

# 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 قياسي من نترات الفضة ، بالمعايرة الفضية argentimetric titrations ونترات الفضة تصل درجة نقاوتها الى 99.9% وعلى ذلك يمكن عمل محاليل قياسية اولية منها - أما اذا استخدمت بلورات نترات الفضة العادية فينبغى تقييم عباريتها باستخدام 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 :

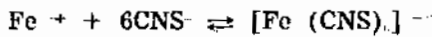
#### ١ - طريقة موهر :

رغمنا نستخدم محلول كرومات البوتاسيوم كدليل ، تستخدم هذه الطريقة لتقدير الكلوريدات فى الوسط القلوى الضعيف ، وعند اضافة محلول نترات الفضة من السحاحة الى محلول الكلوريد الذى يحتوى على قطرتين أو ثلاثة من كرومات البوتاسيوم ، يلاحظ ترسيب كل من كلوريد الفضة ( الابيض ) وكرومات الفضة ( احمر بنى ) ولكن لما 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 ينتهي ترسيب جميع أيونات الكلوريد على هيئة كلوريد الفضة ، فان اضافة قطرة أخرى من محلول نترات الفضة ، تعطى راسباً أحمر بني من كرومات الفضة  $Ag_2CrO_4$  ويمكن بواسطة التغير الحادث في اللون تحديد نقطة النهاية - مثل هذه الطريقة لا بد وأن يتم في وسط متعادل أو قلوي خفيف نظراً لأن كرومات الفضة تذوب في المحاليل الحمضية ، كما أن الراسب الذي يتكون من أكسيد الفضة ، بالإضافة الى كلوريد الفضة ، يؤدي الى نتائج خاطئة في كلتا الحالتين .

## ٢ - طريقة فولهارد Volhard's Method

تقدر الفضة في الوسط الحمضي باستخدام ثيوسيانات البوتاسيوم (KCNS) في وجود شب الحديد كدليل ، فإذا أضيف محلول ثيوسيانات البوتاسيوم الى محلول نترات الفضة يتكون في البداية راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة  $AgCNS$  ، وعندما يتم ترسيب الفضة ، فان أقل زيادة من ثيوسيانات البوتاسيوم ، تتفاعل مع مركب الحديد المستخدم كدليل ، وتعطي ثيوسيانات الحديد التي تتميز بلونها الأحمر الدموي .



وتستخدم هذه الطريقة في تقدير الكلوريدات والبروسيدات والبيودات في المحاليل الحمضية وفي هذه الحالة يضاف مقدار فائض من محلول قياسي من نترات الفضة الى المحلول المحتوي على أيون الهاليد ، ثم تقدير الزيادة من النترات بواسطة محلول قياسي من الثيوسيانات ( البوتاسيوم أو الأمونيوم ) ، ولقد أوصى في هذه التقديرات بترشيح كلوريد الفضة المترسبة ، وذلك لاحتمال تفاعله مع ثيوسيانات الفضة الأقل ذوباناً - ويحدث هذا التفاعل قبل أن يتم التفاعل بين الثيوسيانات وأيون الحديد . إلا أنه يمكن إجراء

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

### ٣ - طريقة أدلة الامتزاز Adsorption Indicators

أدلة الامتزاز هي فى العادة أصباغ عضوية تغير لونها عند امتزازها على سطح الراسب ، وترجع عملية الامتزاز الى الخواص الغروية لكلوريد الفضة المتكون عند نقطة النهاية للمعايرة ، ولا تحدث عملية الامتزاز الا بعد نقطة النهاية حيث تحمل أيونات الدليل شحنة مخالفة لشحنة الراسب الغروى .

وتكون أدلة الامتزاز اما قاعدية أو حمضية .

١ - أصباغ حمضية مثل الفلورسين ، الأيوسين .

٢ - أصباغ قاعدية مثل الرودامين .

