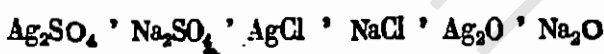


المباب الثالث والعشرون

فلزات المجموعة الاولى الفرعية

النحاس والفضة والذهب

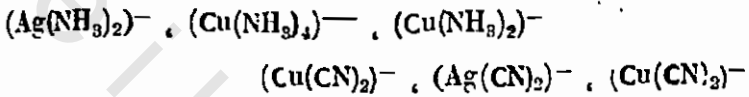
يُعرف النحاس والفضة والذهب بالفلزات التقودية . وقد تقسم ضمن العناصر الانتقالية ، لان اليكترونات تكافؤها توجد في مدارين اليكترونين . فكل منها تحتوى ذرته على اليكترون واحد في المدار الخارجى الاخير، وثمانية عشر اليكترونا في المدار قبل الاخير . ولما كانت العناصر الاقلاء تحتوى على الاخرى على اليكترون واحد في مدارها الخارجى ، فانه قد يعتقد أن تسلك المجموعتان الاساسية والفرعية مسلكا متشابهاً . فعناصر العائلتين موصلات جيدة للكهرباء وتعطى سلسلة من المركبات أحادية التكافؤ مثل



ولكن فيما عدا ذلك فان التشابه بين المجموعتين غير ملحوظ بالمرّة .
(أ) فثلاث تميز فلزات الاقلاء بنشاط كيميائى شديد أما الفلزات التقودية فغير نشيطة على الاطلاق . ويرجع ذلك إلى صغر حجوم ذرات المجموعة I B عن المجموعة I A ، وإلى شدة الجذب بين اليكترونات التكافؤ والنواة .
(ب) وخلافا لفلزات الاقلاء يمكن لفلزات مجموعة النحاس أن تستخدم واحداً أو اثنين من اليكترونات المدار قبل الخارجى لتكوين الروابط الكيميائية . فالنحاس يعطى أملاح النحاسيك وفيها النحاس ثنائى التكافؤ ، كما أن الفضة تعطى بعض المركبات غير المشهورة قد تكون حالة التأكسد فيها $+2$ ، $+3$ بالإضافة طبعاً إلى التكافؤ الاحادى في كل حالة .

(ج) كثير من أملاح الفلزات التقودية ملون أما أيونات الاقلاء فمعدية

اللون إلا إذا كان الايون ملوناً كما في حالة البرمنجنات والبيكرومات .
(ذ) هيدروكسيدات الذهب والنحاس عديدة الذوبان ، وهيدروكسد الفضة
قليل الذوبان وذو قاعدية قوية . (هـ) أغلب أملاح الاقلاء قابلة للذوبان في
الماء أما أغلب أملاح الفلزات النقودية فعديدة الذوبان . (و) لا تميل فلزات
الاقلاء إلا قليلاً إلى تكوين أيونات مترابكة ولكن فلزات تحت المجموعة
تعطي مترابكات ثابتة مثل :



ولا يوجد تدرج واضح في الخواص بين فلزات المجموعة الفرعية بعكس
ما هو ملاحظ في حالة الفلزات الأقلية فالنشاط الكيميائي والليونة والحرارة
النوعية تنقص في الاتجاه نحاس < فضة < ذهب . أما الكثافة فترداد
في نفس الاتجاه . تعطي الفلزات الثلاثة كلوريدات أحادية التكافؤ عديدة
الذوبان ولكن الفضة فقط هي التي تتبع المجموعة التحليلية الأولى أما
مركبات النحاسوز فليست بذات أهمية كأملاح النحاسيك .

النحاس نح Copper Cu

أحوال وجوده :

يوجد النحاس في الحالة الفلزية أو متحددا على هيئة مركبات . وأهم
خامات النحاس الكبريتيدات مثل الشلكوسيت Cu_2S والشلكوبيريت
 $CuFeS_2$ والكوبريت CuO والملايكيت $Cu_2(OH)_2CO_3$.

ويوجد النحاس بكميات صغيرة في بعض النباتات وفي الريش الملون

بالوان زاهية لبعض الطيور وفي دم بعض الحيوانات البحرية ، حيث تقوم بدور الحديد في دم الانسان كحامل للاكسجين .

صناعة النحاس

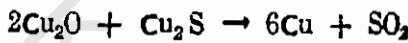
تطحن خامات النحاس المحتوية على النحاس الفلزي وتفصل الأتربة والزمل بعيداً ، ثم يصهر النحاس ويصب في قوالب ليبرد ، أما الاكاميد والكربونات فانها تعالج بمحض الكبريتيك مكونة كبريتات النحاس التي يحضر منها فلز النحاس بالترسيب الكهربائي .

