الباب السابع
الذوبانيـــــــة

الباب السابع
الذوبانيـــة

من المعروف أن المحلول عبارة عن امتزاج جزيئي متجانس لمادتين أو أكثـر لا تتفاعلان كيميائيـا . وعلـى هـذا فـإن الإذابـة فـي واقـع الحـال ليـست إلا اختفاء ذرات أو جزيئات أو أيونات المادة المذابة بين ذرات أو جزيئات المـادة المذيبة .

وإن الذوبانية أو قابلية الذوبان هي: كمية المادة المذابة القابلة للذوبان في حجم معين من المذيب وفي درجة حرارية معينة ، تمثل في الواقع إمكانية ذوبان مادة ما في مذيب من عدمه ، ويكون تصنيف المواد على أساس أنها ذائبة كليـا أو ذائبـة جزئيا أو غير ذائبة .

وفي الحقيقة أن جميع المواد لها قابلية الذوبان ، بيد أن هذه الإذابة تعتمد أساسا على نوع المذيب ونوع المذاب ، وعندما يقال بشكل عام عن عدم ذوبان مادة مـا إنما يقصد منه أن كمية ما يذوب من هذه المادة إنما هو قليل جدا يمكن إهماله .

وكثيرا ما نلاحـظ أن بعـض المـواد حـين لا تـذوب فـي مـادة معينـة فهي قابلة للذوبان في مادة أخـرى ، ويمكـن تفـسير اعتمـاد الذوبانيـة علـى طبيعة كل من المذاب والمذيب ، وبتوضيح العلاقة بين التركيب الكيميائي للمـذاب والمذيب .

وفي الكيمياء التحليلية عادة ما يستخدم الماء مذيبا لكثير مـن المـواد المذابـة كالأحماض والقواعد والأملاح ، وأحيانًا يتطلب إذابـة بعـض المـواد العـضوية (كالصبغات) استخدام مذيبات أخرى غير الماء كالكحول، أو الأيثر، أو الأمونيـا السائلة .

وتعتمد قابلية ذوبان المواد على طبيعة التركيب الجزيئي لها، وتكـون بعـض المركبات مستقطبة أي أيونية بصفاتها، بينما تعد مركبات أخرى غير مستقطبة في خصائصها .

وفي هذا المجال من المفيد أن نورد عبارة قديمة تقال في الكيميـاء وهـي: أن الشبيه يذيب الشبه **(like dissolves like)** ، لهذا ولتفهم عملية ذوبانيـة المـواد الصلبة في الماء تقسم هذه لظاهرة إلى :

1- قابلية ذوبان المواد الصلبة غير المستقطبة في الماء :

يعد اليود مـادة غيـر مـستقطبة وذوبانيتـه فـي المـاء قليلـة جـدا ، إذ إن جزيئات اليود ترتبط بعضها بـبعض بقـوى فـان درفـال لتكـون البلـورة الـصلبة لليـود ، غيـر أن ذرتـي اليـود فـي الجزيئـة الواحـدة تـرتبط إحـداهما بـالأخرى برابطـة تـساهمية أقـوى مـن قـوة ارتبـاط الجزيئـات لتكوين البلورة .

وعليه فعند إضافة بلورات إلى الماء تتحطم قوى فان درفال ، وتتحرر جزيئات اليود المائية التي سرعان ما تصطدم بالبلورة عائدة إلى الحالة الصلبة ، ويـستمر ذلك لحين تساوي عدد الجزيئات المتحررة إلى الماء مع العـدد الراجـع لتكـوين البلورة .

عنـدها يـصل اليـود إلـى قابليـة ذوبانـه، ويكـون المحلـول مـشبعا عند وصول حالة الاتزان هذه ، فإن القوى التي تعمل بين جزيئة اليود وجزيئـات المـاء المـستقطبة هـي قـوى ضـعيفة ، وليـست كافيـة لمنافـسة قـوة الرابطة الهيدروجينية التي تربط جزيئات الماء بعضها ببعض وهذا سبب قلة ذوبان اليود .

وعلى نقيض الماء نجد أن اليود سريع الذوبان في الأيثر والكحول، حيـث إن قوى التجاذب العاملة بين جزيئات اليود وجزيئات هذه المذيبات أقوى بكثير من تلك التـي تعمـل علـى تـرابط جزيئـات الأيثـر أو الكحـول بعضها ببعض .

2- قابلية ذوبان المواد الصلبة المستقطبة (الأيونية) في الماء :

وتـشمل هـذه ذوبانيـة جميـع الإلكترونـات كالأحمـاض والقواعـد والأملاح ؛ وللمركبات الأيونية بصورة عامة قابلية ذوبـان كبيـرة فـي مـذيبات

مستقطبة كالماء .

وتحدث عملية الذوبان تلك ؛ لأن جزيئات المذيب القطبي تنجذب بصورة كافية نحو أيونات المادة المذابة، وتحجزها بعيدا عن مواقعها في التركيب البلوري .

وعلى هذا الأساس تصبح الأيونات مذابة، وعليه فإن سرعة ذوبان ملح الطعام **NaCl** في الماء يمكن أن تفسر على أن قوة جذب جزيئات الماء المتأينة للأيونات المكونة لبلورة ملح الطعام تكون أقوى من تلك القوى الحافظة على شكل البلورة كنتيجة لتجاذب الأيونات المتعاكسة الشحنة، مما يسبب هدم البلورة وذوبان الملح في الماء وتكون أيونات مائية للمادة المذابة .

العوامل التي تؤثر في ذوبان المواد الصلبة المستقطبة (الأيونية) في الماء :

من أهم العوامل التي تؤثر في ذوبانية الرواسب ما يأتي :

1- طبيعة المذاب Nature of the Solute :

إن ذوبانية الرواسب في الماء تختلف باختلاف الطبيعة التركيبية لتلك الرواسب ، وفي مسألة الذوبانية يعني تغيير المذاب تغيير طبيعة قوة التجاذب بين جزيئات المذاب من جهة، وبينها وبين جزيئات المذيب من جهة أخرى .

فمثلاً ذوبانية ملح الطعام **NaCl** في الماء أعلى من ذوبانية السكر فيه ، على الرغم من أن قوة التجاذب بين جزيئات ملح الطعام أكبر من قوة التجاذب الموجودة في السكر .

إن السبب في قابلية الذوبان العالية لملح الطعام في الماء تكمن في حقيقة كون قوى التجاذب لأيونات الصوديوم Na^+ ، وأيونات الكلوريد Cl^- مع جزيئات الماء أكبر من قوى التجاذب لجزيئات السكر مع جزيئات الماء .

وعلى هذا فكلما كانت محصلة الجذب بين جزيئات المذيب، وأيونات المذاب

أكبر من محصلة الجذب بين أيونات الملح ذاتها داخل البلورة ، كان الملـح أكثـر ذوبانًا .

2- طبيعة المذيب Nature of the Solvent :

وجد أن المركبات الأيونية تمتلك قابلية ذوبان أعلى في المذيبات القطبية كالماء من المذيبات اللاقطبية كالبنزين ورابع كلوريد الكاربون والجازولين . وعلى سبيل المثال ، ذوبانية ملح الطعام في الماء هي **(311)** جم لكل لتر من المحلـول فـي درجة حرارة الغرفة ، بينما ذوبانية ملح الطعام في الجازولين هي صفر .

كـذلك كلمـا كـان المـذيب أكثـر قطبيـة كانـت ذوبانيـة المـواد الأيونية الصلبة عالية . فمـثلاً ذوبانيـة ملـح الطعـام فـي الكحـول الأثيلـي هي **(0.51)** جم لكل لتر من المحلول مقارنة مع **(311)** جم لكـل لتـر مـن المحلول في الماء .

ويمكـن أن يرجـع ذلـك إلـى انخفـاض قطبيـة الكحـول الأثيلـي، ثـم انخفاض قوى التجاذب بين الأيونـات فـي المحلـول ، هـذا ويمكـن الاسـتفادة من الاختلاف في أنمـاط المـذيبات القطبيـة واللاقطبيـة فـي فـصل المـواد بعضها عن بعض .

حيث يمكن تقليل ذوبانية مادة ما في الماء بإضافة كمية من بعـض المـذيبات اللاقطبية إليه لغرض الحصول على ترسيب كامل لتلك المـادة . فمـثلاً ذوبانيـة كبريتات الرصاص $PbSO_4$ في الماء هي **(454)** ملجم / لتر في درجة حـرارة الغرفة .

وهذا يعني عدم إمكانية اكتمال ترسيب وفصل المادة تحت هذه الظروف؛ لذلك فإن إضافة الكحول الأثيلي إلى المحلول المائي يقلل من ذوبانية كبريتات الرصاص في مخلوط الماء والكحول .

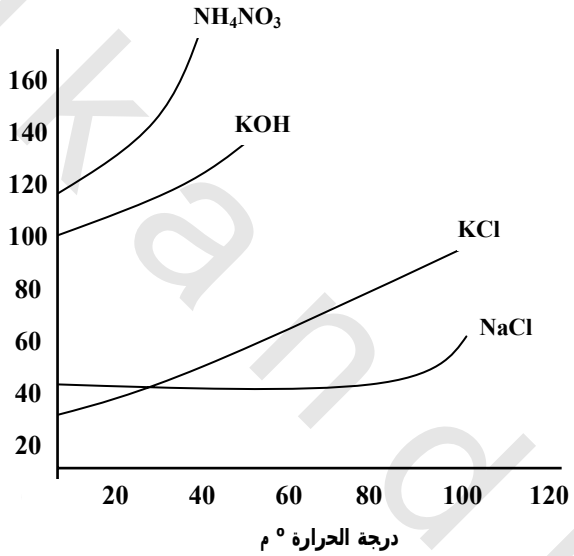
فذوبانية كبريتات الرصاص تبلغ **(17)** ملجم / لتر عندما تكون النسبة المئوية لتركيز الكحول **(10)** ، بينما تنخفض الذوبانية إلى **(0.3)** ملجم / لتر عند نسبة **(10%)** للكحول .

اســتنادا إلــى كــل مــا تقــدم تتــأثر الذوبانيــة للمركبــات الأيونيــة بعــاملين : الأول قطبيــة المــذيب **Polarity**، والثــاني ثابــت عــزم ثنائي القطبين له **Dielectric Constant** .