فالدقيقة الغروية من كلوريد الفضة بعد نقطة النهاية فى معايرة 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 هي 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 . أما الرودامين فيستخدم فى المعايرة العكسية أى عند معايرة أيونات الفضة بمحلول الكلوريد .

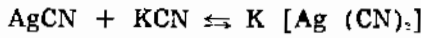
### طريقة التعكير Turbidity Method

نعرف نقطة التعادل فى هذه الطريقة بحدوث تعكير بعد نقطة النهاية مباشرة . ومن أمثلتها معايرة محلول سيانيد البوتاسيوم بمحلول نترات الفضة . فعند اضافة نترات الفضة الى محلول سيانيدقلى ما يتكون مترابك

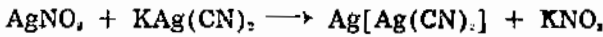
متعدد الثبات يسمى أرجنتو سيانيد الفلجى ، وهذا المترابك يتكون نتيجة لدوبان سيانيد الفضة المتكون أولا فى الزيادة من سيانيد الفلجى هكذا :



راسب أبيض

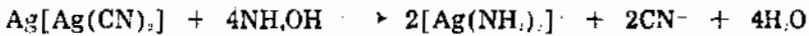


هذا ولما كان التفاعل يشتمل على اضافة نترات الفضة الى محلول سيانيد البوتاسيوم فان المترابك يتكون فى الحال ولا يحدث أى راسب وعندما يتم التفاعل السابق فان اضافة زيادة من محلول نترات الفضة ينتج راسبا أبيض من سيانيد الفضة :



أرجنتوسيانيد الفضة

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 ينوب فيه سيانيد الفضة :



واذا اضيف قليل من يوديد البوتاسيوم فان يوديد الفضة اصفر اللون وعدم الدوبان فى محلول النشادر يترسب عند الوصول الى نقطة التكافؤ .

تقييم عيارية نترات الفضة

تجربة ( ١ ) :

اعطيت محلولاً من كلوريد الصوديوم عياريته  $\frac{c}{m}$  أوجد عيارية

وتركيز محلول نترات الفضة المعطى لك .

الخطوات ( بطريقة موهر ) :

١ - خذ ١٠ مل من محلول قياسي من كلوريد الصوديوم عيارينه  $\frac{1}{20}$  غ وضعها في دورق مخروطي ثم خفف بالماء المقطر واضف ٤ قطرات من كرومات البوتاسيوم كدليل .

٢ - أضف من السحاحة محلول نترات الفضة ببطء تلاحظ تكون راسب ابيض في الحال ، رج حتى يتجبن الراسب .

٣ - استمر في اضافة محلول نترات الفضة حتى تقترب من نقطة التكافؤ وعندها تلاحظ تجلط راسب كلوريد الفضة . وعند هذه النقطة أضف نترات الفضة قطرة قطرة حتى يظهر لون احمر بني ( طوبى ) باهت دالا على نقطة النهاية المطلوبة .

٤ - احسب تركيز وعيارية محلول نترات الفضة بمعلومية أن

$$\text{الوزن المكافئ لنترات الفضة} = 170$$

$$1 \text{ مل من محلول } \frac{1}{20} \text{ غ كلوريد الصوديوم} = \frac{1 \times 170}{20 \times 1000} \text{ جم من نترات}$$

تجربة ٢ - طريقة فولهارد :

أعطيت محلولاً من ثيوسيانات البوتاسيوم عيارينه  $\frac{1}{20}$  غ استخدم هذا

المحلول في تقدير قوة تركيز وعيارية محلول نترات الفضة المعطى لك .

الخطوات :

١ - خذ ١٠ مل من محلول نترات الفضة وضعها في دورق مخروطي نظيف ، ثم أضف حجماً مساوياً من حمض النتريك وكذلك أضف ١ مل من شب الحديد كدليل .

٢ - أضف بالسحاحة محلول ثيوسيانات البوتاسسيوم نلاحظ تكون راسب أبيض من ثيوسيانات الفضة في الحال .