وتخزل خامات أكسيد النحاس أو كربوناته بتسخينها مع الكربون بعد خلطها مع مادة صهارة مناسبة . ولما كانت خامات الكبريتيد في أغلب الاحيان فقيرة تحتوى على أقل من ١٠٪ من النحاس ، ولكنها تكون غالباً مصحوبة بكميات صغيرة من الذهب والفضة والتلزات البلاتينية والأتيمون واليزموت والسيلينيوم والتيلور ، فان استخلاص الفلزات الثمينة من خامات النحاس تعتبر من الأهمية بمكان في عملية استخلاص النحاس .

تركز خامات النحاس بطريقة التعميم إذا كان الخام فقيراً . ثم يسخن الخام الغني أو الركيذ في فرن تقل درجة حرارته عن درجة انصهار الخام . فيعمل التسخين على طرد الرطوبة والجزء الأكبر من الكبريت على هيئة ثاني أكسيد كبريت ، ويترك مخلوطاً يحتوي CaS . FeO . SiO_2 . يسخن الخام بعد ذلك في معزل عن الهواء مع الحجر الجيري الذي يعمل كمادة صهارة وفيما يلي التفاعلات التي تحدث في أثناء تكون الزبد :



ويحدث اختزال كبريتيد النحاس المختلط مع كبريتيد الحديدوز في فرن محمول وذلك بامراز الهواء خلال المادة المنصهرة فيؤكسد الهواء كبريتيد الحديد أولاً إلى أكسيد حديدوز وثاني أكسيد كبريت . بعد ذلك يضاف الرمل الذي يتفاعل مع أكسيد الحديدوز . وبعد التخلص من الحنديد يتأكسد كبريتيد النحاسوز إلى أكسيد نحاسوز يخزل بواسطة الزيادة من كبريتيد النحاسوز إلى فلز النحاس تبعاً للمعادلات التالية :

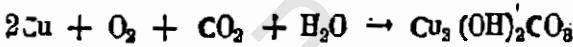


ويمكن التخلص من الآثار الأخيرة من أكسيد النحاسيك المتكون بتأثير الهواء الساخن ، باستخدام قطع الخشب الخضراء حيث تقوم الغازات الناتجة بعملية الاختزال . ويتميز النحاس الناتج باحتوائه على ثقب ويسمى النحاس للثقب blister-copper ، يصهر هذا النحاس ويحول إلى الواح كبيرة تستخدم كمساعد يمكن تنقيتها بالتحليل الكهربائي ، وفي هذه العملية ألواح من النحاس النقي كهابط ومحلول كبريتات النحاس الحمض بمحضر الكبريتيك كإليكتروليت . وعند مرور التيار الكهربائي يذوب النحاس غير النقي من المساعد وترسب النحاس النقي على المهبط . ولاتناً كسد الفضة أو الذهب والفلزات البلاتينية بل ترسب في قاع خلية على هيئة طين مصعدي مع بعض من الزيت وأكسيد النحاسوز ، ومنه يمكن استرجاع هذه الفلزات الثمينة . أما الفلزات غير الثمينة فإنها تذوب مصعدياً ولكنها تظل في المحلول دون ترسيب ، وتبلغ نقاوة النحاس المحضر بهذه الطريقة ٩٩.٩٥٪ . وتوازي قيمة الفلزات الثمينة المستخلصة من الطين المصعدي تكاليف عملية تنقيه النحاس بالتحليل الكهربائي .

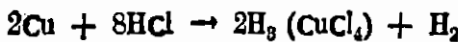
خواص النحاس :

النحاس فلز أصفر بحمرة ، طرى يمكن تحويله إلى الواح أو أسلاك أو أنابيب ، وهو أعلى الفلزات الرخيصة في التوصيل ولكنه يجب أن يكون نقياً إذا استخدم لهذا الغرض ، لأن الكميات الصغيرة من الشوائب تقلل من توصيله كثيراً .

والنحاس فلز غير نشيط من الناحية الكيميائية ، يتحول إلى اللون البنى في الهواء الرطب ، نتيجة لتكوين طبقة رقيقة واقية من الأكسيد أو الكبريتيد . وإذا عرض للجو مدة طويلة ، فإنه يتغطى بطبقة خضراء من الكربونات القاعدية $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ التي تشبه المملكت Malakite .



وإذا سخن النحاس في الهواء فإنه يتحول إلى أكسيد النحاسيك بالإضافة إلى بعض أكسيد النحاسوز . وينوب النحاس في وجود الهواء في المحاليل المخففة لكل من الأحماض المؤكسدة والأحماض غير المؤكسدة متحولاً إلى أملاح النحاسيك . أما في عدم وجود الهواء فإنه لا ينوب إلى في الأحماض المؤكسدة (حمض النتريك فقط) وفي الأحماض المركزة ينوب النحاس في كل من حمض الكبريتيك للتركز . والنتريك نتيجة لقوتهما للأكسدة ، وينوب في حمض الهيدروكلوريك للتركز نتيجة لتكوين متراكب من الكلورونحاسوز :



ولا ينوب النحاس في حمض الهيدروكلوريك والكبريتيك المخففين نتيجة لموقع النحاس تحت الهيدروجين في سلسلة الجهود الكربائية .

