جامعة كركوك

كلية الهندسة - السنة الأولى - الفصل الدراسي الأول

كيمياء عامة (د. عمر قبله + د.إسراء)

المجموعات (A, B, C, D, E, F, G and H)

محاضرة (13)

التحليل النوعي Qualitative analysis

يعتبر التحليل النوعي (أو الكيفي) من أقدم طرق الكيمياء التحليلية للتعرف على ماهية المواد، وله أهمية كبيرة في التعرف على كيمياء المعادن والتفاعلات والعمليات الكيميائية المختلفة. تعتمد التجارب المتبعة للتعرف على عينات المواد على بعض الملاحظات المشاهدة مثل:

i- تصاعد غاز.
ii- تكون راسب.
iii- تغير في اللون.

و ينقسم التحليل النوعي إلى قسمين هما التحليل النوعي للمركبات العضوية والتحليل النوعي للمركبات غير العضوية.

وتصنف المركبات غير العضوية في التحليل النوعي إلى:

أ- شقوق حمضية وهي الأيونات التي تحمل شحنات سالبة.
ب- شقوق قاعدية وهي الأيونات التي تحمل شحنات موجبة.

ويشتمل كل نوع على عدد من المجموعات اعتمادا على التفاعلات مع الكواشف المختلفة.

❖ أولا: الشقوق الحمضية

تنقسم الشقوق الحمضية إلى ثلاث مجموعات:

1- المجموعة الأولى و الكاشف الرئيسي لها هو حمض الهيدروكلوريك المخفف وتشمل:
(الكربونات CO_3^{2-}) (البيكربونات HCO^{3-})، (الكبريتيت SO_3^{2-})، (الثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$)، (الكبريتيد S^{2-}) (النيتريت NO^{2-}).

عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف إلى كمية قليلة من الملح الصلب أو محلوله المائي يشاهد تصاعد غاز اعتمادا على نوع الأيون موضوع الإختبار. ولذلك يتم التعرف على كل أيون وفقا لخواص الغاز المتصاعد. يحدث ذلك كما في المعادلات ادناه:

i- $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_{2(g)} \uparrow$

ii- $NaHCO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_{2(g)} \uparrow$

iii- $Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S_{(g)} \uparrow$

iv- $Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_{2(g)} \uparrow$

v- $Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + S + SO_{2(g)} \uparrow$

* معظم الغازات التي تحررها هذه الشقوق عديمة اللون باستثناء أيون النتريت الذي يستدل عليه بمشاهدة غاز ملون. فعندما تتفاعل أملاح النتريت مع حمض الهيدروكلوريك ينتج حمض النتروز (HNO_2) الذي يتحول بسرعة الى حمض النتريك (HNO_3) واول اكسيد النتروجين (NO) الذي يتأكسد بأوكسجين الهواء الجوي ليعطي الأكسيد (NO_2) ذو اللون البني.

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow NaCl + HNO_2$$

vi- $3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO_{(g)} \uparrow$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_{2(g)} \uparrow$$

* يتم التعرف على نوع الغاز المتصاعد ومن ثم استنتاج نوع الشق الحمضي وفقا للجدول أدناه:

الغاز	اللون	الرائحة	المشاهدة	الإستنتاج
غاز ثاني اكسيد الكربون	عديم اللون	عديم الرائحة	يتصاعد بفوران و يعكر ماء الجير	الشق كربونات CO_3^{2-} أو بيكربونات HCO_3^-. يعكر ماء الجير كالتالي $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$
غاز ثاني أكسيد الكبريت SO_2	عديم اللون	رائحته نفاذة	يغير لون ورقة مبللة بثاني كرومات البوتاسيوم من البرتقالي إلى الأخضر	الشق كبريتيت SO_3^{2-} أو ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}$ $K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(_2SO_4)_3 + H_2O$
غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S	عديم اللون	له رائحة البيض الفاسد	يغير لون ورقة مبللة بخلات الرصاص إلى اللون الأسود	الشق كبريتيد S^{2-} $H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$
غاز ثاني اوكسيد النتروجين NO_2	بني اللون	رائحته خانقة	تظهر الأبخرة عند فوهة أنبوبة الإختبار	الشق نتريت NO_2^- $3HNO_3 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$ $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

* بناءا على الإختبارات اعلاه يتم اجراء تجارب **<u>أخرى تاكيدية</u>** للتعرف بدقة على الشق المحدد.

