.

(١) كبريتيد الهيدروجين : يتحد أيون الكبريتيد مع أيون النحاسيك ليكونا راسبا اسود من كبريتيد النحاسيك CuS

$$Cu^{+2} + H_2S + 2H_2O \longleftrightarrow CuS\downarrow + 3H_3O^+$$

أسود

يمتاز الراسب CuS بأنه لايذوب في محلول NaOH أو البوتاسيوم بل يذوب في حامض النتريك الساخن

$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO + 3S$$

(٢) محلول NaOH :- يتكون راسب ازرق من هيدروكسيد النحاسيك $Cu(OH)_2$ لايذوب في زيادة معتدلة من محلول الكاشف

$$CuSO_4 + NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

أزرق

(٣) محلول الامونيا $(NH_3 + H_2O)$:- يتكون راسب ازرق شاحب من ملح النحاسيك القاعدي يذوب بزيادة من المادة المرسبة مع تكوين محلول ازرق غامق يحوي الايون المعقد رابع امين النحاسيك $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$

$$2CuSo_4 + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow CuSO_4.Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

أزرق شاحب

$$CuSO_4.Cu(OH)_2+(NH_4)_2SO_4+2NH_3 \longleftrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 \downarrow +2H_2O$$

محلول ازرق اللون رابع أمين النحاسيك

(٤) محلول سيانيد البوتاسيوم ((مادة سامة جدا)) :- يتكون راسب اصفر من سيانيد النحاسيك $Cu(CN)_2$ يتجزأ بسرعة الى سيانيد النحاسوز CuCN والسيانوجين $(CN)_2$ الذي يكتب هكذا $N \equiv C-C \equiv N$

$$2CuSO_4+4KCN \longleftrightarrow 2Cu(CN)_2 \downarrow +2K_2SO_4$$

أصفر

$$2Cu(CN)_2 \longleftrightarrow (CN)_2 + 2CuCN$$

سيانوجين سيانيد النحاسوز

يذوب سيانيد النحاسوز بزيادة من الكاشف مكونا الملح المعقد العديم اللون سيانيد البوتاسيوم النحاسوزي [K3[Cu(CN)4

$$CuCN + 3KCN \longleftrightarrow K_3[Cu(CN)_4]$$

(٥) سيانيد البوتاسيوم الحديدوزي $K_4[Fe(CN)_6]$:- يتكون راسب اسمر محمر من سيانيد النحاسيك الحديدوزي من المحلول المتعادل او الحامضي * الكشف التأكيدي للايون

$$2Cu\ So_4 + K_4[Fe(CN)_6] \longleftrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow + 2K_2SO_4$$

سيانيد النحاسيك الحديدوزي

لايذوب الراسب في الحوامض المخففة ولكنه يذوب في محلول الامونيا مكونا محلول ازرق اللون .

(٦) يوديد البوتاسيوم KI :-

$$2Cu^{++} + 4I^- \longleftrightarrow Cu_2I_2 \downarrow +I_2$$

زيادة

أصفر

د – تفاعلات أيون الكادميوم Cd^{++} :–

الكادميوم : معدن فضي متبلور يشبه الخارصين في كثير من خواصه فهو يتفاعل ببطء مع حامض الكبريتيك ولكنه يذوب بسرعة في حامض النتريك مكونا نترات الكادميوم $Cd(NO_3)_2$ وهو ثنائي التكافؤ في جميع مركباته ويتميز بكونه عديم اللون في صالياته المائية .

يستعمل محلول كبريتات الكادميوم $3CdSO_4 . 8H_2O$ لمتابعة تفاعلات ايون الكادميوم

(١) كبريتيد الهيدروجين :– يتحد ايون الكادميوم مع ايون الكبريتيد في محلول متعادل او حامضي قليل ليكونا راسبا اصفر من كبريتيد الكادميوم CdS.

* الكشف التأكيدي لأيون الكادميوم

$$CdSO_4 + H_2S \longleftrightarrow \underset{\text{اصفر}}{\underset{\downarrow}{CdS}} + H_2SO_4$$

يذوب راسب CdS في حامض النتريك المخفف الساخن

$$cdS + 6H_3O^+ + 2NO_3^- \longleftrightarrow Cd^{++} + 2NO + 3S + 12H_2O$$

(٢) هيدروكسيد الصوديوم :– يتكون راسب ابيض من هيدروكسيد الكادميوم $Cd(OH)_2$ لايذوب بزيادة من الكاشف

$$CdSO_4 + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{ابيض}}{\underset{\downarrow}{Cd(OH)_2}} + Na_2SO_4$$

(٣) محلول الامونيا : يتكون راسب ابيض من هيدروكسيد الكادميوم يذوب بزيادة من الكاشف (يميزه عن الرصاص والبزموث) حيث يتكون رابع امين الكادميوم الايون المعقد الذائب .

$$cdSO_4 + 2NH_3 + 2H_2O \longleftrightarrow \underset{\text{ابيض}}{\underset{\downarrow}{Cd(OH)_2}} + (NH_4)_2SO_4$$

يذوب بزيادة من الكاشف

$$Cd(OH)_2+(NH_4)_2SO_4+2NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4]\,SO_4 +2H_2O$$

رابع امين الكادميوم ↓

(معقد ذائب)

(٤) سيانيد البوتاسيوم :- يتكون راسب ابيض من سيانيد الكادميوم $Cd(CN)_2$ يذوب بزيادة من الكاشف حيث يتكون معقد ذائب هو رابع سيانيد البوتاسيوم الكادميوم

$$Cd\,SO_4+2KCN \rightleftharpoons Cd(CN)_2 \downarrow +K_2SO_4$$

راسب ابيض

$$Cd(CN)_2+2KCN \rightleftharpoons K_2(cd(CN)_4)$$

رابع سيانيد البوتاسيوم الكادميوم

هـ - تفاعلات أيون الرصاص Pb^{+2}

(١) كبريتيد الهيدروجين : $Pb^{+2} + H_2S \longleftrightarrow PbS\downarrow + 2H^+$

اسود ↓

راجع الطائفة الاولى للتعرف على التفاعلات الخاصة بايون الرصاص