كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : كيمياء لا عضوية٤

المحاضرة : السادسة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

٩

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الفصل التاسع

عناصر الفصيلة الأولى (IB)

فصيلة النحاس

9-1- مقدمة نظرية:

تضم الفصيلة IB كلاً من عناصر النحاس Cu والفضة Ag والذهب Au. تحوي ذرات هذه العناصر على إلكترون واحد في الطبقة الإلكترونية السطحية nS وعلى عشرة إلكترونات في الطبقة $(n-1)d$ تحت السطحية. تظهر العناصر الثلاثة حالات الأكسدة الأحادية (+1) والثنائية (+2) والثلاثية (+3). ولكن درجة الأكسدة (+1) تكون مميزة للفضة و(+2) مميزة للنحاس و (+3) مميزة للذهب. ويتمتع النحاس بلون أحمر والفضة بلون أبيض والذهب بلون أصفر، وهي عناصر ذات شبكة مكعبة متمركزة الوجوه. ولعناصر فصيلة النحاس كثافة ودرجة انصهار أعلى إذا ما قورنت مع عناصر فصيلة المعادن القلوية وذلك لأنها تحتوي في المدار d قبل الأخير عشرة إلكترونات ونتيجة لضعف الحجب الإلكتروني للمدار d فإنه يسبب صغر ذرات عناصر فصيلة النحاس ومن ثم ازدياد طاقات التشرد وفيما يلي بعض الثوابت الخاصة لهذه العناصر:

العنصر	Au	Ag	Cu
الكثافة: غ/سم^3	19.3	10.5	8.94
القساوة (الماس=10)	2.5	2.7	3
S^0 جول (درجة مطلقة. مول)	47.5	42.5	33.1
الناقلية الكهربائية	40	59	57
الناقلية الحرارية (الماء=1)	35	49	46
درجة الانصهار المئوية	1046.49	961.2	1084.5
درجة الغليان المئوية	2947	2170	2540
ΔH^0_{298} كيلو جول/مول	366.6	283.6	339.6

ومن الخواص الهامة لهذه العناصر والتي لها معنى عملي كبير، ناقليتها العالية للحرارة والكهرباء. وتتصف بقابلية سحب ومطاوعة جيدة لاسيما الذهب حيث يمكن من 1 غ سحب سلك طوله يصل إلى 3 كيلومترات. تكون عناصر هذه الفصيلة كيميائياً ثابتة في الشروط العادية ويزداد هذا الثبات وفق الترتيب: نحاس ← فضة ← ذهب.

يتفاعل النحاس وحده مع الأكسجين مباشرة إذ يتكون في درجة الحرارة الحمراء Cu_2O ويتفاعل Cu و Ag مباشرة مع الكبريت، يتأكسد النحاس في الهواء الجوي ويتغطى سطحه بطبقة متراصة من الكربونات الأساسية الخضراء

(الزنجار) على سطحه، وفي حال وجود كبريت الهيدروجين في الهواء تتغطى الفضة بطبقة رقيقة سوداء من Ag_2S . هذا ولا يتفاعل النحاس وقريناه مع الهيدروجين لأن ذرات هذه العناصر تقع تحت الهيدروجين في السلسلة الكهركيمياوية.أما الحموض المؤكسدة فيمكنها أن تؤثر على هذه العناصر، إذ يذوب النحاس والفضة في حمض الآزوت المركز وحمض الكبريت المركز والساخن:

$$3Cu + 8NHO_3 \xrightarrow{\text{مخفف}} 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3 \xrightarrow{\text{مركز}} 2NO_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

ويذوب الذهب في H_2SO_4 المركز والساخن، ومع ذلك يعد محلول HCl المشبع بالكلور وكذلك الماء الملكي أفضل مذيبين للذهب. ففي الحالتين يحدث التفاعل على حساب أكسدة الذهب بالكلور الذري وتشكيل معقد شاردي من جراء ذلك.

$$Au + HNO_3 + 4HCl \rightarrow H[AuCl_4] + NO + 2H_2O$$

$$Au + 3Cl + HCl \rightarrow H(AuCl_4)$$

لا يتأثر النحاس والفضة والذهب بالقلويات في غياب المؤكسدات. تذوب عناصر هذه الفصيلة في محاليل السيانيدات الأساسية في وجود الأكسيجين:

$$4Au + O_2 + 8CN^- + 2H_2O \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

وعلاوة على ذلك، يذوب النحاس في وجود الأكسجين في محاليل النشادر المائية أيضاً.

