الباب السابع

تفاعلات الترسيب

Precipitation Reactions

من الملاحظ أن كثيرا من تجارب التحليل الحجمى فى الترسيب ، تجرى باستخدام نترات الفضة ، وقد سميت التفاعلات التى تستخدم فى اجرائها محلول قياسى من نترات الفضة ، بالمعايرة الفضية argentimetric titrations

ونترات الفضة تصل درجة نقاوتها الى ٩ر٩٩٪ وعلى ذلك يمكن عمل محاليل قياسية أولية منها ـ أما اذا استخدمت بلورات نترات الفضة العادية فينبغى تقييم عياريتها باستخـــدام محلول من كلوريد الصوديوم النقى كما يلزم حفظ محاليل نترات الفضة النقية فى زجاجات بنية أو زرقاء اللون أو فى زجاجة غطى سطحها بطبقة سوداء حتى لا تتحلل الى الفضة .

تحديد نقطة التعادل :

لتحديد نقطة التعادل يوجد عدة طرق أهمها :

١ ـ طريقة موهر :

وفيها نستخدم محلول كرومات البوتاسيوم كدليل ، تستخدم هـــذه الطريقة لتقدير الكلوريدات فى الوسط القلوى الضعيف ، وعند اضـــافة محلول نترات الفضة من السحاحة الى محلول الكلوريد الذى يحتوى عـلى قطرتين أو ثلاثة من كرومات البوتاسيوم ، يلاحظ ترسيب كـل من كلوريد الفضة (الأبيض) وكرومات الفضة (أحمر بنى) ولكن لمـــا كان كلوريد الفضل أقل ذوبانا من كرومات الفضة فانه يترسب أولا ، وباستمرار اضافة

محلول نترات الفضة من السحاحة يترسب كلوريد الفضة قبل كرومات الفضة ولكن عندما ينتهى ترسيب جميع أيونات الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة ، فان اضافة قطرة أخرى من محلول نترات الفضة ، تعطى راسبا أحمر بنى من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 ويمكن بواسطة التغيير الحادث فى اللون تحديد نقطة النهاية - مثل هذه الطريقة لابد وأن يتم فى وسط متعادل أو قلوى خفيف نظرا لأن كرومات الفضة تذوب فى المحاليل الحمضية ، كما أن الراسب الذى يتكون من أكسيد الفضة ، بالاضافة الى كلوريد الفضة ، يؤدى الى نتائج خاطئة فى كلتا الحالتين .

٢ - طريقة فولهارد Volhard's Method

تقدر الفضة فى الوسط الحمضى باستخدام ثيوسيانات البوتاسيوم (KCNS) فى وجود شب الحديديك كدليل ، فاذا أضيف محلول ثيوسيانات البوتاسيوم الى محلول نترات الفضة يتكون فى البداية راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة AgCNS ، وعندما يتم ترسيب الفضة ، فان أقل زيادة من ثيوسيانات البوتاسيوم ، تتفاعل مع مركب الحديديك المستخدم كدليل ، وتعطى ثيوسيانات الحديديك التى تتميز بلونها الأحمر الدموى .

$$Fe^{+++} + 6CNS^{-} \rightleftarrows [Fe(CNS)_6]^{---}$$

وتستخدم هذه الطريقة فى تقدير الكلوريدات والبروسيدات واليودات فى المحاليل الحمضية وفى هذه الحالة يضاف مقدار فائض من محلول قياسى من نترات الفضة الى المحلول المحتوى على أيون الهاليد ، ثم تقدير الزيادة من النترات بواسطة محلول قياسى من الثيوسيانات (البوتاسيوم أو الأمونيوم)، لقد أوصى فى هذه التقديرات بترشيح كلوريد الفضة المترسبة ، وذلك لاحتمال تفاعله مع ثيوسيانات الفضة الأقل ذوبانا - ويحدث هذا التفاعل قبل أن يتم التفاعل بين الثيوسيانات وأيون الحديديك . الا أنه يمكن اجراء

المعايرة حال وجود الراسب اذا على المحلول لتجليط كلوريد الفضـــة وذلك لاضعاف قابليته للتفاعل ، كما يمكن استخدام النيتروبنزين ، الذى يحيط دقائق الراسب بطبقة عازلة تمنعه من التفاعل مع الثيوسيانات المضافة ٠

٣ ـ طريقة أدلة الامتزاز Adsorption Indicators

أدلة الامتزاز هى فى العادة أصباغ عضوية تغير لونها عنـــد امتزازها على سطح الراسب ، وترجع عملية الامتزاز الى الخـــواص الغروية لكلوريد الفضة المتكون عند نقطة النهاية للمعايرة ، ولا تحـــدث عمليـــة الامتزاز الا بعد نقطة النهاية حيث تحمل أيونات الدليل شحنة مخالفة لشحنة الراسب الغرورى ٠