ويذوب النحاس في المحاليل المائية للنشادر حال وجود الهواء معطياً محلولاً أزرقاً يحتوي على الكاتيونات $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ ولا تتفاعل القلويات الكاوية مع مع الفلز، وتتفاعل أبحرة الكبريت مع النحاس الساخن معطية CuS ، Cu_2S . كما يشتعل وهو ساخن في الكلور مكوناً كلوريد النحاسوز

استخدام النحاس :

يأتي النحاس بعد أزنك في الأهمية فهو يستخدم في صناعة الاملاك والكهربائية، وعظماً للصفوثة تاكله فانه يستخدم في حمل السقوف وتغطية قاع المراكب الخشبية وفي صناعة أدوات الطبخ والنقود كما يمكن استخدامه في عمليات الطلاء بالكهرباء. يطبع الفكل المطلوب على سطح الشمع ويعطى بطبقة من الجرافيت تستخدم كهبط في خلية تحليل تحتوي على كبريتات ومصعد من النحاس. وتستمر عملية الترسب حتى يصبح سمك الراسب في سمك الورقة. عند ذلك يفصل ثم يعطى سطحه الخلفي بطبقة من الرصاص، وتستخدم اللوحات المحضرة بهذه الطريقة في الطباعة.

يستخدم النحاس في حمل عدد كبير من السبائك أهمها النحاس الأصفر (نحاس ووزنك) والبرونز (نحاس ووزنك وقصدير) وبرونز الألومنيوم (نحاس والألمنيوم) والفضة الألمانية (نحاس ووزنك وبيكل) وحملة النيكل (نحاس ونيكل)، وهناك سبائك أخرى منها العملة الفضية والذهبية واللصوقات.

احوال تأكسد النحاس : Oxidation States

يعطى النحاس تسلمتين من المركبات، يكون النحاس فيهما أحادي وثنائي التكافؤ. فاذا اشترك اليكترون واحد من المدار الخارجى في تكوين

الرابطة فان النحاس يكون أحادى التكافؤ . وإذا اشترك اليكترون آخر من المدار قبل الاخير يكون النحاس ثنائى التكافؤ ، وإذا اشترك اليكترونان كان النحاس ثلاثى التكافؤ .

مركبات النحاسوز : Cuprous Salts

ويكون فيها الفلز أحادى التكافؤ ، وقد تكون الأملاح ملونة في الحالة الصلبة ولكنها تكون غير ملونة في المحاليل .

(١) أكسيد النحاسوز : يحضر على هيئة راسب بنى بجمرة بغلى كلوريد النحاسوز مع هيدروكسيد الصوديوم ، كما يتكون باختزال أملاح النحاسيك في المحاليل القلوية بعوامل مختزلة تبعاً للتفاعل :



ويعتبر هذا التفاعل أساس الكشف عن السكاكر المختزلة كما هو الحال عند الكشف عن السكر في البول . والكاشف الذى يستخدم عادة لهذا الغرض هو محلول فهلنج Fehling الذى يحضر باضافة كبريتات النحاس إلى مخلوط من الصودا الكاوية وملح روشل (طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم) فنحصل بذلك على محلول أزرق قائم يحتوى على أيون طرطرات متراكب . وتؤدي إضافة عامل مختزل مثل الجالوكوز إلى ترسيب أكسيد النحاسوز البنى بجمرة .

يستخدم أكسيد النحاسوز في صناعة الزجاج الأحمر والدهان والأحمر على القاشائى .

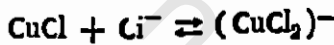
(٢) هيدروكسيد النحاسوز : ويتكون على هيئة راسب أصفر عند معالجة

محلول من كلوريد النحاسوز في حمض الهيدروكلوريك بواسطة الصودا الكاوية وهو غير ثابت لأنه ينحل إلى الأكسيد والماء .

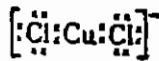
(٢) كلوريد النحاسوز . إذا أضيف النحاس الفلزي إلى محلول من كلوريد النحاسيك المحمض بمحمض الهيدروكلوريك حدث تفاعل تأكسد واختزال وترسيب كلوريد النحاسوز .



ويذوب هذا المركب الأبيض للتبلور في حمض الهيدروكلوريك المركز معطياً الأيون للتراكب CuCl_2^{-} :



وترتبط ذرتا الكلور بذرة النحاس بروابط تساهمية كما يتضح من التركيب التالي .



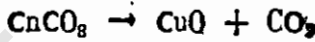
وإذا خفف محلول التراكب بالماء ترسب كلوريد النحاسوز ثانية . ويعطى النحاس أحادي التكافؤ أملاحاً مثل كبريتيد النحاسوز الأسود وسيانيد النحاسوز وبروميد النحاسوز ويوريد النحاسوز البيضاء .

