المحاضرة 10 من 30

الطائفة الثانية: الأسس النظرية للترسيب بالكبريتيدات

Experiment No. 2 · Group II Cations (Copper–Arsenic Group) · Theoretical Basis

أهداف المحاضرة

1. يعدد الطالب أيونات الطائفة الثانية وقسميها IIA وIIB.
2. يشرح طرق توليد غاز H_2S، ولماذا يُفضّل الثايوأسيتامايد.
3. يفسر دور حامضية الوسط (0.3M HCl) في فصل الطائفة الثانية عن الثالثة اعتماداً على قيم Ksp.

أيونات الطائفة الثانية

القسم	الأيونات	الكبريتيدات
IIA مجموعة النحاس	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}	CuS, CdS, HgS, PbS, Bi_2S_3
IIB مجموعة الزرنيخ	As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}	As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2

تشترك أيونات هذه الطائفة في إمكانية ترسيبها وفصلها على هيئة **كبريتيدات** من محلول حامضي تركيز HCl فيه حوالي 0.3M (تركيز H_3O^+ بين 0.2 و0.3M). بعد ترسيبها بهذه الظروف تنفصل بسهولة عن الطوائف الثالثة والرابعة والخامسة.

مصادر غاز كبريتيد الهيدروجين

1. محلول الثايوأسيتامايد (Thioacetamide, TA)

يذوب بسهولة في الماء، ويتحلل مائياً وخاصة عند درجة حرارة أعلى من حرارة الغرفة، فيحرر H_2S داخل المحلول نفسه:

$$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$$

2. جهاز كب (Kipp apparatus)

يولّد الغاز باستمرار من تفاعل كبريتيد الحديدوز مع HCl المركز، ويمكن بدء التفاعل وإيقافه بسهولة بفتح صنبور الغاز وغلقه:

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

لماذا يُفضّل الثايوأسيتامايد؟

- غاز H_2S شديد السمية، وإمراره في المحلول يتطلب العمل داخل خزانة الغازات مع الانتباه لعدم فقدان جزء من الراسب.
- مع الثايوأسيتامايد يكفي إضافة قطرات منه ثم التسخين في الحمام المائي حتى اكتمال الترسيب، ويتولد H_2S بكمية محدودة داخل الأنبوبة.
- الرواسب الناتجة تكون عادة أكثر تماسكاً وأسهل فصلاً.

دور الحامضية في الفصل

يتأين H_2S وهو حامض ضعيف على مرحلتين:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad (\text{overall: } H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-})$$

حسب مبدأ لوشاتلييه، زيادة $[H^+]$ تدفع الاتزان نحو اليسار فيقل تركيز S^{2-} كثيراً. في هذا التركيز المنخفض لا يتجاوز الحاصل الأيوني Ksp إلا للكبريتيدات ذات Ksp الصغير جداً، أي كبريتيدات الطائفة الثانية. أما كبريتيدات الطائفة الثالثة (Ksp أكبر) فتحتاج إلى وسط قاعدي يرفع تركيز S^{2-}.

كبريتيدات الطائفة الثانية	Ksp	كبريتيدات الطائفة الثالثة	Ksp
CdS	3.6×10^{-29}	MnS	1.4×10^{-15}
CuS	8.5×10^{-45}	FeS	3.7×10^{-19}
HgS	3.0×10^{-55}	CoS	7.0×10^{-23}
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}	ZnS	1.2×10^{-23}
Sb_2S_3	1.9×10^{-85}	NiS	1.4×10^{-24}

القيم كما وردت في الملزمة، وقد تختلف بين المراجع لأن قياس Ksp للكبريتيدات صعب، لكن الفرق الكبير بين المجموعتين ثابت في جميع المراجع.

لماذا يجب ضبط الحامضية بدقة؟

- **حامضية عالية جداً:** لا يترسب CdS وPbS كاملاً (لأن Ksp لهما أكبر من بقية الطائفة).
- **حامضية منخفضة:** يترسب جزء من ZnS وكبريتيدات الطائفة الثالثة مع الطائفة الثانية فتتلوث.

ألوان الكبريتيدات

أسود	أصفر	برتقالي	بني
HgS, CuS, PbS وBi_2S_3 (بني غامق)	CdS, As_2S_3, SnS_2	Sb_2S_3	SnS

أسئلة تطبيقية مع الإجابة

س1: اكتب معادلة تحلل الثايوأسيتامايد، وما الذي يسرّع هذا التحلل؟

$CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$، ويسرّعه التسخين في الحمام المائي.

س2: لماذا لا يترسب ZnS مع الطائفة الثانية رغم أنه كبريتيد؟

لأن Ksp له (1.2×10^{-23}) أكبر كثيراً من كبريتيدات الطائفة الثانية، وتركيز S^{2-} في الوسط الحامضي منخفض جداً فلا يبلغ الحاصل الأيوني له قيمة Ksp.

س3: رتّب CdS وCuS وHgS حسب سهولة الترسيب.

HgS < CuS < CdS، لأن الأصغر Ksp يترسب بأقل تركيز من S^{2-}.

مصدر المحتوى: ملزمة Practice Qualitative Chemical Analysis، التجربة رقم 2، Theoretical bases وجدول Ksp، الجامعة المستنصرية. أُضيف شرح الاتزان وألوان الكبريتيدات والأسئلة توسعةً للمادة.