المحاضرة 12 من 30

مجموعة النحاس: كشف البزموث والرصاص والنحاس والكاديميوم

Group IIA · Detection of Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+}

أهداف المحاضرة

1. يفصل الطالب البزموث والرصاص عن النحاس والكاديميوم بالأمونيا.
2. يحضّر كاشف قصديريت الصوديوم ويستخدمه في كشف البزموث.
3. يفسر دور KCN في كشف الكاديميوم بوجود النحاس.

نبدأ من المحلول الناتج عن إذابة الكبريتيدات في HNO_3 (المحاضرة 11)، وهو يحتوي Cu^{2+} وCd^{2+} وBi^{3+} وPb^{2+}.

أولاً: الفصل بالأمونيا

1. أضف 3 إلى 7 قطرات من محلول الأمونيا حتى يصبح الوسط قاعدياً. يظهر راسب أبيض من $Bi(OH)_3$ و$Pb(OH)_2$.
2. افصل الراشح (II) عن الراسب (II). الراشح يحتوي معقدي النحاس والكاديميوم الأمونيين.

علامة مبكرة على النحاس

ظهور **لون أزرق غامق** في الراشح بعد إضافة الأمونيا بزيادة دليل أولي على النحاس، بسبب المعقد $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. أما معقد الكاديميوم فعديم اللون.

ثانياً: كشف البزموث والرصاص (الراسب II)

3. أضف إلى الراسب قطرتين أو أكثر من NaOH مع التحريك، ثم افصل بالطرد المركزي. يذوب $Pb(OH)_2$ لأنه متردد (أمفوتيري) مكوّناً بلمبيت الصوديوم في الراشح (III)، ويبقى $Bi(OH)_3$ الأبيض راسباً (III).
4. **البزموث:** أضف إلى الراسب الأبيض كاشف قصديريت الصوديوم، فيتحول إلى اللون **الأسود** بسبب تكوّن البزموث الفلزي، وهذا يؤكد وجود Bi^{3+}.
5. **الرصاص:** حمّض الراشح (III) بحامض الخليك، ثم أضف **كرومات البوتاسيوم** K_2CrO_4 فيتكون $PbCrO_4$ **الأصفر** ويتأكد وجود Pb^{2+}.

تحضير كاشف قصديريت الصوديوم (Sodium stannite)

يُحضّر قبل الاستخدام مباشرة لأنه غير ثابت: تُضاف قطرات من $SnCl_2$ إلى 3 قطرات من NaOH فيتكون راسب أبيض من $Sn(OH)_2$، ثم تُضاف زيادة من NaOH حتى يذوب الراسب.

$$2NaOH + SnCl_2 \rightarrow Sn(OH)_2\downarrow \text{ (white)} + 2NaCl$$

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

$$2Bi(OH)_3 + 3Na_2SnO_2 \rightarrow 2Bi\downarrow \text{ (black)} + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$$

كُتبت هذه المعادلة في الملزمة بصيغة غير موزونة، والصيغة أعلاه موزونة وتبدأ من الراسب $Bi(OH)_3$ الذي يُضاف إليه الكاشف فعلاً.

ثالثاً: كشف النحاس والكادميوم (الراشح II)

يُقسم الراشح الذي يحتوي $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ و$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ إلى جزأين:

الجزء A: الكادميوم

6. أضف 3 قطرات من KCN، فيتحول المعقدان إلى معقدات سيانيدية. أضف 3 قطرات من الثايوأسيتاميد وسخّن في الحمام المائي: تكوّن **راسب أصفر** من CdS يؤكد وجود الكادميوم.

> **لماذا يُضاف KCN؟**
>
> CuS الأسود يغطي لون CdS الأصفر لو ترسبا معاً. معقد النحاس السيانيدي ثابت جداً فلا يتحرر منه ما يكفي من Cu ليترسب كبريتيداً، أما معقد الكادميوم فأقل ثباتاً فيترسب منه CdS. هذا مثال على **الحجب** (masking).

الجزء B: النحاس

7. أضف 3 قطرات من حامض الخليك ثم 3 قطرات من فيروسيانيد البوتاسيوم $K_4[Fe(CN)_6]$: يتكون راسب **أحمر بني** من $Cu_2[Fe(CN)_6]$ يؤكد وجود النحاس.

النحاس

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} \text{ (deep blue)}$$

$$2Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow \text{ (red-brown)} + 4K^+ \text{ (in } CH_3COOH)$$

الكادميوم

$$Cd^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+}$$

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$$

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow CdS\downarrow \text{ (yellow)} + 2HCN + 2CN^-$$

> **تحذير**
>
> KCN شديد السمية، ويطلق غاز HCN القاتل في الوسط الحامضي. يُستخدم في وسط قاعدي فقط وتحت إشراف المدرّس، ولا يُضاف حامض الخليك إلى الجزء A.

جدول الملاحظات

الأيون	الكاشف	الملاحظة
Bi^{3+}	قصديريت الصوديوم Na_2SnO_2	راسب أسود
Pb^{2+}	CH_3COOH ثم K_2CrO_4	راسب أصفر
Cu^{2+}	CH_3COOH ثم $K_4[Fe(CN)_6]$	راسب أحمر بني
Cd^{2+}	KCN ثم الثايوأسيتامايد	راسب أصفر

أسئلة تطبيقية مع الإجابة

س1: بعد إضافة الأمونيا بزيادة أصبح الراشح عديم اللون. هل يمكن أن يحتوي على الكادميوم؟

نعم. اللون الأزرق يخص النحاس فقط، ومعقد الكادميوم عديم اللون، فيجب إجراء الكشف بـ KCN والثايوأسيتامايد.

س2: لماذا يذوب $Pb(OH)_2$ في NaOH ولا يذوب $Bi(OH)_3$؟

لأن هيدروكسيد الرصاص متردد يتفاعل مع القاعدة مكوّناً بلمبيت ذائباً، أما هيدروكسيد البزموث فقاعدي لا يذوب في NaOH.

س3: ما دور قصديريت الصوديوم في كشف البزموث؟ حدد التغير في عدد تأكسد القصدير.

عامل مختزل يختزل Bi^{3+} إلى Bi^0 الأسود، ويتأكسد القصدير من 2+ إلى 4+.

مصدر المحتوى: ملزمة Practice Qualitative Chemical Analysis، التجربة رقم 2 (الخطوات 5–13) ومعادلات الكشف التأكيدي، الجامعة المستنصرية. صيغة البلمبيت مكتوبة Na_2PbO_2 كما في المخطط. أُضيف شرح الحجب والتحذير والأسئلة توسعةً للمادة.