مركبات النحاسيك .

وفما يكون النحاس ثنائي التكافؤ . وهي أكثر أملاح النحاسيك انتشاراً . وقد تكون الاملاح في الحالة الصلبة زرقاء أو سوداء أو خضراء

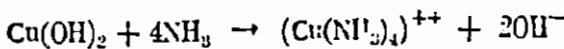
أو صفراء أو بيضاء . غير أن المحاليل المخففة لجميع الاملاح القابلة للذوبان
تحتوى على الايون للماء $Cu(H_2O)_4^{++}$

أكسيد النحاسيك . أكسيد النحاسيك مركب أسود عديم الذوبان في
الماء ، يحضر بتسخين كربونات النحاس أو نترات كما يتضح من المعادلات
التالية :



ويحضر الأكسيد أيضاً بتسخين النحاس المسحوق في الأكسجين .
وهو يستخدم كعامل مؤكسد جيد نظراً لسهولة تحوله إلى حالة النحاسوز
أو النحاس الفلزى ، إذ يستخدم على صورته في تحليل الكربون في المركبات
المضوية .

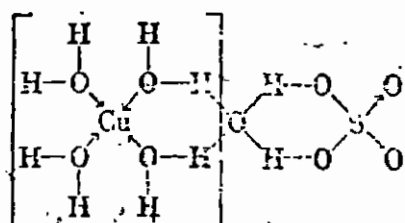
هيدروكسيد النحاسيك . يحضر باضافة أيونات الهيدروكسيد إلى محلول
بارد من ملح نحاسيك ، فيرمب على هيئة راسب جيلاتيني أزرق ، وإذا كان
المحلول ساخناً تكون أكسيد النحاسيك . وهيدروكسيد النحاسيك مادة مترددة
ضعيفة تذوب قليلاً في محاليل القلويات المركزة مكونة أيون الكوبرات
 $(Cu(OH)_4)^{-}$. ويذوب الهيدروكسيد أيضاً في محلول النشادر مكوناً المركب
 $(Cu(NH_3)_4)(OH)_2$ ، وهو قاعدة قوية تتأين في المحلول ويحدث
التفاعل تبعاً للمعادلة :



ولون متراكب أيون النحاس النشارى أزرق قاتم . ويستخدم هذا اللون في الكشف الوصفي لأملاح النحاسيك . وتستخدم محاليل الكبريتات المترابكة $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ في الصناعة لإذابة السليوز في إحدى الطرق المستخدمة في صناعة الـيون (الحرير الصناعي) .

مخلوط بوردو : Bordeaux Mixture يتكون من هيدروكسيد النحاسيك وكبريتات الكالسيوم ويستخدم كمضاد للحشرات والفطريات . وهو يحضر بإضافة هيدروكسيد الكالسيوم إلى كبريتات النحاسيك .

كبريتات النحاسيك : أهم أملاح النحاسيك ، والملح اللاماني عديم اللون أما الملح الماه فلونه أزرق . وهي تتبلور من المحلول المائي مع خمسة جزيئات من ماء التبلور ، منها أربعة مرتبطة بالنحاس والخامس مرتبط بالكبريتات ، وهذا الجزيء مرتبط في نفس الوقت بجزيئين من جزيئات الماء المرتبطة بالنحاس برابطين هيدروجين . وتحدث إزالة الماء على خطوات حيث يفقد الجزيئات من الماء البعيدان عن الكبريتات ويتكون هيدرات ثلاثي ، ثم يفقد الملح بعد ذلك الجزيئين الآخرين المرتبطين بالنحاس



ويتكون هيدرات أحادي . وفي النهاية يفقد الجزيء المرتبط بالكبريتات . وتحضر الكبريتات في الصناعة بأكسدة الكبريتيداً أولاً إلى الأكسيد

الذي يذاب في حمض الكبريتيك . وفي المعمل تحضر الكبريتات بإذابة النحاس في حمض الكبريتيك المركز الساخن .

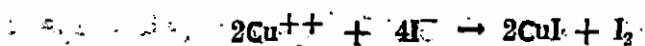
ومحاليل كبريتات النحاس المائية حامضية التأثير نتيجة للتميؤ .



وتستخدم كبريات النحاس في تنقية النحاس بالتحليل الكهربائي، وفي خلية دانيال Daniel وفي صناعة الصبغات، وكمثبت في عمليات الصباغة وفي منع نمو الطحالب في الخزانات وحمامات السباحة. ولما كان للملح اللامائي القدرة على الاتحاد مع الماء فإنه يستخدم في الكشف عن الماء في الكحول والايثير، ولإزالة الماء من هذه السوائل.