وتكون أدلة الامتزاز اما قاعدية أو حمضية ٠

١ ـ أصباغ حمضية مثل الفلورسين ، الأيوسين ٠

٢ ـ أصباغ قاعدية مثل الرودامين ٠

فالدقيقة الغروية من كلوريد الفضة بعد نقطة النهاية فى معـــايرة الكلوريد بمحلول الفضة تكون عادة محاطة بطبقة من أيونات الفضة مكونة طبقة ابتدائية وهذه الطبقة تجذب اليها أيونات سالبة التكهرب مثل أيونات النترات لتكوين الطبقة الثانوية وهذه الأيونات الأخرى هى التى يحل محلها أيونات الدليل بعد انتهاء الترسيب أى بعد نقطة النهاية ، ومن الجلى أن لون الدليل فى المحلول يخالف لونه فى حالة الامتزاز ، فاذا استخدم الفلوريسين فى هذه المعايرة يتلون راسب كلوريد الفضة بلون قرنفلى بينما يظهر المحلول أصفر اللون ٠ أما الرودامين فيستخدم فى المعايرة العكسية أى عند معـــايرة أيونات الفضة بمحلول الكلوريد ٠

طريقة التعكير Turbidity Method

تعرف نقطة التعادل فى هذه الطريقة بحدوث تعكير بعد نقطة النهـــاية مباشرة ٠ ومن أمثلتها معايرة محلول سيانيد البوتاســـيوم بمحلول نترات الفضة ٠ فعند اضافة نترات الفضة الى محلول سيانيدقلى ما يتكون متراكب

تمديد الثبات يسمى ارجنتو سيانيد القلى ، وهذا المتراكب يتكون نتيجة لذوبان سيانيد الفضة المتكون أولا فى الزيادة من سيانيد القلى هكذا :

$$AgNO_3 + KCN \rightleftharpoons \underset{\text{راسب أبيض}}{AgCN\downarrow} + KNO_3$$

$$AgCN + KCN \rightleftharpoons K[Ag(CN)_2]$$

هذا ولما كان التفاعل يشتمل على اضافة نترات الفضة الى محلول سيانيد البوتاسيوم فان المتراكب يتكون فى الحال ولا يحدث أى راسب وعندما يتم التفاعل السابق فان اضافة زيادة من محلول نترات الفضة ينتج راسبا أبيض من سيانيد الفضة :

$$AgNO_3 + KAg(CN)_2 \longrightarrow \underset{\text{أرجنتوسيانيد الفضة}}{Ag[Ag(CN)_2]} + KNO_3$$

وهكذا تتميز نقطة التعادل بظهور التعكير . وتنحصر الصعوبة الوحيدة فى كيفية الحصول على نقطة التعادل بالدقة والسهولة المطلوبين . الا أنه يمكن التغلب على هذه الصعوبة باضافة محلول النشادر الذى يذوب فيه سيانيد الفضة :

$$Ag[Ag(CN)_2] + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- + 4H_2O$$

واذا أضيف قليل من يوديد البوتاسيوم فان يوديد الفضة أصفر اللون وعديم الذوبان فى محلول النشادر يترسب عند الوصول الى نقطة التكافؤ .

تقييم عيارية نترات الفضة

تجربة (١) :

أعطيت محلولا من كلوريد الصوديوم عياريته $\frac{ع}{٣٠}$ أوجد عيارية وتركيز محلول نترات الفضة المعطي لك .

الخطوات (بطريقة موهر) :

١ ـ خذ ١٠ مل من محلول قياسى من كلوريد الصوديوم عياريته $\frac{ع}{٢٠}$ وضعها فى دورق مخروطى ثم خفف بالماء المقطر واضف ٤ قطرات من كرومات البوتاسيوم كدليل ٠

٢ ـ أضف من السحاحة محلول نترات الفضـــة ببطء تلاحظ تكون راسب ابيض فى الحال ، رج حتى يتجين الراسب ٠

٣ ـ استمر فى اضـــافة محلول نترات الفضة حتى تقترب من نقطة التكافؤ وعندها تلاحظ تجلط راسب كلوريد الفضة ٠ وعند هـــذه النقطة أضف نترات الفضة قطرة قطرة حتى يظهر لون أحمر بنى (طوبى) باهت دالا على نقطة النهاية المطلوبة ٠