2- المجموعة الثانية وكاشفها الرئيسي هو حمض الكبريتيك المركز وتشمل:

الكلوريدات Cl^-، البروميدات Br^- ، اليوديدات I^-، النترات NO_3^-

عند إضافة حمض الكبريتيك المركز إلى كمية قليلة من الملح الصلب أو محلوله المائي يتصاعد غاز غير ملون في حالة الكلوريد فقط بينما يكون الغاز المتصاعد ملونا في الأيونات الثلاثة الأخرى.

و يتم التعرف على كل شق حسب رائحة ولون وتفاعلات الغاز المتصاعد.

يتفاعل الكلوريد مع حمض الكبريتيك المركز ليحرر غازكلوريد الهيدروجين (HCl)عديم اللون والذي يكون سحب بيضاء عند امراره على ساق زجاجية مبللة بمحلول هيدروكسيد الأمونيوم.

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl_{(g)} \uparrow$$

البروميدات تحررخليط أبخرة بنية اللون (HBr و Br_2)

$$2NaBr + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HBr_{(g)} \uparrow$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$$

بينما ينتج اليوديد أبخرة ذات لون بنفسجي غامق

$$2KI + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + HI_{(g)} \uparrow$$

$$2HI + H_2SO_4 \rightarrow 2H_2O + I_2 + SO_2$$

أما شق النترات فيتفاعل مع حمض الكبريتيك المركز في وجود برادة النحاس مع التسخين الشديد يتصاعد غاز ثاني اكسيد النتروجين ذو اللون البني.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

$$4HNO_3 + Cu \xrightarrow{\Delta} Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$$

يتم التاكد من كل غاز وبالتالي الشق المعين وفق الجدول التالي:

الغاز	اللون	الرائحة	المشاهدة	الإستنتاج
كلوريد الهيدروجين	عديم اللون	خانق الرائحة حاد ولاسع	يعطي سحب بيضاء مع هيدروكسيد الأمونيوم ويغير لون ورقة عباد الشمس الأحمر	الشق كلوريد والغاز كلوريد الهيدروجين $NH_4OH + HCl \rightarrow NH_4Cl + H_2O$
ابخرة البروم و بروميد الهيدروجين	ابخرة بنية	خانق الرائحة	خليط أبخرة بنية اللون	الشق بروميد $H_2SO_4 + 2Br^- \rightarrow 2HBr + SO_4^{2-}$ $2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O$
ابخرة اليود ويوديد الهيدروجين	بنفسجي	خانق الرائحة	أبخرة بنفسجية	الشق يوديد $H_2SO_4 + 2I^- \rightarrow 2HI + SO_4^{2-}$ $2HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2 + 2H_2O$
غاز ثاني اوكسيد النيتروجين	بني اللون	رائحة خانقة	تظهر الأبخرة البنية بعد تسخين محتويات الأنبوبة في وجود برادة النحاس	الشق نترات NO_3^- $2NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$ $4HNO_3 + Cu \xrightarrow{\Delta} Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2$

3- **المجموعة الثالثة وتعرف بالمجوعة العامة**: وتشمل (الكبريتات SO_4^{2-})، (الفوسفات PO_4^{3-})، و (البورات $B_4O_7^{2-}$).