3- درجة الحرارة Temperature :

إن ذوبانيــة المــواد الــصلبة تتــأثر بــالتغييرات فــي درجــة الحــرارة، ويبين الشكل التالي تأثير درجة الحرارة علــى ذوبانيــة بعــض المــواد الــصلبة في الماء ، ويلاحــظ مــن هــذا الــشكل أن الذوبانيــة عامــة تــزداد بازديــاد درجة الحرارة .

أمــا ذوبانيــة كلوريــد الــصوديوم فــلا تتــأثر كثيــرا بتغييــر درجــة الحرارة . ويتضمن الجــدول التــالي ذوبانيــات بعــض المــواد فــي درجــات حرارة مختلفة .



ذوبانية بعض المواد الصلبة في الماء في درجات حرارة مختلفة

تغيير الذوبانية (جم / لتر ماء) مع الحرارة

درجة الحرارة / المـــــادة	صفر° م	20° م	50° م
$AgNO_3$	1220	2220	4550
KCl	276	340	426
$PbSO_4$	0.03	0.041	0.083

4- تأثير أو فعل الأيون المشترك The Common Ion Effect :

يعد الاتزان الأيوني في المحاليل كأي اتزان كيميائي آخر، ويمكن إزاحته بتغيير تركيز أي من المواد المتفاعلة أو الناتجة ، إذ إن الأيونين المتشابهين الناتجين من تأين مادتين أو أكثر ضمن المحلول سيؤثران على سرعة أحد اتجاهات التفاعل العكسي .

والذي يؤدي إلى زيادة درجة تفكك غير المتأين من المادة وبالعكس ، ونجد أن الأيونين المتشابهين في المحلول يسميان الأيون المشترك وتأثيرهما يسمى بتأثير أو فعل الأيون المشترك . ولنأخذ مثلاً تأثير إضافة محلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl إلى محلول الأمونيا NH_3 .

يمثل الاتزان في محلول الأمونيا بالمعادلة :

$$NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$$

$$NH_4Cl \longrightarrow NH^+_4 + Cl^-$$

وبإضافة NH_4Cl يرتفع تركيز أيون الأمونيوم نتيجة تأين كلوريد الأمونيوم وسيخرج التفاعل عن حالة الاتزان . وحسب قاعدة لوشاتليه سيتجه التفاعل إلى الجهة التي تعيد توازن التفاعل أي جهة اليسار في هذا التفاعل .

وهذا يعني خفض تركيز أيونات الأمونيوم باتحادها مع أيون الهيدروكسيد، وعندها تزداد سرعة التفاعل العكسي التي ينتج عنها خفض درجة تفكك الأمونيا ، ويسمى أيون الأمونيوم في المثال السابق أيونًا مشتركًا .

وفي حالة الأملاح الضعيفة الذوبان ، تقل ذوبانيتها في المذيب الحاوي على مقدار من الأيونات المشتركة عما هي عليه في المذيب النقي ؛ أما الأيونات الغريبة غير المشتركة فإنها على العكس تزيد من ذوبانية هذه الأملاح .

وينطبق مبدأ تأثير الأيون المشترك على تأين الأحماض والقواعد الضعيفة

بإضافة أحد أملاحها الذائبة، حيث ينخفض تأين حامض الفسفوريك H_3PO_4 بإضافة فوسفات البوتاسيوم K_3PO_4 مثلاً .

ويمكن خفض تأين الحامض الضعيف بإضافة حامض قوي إليه، وفي هذه الحالة يكون أيون الهيدروجين H^+ هو الأيون المشترك ؛ فعند إضافة حامض الهيدروكلوريك HCl إلى حامض كبريتيد الهيدروجين H_2S كما في المعادلتين الآتيتين :

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

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

يتبين أن زيادة تركيز أيون الهيدروجين الناتج من تأين حامض HCl تعمل على انحراف اتزان التفاعل الأول نحو الجهة التي تقلل من الزيادة الحاصلة في التركيز، أي إلى جهة اليسار، مما يؤدي إلى انخفاض تركيز أيون الكبريتيد S^{2-} .

وهكذا فإن تركيز أيون الكبريتيد في محلول H_2S ينخفض بزيادة حامضية المحلول وبالعكس . واستنادا إلى هذه الحقيقة أمكن فصل بعض الأيونات الموجبة التابعة لمجاميع مختلفة .

وينبغي أن يكون مفهوما أن فعل الأيون المشترك لا يحصل للأحماض القوية، مثل: حامض الهيدروكلوريك HCl، والنتريك HNO_3 ، والكبريتيك H_2SO_4 ، ولا للقواعد القلوية، مثل: هيدروكسيد الصوديوم $NaOH$ ، وهيدروكسيد البوتاسيوم KOH ، وهيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$، وذلك لأنها تعتبر إلكتروليتات قوية تتأين كليا في محاليلها المائية .

إن تأثير الأيون المشترك على ذوبانية ملح ضعيف الذوبان كبير نسبيا، وذو أهمية بالغة في كيمياء التحليل الوزني في تقليل ذوبانية الراسب إلى أدنى حد ممكن؛ بإضافة كمية زائدة من المادة المرسبة، ويمكن حساب هذا التأثير بدقة .

فحين إضافة ملح شحيح الذوبان إلى الماء يحدث اتزان بين المادة المذابة في

المحلول والمادة الصلبة غير المذابة ، وعند ذلك يقال: إن المحلول مشبع . فمثلاً عند إضافة كلوريد الفضة **AgCl** القليل الذوبان إلى الماء يحدث اتزان بين **AgCl** الصلب والأيونان Ag^+ و Cl^- كما في المعادلة :

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^+_{(aq.)} + Cl^-_{(aq.)}$$

ولغرض التعبير عن العلاقة بين المتفاعلات والنواتج يمكن كتابة ثابت الاتزان بالصيغة التالية اشتقاقًا من قانون فعل الكتلة للتفاعلات العكسية المتوازنة .

$$K = \frac{[Cl^-][Ag^+]}{[AgCl_{(s)}]}$$

وبما أن كلوريد الفضة موجود في الحالة الصلبة فإن تركيزه سيكون ثابتًا . وعليه يمكن كتابة صيغة ثابت الاتزان على النحو الآتي :

$$[\ Cl^-\ ][\ Ag^+\ ] = [\ AgCl_{(s)}\ ]\ K = K_{sp}$$

حيث إن K_{sp} هو ثابت حاصل الإذابة، والرموز داخل الأقواس تشير إلى التراكيز المولارية للأيونات، أو المواد الأخرى الصلبة . وإن ثابت حاصل الإذابة K_{sp} لأي مادة ، هو قيمة ثابتة في درجة حرارة معينة لا يمكن تجاوزها إلا في حالة المحاليل فوق المشبعة **Super Saturated** ، حيث لا توجد حالة اتزان بين المحلول والمادة غير الذائبة .

فمثلاً لو بدأنا بمحلول غير مشبع من المادة **AB** فإنه يمكن زيادة حاصل ضرب $[\ A^+\ ][\ B^-\ ]$ بإذابة قدر آخر من نفس المادة، أو بإضافة مادة أخرى تحتوي على أيون مشترك . ويستمر المحلول في تقبل هذه الزيادة حتى يصل حاصل ضرب $[\ A^+\ ][\ B^-\ ]$ إلى القيمة المحددة لحاصل إذابة المادة **AB** ، فإذا تجاوزنا هذه القيمة تبدأ المادة في الترسيب على الفور .

إن قيمة ثابت حاصل الإذابة أو ثابت التوازن K_{sp} لكلوريد الفضة **AgCl** عند درجة حرارة الغرفة يساوي 1.6×10^{-10} وهذا يمثل الحد الأعلى لمضروب تركيز الأيونين Ag^+ و Cl^-، فحين يكون المحلول مشبعا بكلوريد الفضة تكون قيمة مضروب الأيونات تساوي 1.6×10^{-10}.

وهذه بعض الأمثلة الأخرى :

$$BaSO_{4\,(s)} \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(aq.)} + SO_4^{2-}{}_{(aq.)}$$
$$K_{sp} = [\,Ba^{2+}\,][\,SO_4^{2-}\,] = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$CaF_{2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(aq.)} + 2F^{-}{}_{(aq.)}$$
$$K_{sp} = [\,Ca^{2+}\,][\,F^{-}\,] = 4\times 10^{-11}$$

مما تقدم يمكن تعريف ثابت حاصل الإذابة لملح ضعيف الذوبان في محلوله المائي المشبع في درجة معينة على أنه عبارة عن حاصل ضرب التراكيز المولارية لأيوناته مرفوعة إلى الأس المساوي لمعامل عدد الأيونات الناتجة .

وبما أن قيمة حاصل الإذابة لأي ملح في درجة حرارة الغرفة هو مقدار معلوم ومثبت في جداول خاصة، فإن حساب ذوبانية أي ملح في الماء تصبح سهلة جدا ، فلو عبرنا عن الذوبانية المولارية **Molar Solubility** لأي ملح ضعيف الذوبان في الماء بالحرف **S** لوجدنا مثلاً في حالة **AgCl** .

$$AgCl \rightleftharpoons AgCl \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$
المقدار الذائب راسب **S** **S**

$$K_{sp} = [\,Ag^{+}\,][\,Cl^{-}\,] = S \times S = S^2 \qquad \therefore S = \sqrt{K_{sp}}$$

أي أن الذوبانية المولارية لكلوريد الفضة تساوي الجذر التربيعي لثابت حاصل ذوبانه . وعلى نفس المنوال فإن الذوبانية المولارية **S** لفلوريد الرصاص PbF_2 يمكن أن يحسب كما يأتي :

$$PbF_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2F^{-}$$
S **S**

$$K_{sp} = [\,Pb^{2+}\,][\,F^{-}\,]^2$$

$$= S \times (\,2S\,)^2 = 4S^3 \qquad \therefore S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

ومن المفيد هنا التمييز بين الذوبانية، وحاصل الإذابة **(SP)** ، وثابت حاصل

الإذابة K_{sp} ؛ فالذوبانية هي مقدار ما يذوب من المذاب في حجم معين من المـذيب في درجة حرارة معلومة .