هاليدات النحاسيك . يمكن تحضير كلوريد النحاسيك اللامائي على هيئة ملح أصفر متبلور يتفاعل النحاس مع الكلور، أما الملح المماه الأخضر بزرقه $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$ فيحضر بإذابة الكربونات أو الهيدروكسيد في حمض الهيدروكلوريك وتبخير المحلول. والمحاليل المركزة خضراء اللون نظراً لاحتوائها على الايونات المماهة $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{++}$ زرقة اللون وأيونات رباعى كلورو النحاسيك الصفراء. وعند التخفيف يتفكك الأيون المتراكم ويصبح المحلول أزرق اللون.

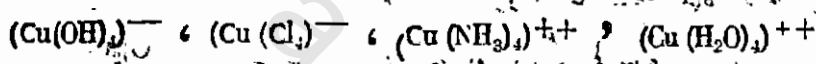
بروميد النحاسيك . جسم صلب أسود يحضر بالاتحاد المباشر بين العناصر المكونة، بتفاعل حمض الهيدروبروميك مع الأكسيد أو الكربونات يوديد النحاسيك. لا يوجد كمادة ثابتة، فإذا عولج محلول كبريتات النحاسيك بيوديد البوتاسيوم، حدث تفاعل تأكسد واختزال ينتج عنه ترسيب يوديد النحاسوز وانفصال اليود:



ويستخدم هذا التفاعل في تقدير النحاس كياً بالطريقة اليودومترية.

أملاح النحاس المتراكبة . يتميز النحاس بقدرته على إعطاء كاتيونات وأنيونات متراكبة ثابتة ، فأيونات النحاس يمكنها أن ترتبط مع أربعة جزيئات من النشادر مكونة أيون النحاسيك رباعي الأمين . وفي هذا التفاعل يحل النشادر محل جزيئات الماء ، وهو يبين مدى ثبات متراكب الأمين بالنسبة للأيون الماه . ويكون ثابت الأمين كبيراً إلى حد أن أغلب مركبات النحاسيك قليلة الذوبان في الماء تذوب في النشادر . وفي هذه المتراكبات يقع أيون النحاس في وسط مربع من المجموعات أو الأيونات

المربطة بالنحاس مثل:



ويعطي النحاس الأحادي متراكبات مستقيمة مع النشادر ، $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ويعطي مع الهاليدات $(\text{CuX}_2)^{-}$ ومع أيونات السيانيد $(\text{CuCN})_2^{-}$ هي مركبات عديمة اللون خلافاً لمركبات النحاسيك .

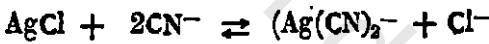
الفضة في Silver Ag

أحوال وجودها واستخدامها .

توجد الفضة في الطبيعة أحياناً على الصورة الفلزية في العاده على هيئة سبيكة من الذهب أو الزئبق . كما توجد على هيئة كلوريد (قرن الفضة) أو كبريتيد مختلطاً مع كبريتيدات الرصاص والنحاس والنيكل والزرنيخ . ويحتوى الرصاص المحضّر من كبريتيد الرصاص على بعض الفضة ، وتستخلص منه بواسطة الزنك ، لأن قابلية ذوبان الفضة في مصهور الزنك يبلغ ٣٠٠٠ مرة قدر ذوبانه في الرصاص ، ولما كان الزنك عديم الذوبان في الرصاص

فان أغلب الفضة تترك الرصاص وتذوب في الزنك عندما يرج مصهور الزنك مع مصهور الرصاص . ويتجمع الزنك فوق الرصاص مع الفضة على هيئة محلول صلب يتجمد ثم يفصل ، ويفصل الزنك عن الفضة بالتقطير ، وتسمى هذه الطريقة بطريقة باركس .

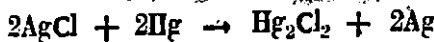
ويعتمد استخلاص الفضة من خاماتها على تكون أيون أرجنتو سيانيد الفضة . فالفضة ومركباتها تذوب بسهولة في سيانيدات الأتلاء حال وجود الهواء وتحدث التفاعلات تبعاً للمعادلات :



وترسب الفضة من محلول السيانيد للتراكب بواسطة فلز النحاس أو بالتحليل الكهربائي .

ويحصل على قدر كبير من الفضة من الطين المصمدي للتكون أثناء تنقية النحاس .

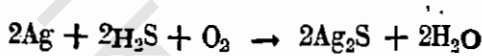
وفي بعض الأحيان تستخلص الفضة بطريقة الملمغم ، حيث يرج الخام للسحوق مع الماء والزنبق . وفي هذه الطريقة يذوب الزنبق الفضة الفلزية كما يخترل الكلوريد بالزنبق إلى الحالة الفلزية التي تذوب في الزيادة من الزنبق .



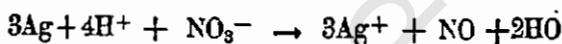
يفصل الملمغم عن المواد الترابية ويقطر في معوجات من الحديد ، فيتقطر الزنبق تاركا الفضة .