اذا لم تحرر المادة غازا عند اضافة حمض الهيدروكلوريك أوحمض الكبريتيك المركز فذلك يعني ان الشق الحمضي ليس من المجموعتين الاولى و الثانية. وعليه تجرى على العينة اختبارات المجموعة الثالثة التي يتم الكشف عليها باستخدام عدد من الكواشف مثل كلوريد الباريوم ونترات الفضة حيث تعطي

الكبريتات مع كلوريد الباريوم راسب أبيض هو كبريتات الباريوم بينما تتفاعل أيونات الفوسفات والبورات مع نترات الفضة ويتم التمييز بينهما باختبارات أخرى .

- كبريتات الفضة والزئبق والنحاس شحيحة الذوبان في الماء بينما كبريتات الباريوم والاسترانشيوم والرصاص عديمة الذوبان في الماء.
- عند اضافة محلول كلوريد الباريوم لمحلول العينة ينفصل راسب ابيض **لا يذوب في الأحماض المعدنية** وحامض الخليك هو كبريتات الباريوم.

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4 \downarrow$$

- أملاح الفوسفات لاتذوب في الماء عدا فوسفات الصوديوم والبوتاسيوم والأمونيوم
- عند إضافة كلوريد الباريوم لمحلول يحتوي على أيونات الفوسفات يتكون راسب أبيض هو **يذوب في الاحماض المعدنية** مثل حمض الهيدروكلوريك المخفف وحمض النتريك المخفف هو فوسفات الباريوم أحادية الهيدروجين.

$$Na_2HPO_4 + BaCl_2 \rightarrow Ba_2HPO_4 \downarrow +2NaCl$$

** يمكنك الوقوف على الإختبارات التأكيدية المختلفة في التطبيق العملي بالمختبر (عملي التحليل النوعي).

❖ الشقوق القاعدية

تنقسم الشقوق القاعدية إلى ستة مجموعات لكل محموعة منها كاشف محدد يعرف بالكاشف الرئيسي الذي على ضوء نواتجه تحدد المجموعة التي ينتمي إليها الشق القاعدي (الكاتيون). بعدها تجرى اختبارات اخرى للتعرف على كل أيون وتمييزه عن بقية ايونات المجموعة.

1- تضم هذه المجموعة أيونات الفضة (I) والزئبق(I) والرصاص (II) (Ag^+ Hg^+ Pb^{2+}) التي تترسب من المحلول المائي على هيئة كلوريدات عند إضافة حمض الهيدروكلوريك المخفف ككاشف رئيسي.

2- المجموعة الثانية و تضم أيونات (الزرنيخ As^{5+}, As^{3+}، والأنتيمون Sb^{5+}, Sb^{3+}، القصدير Sn^{4+}, Sn^{2+}، النحاس Cu^{2+}، الكادميوم Cd^{2+}، البزموث Bi^{3+} ، الزئبق Hg^{2+} ، الرصاص Pb^{2+}).

و تنقسم المجموعة الثانية إلى مجموعتين فرعيتين A و B. وتترسب جميعها على هيئة كبريتيدات عند إضافة محلول كبريتيد الهيدروجين في وجود حمض الهيدروكلوريك.

3- الكاشف الرئيسي لأيونات المجموعة الثالثة هو هيدروكسيد الأمونيوم في وجود كلوريد الأمونيوم. وتضم المجموعة أربعة أيونات هي Fe^{3+} ، Fe^{2+} Al^{3+} Cr^{3+}. وتترسب جميعها في صورة هيدروكسيدات ($Fe(OH)_2$ ، $Fe(OH)_3$ ، $Al(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$).

4- المجموعة الرابعة تضم الأيونات $Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ و التي يتم الكشف عنها أيضا باضافة محلول كبريتيد الهيدروجين (H_2S) ككاشف رئيسي لتترسب في صورة كبريتيدات ولكن في وسط قاعدي هو هيدروكسيد الأمونيوم.

5- تضم المجموعة الخامسة الأيونات (Ca^{2+} Ba^{2+} Sr^{2+}) والكاشف الرئيسي هو كربونات الأمونيوم حيث يتم ترسيبها على شكل كربونات ($CaCO_3$ ، $BaCO_3$ ، $SrCO_3$) في وسط قاعدي يتكون من هيدروكسيد الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم (محلول منظم).