ويعبر عنها جم / لتر أو مول / لتر أو مكافئ جرامي / لتر فيكـون التركيـز عياريا ؛ أما حاصل الإذابة فهو يمثل حاصل ضرب التراكيز المولاريـة لأيونـات المادة المذابة في المحلول كل منها مرفوع إلى الأس الذي يمثـل عـدد الأيونـات الموجودة في درجة حرارية معينة .

ففي التفاعل العام : $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

إذا كـان حاصـل الإذابـة أصـغر مـن ثابـت حاصـل الإذابـة أي : $[A^+][B^-] < K_{sp}$ فإن المحلول يكون غير مشبع .

وإذا كان $[A^+][B^-] = K_{sp}$ يكون المحلول مشبعا ؛ أما إذا كـان حاصـل الإذابة أكبر من ثابت حاصل الإذابة أي $[A^+][B^-] > K_{sp}$ فإن المحلول يكـون في حالة فوق الإشباع، وسوف يترسب الملح من هذا المحلول عند خفـض درجـة حرارته إلى درجة حرارة الغرفة .

بعض الأمثلة على ثوابت حاصل الإذابة :

أ- حساب K_{sp} من الذوبانية وحساب الذوبانية من K_{sp} :

إن التعبير عن الذوبانية كما سبق ، يكون بالجرامات في اللتر، أو فـي **100** ملليلتر ، وفي كل حالة يجب أن تحول الذوبانية إلى المولارية (مول / لتـر) ثـم تعوض عن القيم المولارية في معادلة ثابت حاصل الإذابة K_{sp} .

مثـــال :

ما هو ثابت حاصل الإذابة لفلوريد الباريوم BaF_2 ، إذا علمت أن ذوبانيته في الماء تبلغ عند درجة **20°** م **1.6** غم / لتر ، الوزن الجزيئي لـ **BaF_2 = 175** جم

الحـــل :

المولاية = $\frac{\text{عدد الجرامات باللتر}}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{1.6}{175} = 0.00919$ مول / لتر

$$BaF_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2F^-$$
$$S \qquad S \quad 2S$$

$$0.00919 = S = [Ba^{2+}]$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][F^-]^2$$

$$0.01838 = 0.00919 \times 2 = 2S = 2F^-$$

$$3 \times 10^{-6} = {}^2(0.01838)(0.00919) = K_{sp}$$

مثـــال :

إذا كانـــت قيمـــة K_{sp} لهيدروكـــسيد المغنيـــسيوم $Mg(OH)_2$ هي 8.9×10^{-12} . احسب ذوبانية هيدروكسيد المغنيسيوم في الماء .

الحـــل :

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$
$$S \qquad S \quad 2S$$

يجب ملاحظة أن بعـض أيونـات الهيدروكـسيل OH^- تتحـرر فـي المحلـول نتيجة تأين الماء ، وبمـا أن المـاء إلكتروليـت ضـعيف فـيمكن إهمـال مـا ينتجـــه مـــن OH^- مقارنـــة بأيونـــات الهيدروكـــسيل المتحـــررة مـــن هيدروكسيد المغنيسيوم .

$$[OH^-]^2[Mg^{2+}] = 8.9 \times 10^{-12} = K_{sp}$$
$$4S^3 = 8.9 \times 10^{-12}$$
$$S = \sqrt[3]{2.2 \times 10^{-12}} \quad = 1.3 \times 10^{-4}$$ مول / لتر

أي أن المحلـول المـشبع يحتـوي علـى 1.3×10^{-4} مـول مـن Mg^{2+} و 2.6×10^{-4} مول من OH^- .

ب- حساب التركيز المولاري بوجود أيون مشترك :

من المعلوم أن ذوبانية الرواسب تكون أكثر في الماء النقي مما هو عليه فـي محلول يحتوي على أحد أيونات الراسب وهذا فعل الأيون المشترك.

ولخاصية فعل الأيون المشترك أهمية بالغة للحصول على ترسـيب كامـل للملـح

المراد ترسيبه وفصله ؛ ولهذا يستعمل في غسل الراسب محلول يحتوي على أيون مشترك مع الراسب لمنع فقدان الراسب بالإذابة .

مثـــال :

احسب الذوبانية المولارية لفلوريد الكالسيوم CaF_2 في الماء النقي أولاً ، وفي محلول **0.01** مولاري من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$. علما بـأن ثابـت حاصـل الإذابة لفلوريد الكالسيوم هو 4×10^{-11} .

الحـــل :

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$
$$S \qquad S \quad 2S$$
$$4S^3 = (2S)^2 (S) = [F^-]^2 [Ca^{2+}] = K_{sp}$$

$S = 4 \times 10^{-11}$ مول / لتر (في الماء النقي)

وفي محلول **0.01** مولاري $CaCl_2$

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-$$
$$S \qquad S \quad 2S$$
$$CaCl_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$
$$0.01 \qquad 0.01 \quad 0.01 \times 2$$

$$\therefore 0.01 + S = [Ca^{2+}]$$

$$[F^{-2}] [Ca^{2+}] = K_{sp} \quad , \quad 2S = [F^-]$$
$$^2(S \times 2)(0.01 + S) = 4 \times 10^{-11}$$

ولما كان $S << 0.01$ فمن الممكن إهمال $(0.01 + S)$

$$4 \times {}^2S \times 4 = 4 \times 10^{-11} \qquad S = 3.2 \times 10^{-5}$$ مول / لتر

5- تأثير الأيونات الغريبة على الذوبانية :

تزداد ذوبانية الملح القليل الذوبان في محلول مشبع يحتوي على أملاح تعطـي أيونات غير مشتركة، أي غريبة مع أيونات الملح الشحيح الذوبان وذلك بسبب قوى الجذب الأيوني .

وعموما تميل الأيونات في المحاليل المخففة للأملاح لأن تعمل وكأنها توجد بكميات أقل مما هي عليه فعليا في المحلول، وهذا يؤدي إلى حرف التوازن بين الملح الصلب وأيوناته باتجاه تكوين أيونات أكثر .

فمثلاً ينحرف الاتزان بالنسبة لكلوريد الفضة إلى اليمين عند إضافة أيونات غريبة، مثل: أيونات الكبريتات، أو النترات، أو الصوديوم إلى المحلول المشبع، وبذلك يصبح كلوريد الفضة أكثر ذوبانًا ، وهذا ناجم عن تأثير التجاذب الأيوني .

6- تأثير تكوين الأيون المعقد على الذوبانية :

تتأثر ذوبانية الملح قليل الذوبان بتكوين الأيونات المعقدة ، ففي التحليل النوعي لعناصر المجموعة الأولى يتم فصل الراسب **AgCl** عن الراسب **Hg_2Cl_2**، وذلك بإضافة محلول الأمونيا إلى مزيج الراسبين حيث يتكون الأيون المعقد **$Ag(NH_3)^+_2$** الذائب بينما لا يتأثر كلوريد الزئبقوز بهذه الإضافة .

ويمكن تطبيق قانون الاتزان على التفاعلات المتضمنة تكوين أيون معقد؛ وذلك لمعرفة معادلة ثابت الاستقرار، أو التكوين، أو ثابت عدم الاستقرار، أو التفكك والتي هي مجرد معكوس بعضها لبعض .

فثابت التكوين للتفاعل بين أيون الفضة والأمونيا يوضح كما يأتي :

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

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+_2]}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1.59 \times 10^7$$

أما ثابت التفكك فهو معكوس ثابت التكوين، أي :

$$K_2 = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+}$$

7- تأثير الـ pH على ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان :

تؤثر طبيعة المحيط الحامضية أو القاعدية على ذوبانية الأملاح قليلة الذوبان، حيث إن ذوبانية هذه المركبات في الماء النقي تختلف بوضوح وبدرجة كبيرة عن ذوبانيتها في الأوساط ذات التركيز العالي لأيون الهيدروجين، أو أيون

الهيدروكسيل. بمعنى أن طبيعة المذيب الحامضية أو القاعدية لها تأثير ملحوظ على ذوبانية المذاب في المحلول .

هناك نوعين من هذا التأثير :

أ- عندما يكون الهيدرونيوم H_3O^+ ، أو أيون الهيدروكسيل OH^- جزء من المركب المترسب، كما هو الحال مع هيدروكسيد الماغنيسيوم :

$$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$

من المعادلة يتضح أن الذوبانية تقل كلما ازداد تركيز أيون الهيدروكسيل في المحلول ($pH > 7$) ، إذ إن الاتزان حسب قاعدة لوشاتليه سينحرف إلى اليسار .

ب- عندما يكون أحد الأيونات المكونة للراسب أي الأيون الموجب أو السالب قابلاً للاتحاد مع أيون الهيدروجين، أو أيون الهيدروكسيل للمذيب المائي .

فمثلاً فلوريد الكالسيوم وهو ملح لحامض ضعيف HF ، حيث إن درجة ذوبان الملح هنا تزداد بزيادة الحامضية ($pH < 7$) .

$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons 2HF + 2H_2O$$

والزيادة في تركيز أيون H_3O^+ سوف تسبب زيادة في تركيز فلوريد الهيدروجين ونقصانًا في تركيز أيون الفلوريد F^- ، مما يؤدي إلى زيادة في درجة الذوبان .

مثـــال :

يطلب حساب ذوبانية فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ في محلول تركيز الهيدروجين فيه 3.16×10^{-5} ، علمًا بأن ثابت تفكك حامض الفوسفوروز 2×10^{-12} ، وثابت حاصل الإذابة لفوسفات الكالسيوم هو 1.38×10^{-33} .