٣ - استمر في إضافة محلول الثيوسيانات حتى يظهر لون بني باهت ضارب إلى الحمرة ( أحمر دموي ) .

٤ - كرر التجربة مرتين أخريتين أو ثلاثة .

٥ - أحسب قوة تركيز وعتارية الفضة بمعلومية أن :

١ مل من ثيوسيانات البوتاسيوم عياريتهما  $\frac{1}{20}$  ع

$$\cdot \text{ من نترات الفضة } \frac{1}{20} \times \frac{170}{1000}$$

تحليل مخلوط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم

تجربة :

أعطيت مخلوطا من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم - أوجد قوة تركيز كل منهما باستخدام المحاليل التالية :

( أ ) محلول ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته =  $\frac{1}{20}$  ع

( ب ) محلول من نترات الفضة عياريته =  $\frac{1}{20}$  ع

( ج ) محلول من هيدروكسيد الصوديوم =  $\frac{1}{20}$  ع

أساس التجربة :

يقدر أيون الكلوريد الموجود في الحمض والملح بإضافة كمية فائضة من محلول قياسي من نترات الفضة ، ومعايرة الزائد من أيونات الفضة بمحلول

من ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته  $\frac{1}{20}$  في وجود شب الحديدك كدليل -

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

### الخطوات :

١ - ضع ١٠ مل من المخلوط فى كأس ، ثم أضف ١٠ مل من حمض النتريك المخفف ، ثم ١٠ من محلول نترات الفضة عياريته  $\frac{1}{3}$  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 - أضف الى الرشيع والغسيل ١ مل من محلول شب الحديد ، ثم عاير الزيادة من نترات الفضة بواسطة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم عياريته  $\frac{1}{3}$  ع حتى يظهر اللون البنى الباهت .

٢ - كرر التجربة ثلاث مرات .

٤ - خذ ١٠ مل أخرى من الخليط وعايرها بواسطة محلول من هيدروكسيد الصوديوم عياريته  $\frac{1}{3}$  ع مستخدما الفينول لفتالين أو الميثيل المرتقالى كدليل .

### الحساب :

نفرض أن حجم الثيوسيانات الذى عياريته  $\frac{1}{3}$  ع والذى يكافئ نترات الزائدة = ج ، مل .

• وإذا فرض أن عيارية نترات الفضة وثيوسيانات البوتاسيوم واحدة .

اذن حجم محلول نترات الفضة ( عياريته  $\frac{1}{3}$  ع ) الذى لم يتفاعل مع المخلوط = ج ، مل

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

$$١ \text{ مل من نترات الفضة العيارى} \equiv \frac{٣٥٥}{٢٠ \times ١٠٠٠} \text{ أى } ٠.٠١٧٧٥ \text{ ر.ج}$$

جم من الكلوريد

$$\text{اذن } ١٠ \text{ مل من المخلوط تحتوى على } ٠.٠١٧٧٥ (٢٠ - ح١) = \text{جم من الكلوريد}$$

وهو وزن الكلوريد الموجود فى كلوريد الصوديوم .

$$\text{وبالمثل } ١ \text{ مل من الصودا الكاوية العيارى} \equiv \frac{٣٥٥}{١٠٠٠} \text{ جم كلوريد}$$

( الموجود فى حمض الهيدروكلوريك )

$$\text{اذن } ١ \text{ مل من الصودا الكاوية عياريتها} \equiv \frac{٣٥٥}{١٠ \times ١٠٠٠} \text{ ع} \\ \equiv ٠.٠١٧٧٥ \text{ جم كلوريد فى حمض الهيدروكلوريك}$$

فاذا كان حجم الصودا الكاوية (  $\frac{١}{٣} \text{ ع}$  ) اللازمة لمعايرة ١٠ مل من المخلوط هو ح٢

$$\text{اذن ح٢ من الصودا الكاوية ( } \frac{١}{٣} \text{ ع ) : } ٠.٠١٧٧٥ \times ح٢ = \text{س جم من حمض الهيدروكلوريك}$$

$$\text{اذن وزن الكلوريد المناظر لكلوريد الصوديوم} = ٠.٠١٧٧٥ \times (٢٠ - ح١) - ٠.٠١٧٧٥ \times ح٢ = \text{ص جم}$$

فاذا كان ج هو وزن كلوريد الصوديوم .