6- أما المجموعة السادسة فليس لأيوناتها كاشف موحد ولذلك يتم الكشف عن كل أيون لوحده. وتضم أيونات Mg^{2+} ، Na^{+} ، K^{+} و NH_4^{+}.

جدول يوضح الكشف الأولي عن الشقوق القاعدية في المركبات غير العضوية:

المجموعة	المادة المضافة	الأيون	الراسب
الأولى	حمض الهيدروكلوريك المخفف	الفضة Ag^{+} الزئبقوز Hg_2^{2+} الرصاص Pb^{2+}	راسب أبيض من كلوريد الفضة $AgCl$ وكلوريد الزئبق(II) Hg_2Cl_2 وكلوريد الرصاص $PbCl_2$
الثانية (أ)	حمض الهيدروكلوريك المخفف ثم غاز كبريتيد الهيدروجين	النحاسيك Cu^{2+}	راسب أسود من كبريتيد النحاس CuS
		الكادميوم Cd^{2+}	راسب اسود من كبريتيد الزئبق HgS
		البزموث Bi^{3+}	راسب اصفر من كبريتيد الكادميوم CdS
		الزئبقيك Hg^{2+}	راسب بني من كبريتيد البزموث Bi_2S_3 رواسب الكبريتيد أعلاه لاتذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر
الثانية (ب)	حمض الهيدروكلوريك المخفف وغاز كبريتيد الهيدروجين. و تتميز في أن رواسب المجموعة (أ) لاتذوب في كبريتيد الأمونيوم أما رواسب المجموعة (ب) فتذوب في كبريتيد الأمونيوم الأصفر	الزرنيخ As^{3+}	راسب اصفر من كبريتيد الزرنيخ AS_2S_3
		القصدير(II) Sn^{2+}	راسب بني غامق من كبريتيد القصدير (II) SnS
		القصدير (III) Sn^{4+}	راسب أصفر مغبر من كبريتيد القصدير (II) SnS_2
		الأنتيمون Sb^{3+}	راسب برتقالي من كبريتيد الأنتيمون SbS_3

			رواسب الكبريتيد أعلاه تذوب في كبريتي الأمونيوم الأصفر.
الثالثة	محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl + محلول هيروكسيد الأمونيوم NH_4OH	الحديد (II) Fe^{2+} الحديد (III) Fe^{3+} الألمنيوم Al^{3+} الكروم Cr^{3+}	راسب أخضر شاحب من هيدروكسيد الحديد (II) $Fe(OH)_2$ راسب بني غامق من هيدروكسيد الحديد (III) $Fe(OH)_3$ راسب أبيض لزج من هيدروكسيد الألمنيوم $Al(OH)_3$ راسب أخضر من هيدروكسيد الكروم $Cr(OH)_3$
الرابعة	محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl + محلول هيروكسيد الأمونيوم NH_4OH + كبريتيد الهيدروجين H_2S	النيكل Ni^{2+} الكوبالت Co^{2+} المنجنيز Mn^{2+} الزنك Zn^{2+}	راسب أخضر من كبريتيد النيكل NiS راسب بنفسجي من كبريتيد الكوبالت CoS راسب أصفر من كبريتيد المنجنيز MnS راسب أصفر من كبريتيد الزنك ZnS
الخامسة	محلول كلوريد الأمونيوم + محلول هيروكسيد الأمونيوم+ كربونات الأمونيوم $(NH_4)_2CO_3$	الكالسيوم Ca^{2+} الباريوم Ba^{2+} الإسترونشيوم Sr^{2+}	راسب أبيض من كربونات كل من $SrCO_3$ $BaCO_3$ $CaCO_3$
السادسة	لها كواشف مختلفة	الماغنيسيوم Mg^{2+} الأمونيوم NH_4^+ البوتاسيوم K^+ و الصوديوم Na^+	