خواص الفضة :

الفضة فلز أبيض لامع ، عاكس جيد للضوء ، وهو موصل جيد للحرارة والكهرباء يتميز بليوثته وقابليته للسحب والطرق ، ولا يتأثر بأكسجين الهواء عند الدرجة العادية ، ولكنه يتطوس بسرعة في وجود كبريتيد الهيدروجين أو بعلامته للمواد المحتوية على الكبريت مثل البيض والسطردة نتيجة لتكون طبقة رقيقة من الكبريتيد ، ويحدث التفاعل مع كبريتيد الهيدروجين في وجود الهواء هكذا :



ويتفاعل الفلز مع الهالوجينات ، كما يذوب في الاحماض للمؤكسدة مثل حمض النتريك والكبريتيك :



ونظراً لأن الفضة تقع تحت الهيدروجين في سلسلة الجهود الكهربائية فإنها لا تحل محل أيونات الهيدروجين في الاحماض ولذلك لا تذوب في الاحماض غير المؤكسدة مثل حمض الهيدروكلوريك .

وأغلب أملاح الفضة غير قابلة للذوبان فيما عدا النترات والبيركلورات والهيوكلوريت . وأهم حالات التأكسد هي التكافؤ الاحادي ، على الرغم من أنه قد أمكن تحضير الأكاسيد Ag_2O ، Ag_2O_3 وكثير من الاملاح المترابطة المحتوية على الفضة ثنائية أو ثلاثية التكافؤ .

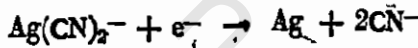
استخدام الفضة

يستخدم فلز الفضة في عمل العملة الفضية وفي صناعة المصوغات والاولاوي

الفضية ، وذلك بسبكها مع النحاس للافلال من ليوتها. وقد استخدم الفلز في بعض التوصيلات الكهربائية ، وفي عمل نوع خاص من الصلب الذي لايتأكسد . ويدخل الفلز في تركيب بعض أجزاء السيارات والطائرات والقطارات . كما أن كيات كبيرة منه استخدمت في تحضير سبائك الاسنان ومحاليل التصوير والمرايا .

الطلاء بالفضة

ترسب الفضة في عمليات الطلاء من محلول أرجنتو سيانيد الصوديوم $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ باستخدام قضيب من الفضة كصعد أما المهبط فهو الشيء المراد طلاؤه . وتحدث التفاعلات تبعاً للمعادلتين :

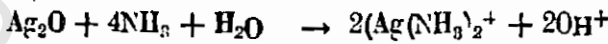


وترسب الفضة على هيئة طبقة ملءاء بيضاء اللون لكنها تتخذ بريقاً بالتلميع . ويمكن تلميع الفضة بعمس الإناء في محلول مائي من صودا الجبيز والملح ، يحتوي على معلقة شاي لسكل ربع جالون من الماء ، وتلمس بقضيب من الالومنيوم مغموس في نفس المحلول لعمل خلية جلفانية . ويحدث أولاً أن يذوب كبريتيد الفضة في المحلول مكوناً أيونات الفضة التي تترسب ثانية على سطح الإناء . ويحدث ذلك عن طريق ذوبان الالومنيوم مصعدياً وترسب الفضة مهبطياً على سطح الإناء الذي يجري تلميعه .

وتحضر المرايا بترسيب طبقة رقيقة الن الفضة على الزجاج . ويجرى ذلك باختزال محاليل الفضة النشادرية بعامل مختزل ضعيف مثل الجلو كوز أو للفورمالدهيد . وبعد ذلك تغسل طبقة الفضة المترسبة بالماء ثم تجفف وتلمع .

مركبات الفضة

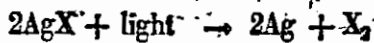
أكسيد الفضة : يتكون بتفاعل الفضة مع الاوزون ، أو بمعالجة محاليل أملاح الفضة بالقلويات الكاوية . وعلى الرغم من أن الاكسيد يذوب بقلية نقي الماء فإن محلوله ذو قارية واضحة . وهو يذوب في النشارد مكوناً متراكب الامين $(Ag(NH_3)_2)^+$ تبعاً للمعادلة :



وهو يتفكك بالتسخين إلى الفضة والاكسجين . وإذا أثر عليه بالمواد المؤكسدة القوية تحول إلى AgO ، Ag_2O_3 . ويستخدم على الاخص في تحضير هيدروكسيدات بعض الفلزات بالتفاعل مع الهاليدات حيث يترسب هاليد الفضة ويفصل بالترشيح تاركاً محلول الهيدروكسيد .