الحـــل :

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2HPO_4^{2-}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$$

$$K = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 2 \times 10^{-12}$$

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 1.38 \times 10^{-33}$$

بتربيع K وقسمتها على K_{sp} ينتج :

$$\frac{K^2}{K_{sp}} = \frac{[PO_4^{3-}]^2[H^+]^2}{[HPO_4^{2-}]^2[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2} = \frac{(2\times10^{-12})}{1.38\times10^{-33}}$$

وباختصار $[PO_4^{3-}]^2$ نحصل على :

$$2.9 \times 10^{-1} = \frac{[H^+]^2}{[HPO_4^{2-}]^2[Ca^{2+}]^3}$$

ومن المعادلة الكيميائية نفرض أن ذوبانية فوسفات الكالسيوم = S مول / لتر
فيصبح $3S = [Ca^{2+}]$, $2S = [HPO_4^{2-}]$

وبالتعويض بالمعادلة الأخيرة نحصل على :

$$2.9 \times 10^{-1} = \frac{^2(3.16\times10^{-5})}{^2(S2)^3(S3)}$$

$$3.45 \times 10^{-9} = S \times 108 \qquad S = 8 \times 10^{-3} \text{ مول / لتر}$$

$$\text{المولارية} = \frac{\text{الذوبان جم/ لتر}}{\text{و . ج}}$$

عدد الجرامات باللتر = المولارية × الوزن الجزيئي

$$= 8 \times 10^{-3} \times 310.8 = 2.5 \text{ جم}$$

8- تأثير حجم دقائق الراسب على الذوبانية :

إن ذوبانية بعض المواد تعتمد على حجم دقائقها ، فدرجة ذوبان الدقائق الصغيرة أعلى بكثير من درجة ذوبان الدقائق الكبيرة .

ولا يمكن تعميم هذه القاعدة على جميع الرواسب ، حيث لا فرق بين درجة ذوبان

الدقائق الصغيرة أو الكبيرة لمادة كلوريد الفضة مثلاً .

حاصل الإذابة Solubility Product :

تتأين الأملاح والأملاح الضعيفة التأين في محاليلها ، ويمكن تطبيق قانون فعل الكتلة عليها في محاليلها المخففة أي في التفاعلات العكسية المتزنة، وعند ثبوت درجة الحرارة يكون حاصل ضرب التراكيز الجزيئية، أي المولارية للنواتج مقسوما على حاصل ضرب التراكيز الجزيئية للمتفاعلات ، كل تركيز يكون مرفوعا إلى أس يشار إليه في المعادلة الموازنة ، ثابتًا . $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$

أيونات في المحلول صلب

وحيث إن المحلول يكون عادة مخففًا جدا بالنسبة للمادة الذائبة، فإن جميع الجزيئات الذائبة تتحول إلى أيونات .

فإذا كان لدينا محلول مشبع من كلوريد الفضة في حالة اتزان مع بعض البلورات من كلوريد الفضة، حيث يتأين كلوريد الفضة في المحلول تأينًا كاملاً كما يأتي : $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة : $K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$

حيث $[Cl^-]$ ، $[Ag^+]$، $[AgCl]$ يمثل التركيز الجزيئي أي المولاري وبما أن تركيز كلوريد الفضة الصلب يبقى ثابتًا؛ وذلك لأن المحلول مشبع في درجة حرارة معينة ، فإن المعادلة تصبح :

$$K_{sp} = K [AgCl] = [Ag^+][Cl^-]$$

حيث K_{sp} ثابت عند ثبوت درجة الحرارة ، ويعرف بحاصل الإذابة ، ولقاعدة حاصل الإذابة تطبيقات عديدة في التحليل النوعي .

وفيما يلي حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشائعة :

حاصل الإذابة لبعض الأملاح الشائعة

المركـــــب	الرمـــز	حاصل الإذابـة
كبريتات الباريوم	$BaSO_4$	9.9×10^{-11}
كرومات الباريوم	$BaCrO_4$	2×10^{-10}
كاربونات الكالسيوم	$CaCO_3$	4.8×10^{-9}
كبريتات الكالسيوم	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}
كبريتيد النحاس	CuS	4×10^{-38}
كبريتيد الحديدوز	FeS	1×10^{-19}
هيدروكسيد الحديديك	$Fe(OH)_3$	4×10^{-38}
كلوريد الرصاص	$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
كبريتيد الرصاص	PbS	1×10^{-29}
فوسفات المغنيسيوم الأمونيومي	$Mg(NH_4)PO_4$	2.5×10^{-3}
كبريتيد المنغنيز	MnS	6×10^{-6}
كلوريد الزئبقوز	Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}
كبريتيد الزئبقيك	HgS	3×10^{-53}
كلوريد الفضة	$AgCl$	1.7×10^{-10}
كبريتيد الخارصين	ZnS	1×10^{-33}

مثـــال :

احسب حاصل إذابة كلوريد الفضة، إذا علمت أن مقدار ذوبانه في المحلول هو **0.0015** جم / لتر .

الحـــل :

الوزن الجزيئي لكلوريد الفضة = **143.5**

∴ مقدار إذابة كلوريد الفضة = $\frac{0.0015}{143.5} = 1.5 \times 10^{-5}$ مول / لتر

في المحلول المشبع يكون التأين كاملاً :

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

مول واحد من كلوريد الفضة يعطي مولاً واحدا من كل من Ag^{+} ، Cl^{-} وعليه:

$$[Ag^{+}] = 1.5 \times 10^{-5} \qquad [Cl^{-}] = 1.5 \times 10^{-5}$$

$$K_{AgCl} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = (1.5\times10^{-5})(1.5\times10^{-5})$$

مثـــال :

احسب حاصل إذابة لكرومـات الفـضة ، إذا علمـت أنهـا تـذوب بمقـدار 2.5×10^{-2} جم / لتر .

الحـــل :

الوزن الجزيئي لكرومات الفضة = 332

∴ مقدار إذابة كرومات الفضة = $\frac{2.5\times10^{-2}}{332} = 7.5 \times 10^{-5}$ مول / لتر

مـــول واحـــد مـــن Ag_2CrO_4 يعطـــي مـــولين مـــن Ag^{+} ومـــولاً واحدا من CrO_4^{2-}

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^{+} + CrO_4^{2-}$$

$$K_{AgCrO_4} = [Ag^{+}]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$1.7 \times 10^{-12} = (7.5 \times 10^{-5} \times 2)^2 (1.5\times10^{-5})$$

مثـــال :

إذا أذيب **5.85** جم من كلوريد الصوديوم في لتر من محلول مشبع من نترات الفضة ، فاحسب وزن كلوريد الفضة الذي يترسب ، علما بأن تركيز كلوريد الفضة في المحلول يساوي 10^{-5} مول / لتر، وأن حاصل الإذابة لكلوريـد الفـضة هـو 1.3×10^{-12}.

الحـــل :

إن تركيـــز [Ag^+] فـــي كلوريـــد الفـــضة هـــو 10^{-5} مـــول / لتـــر

$\frac{5.85}{58.5} = 0.1$ مـــول / لتـــر، تركيـــز أيـــون الكلوريـــد فـــي ملـــح الطعـــام

$[Ag^+][Cl^-] = 10^{-6} = 10^{-5} \times 10^{-1}$.

بما أن 10^{-6} أكبر من حاصل الإذابة؛ لذا يحصل ترسيب لكلوريـد الفـضة . وزن كلوريد الفضة المترسب $143.5 \times 10^{-6} = 0.0001435$ جم / لتر .

تأثير الأيون المشترك Common Ion Effect :

الأيون المشترك هو أيون يشابه أحد نوعي الأيونات الموجبة أو السالبة التـي ينتجها الإلكتروليت الصعب التأين ، وينحصر تأثير الأيون المشترك المضاف إلـى محلول إلكتروليت ضعيف على تقليل درجة تأين الإلكتروليت، ثم تقليـل حامـضية المحلول إذا كان الإلكتروليت حامضا ، وتقليل قاعدية المحلول إذا كان الإلكتروليت قاعدة .

مثـــال :

إضافة خلات الصوديوم إلى محلول حامض الخليك :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3CO\overline{O} + H^+$$
$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3CO\overline{O} + Na^+$$

إن إضافة خلات الصوديوم إلى محلول حامض الخليك تسبب نقصانًا في ميـل الحامض للتفكك ؛ فالحامضية تقل بإضافة زيادة من أيونات الخـلات التـي تعـد أيونات مشتركة بين الحامض والملح المضاف .

مثـــال :

إضافة كلوريد الأمونيوم إلى هيدروكسيد الأمونيوم :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH^+_4 + OH^-$$
$$NH_4Cl \longrightarrow CH^+_4 + Cl^-$$

إن زيادة تركيز أيون الأمونيوم وهو أيون مشترك بإضافة كلوريد الأمونيـوم

يعمل على انحراف الاتزان نحو اليسار، أي يقلل تفكك القاعدة ويصبح المحلول أقل قاعدية، وهذا هو فعل الأيون المشترك .

ولا يقتصر الأمر هذا على الأحماض والقواعد الضعيفة ، بل يمكن تطبيقه على محاليل الأملاح القليلة الذوبان .

مثـــال :

إضافة حامض الكبريتيك إلى كبريتات الباريوم :

$$BaSO_4 \longrightarrow Ba^{++} + SO_4^{2-}$$

$$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^{+} + SO_4^{2-}$$

إن إضـافة حـامض الكبريتيـك إلـى محلـول كبريتـات البـاريوم يزيـد تركيـز أيونـات الكبريتـات فيـسبب انحـراف الاتـزان نحـو اليـسار ، أي تزداد كميـة كبريتـات البـاريوم الذائبـة زيـادة تزيـد علـى حاصـل إذابـة الملـح فيترسـب الأخيـر ، ويـستفاد مـن هـذه الخاصـية فـي عمليـات التحليلي الكيميائي .

التأيــن : Ionization :

جميع المواد التي تتفكك في الماء إلى أيونات تسمى " إلكتروليتات " أو مركبات أيونية . والمواد التي لا تتفكك تسمى " غير إلكتروليتيـة أو اللاإلكتروليتـات " أو مركبات غير أيونية .

ونجد أن المحاليل المائية للإلكتروليتات موصلة للتيار الكهربائي بعكس المـواد غير الإلكتروليتية التي لا توصل التيار الكهربائي .

وتصنف الإلكتروليتات بصورة عامة إلى قوية وضعيفة اعتمادا علـى كـون محاليلها المائية موصلة جيدة للتيار الكهربائي أو غير موصلة ، وهذا يعتمد بـدوره على درجة تأين هذه المحاليل .