٤ ـ احسب تركيز وعيارية محلول نترات الفضة بمعلومية أن

الوزن المكافىء لنترات الفضة = ١٧٠

١ مل من محلول $\frac{ع}{٢٠}$ كلوريد الصوديوم ـــ $\frac{١ \times ١٧٠}{٢٠ \times ١٠٠٠}$ جم من نترات

تجربة ٢ ـ طريقة فولهارد :

أعطيت محلولا من ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته $\frac{ع}{٢٠}$ استخدم هذا المحلول فى تقدير قوة تركيز وعيارية محلول نترات الفضة المعطى لك ٠

الخطوات :

١ ـ خذ ١٠ مل من محلول نترات الفضة وضعها فى دورق مخـــروطى نظيف ، ثم اضف حجما مساويا من حمض النتريك وكذلك أضف ١ مل من شب الحديديك كدليل ٠

٢ ـ أضف بالسحاحة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم نلاحظ تكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة فى الحال ٠

٣ ـ استمر فى اضافة محلول الثيوسيانات حتى يظهر لون بنى باهت ضارب الى الحمرة (أحمر دموى) ٠

٤ ـ كرر التجربة مرتين اخريتين أو ثلاثة ٠

٥ ـ احسب قوة تركيز وعيارية الفضة بمعلومية أن :

١ مل من ثيوسيانات البوتاسيوم عياريتهما $\frac{١}{٢٠}$ ع

$\frac{١٧٠}{١٠٠٠} \times \frac{١}{٢٠}$ من نترات الفضة ٠

تحليل مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم

تجربة :

اعطيت مخلوطا من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم ـ أوجد قوة تركيز كل منهما باستخدام المحاليل التالية :

(أ) محلول ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته = $\frac{١}{٢٠}$ ع

(ب) محلول من نترات الفضة عياريته = $\frac{١}{٢٠}$ ع

(ج) محلول من هيدروكسيد الصوديوم - $\frac{١}{٢٠}$ ع

أساس التجربة :

يقدر أيون الكلوريد الموجود فى الحمض والملح باضافة كمية فائضة من محلول قياسى من نترات الفضة ، ومعايرة الزائد من أيونات الفضة بمحلول من ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ا فى وجود شب الحديديك كدليل ـ

وبعد ذلك يقدر تركيز حمض الهيدروكلوريك فى المخلوط بطريقة مباشرة بمعايرته بمحلول قياسى من الصودا الكاوية :

الخطوات :

١ ـ ضع ١٠ مل من المخلوط فى كأس ، ثم أضف ١٠ مل من حمض النتريك المخفف ، ثم ١٠ من محلول نترات الفضة عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ع وسخن لتجليط الراسب المتكون من كلوريد الفضة ، ولا يصح أن ترتفع درجة الحرارة الى درجة الغليان مطلقا ، رشح خلال ورقة ترشيح ، واغسل عدة مرات بواسطة حمض النتريك المخفف .

٢ ـ أضف الى الرشيح والغسيل ١ مل من محلول شب الحديديك ، ثم عاير الزيادة من نترات الفضة بواسطة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ع حتى يظهر اللون البنى الباهت .

٣ ـ كرر التجربة ثلاث مرات .

٤ ـ خذ ١٠ مل أخرى من الخليط وعايرها بواسطة محلول من هيدروكسيد الصوديوم عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ع مستخدما الفينول فثالين أو الميثيل البرتقالى كدليل .

الحساب :

نفرض أن حجم الثيوسيانات الذى عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ع والذى يكافىء نترات الزائدة = ح$_١$ مل .

واذا فرض أن عيارية نترات الفضة وثيوسيانات البوتاسيوم واحدة .

اذن حجم محلول نترات الفضة (عياريته $\frac{١}{٢٠}$ ع) الذى لم يتفاعل مع المخلوط = ح$_١$ مل

واذن حجم محلول نترات الفضة التى تفاعلت مع المخلوط = ١٠ - ح١ مل

، ١ مل من نترات الفضة العيارى = $\frac{٣٥ر٥}{٢٠ \times ١٠٠٠}$ أى ٠ر٠٠١٧٧٥ جم من الكلوريد

اذن ١٠ مل من المخلوط تحتوى على ٠ر٠٠١٧٧٥ (٢٠ - ح١) = أ جم من الكلوريد

وهو وزن الكلوريد الموجود فى كلوريد الصوديوم ٠

وبالمثل ١ مل من الصودا الكاوية العيارى $\frac{٣٥ر٥}{١٠٠٠}$ جم كلوريد (الموجود فى حمض الهيدروكلوريك)