هاليدات الفضة

كلوريد الفضة قابل للذوبان في الماء على عكس بقية الهاليدات فهي شحيحة الذوبان ، وتقل قابلية الذوبان بارتفاع الوزن الذري للهالوجين . وتتكون هاليدات الفضة على هيئة راسب متجينة باضافة هاليد قابل للذوبان إلى محلول ملح فضة . ويتحول الهاليد إلى اللون البنفسجي عند تعريضه للضوء لانه يتفكك إلى الفضة والهالوجين X_2 :



ويذوب كلوريد الفضة بسهولة في النشارد مكوناً الامين للتراكب $(Ag(NH_3)_2)Cl$ ولكن بروميد الفضة لا يذوب إلا في محاليل النشارد

للكركرة أما اليوديد فلا يذوب فيها إلا إلى حد قليل . ويستفاد من هذه الخواص في فصل الهاليدات الثلاثة عن بعضها البعض .

تترات الفضة : وهي أكثر أبلح الفضة أهمية ، تذوب في الماء ومحاليلها متعادلة تقريباً ، فليس هنالك إلا تميؤ قليل ، وهذا يؤيد الحقيقة أن هيدروكسيد الفضة قاعدة قوية ، على الرغم من قلة ذوبانه ، ويحصل على تترات الفضة بإذابة الفضة النقية في حمض النتريك وتبخير المحلول . أما إذا كانت الفضة غير نقية ، محتوية على شوائب من النحاس ، فإنها تذوب في حمض النتريك ثم ترسب على هيئة كلوريد بإضافة حمض الهيدروكلوريك ، يرشح كلوريد الفضة ويفصل ثم يذاب في النشادر ثم يعاد ترسيبه بتأثير حمض النتريك . تعاد هذه المعالجة عدة مرات ثم يمتزج كلوريد الفضة إلى فلز الفضة ، الذي يذاب في حمض النتريك ثم يبلور للملح .

وهي تستخدم في التثام الجروح ، وتمتزل بسهولة بواسطة المواد العضوية كما تمتزل بواسطة الجلد معطية صبغة سوداء ، ولذلك تدخل في صناعة أنواع خاصة من الاحبار . ويستخدم قدر كبير من تترات الفضة في تحضير مواد التصوير ومركبات الفضة الأخرى .

التصوير الفوتوغرافي .

الافلام الفوتوغرافية ألواح رقيقة من خلات السليلوز مغطاة بمعلق غرواني من بلورات هاليد الفضة في الجيلاتين . ويحضر الغروي بمزج محاليل نقية من تترات الفضة و بروميدويوديد البوتاسيوم في وجود الجيلاتين وتوقف حساسية الفيلم على حجم دقائق هاليد الفضة وكميته .

وعندما يعرض للبتحلب الفوتوغرافي الحساس على الفيلم المستر
ضوئي (جسم ما) تنشط بلورات هاليد الفضة وتصبح أكثر ميلا للاختزال
عن ذي قبل. ويعرف التغير الكيميائي الحادث بتأثير الضوء، ولكن
الاجزاء التي تتعرض لكمية أكثر من الضوء تكون أكثر ميلا للاختزال
عن الاجزاء التي استقبلت كمية أقل ولا يلاحظ أى تغير فى الفيلم بعد
التعرض.

الاختزال: وبعد التعرض تعالج الافلام بمحلول قلوى لعامل مختزل
عضوي مثل الهيدروكينون أو البيروجالول فيختزل دقائق هاليد الفضة التي
تعرضت للضوء إلى فلز الفضة:



التثبيت: بعد الاختزال يثبت الفيلم بمالجته بمحلول ثيو كبريتات الصوديوم
(الميتو) لاذابة هاليد الفضة التي لم يختزل. ويسمى الفيلم بعد هذا بالسالب
لأن الاجزاء للثيئة في الجسم الأصل تكون الآن سوداء والاماكن السوداء
تكون الآن بيضاء على السالب:



لتطبع: تشبه هذه الخطوة خطوة تكوين السالب، ولكن حيث ان
الورق الحساس يضاء من خلال السالب فان الصورة تنعكس ثابته وتصح
مشابهة للجسم الأصلي، ويمكن استبدال الفضة على السالب بالذهب أو البلاتين

اهمية الفضة في الكيمياء التحليلية

ترسب ايونات الفضة بواسطة اليوديد والبروميد والكارومات والكبريتيد

والفوسفات والسيانيد معطية على الترتيب : يوديد الفضة الأصفر أو بروميد الفضة الأصفر أو كرومات الفضة الحمراء أو فوسفات الفضة الصفراء أو سيانيد الفضة الأبيض . وينوب سيانيد الفضة في زيادة من سيانيد البوتاسيوم مكوناً أرجنتو سيانيد ذائب .

الذهب ذ Gold Au

وجوده :

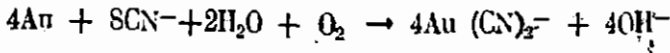
يوجد الذهب في الطبيعة في الحالة الفلزية منتثراً خلال الصخور ، ولكنه يوجد عادة في عروق الكوارتز أو الرمل . ويحتوى الذهب الطبيعي على الفضة وبعض الفلزات البلاتينية . ويوجد الذهب أيضاً متحداً على هيئة تلوريد أو تلوريد مزدوج مع الفضة .