حيث إن توصيل الكهربائية في المحاليـل يحـصل بـسبب حركـة أيونـات الإلكتروليتات ، وعليه فقوة الإلكتروليت تقاس بدرجة تفككه في المحلول .

وحسب طبيعة الإلكتروليتات ، يمكن تصنيفها إلى الأنواع الآتية :

1- الأحمـــاض :

أ) الأحماض القوية ، مثل : HCl ، HNO_3، H_2SO_4، $HClO_4$

ب) الأحماض الضعيفة، مثل : HCN ، H_2S ، $_2CO_3$، H_3PO_4

2- القواعـــد :

أ) القواعد القوية ، مثل : $NaOH$، KOH، $Ca(OH)_2$، $LiOH$

ب) القواعد الضعيفة، مثل: H_3، CH_3NH_2، $(CH_3)_2NH$، $C_6H_5NH_2$

3- الأمـــلاح :

أ) الأملاح القوية ، مثل : $NaCl$، KNO_3، Na_2SO_4

ب) الأملاح الضعيفة، مثل: $HgCl$ ،$CdCl_2$ ،$ZnSCN$

ومن الصفات الفيزيائية لمحاليل الإلكتروليتات وغير الإلكتروليتـات المائيـة ، اعتمادا على عدد الجزيئات والأيونات الموجودة ؛ مقدرتها علـى خفـض درجـة التجمد ، رفع درجة الغليان ، وخفض الضغط البخاري للمحلول.

وعليه فإن إذابة مول واحد منها في **1000** جم من الماء يخفض درجة التجمـد بمقدار **1.86**°م، ويرفع درجة الغليان بمقدار **0.52**°م .

ويطلق على القيمة **1.86** بالثابت المولالي لدرجة التجمد ، كذلك يطلـق علـى القيمة **0.52** بالثابت المولالي لدرجة الغليان، وتعد الإلكتروليتات القوية تامة التأين، ويعبر عن تأينها كما يأتي :

$$\text{المذاب} \xrightarrow{H_2O} \text{أيونات المذاب}$$

بينما يكون تأين الإلكتروليتات الضعيفة جزئيا ، ويعبر عنه بالاتزان الحركي بـين أيونات المذاب والجزيئات غير المتأينة كما يأتي :

$$\text{المذاب} + H_2O \rightleftharpoons \text{أيونات المذاب}$$

إن درجة تأين الإلكتروليت الضعيف تزداد بالتخفيف .

تأيـن المـاء :

يعد الماء إلكتروليت ضعيف جدا ، حيث إنه يعاني من تأين ذاتي إلـى أيـون الهيدروجين وأيون الهيدروكسيل .

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \text{... (1)}$$

إن أيون الهيدروجين H^+ لا يكون حرا في المحلول المائي ، بل يكون محاطـا بجزيئات الماء، ويكون على شكل H_3O^+، ويسمى أيون الهيدرونيوم . وعليه يمكن كتابة المعادلة رقم **(1)** كما يأتي :

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad \text{.....(2)}$$

وعند تطبيق قانون فعل الكتلة على المعادلة رقم **(1)** ، نحصل على العلاقـة الآتية :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K = \text{مقدار ثابت}$$

$$\text{مقدار ثابت} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K = 1.8 \times 10^{-16} \qquad \text{.....(3)}$$

حيث إن الأقواس ترمز إلى التركيز المولاري .

وبمـا أن التركيـز المـولاري للمـاء فـي درجـة **0.52°م** ثابـت ويساوي $\frac{\text{1000جم/ لتر}}{\text{18جم/ لتر}} = 55.5$ مول / لتر، فإن المعادلة رقم (3) تصبح :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K = 1.8 \times 10^{-16} \qquad \text{.....(4)}$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = (1 \times 10^{-16})\,(55.5) = [H^+]\,[OH^-]$$

حيث K_w يعرف بالحاصل الأيوني للماء أو ثابت الماء ، قيمة K_w ليست ثابتة في درجات الحرارة المختلفة .

يستفاد من الحاصل الأيوني للماء في حساب تراكيز أيون الهيدرونيوم، أو أيون الهيدروكسيل في المحاليل المائية .

الأحماض والقواعد (Acids and Bases) :

عرف الحامض سابقًا بأنه: أي مادة كيميائية تحتوي على ذرة الهيدروجين المتأينة ، والقاعدة على أنها: أي مادة كيميائية تحتوي على مجموعة الهيدروكسيل المتأينة . وعليه فالحامض يجهز أيونات الهيدروجين، والقاعدة تجهز أيونات الهيدروكسيل في المحلول .

أمثلة :

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$ (الحامض)

$H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$

$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-$ (القاعدة)

$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

ويعرف الحامض كذلك بأنه: تلك المادة التي تتفاعل مع القاعدة وتعطي ملح وماء ، والقاعدة: تلك المادة التي تعطي ملح وماء بتفاعلها مع الحامض .

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

ويمكن تعريف الحامض والقاعدة حسب نظرية برونستد – لوري كما يلي :

الحامض هو: أي مادة سواء جزيئة، أو أيون موجب، أو سالب تكون قادرة على إعطاء أيون الهيدروجين أي بروتون H^+ .

والقاعدة هي: أي مادة سواء جزيئة، أو أيون موجب، أو سالب تكون قادرة على تقبل بروتون الحامض . وحسب التعريف السابق ، يسلك الماء كقاعدة حيث إنه يكتسب بروتون في المحلول كما يأتي :

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

كما أن الماء يسلك كحامض عندما يفقد بروتون إلى جزيئة ماء أخرى .

$$H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

ولأن الماء يسلك سلوكين؛ أحدهما كحامض، والآخر كقاعدة ، لهذا يعد الماء أمفوتيرا . بصورة عامة يمكن كتابة معادلة الحامض والقاعدة كما يأتي :

حامض$_1$ + قاعدة$_2$ $\rightleftharpoons$ قاعدة$_1$ + حامض$_2$

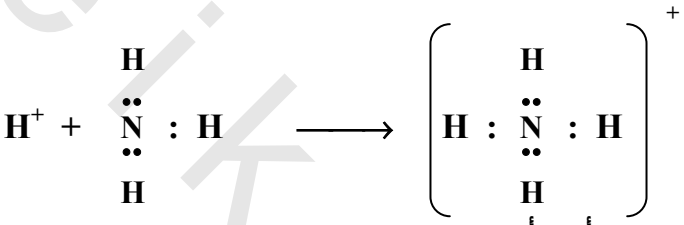
أمثلـــة :

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$
$$NH_3 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

كما يمكن تعريف الحامض والقاعدة حـسب نظريـة لـويس فـي الحـامض والقاعدة .

فالحامض كل مادة مركب أو أيون له القدرة في البحـث عـن زوج الإلكترونـات الموجودة في القاعدة .

أمثلـــة :



أيون أمونيوم

كذلك : $AlCl_3$، BF_3 ، NO_2^+

والقاعدة كل مادة مركب أو أيون له القدرة على إعطاء زوج الإلكترونات إلى الحامض :

أمثلـــة :

$$\ddot{O}H^- \ , \ \ddot{N}H_3 \ , \ \ddot{N}H_2^- \ , \ H_2\ddot{O}:$$

المحاليل المشبعة Saturated Solutions :

إن قابلية ذوبان مادة صلبة في سائل ما يمكن أن تعرف بأنها أكبر وزن يذوب منها في **100** جم من المذيب في درجة حرارة معينة ، وتتوقف قابلية ذوبان مـادة صلبة في سائل على طبيعة المذاب والمذيب ودرجة الحرارة وحجم دقائق المذاب .

فعند رج كمية كبيرة من مادة صلبة في حجم معين من مذيب، بحيث يتشبع المحلول وتبقى كمية زائدة من المذاب على هيئة راسب تحدث حالة اتزان حركي بين الكمية الزائدة عن حد الإشباع والكمية المذابة المنتشرة في المحلول .

وعندئذ تبقى كمية المذاب في المحلول ثابتة ؛ لأن ما يذوب منه في المحلول يساوي ما يترسب منه في وحدة الزمن ، عند ثبوت درجة الحرارة .

وإذا كانت المادة المراد إذابتها في محلول ما من النوع التي تقل قابلية ذوبانها بانخفاض درجة الحرارة ، فإن تبريد المحلول يؤدي إلى جعله مشبعا ، والاستمرار في تبريده بعد ذلك يسبب تبلور الكمية الزائدة عن الإشباع .

غير أن هذا قد لا يحدث في حالات متعددة من المحاليل المشبعة كمحلول ثايوكبريتات الصوديوم فيصبح المحلول في حالة فوق الإشباع ، وهي حالة قلقة سرعان ما تزول .

ويترسب الزائد من المذاب عن حد الإشباع إذا حرك المحلول، أو ألقيت فيه بلورة من نوع المذاب فتكون بمثابة نواة تنمو البلورات حولها .

ولغرض معرفة حالة تشبع محلول ما ، تلقى فيه بلورة من نوع المذاب فيدل ذوبانها على أن المحلول في حالة تحت الإشباع ، وإذا سقطت البلورة إلى قعر المحلول دون أي تغيير ظاهري عليها كان المحلول مشبعا ، أما إذا نمت وكونت كمية من الراسب كان المحلول في حالة فوق الإشباع .

الكيمياء التحليلية النوعية :

يمكن بالتحليل النوعي معرفة الفلزات والجذور الحامضية وإعطاء قائمة للأيونات الموجبة والسالبة الموجودة في المادة المراد تحليلها .

إن الطريقة المتبعة في التحليل النوعي هو إجراء الكشوف اللازمة لتعيين الأيونات الموجبة الجذر القاعدي أولاً، ثم تعيين الأيونات السالبة أي الجذر الحامضي، وذلك كون تعيين الأيونات الموجبة أسهل من تعيين الأيونات السالبة .

وتقتضي بعض الكشوف للأيونات السالبة معرفة مسبقة للأيونات الموجبة في نماذج التحليل ، كما أن تعيين الأيونات الموجبة أولاً يساعد على تخمين ماهية الأيونات السالبة، فمثلاً وجود أيون الكالسيوم في المحلول يدل على وجود أيونات الأوكسالات، أو الكاربونات ، أو الفوسفات والتي تكون مع الكالسيوم مركبات غير ذائبة في الماء .