وبما ان ٥٨٥٠ جم من كلوريد الصوديوم تحتوى على ٣٥٥ جم من الكلوريد .

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



اذن وزن كنوريد الصوديوم جـ = ص ×  $\frac{٥٨٥}{٣٥٥}$  جم من كنوريد  
الصوديوم في ١٠ مل من المخروط .

كما ان وزن حمض الهيدروكلوريك = س ×  $\frac{٣٦٥}{٣٥٥}$  جم من حمض  
الهيدروكلوريك في ١٠ مل من المخروط

### تقدير السيانيدات

٢

طريقة ليبيج : Liebig's Method

اعطيت محلولاً من نترات الفضة غير بنته  $\frac{١}{٣}$  ع ، احسب قوة (تركيز)  
سيانيد الصوديوم في المحلول المعطى لك .

### ملاحظة :

محاليل السيانيد سامة جدا ، ولذا يجب اخذ الحيلة الشديدة عند  
استخدامها .

### الخطوات :

١- حد بواسطة السحاحة ، لا بالماصة ( خطر ٩٩٩ ) ١٠ مل من محلول  
سيانيد الصوديوم في ورق مخروطي ثم خففه بالماء .

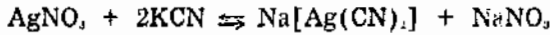
٢- أضف ١٠ مل من محلول النشادر المخفف ، ثم أضف ١ مل من محلول  
يحتوي على ١٠٪ من يوديد البوتاسيوم .

٣- غاير المحلول بواسطة محلول قياسي من نترات الفضة حتى يحدث  
تغير مستديم عند اضافة قطرة واحدة من نترات الفضة .

٤- كرر التجربة ثلاث مرات .

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

حيث أن نترات الفضة تتفاعل مع سيانيد الصوديوم تبعاً للمعادلة :



فيكون الوزن المكافئ لسيانيد الصوديوم =  $2 \times$  وزنه الجزيئي

اذن ١ مل من نترات الفضة العكاري  $\frac{49 \times 2}{1000}$  جم من سيانيد  
الصوديوم

اذن ١ مل من نترات الفضة  $\frac{1}{2}$  عياري  $\frac{49 \times 2}{20 \times 1000}$  جم من سيانيد  
الصوديوم

### تقدير نقاوة عينية من كلوريد الصوديوم

يؤخذ وزن معين من العينة التجارية ( س جم ) ثم تذاب في حجم معلوم من الماء في زجاجة عيارية ولتكن ٢٥٠ مل - يرسب الكلوريد في ٢٥ مل من هذا المحلول ، وذلك بإضافة كمية فائضة معلومة من محلول قياسي من نترات الفضة ، ( كما سبق شرحه في تحليل سلسل مخوط من حمض الهيدروكلوريك وكلوريد الصوديوم ) ثم يعاير الزيادة من نترات الفضة باستخدام محلول قياسي من نيوسيانات البوتاسيوم في وجود شب الحديد كدليل ، ويقدر وزن كلوريد الصوديوم في كل ٢٥ مل ثم يحسب وزن كلوريد الصوديوم الموجود في وزن العينة « وهو وزن الملح في الحجم الكلي للزجاجة العيارية ، ( ٢٥٠ مل ) ، وليكن هذا الوزن هو « ص » جم

$$\text{اذن نقاوة كلوريد الصوديوم} = \frac{\text{ص}}{\text{س}} \times 100$$