اذن ١ مل من الصودا الكاوية عياريتها $\frac{ع}{٢٠}$ = $\frac{٣٥ر٥}{١٠ \times ١٠٠٠}$ = ٠ر٠٠١٧٧٥ جم كلوريد فى حمض الهيدروكلوريك

فاذا كان حجم الصودا الكاوية ($\frac{١}{٢٠}$ ع) اللازمة لمعايرة ١٠ مل من المخلوط هو ح٢

اذن ح٢ من الصودا الكاوية ($\frac{١}{٢٠}$ ع) ٠ر٠٠١٧٧٥ × ح٢ = س جم من حمض الهيدروكلوريك ٠

اذن وزن الكلوريد المناظر لكلوريد الصوديوم = ٠ر٠٠١٧٧٥ × (٢٠ - ح١) - ٠ر٠٠١٧٧٥ × ح٢ = أ - س = ص جم

فاذا كان جـ هو وزن كلوريد الصوديوم ٠

وبما ان ٥٨ر٥٠ جم من كلوريد الصوديوم تحتوى على ٣٥ر٥ جم من الكلوريد ٠

وبما ان جـ من كلوريد الصوديوم تحتوى على ص جم من الكلوريد

اذن وزن كلوريد الصوديوم جـ = ص × $\frac{٥٨ر٥}{٣٥ر٥}$ جم من كلوريد الصوديوم فى ١٠ مل من المخلوط ٠

كما أن وزن حمض الهيدروكلوريك = س × $\frac{٣٦ر٥}{٣٥ر٥}$ جم من حمض الهيدروكلوريك فى ١٠ مل من المخلوط

٢ تقدير السيانيدات

طريقة ليبج : Liebig's Method

اعطيت محلولا من نترات الفضة عيارته $\frac{١}{٢٠}$ ع ، احسب قوة (تركيز) سيانيد الصوديوم فى المحلول المعطى لك ٠

ملاحظة :

محاليل السيانيد سامة جدا ، ولذا يجب اخـــذ الحيطة الشديدة عند استخدامها ٠

الخطوات :

حد بواسطة السحاحة ، لا بالمـــاصة (خطر ؟؟؟) ١٠ مل من محلول سيانيد الصوديوم فى دورق مخروطى ثم خففه بالماء ٠

أضف ١٠ مل من محلول النشادر المخفف ، ثم أضف ١ مل من محلول يحتوى على ١٠٪ من يوديد البوتاسيوم ٠

٣ ـ عاير المحلول بواسطة محلول قياسى من نترات الفضة حتى يحدث تعكير مستديم عند اضافة قطرة واحدة من نترات الفضة ٠

٤ ـ كرر التجربة ثلاث مرات ٠

٥ ـ قدر قوة (تركيز) محلول سيانيد البوتاسيوم بالطريقة الآتية :

حيث أن نترات الفضة تتفاعل مع سيانيد الصوديوم تبعا للمعادلة :

$$AgNO_3 + 2KCN \rightleftharpoons Na[Ag(CN)_2] + NaNO_3$$

فيكون الوزن المكافىء لسيانيد الصوديوم = ٢ × وزنه الجزيئى

اذن ١ مل من نترات الفضة العكارى $\frac{٤٩ \times ٢}{١٠٠٠}$ جم من سيانيد الصوديوم

اذن ١ مل من نترات الفضة $\frac{١}{٢٠}$ عيارى $\frac{٤٩ \times ٢}{٢٠ \times ١٠٠}$ جم من سيانيد الصوديوم

تقدير نقاوة عينية من كلوريد الصوديوم

يؤخذ وزن معين من العينة التجارية (س جم) ثم تذاب فى حجم معلوم من الماء فى زجاجة عيارية ولتكن ٢٥٠ مل ـ يرسب الكلوريد فى ٢٥ مل من هذا المحلول ، وذلك باضافة كمية فائضة معلومة من محلول قياسى من نترات الفضة ، (كما سبق شرحه فى تحليـــل مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم) ثم يعاير الزيادة من نترات الفضة باستخدام محلول قياسى من ثيوسيانات البوتاسيوم فى وجود شب الحديديك كدليل ، ويقدر وزن كلوريد الصوديوم فى كل ٢٥ مل ثم يحسب وزن كلوريد الصوديوم الموجود فى وزن العينة « وهو وزن الملح فى الحجم الكلى للزجاجة العيارية ، (٢٥٠ مل) ، وليكن هذا الوزن هو « ص » جم

$$\text{اذن نقاوة كلوريد الصوديوم} = \frac{\text{ص}}{\text{س}} \times ١٠٠ \cdot$$