بينما يمكن أن نجد أيونات الكلوريد، أو البروميد، أو الأيوديد، أو النترات وغيرها ، فتتركز الكشوف عليها دون غيرها مما يسهل في عملية التحليل .

فصل الكاتيونات إلى مجموعات وتحليل عناصر كل مجموعة :

تقسم الفلزات في التحليل النوعي إلى ست مجموعات تحليلية ، يعتمد هذا التقسيم على اختلاف ذوبان أملاح هذه الفلزات في الماء ؛ فالكلوريدات غير الذائبة في الماء تشمل كلوريدات فلزات معينة ، والكبريتيدات غير الذائبة في الماء تشمل مجموعة أخرى من الفلزات وهكذا . ويمكننا تصنيف الفلزات إلى مجموعات اعتمادا على طريقة ترسيبها وهي :

المجموعة الأولى : تترسب فلزات هذه المجموعة على شكل كلوريدات بواسطة حامض الهيدروكلوريك المخفف .

المجموعة الثانية : تترسب فلزات هذه المجموعة على شكل كبريتيدات في وسط حامضي .

المجموعة الثالثة : تترسب فلزات هذه المجموعة على شكل هيدروكسيدات بواسطة

هيدروكسيد الأمونيوم في وجود كلوريد الأمونيوم .

المجموعة الرابعة : تترسب فلزات هذه المجموعة على شكل كبريتيدات في وسط قاعدي .

المجموعة الخامسة : تترسب فلزات هذه المجموعة على شكل كربونات في وسط قاعدي .

المجموعة السادسة : لا تترسب فلزات هذه المجموعة بل تبقى ذائبة في المحلول .

وبصورة عامة لتعيين الأيونات الموجبة يعامل المحلول المائي للمجهول بكواشف خاصة وتسلسل معين بغية ترسيب هذه الأيونات ، وتفصل كل مجموعة من الرواسب قبل ترسيب المجموعة الأخرى ، ثم تجرى كشوف خاصة على رواسب كل مجموعة لتحديد فلزات تلك المجموعة الموجودة في المحلول .

وسنتناول فيما يلي الأسس النظرية لفصل كل مجموعة والكشف عن أيوناتها الموجبة .

المجموعة الأولى Group I :

تحتوي هذه المجموعة على الأيونات التالية : الفضة (Ag^+) ، الزئبقوز (Hg_2^{2+})، والرصاص (Pb^{2+})، وحامض الهيدروكلوريك حامض قوي يترأين في المحاليل المخففة ، فعند إضافته إلى أي محلول يحتوي على أملاح الفضة، والزئبقوز، والرصاص تترسب هذه الفلزات نظرا لتجاوز حاصل الإذابة لها .

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$$
$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow PbCl_2$$

أما كلوريدات الفلزات الأخرى فإنها تذوب بسهولة فيما عدا كلوريد الباريوم الذي قد يترسب في حالة وجود تركيز عال من أيونات الباريوم . ومع هذا فإن كلوريد الباريوم يذوب بسهولة عند تخفيف المحلول .

وقد يعطى البزموث والأنتمون راسبا أبيضا عند إضافة HCl

المخفف نظرا لتحلل الكلوريد الذائب إلى الملح القاعدي (الأوكسي كلوريد) غير الذائب .

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl \downarrow + 2HCl$$

وحيث إن التفاعل عكسي فإن الأوكسي كلوريد يذوب بسهولة في زيادة من حامض الهيدروكلوريك . كما أن راسب المجموعة الأولى يتكون من كلوريدات الفضة والزئبقوز والرصاص، وتعتمد طريقة فصل هذه الكلوريدات على ما يأتي :

أ- يذوب كلوريد الرصاص بالتخفيف والتسخين بينما لا يذوب كل من كلوريد الفضة وكلوريد الزئبقوز ؛ وبذلك يمكن فصل كلوريد الرصاص عند معاملة الراسب بالماء المغلي .

ب- يذوب كلوريد الفضة في هيدروكسيد الأمونيوم المركز، وذلك لتكوين المعقد $[Ag (NH_3)_2]^+Cl^-$ سهل الذوبان ؛ أما كلوريد الزئبقوز فيتحول إلى راسب أسود عبارة عن خليط من الزئبق وأمينو كلوريد الزئبقيك $Hg (NH_2) Cl$ الذي يمكن فصله بالترشيح .

ج- عند معاملة الراسب الأسود بالماء الملكي ($HCl : 2HNO_3$) فإنه يتحول إلى كلوريد الزئبقيك الذائب الذي يمكن الكشف عنه بواسطة كلوريد القصديروز .

د- يكشف عن أيون بإضافة الكاشف المميز له فتضاف كرومات البوتاسيوم لأيون الرصاص فيتكون راسب أصفر ، ويضاف حامض النتريك أو الهيدروكلوريك إلى محلول الفضة الذي سيبدل حموضة المحلول فيترسب كلوريد الفضة مرة أخرى وكلوريد القصديروز إلى محلول الزئبقيك فيتكون راسب أبيض .

المجموعة الثانية : Group II :

تحتوي هذه المجموعة على الأيونات التالية :

الزئبقيك (Hg^{2+}) ، الكادميوم (Cd^{2+}) ، البزموث (Bi^{3+}) ، الرصاص (Pb^{2+}) ، القصديريك (Sn^{4+}) ، القصديروز (Sn^{2+}) ، الزرنيخ

(As^{3+}) ، والأنتمون (Sb^{3+}) .

ونجد أن تركيزا قليلاً من أيونات الكبريتيـد كـافٍ لأن يرسـب كبريتيـدات المجموعة الثانية نظرا لصغر حاصل إذابتها ، وبذلك يمكن فصل فلزات المجموعة الثانية على هيئة كبريتيدات بواسطة كبريتيد الهيـدروجين فـي وجـود حـامض الهيدروكلوريك .

كما أن كبريتيد الهيدروجين شحيح الذوبان في الماء ، ونظرا لأنـه حـامض ضعيف، فإن درجة تأينه ضئيلة :

$$H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$$
$$HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$$
$$HCl \longrightarrow Cl^- + H^+$$

وفي وجود حامض HCl يزداد تركيز أيونات الهيدروجين، مما يتـسبب فـي انخفاض درجة تأين كبريتيد الهيدروجين، وتبعا لذلك يقل تركيز أيونات الكبريتيـد في المحلول، ويكون هذا التركيز من S^{2-} كاف لترسيب كبريتيدات المجموعة الثانية فقط (لقلة حاصل الإذابة لها) .

$Hg^{2+} + S^{2-} \longrightarrow HgS$	راسب أسود
$Cd^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CdS$	راسب أصفر
$Cu^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CuS$	راسب أسود
$2Bi^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow Bi_2S_3$	راسب بني
$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS$	راسب أسود
$Sn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow SnS$	راسب بني
$2As^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow As_2S_3$	راسب أصفر
$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow Sb_2S_3$	راسب برتقالي

تنقسم هذه المجموعة فيما بينها إلى مجموعتين :

المجموعة الثانية (أ) :

وتضم كبريتيدات العناصر الآتية : Hg^{2+} ، Cu^{2+} ، Cd^{2+} ، Bi^{3+} ، Pb^{2+}

المجموعة الثانية (ب) :

وتضم كبريتيدات العناصر الآتية : As^{3+} ،Sb^{3+} ،Sn^{2+}

ويمكن فصل عناصر المجموعة الثانيـة (أ) عـن الثانيـة (ب) بمعاملـة راسب المجموعة الثانية بمحلـول كبريتيـد الأمونيـوم الأصـفر ($(NH_4)_2S_2$)، أو بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم (2 عياري)، حيث تتحول المجموعـة الثانيـة (ب) إلى كبريتيدات ذائبة يمكن فصلها عن كبريتيدات المجموعة الثانية (أ) التي لا تتأثر .

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_4 + S$$

ثيوزرنيخات الأمونيوم

$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \longrightarrow 2(NH_4)_3SbS_4 + S$$

ثيوأنتومنات الأمونيوم

$$SnS + (NH_4)_2S_2 \longrightarrow (NH_4)_2SnS_3$$

ثيوقصديرات الأمونيوم

$$As_2S_3 + 6KOH \longrightarrow K_3AsS_3 + K_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$2SbS_3 + 4KOH \longrightarrow 3KSbS_2 + KSbO_2 + 2H_2O$$
$$2SnS + 4KOH \longrightarrow K_2SnS_2 + K_2SnO_2 + H_2O$$

المجموعة الثانية (أ) Group II (A) :

يحتوي الراسب غير الذائب في محلـول كبريتيـد الأمونيـوم الأصـفر، أو هيدروكسيد البوتاسيوم على كبريتيدات الزئبقيك والنحاس والكـادميوم والبزمـوث والرصاص ، ويمكن فصل عناصر هذه المجموعة بناءا على الحقائق الآتية :

1- كبريتيد الزئبقيك لا يذوب في حامض النتريك المخفف ، بينما تذوب بالتسخين باقي الكبريتيدات وتتحول إلى نترات .

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \longrightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$$
$$3CuS + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

هذا بالمثل تتكون نترات الكادميوم $Cd(NO_3)_2$ الذائبة ونتـرات الرصـاص الذائبة ويفصل HgS الراسب بالترشيح .

2- عند إضافة قطرات من حامض الكبريتيك المخفف يتكون راسب أبيض من كبريتات الرصاص .