استخلاص الذهب :

يستخلص الذهب الفلزى بطريقة الغسيل washing بالماء حيث يمكن فصل الدقائق الترابية الخفيفة عن دقائق الذهب الثقيلة .

وفي طريقة الملمعة يغسل الذهب على الواح من النحاس الملمع فيذوب نصف الذهب . وتسلخ طبقة ملمع الذهب بين الحين والحين ثم يقطر الزئبق في موجات من الحديد وبعد ذلك ينقى الذهب المتبقى .

وتشبه طريقة السيانيد نفس الطريقة المستخدمة في حالة الفضة بحيث يستخلص الفلزان مع بعضهما ففيها تعالج الخامات السحوقة بسيانيد الصوديوم أو البوتاسيوم مع إمرار تيار من الهواء الذى يتمبر من ضروريات التفاعل :



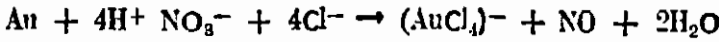
يفصل الذهب من المحلول بواسطة الزنك . ويحتوى الذهب المستخلص على شوائب من الفضة وغيرها من الفلزات مثل الرصاص والنحاس والزنك مما يستلزم تنقيته . وتجرى عملية التنقية بالتحليل الكهربائى أو بإذابة الشوائب بالكيماويات . ويتكون الاليكتروليت من مخلوط من حمض الكلوروزدهيك وحمض الهيدروكلوريك مع استخدام الذهب غير النقى كصعد ، أما المهبط فو عبارة عن شرائط من الذهب النقى ، فيذوب للصعد فى المحلول وترسب الذهب على المهبط .

وإذا عولج الذهب بـحمض النتريك أو الكبريتيك ذابت الفضة مع الشوائب ، ولكن فصل الفضة بالأحماض يكون غير ممكن إذا زادت نسبة الذهب عن ٢٥ ٪ . فإذا قلت نسبة الفضة عن ذلك وجب صهر الذهب مع الكمية اللازمة من الفضة .

خواص الذهب :

الذهب فلز أصفر لين يعتبر أكثر الفلزات ليونة . ويمكن تحويله إلى الواج رقيقة جدا من $\frac{1}{300000}$ من البوصة كما يمكن شد جرام من الذهب إلى سلك طوله ١ ميل والفلز طرى إلى حد يجعله غير صالح للملح النقود ، ومن ثم يلزم سبكه مع النحاس أو أى فلز آخر . ويحتوى سبائك الذهب الصفراء على النحاس أما السبائك البيضاء فتحوى على البلاتيوم والزنك والنيكل .

والذهب فلز خامل لا يتحد مباشرة مع الأكسجين ولا يتآكل فى الهواء ولا يتأثر بأى واحد من الأحماض أو القلويات . ولكنه يتفاعل مع حمض السيلنيك ويذوب بسهولة فى الماء الملكي :



كما يذوب في محلول الكلور ومحاليل السيانيد في وجود الهواء .
والذهب فلز اتصال تحتوى ذرته على اليكترون واحد ، ولكنه يعطى
سلسلتين من الاملاح يكون في إحداها أحادى التكافؤ وفي الاخرى ثلاثى
التكافؤ :

ف عندما يذوب الذهب في الماء الملكي يتكون حمض الكلوروأوريك
 $\text{HAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. وإذا سخن هذا الحمض فقد حمض الهيدروكلوريك
وتكون كلوريد الذهبك الاحمر AuCl_3 . وإذا رفعت درجة الحرارة حتى
 175°C تحول إلى كلوريد الذهبوز AuCl . وخاصية التفكك هذه من أهم
مميزات أملاح الذهب ، لأنها تنحل بالحرارة . وعند إذابة كلوريد الذهبوز
في الماء ، يحدث تفاعل تأكسد — اختزال ذاتى إلى كلوريد الذهبك
والذهب .

ويعطى الذهب أكسيدين هما أكسيد الذهبوز وأكسيد الذهبك ، وهى
تقابل هيدروكسيدات الذهبوز AuOH وهو قاعدة ضعيفة وهيدروكسيد
الذهبك Au(OH)_3 وهو متردد الخواص ، إذ يتفاعل في وجود القلويات
كحمض ضعيف ، و يذوب فيها معطياً الأورات مثل NaAuO_2 . وتذوب
مركبات الذهبوز والذهبك في محاليل السيانيد مكونة السيانيدات المترابطة
 NaAu(CN)_2 ، NaAu(CN)_4 على التناظر .

ويمكن الكشف عن الذهب بطريقة بنفسجى كاسيوس purple of Cassius
بمعالجة محلول الذهب المخفف بكلوريد القصديروز فينفصل الذهب على هيئة
غروى ذو لون بنفسجى قائم .