3- عند إضافة هيدروكسيد الأمونيوم إلى الراشح ، بعد فصل **HgS** ، **$PbSO_4$**، يترسب البزموث على هيئة هيدروكسيد ويفصل ، بينما يكون كل من النحاس والكادميوم أملاح متراكبة ذائبة هي :

$$Cu(NH_3)_4(NO_3)_2 \quad , \quad Cd(NH_3)_4(NO_3)_2$$

أزرق **عديم اللون**

4- يمكن الكشف عن الكادميوم بوجود النحاس ، فعند إضافة سيانيد البوتاسيوم **KCN** إلى المحلول الأزرق (دلالة على وجود النحاس) حتى يختفي اللون يكون كل من النحاس والكادميوم سيانيدات متراكبة (معقدة) هي سيانيد البوتاسيوم النحاسوزي وسيانيد البوتاسيوم الكادميومي والتي تتأين في المحلول كما يلي :

$$K_3[Cu(CN)_4] \rightleftharpoons 3K^+ + [Cu(CN)_4]^{3-}$$

$$K_2[Cd(CN)_4] \rightleftharpoons 2K^+ + [Cu(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$$

وكما هو واضح من المعادلات فإن متراكب النحاس ثابت وهذا يعني أن عدد أيونات النحاس الحرة في المحلول قليلة لا تكفي لترسيب كبريتيد النحاس ؛ أما متراكب الكادميوم فهو أقل ثباتًا فضلاً عن أنه يتأين ؛ ولذلك يمكن ترسيبه على شكل كبريتيد الكادميوم الأصفر بإضافة كبريتيد الهيدروجين .

المجموعة الثانية (ب) : Group II (B) :

يحتوي الراسب المتكون من تحميض المحلول الناتج بعد فصل المجموعة الثانية (أ) على كبريتيدات الزرنيخ والأنتمون والقصدير . وتعتمد طريقة فصل هذه الكبريتيدات على الحقائق الآتية :

1- لا يذوب كبريتيد الزرنيخ في حامض الهيدروكلوريك المركز ، بينما يذوب كل من كبريتيد الأنتمون وكبريتيد القصدير مكونًا كلوريدات ذائبة .

$$Sb_2S_3 + 6HCl \longrightarrow 2SbCl_3 + 3H_2S\uparrow$$
$$SnS_2 + 4HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2H_2S\uparrow$$

2- يمكن فصل عنصر الأنتمون عن القصدير في الراشح بإحدى هاتين الطريقتين:

أ- بإضافة حامض الأوكساليك الذي يكون أيونات متراكبة مع كل من أيونات الأنتمون والقصدير ، ولكن الأيونات الناتجة عن الأنتمون أقل ثباتًا فضلاً عن أنها تتفكك وهذا يؤدي إلى زيادة تركيز أيونات الأنتمون الحرة في المحلول مما يسمح بترسيب كبريتيد الأنتمون عند إضافة كبريتيد الهيدروجين .

ب- بإضافة قطعة من الخارصين إلى خليط كلوريد الأنتمون وكلوريد القصدير ، فيختزل كلوريد الأنتمون إلى راسب أسود من فلز الأنتمون؛ أما كلوريد القصدير فيختزل إلى كلوريد القصديروز الذائب .

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$
$$2SbCl_3 + 3H_2 \longrightarrow HCl + 2Sb\downarrow$$
$$SnCl_4 + H_2 \longrightarrow SnCl_2 + 2HCl$$

المجموعة الثالثة Group III :

إن هيدروكسيد الأمونيوم إلكتروليت ضعيف التأين، وهو يتأين كما يأتي :

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وعلى الرغم من أن درجة تأين هيدروكسيد الأمونيوم صغيرة، فإن تركيز أيونات الهيدروكسيل في المحلول يكفي لترسيب هيدروكسيدات فلزات المجموعة الثالثة (**Al، Cr، Fe**) ، والمجموعة الخامسة **(Ba، Sr، Ca)** ، وكذلك المغنيسيوم من المجموعة السادسة .

لذلك وجب إضافة وفرة من محلول كلوريد الأمونيوم الذي يتسبب في زيادة تركيز أيون الأمونيوم (فعل الأيون المشترك)، مما يؤدي إلى خفض تركيز

أيونات الهيدروكسيل في المحلول بحيث يسمح بترسيب هيدروكسيدات المجموعة الثالثة فقط. ونظرا لصغر حاصل الإذابة يتكون راسب المجموعة الثالثة من هيدروكسيد الألمنيوم والكروميك والحديديك .

$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3 \downarrow$ **راسب أحمر**

$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow AI(OH)_3 \downarrow$ **راسب أبيض**

$Cr^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$ **راسب أخضر**

وتعتمد طريقة فصل هذه الهيدروكسيدات على الحقائق الآتية :

1- نظرا للصفات المترددة أي الأمفوتيرية لكل من هيدروكسيد الألومنيوم وهيدروكسيد الكروميك على خلاف هيدروكسيد الحديديك؛ فكل منهما يذوب في زيادة من هيدروكسيد الصوديوم لتكوين ألومنيات الصوديوم وكروميت الصوديوم .

وعند تسخين المحلول يتحلل كروميت الصوديوم ويترسب هيدروكسيد الكروميك مرة أخرى، أما الألومنيوم فيبقى ذائبا في المحلول ، وبذلك يمكن فصله .

2- عند معاملة هيدروكسيد الكروميك وهيدروكسيد الحديديك بفوق أوكسيد الصوديوم والذي ينتج من هيدروكسيد الصوديوم، وفوق أوكسيد الهيدروجين يتأكسد هيدروكسيد الكروميك إلى كرومات الصوديوم الذائبة ذات اللون الأصفر .

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2O_2 + 4NaOH \longrightarrow 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$$

المجموعة الرابعة : Group IV :

نظرا لارتفاع حاصل الإذابة لكبريتيدات فلزات هذه المجموعة Ni^{2+}، Co^{2+}، Mn^{2+}، Zn^{2+} فإنه لا يمكن ترسيبها في الوسط الحامضي مثل المجموعة الثانية، ولكنها تترسب في الوسط القاعدي بواسطة كبريتيد الأمونيوم، أو كبريتيد الهيدروجين بوجود هيدروكسيد الأمونيوم . إن كبريتيد

الأمونيوم كباقي الأملاح يتأين لدرجة كبيرة ويعطي كمية من أيونات الكبريتيد تفوق حاصل الإذابة لكبريتيدات الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكل؛ ولهـذا يمكـن ترسيبها في المحلول .

$$ZnCl_2 + (NH_4)_2S \xrightarrow{\text{قاعدي}} 2NH_4Cl + ZnS \downarrow \quad \textbf{راسب أبيض}$$

$$MnCl_2 + (NH_4)_2S \xrightarrow{\text{قاعدي}} 2NH_4CI + MnS \downarrow \quad \textbf{راسب محمر}$$

وهكذا مع كبريتيـد الكوبلـت وهـو راسـب أسـود وكبريتيـد النيكـل وهو راسب أسود .

وقد تتسبب إضافة هيدروكسيد الأمونيوم في ترسيب فلزات هـذه المجموعـة، وكذا فلز الماغنيسيوم على هيئة هيدروكسيدات ، ولـذلك يجـب إضـافة كلوريـد الأمونيوم قبل إضافة هيدروكسيد الأمونيوم، وذلـك للحـد مـن تركيـز أيونـات الهيدروكسيل لدرجة لا تسمح بترسيب هذه الهيدروكسيدات .

وتعتمد طريقة فصل كبريتيدات هذه المجموعة على الحقائق الآتية :

1- تختلف كبريتيدات الخارصين والمنجنيز والكوبلت والنيكـل فـي قابليتهـا للذوبان في حامض الهيدروكلوريك المخفف ، فبينما كبريتيدات كـل مـن الخارصين والمنجنيز في الحامض بسهولة نجد أن كبريتيـدات كـل مـن الكوبلت والنيكل صعبة الذوبان، ولذا يمكن فصلهما .

$$ZnS + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2S \uparrow$$

$$MnS + HCl \longrightarrow MnCl_2 + H_2S \uparrow$$

2- عند معاملة المحلول المحتوي على كلوريد الخارصين وكلوريد المنجنيـز بمحلول هيدروكسيد الصوديوم يترسب هيدروكسيد الخارصين والمنجنيز ، ولكن نظرا للخواص المترددة لفلز الخارصين وهو على خلاف المنجنيـز، فإن هيدروكسيد الخارصين يذوب ثانية فـي الزيـادة مـن هيدروكـسيد الصوديوم مكونًا خارصينات الصوديوم، وبذلك يمكن فصل الخارصين .

$$MnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCl + Mn(OH)_2 \quad \textbf{راسب أبيض}$$

$ZnCl_2 + 2NaOH \longrightarrow 2NaCl + Zn(OH)_2$ راسب أبيض

$Zn(OH)_2 + NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O$

3- أما فيما يتعلق بكبريتيد الكوبلت والنيكل فبعد إذابتهما في الماء الملكي يمكن الكشف عن أيونات كل منهما باختبارات خاصة مميزة لا تتأثر بوجود العنصر الآخر ، مثل: اختبار الثيوسيانات للكوبلت (لون أزرق) ، واختبار ثنائي مثيل الجلايوجسيم للنيكل وهو راسب أحمر .

المجموعة الخامسة Group V :

تترسب فلزات هذه المجموعة وهي الكالسيوم ، الباريوم؛ والسترونشيوم على هيئة كاربونات في محيط قاعدي بواسطة كربونات الأمونيوم بوجود كل من كلوريد الأمونيوم وهيدروكسيد الأمونيوم .

وغالبا ما يحتوي الراشح من المجموعة الرابعة على تركيز عال من أيونات الأمونيوم أعلى بكثير من الحد الضروري لمنع ترسيب هيدروكسيد الماغنيسيوم . وهذا التركيز العالي من أيونات الأمونيوم يؤثر على كربونات الأمونيوم المضافة حيث يعمل على خفض تركيز أيونات الكربونات، وهذا بدوره يؤدي إلى عدم إتمام ترسيب كربونات الكالسيوم، والسترنشيوم، والباريوم .

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftharpoons 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

لذا وجب التخلص من أملاح الأمونيوم أولاً قبل البدء في ترسيب المجموعة الخامسة ، وغالبا ما يتم ذلك بتبخير الراشح من المجموعة الرابعة حتى الجفاف في وجود حامض النتريك المركز فيكون نترات الأمونيوم التي سرعان ما تتحلل كما يأتي :

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightleftharpoons NH_4NO_3 \longrightarrow NO_2 \uparrow + 2H_2O$$

ثم تذاب المادة الصلبة المتخلفة عن عملية التبخير في قليل من حامض الهيدروكلوريك المخفف، ثم يضاف قليل من كلوريد الأمونيوم، وذلك لمنع ترسيب الماغنيسيوم على هيئة هيدروكسيد أو على هيئة كربونات، ثم هيدروكسيد الأمونيوم

حتى يصبح المحلول قاعديا وبعد ذلك تضاف وفرة من محلول كربونات الأمونيوم لترسيب المجموعة الخامسة .

هذا مع مراعاة أن الترسيب بواسطة كربونات الأمونيوم يتم من المحاليل الساخنة؛ وذلك لضمان تكوين راسب حبيبي يسهل ترشيحه ، ولكن يجب تفادي تسخين المحلول لدرجة الغليان، حيث إن هذا يسبب تحلل الكاشف وهو كربونات الأمونيوم، وكذلك إذابة قدر من الكربونات المترسبة .

$$(NH_4)_2\,CO_3 \longrightarrow 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

وبعد فصل كربونات الكالسيوم والباريوم والسترونشيوم تذاب في حامض الخليك ، حيث تتكون الخلات المناظرة الذائبة .

وتعتمد طريقة فصل هذه الفلزات الثلاث على الحقائق الآتية :

1- يختلف حاصل الإذابة لكرومات هذه الفلزات كما يأتي :

كرومات الباريوم	$BaCrO_4$	حاصل الإذابة	1.6×10^{-10}
كرومات السترونشيوم	$SrCrO_4$	حاصل الإذابة	3.6×10^{-5}
كرومات الكالسيوم	$CaCrO_4$	حاصل الإذابة	2.3×10^{-2}

ومن ذلك يتضح أن كرومات الباريوم تترسب أولاً عند إضافة محلول كرومات البوتاسيوم إلى محلول خلات الفلزات الثلاث ، هذا مع ملاحظة أن حامض الخليك يعمل على الحد من تركيز أيونات الكرومات لدرجة لا تسمح بترسيب كرومات السترونشيوم، أو كرومات الكالسيوم .

$$Ba\,(CH_3COO)_2 + K_2CrO_4 \longrightarrow 2CH_3COOK + BaCrO\downarrow$$

2- تعتمد طريقة فصل كل من الكالسيوم والسترنشيوم على الاختلاف في حاصل الإذابة لكبريتات كل منهما ، حيث إن كبريتات السترنشيوم أقل ذوبانًا من كبريتات الكالسيوم حتى أنه يمكن ترسيب كبريتات السترنشيوم في وجود محلول كبريتات الكالسيوم، وبذلك يمكن فصل Sr تمامًا على هيئة كبريتات بواسطة محلول كبريتات الأمونيوم :

$$(NH_4)2SO_4 + Sr\,(CH_3COO)_2 \longrightarrow 2CH_3COONH_4 + SrSO_4 \downarrow$$

المجموعـة السادسـة Group VI :

تحتوي هذه المجموعة التي تعرف بالمجموعة القلوية على الفلزات التـي لـم يمكن ترسيبها على هيئة كلوريدات، أو كبريتيدات، أو هيدروكسيدات، أو كربونات بواسطة كواشف المجموعات السابقة، وهذه الفلزات هي الـصوديوم والبوتاسـيوم والمغنيسيوم وجذر الأمونيوم .

ووضع المغنيسيوم في هذه المجموعة لأنه لا يمكن ترسيبه على هيئة كربونات ضمن فلزات المجموعة الخامسة ؛ أما الأمونيوم فقد وضع في هذه المجموعة نظرا لتشابه مركباته مع مركبات الفلزات القلوية وبالأخص مركبات البوتاسيوم .

وكما ذكرنا من قبل، فإنه ليس هناك كاشف لهذه المجموعـة، وإنمـا يجـرى الكشف عن كل عنصر على حدة .

ونظرا لإضافة أملاح الأمونيوم في أثناء عمليات الكـشف عـن المجموعـات السابقة فإنه يجب الرجوع إلى المخلوط الأصلي للكشف عن جذر الأمونيوم ، ومن الأفضل إجراء عملية الكشف عن الأمونيوم على جزء من المخلوط قبل البدء فـي الكشف عن المجموعة الأولى .

وتعتمد طريقة الكشف عن الأمونيوم على سهولة تطـاير غـاز النـشادر ذي الرائحة المميزة عند تسخين أملاح الأمونيـوم مـع القواعـد مثـل: هيدروكـسيد الصوديوم.

وفي بداية الكشف عن عناصر هذه المجموعة ، يجري التخلص من الأمونيوم، وذلك بوجود حامض النتريك حيث يتحول جذر الأمونيوم إلى نترات الأمونيوم الذي يتجزأ بالتسخين .

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{\Delta} N_2O + 2H_2O$$

وتعتمد طريقة الكشف عن الماغنيسيوم على ترسـيبه علـى هيئـة فوسـفات الأمونيوم والماغنيسيوم بواسطة فوسفات الصوديوم بوجود هيدروكسيد الأمونيـوم كلوريد الأمونيوم؛ وذلك لمنع ترسـيب هيدروكـسيد الماغنيـسيوم وهيدروكـسيد الأمونيوم.

وعند الكشف عن الصوديوم والبوتاسيوم يجب التأكد من التخلص من أي آثار من الأمونيوم كما أسلفنا، ومن ثم إجراء الكشف الذي يعتمد أساسا على اختبار اللهب ؛ فالصوديوم في اللهب غير المضيء يعطي لونًا أصفرا ، والبوتاسيوم في اللهب غير المضيء يعطي لونًا أحمرا .

الكشف عن الأيونات السالبة Anions :

كما ذكرنا ، فقد جرت العادة على إجراء كشف الأيونات الموجبة قبل التحري عن الأيونات السالبة ؛ وذلك لأن وجود أيونات موجبة معينة ينفي وجود أيونات سالبة أخرى .

فوجود أي من أيونات المجاميع الأربع الأولى ينفي وجود أيونات الكربونات لأن كربونات هذه الأيونات غير قابلة للذوبان في الماء عدا الأيونات القلوية ، وكذلك فإن وجود أي من أيونات المجاميع الثلاث الأولى ينفي وجود أيون الكبريتيد.

كما أنه من غير الممكن وجود أيونات مؤكسدة، مثل: الكرومات، والبرمنجنات، والحديديك مع أيونات مختزلة مثل: Br^-، S^{2-}، SO_3^{2-}، $S_2O_3^{2-}$، I^- دون حصول تفاعل أو حصول تداخلات معقدة .

وفي هذه الطريقة يتم تحليل النموذج مع تثبيت درجة حموضيته لكي يكون قاعديا خفيفًا خلال جميع خطوات التحليل لمنع أو تقليل التداخل بين الأيونات المؤكسدة والمختزلة، وتعطي هذه الطريقة واحدا وعشرين أيونًا سالبا، وهي :

بورات	Bo^-_2	كبريتيد	S^{2-}	يوديد	I^-
بروميد	Br^-	كبريتيت	SO_3^{2-}	نترات	NO_3^-
كربونات	CO_3^{2-}	ثايوسيانات	CNS^-	نتريت	NO_2^-
كلورات	ClO^-_3	ثايوكبريتات	$S_2O_3^{2-}$	أوكسالات	$C_2O_4^{2-}$
كلوريد	Cl^-	زرنيخات	AsO_4^{3-}	فوسفات	PO_4^{3-}
كرومات	CrO_4^{2-}	زرنيخيت	AsO^-_2	كبريتات	SO_4^{2-}
فلوريد	F^-	فيروسيانيد	$Fe(CN)_6^{4-}$	فيري سيانيد	$Fe(CN)_6^{3-}$

وسنتناول هنا بعض من هذه الأيونات السالبة، وتنقسم الأملاح البسيطة إلى

ثلاث مجموعات حسب حساسيتها لكل من الأحماض المخففة والمركزة .

1- مجموعة حامض الهيدروكلوريك المخفف البارد :

تتأثر أملاح هذه المجموعة بحامض الهيدروكلوريك المخفف البـارد وتعطـي غازات تتميز برائحة خاصة ، كما أن لها تفاعلات خاصة . وتشمل هذه المجموعة علي : الكربونات، والبيكربونـات، والكبريتيتـات، والكبريتيـدات، والنتريـدات، والسيانيدات، والكلورات .

2- مجموعة حامض الكبريتيك المركز الساخن :

لا تتأثر أملاح هذه المجموعة بحامض الهيدروكلوريك المخفف، ولكنها تتفاعل مع حامض الكبريتيك المركز الساخن لتعطي غازات وأبخرة يسهل الكشف عنها ، وتشتمل هذه المجموعة على :

الكلوريدات، والبروميدات، والأيوديدات، والنترات، والثايوسيانات والخلات .

3- المجموعة العامة (مجموعة الكواشف الخاصة) :

لا تتأثر أملاح هذه المجموعة بكاشف مشترك بينها ، فهـي لا تتفاعـل مـع حامض الهيدروكلوريك المخفف البارد، أو حامض الكبريتيك المركز الساخن؛ ولهذا يجرى الكشف عنها بتفاعلاتها الفردية وبواسطة كواشف كيميائيـة تعطـي معهـا رواسب ذات ألوان مختلفة، أو ذوبانية مختلفة . وتشمل هـذه المجموعـة علـى : الكبريتات، والفوسفات، والزرنيخات .

* * *

"الأسئلـة"

1- تكلم بالتفصيل عن ذوبان المواد الصلبة غير المستقطبة في الماء .

2- تكلم بالتفصيل عن ذوبان المواد الصلبة الأيونية في الماء .

3- اشرح بالتفصيل العوامل المؤثرة على ذوبانية الراسب .

4- اكتب مذكرات علمية وافية عن كل مما يأتي :

أ - تأثير الأيون المشترك .

ب - حساب K_{sp} .

جـ - حساب التركيز المولاري بوجود أيون مشترك .

د - تأثير الأيونات الغريبة على الذوبانية .

هـ - تأثير تكوين الأيون المعقد على الذوبانية .

و - تأثير **pH** على ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان .

5- تكلم بالتفصيل عن حاصل الإذابة .

6- اشرح شرحا وافيا تأثير الأيون المشترك .

7- تكلم عن المحاليل المشبعة .

8- بين كيف يمكن فصل الأيونات الموجبة إلى مجموعات وتحليل عناصـر كـل مجموعة .

* * *