$$4Cu + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O \rightarrow 4[Cu(NH_3)]^+ + 4OH^-$$

$$[Cu(NH_3)_4]^+ + e^- \rightarrow Cu + 2NH_3$$

يشكل النحاس والفضة والذهب سبائك سواءٌ بعضها مع بعض أو مع الكثير من المعادن الأخرى.ومن أهم سبائك النحاس البرونز (90% Cu و 10% Sn) وكذلك سبائك قطع النقود (قطع نقدية نحاسية 95% Cu و 5% Al وقطع نقدية فضية

(Cu %80 و Ni %20) يحضر النحاس بعمليات تعدينية حرارية من خامات كبريتية مثل $CuFeS_2$ وفق المعادلة التالية:

$$2CuFeS_2 + 5O_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$$

تعالج خامات الفضة عادة بطريقة السيانيد إذ إن الفضة كالذهب تنحل في المحلول المائي لسيانيد الصوديوم بوجود الأكسجين فتتشكل الشاردة المعقدة $[Ag(CN)_2]^-$ وفق المعادلة:

$$4Ag + 8CN^- + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4[Ag(CN)_2]^- + 4OH^-$$

ومن ثم ترسب الفضة من المحلول بإرجاعها بغبار الزنك وفق المعادلة:

$$2[Ag(CN)_2]^- + Zn \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-} + 2Ag$$

وتنقى الفضة بالتحليل الكهربائي.

ولفصل الذهب عن الرمل والحجارة يلجأ إلى غسل المخلوط وجرفه بالماء، ثم إذابة Au في الزئبق السائل وتقطير الملغمة بعد ذلك، وأفضل طريقة لفصل الذهب هي طريقة السيانيد كما في حالة الفضة التي تقوم على إذابة Au في محلول $NaCN$ وتتم الإذابة هذه نتيجة الأكسدة بأكسجين الهواء ثم التحول إلى المعقد $Na[Au(CN)_4]$ وأخيراً يفصل الذهب من هذا المعقد بوساطة الزنك:

$$2Na[Au(CN)_4] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

سنستعرض فيما يلي مركبات عناصر فصيلة النحاس وفق درجة أكسدتها:

9-1-1 - درجة الأكسدة (+1) :

تأخذ هذه العناصر وهي في درجة الأكسدة (+1) التشكيل الإلكتروني d^{10} وكما أشرنا سابقاً فإن درجة الأكسدة 1+ مميزة للفضة ونادراً ما تظهر عند النحاس والذهب. ومركبات النحاس (I) والفضة (I) والذهب (I) مواد بلورية صلبة وشبيهة بالأملاح ومعظمها لا يذوب في الماء وتتكون مركبات الفضة (I) من التفاعل المباشر بين عناصرها أما مركبات النحاس (I) والذهب (I) فتتكون بإرجاع المركبات

الموافقة للنحاس الثنائي والذهب الثنائي وتكون مركبات الفضة (الذوابة في الماء مثل $AgNO_3$ و $AgClO_4$ و $AgCO_3$ والضعيفة الذوبان مثل Ag_2CO_3 و Ag_2SO_4 وغيرها) هي الأكثر ثباتاً نسبياً بين أملاح العناصر (I).

إن معقدات العناصر المذكورة ضعيفة الثبات ما عدا المعقدات النشادرية لكل من الفضة والنحاس فهي ثابتة لذلك معظم مركبات النحاس الأحادي والفضة الأحادية تذوب بسهولة في الماء بوجود النشادر.

$$CuCl + 2NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2](OH)$$

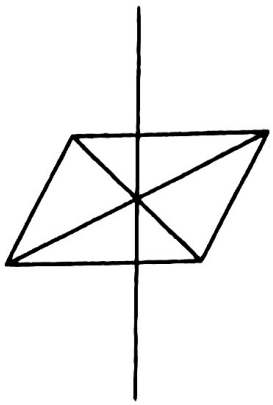
تذوب أكاسيد هذه العناصر في المحاليل المركزة للقلويات:

$$Cu_2O + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2Na[Cu(OH)_2]$$

تتفكك معظم مركبات النحاس الأحادي والفضة الأحادية والذهب الأحادي بسهولة أثناء التسخين الخفيف أو بفعل الضوء. ولهذا تحفظ عادة في زجاجات عاتمة ويستفاد من حساسية هاليدات الفضة للضوء في تحضير مستحلبات حساسة للضوء أيضاً. ونترات الفضة $AgNO_3$ لها أهمية كبيرة نظراً لأنها تستخدم في تحضير جميع مركبات الفضة الأخرى. ويستعمل أكسيد النحاس (I) في تلوين الزجاج وفي صناعة أنصاف النواقل.

9-1-2 - درجة الأكسدة (+2) :

تعتبر درجة التأكسد الثنائية للنحاس هي الأهم والأكثر ثباتاً، وشاردة النحاس الثنائي Cu^{2+} لها التركيب الإلكتروني d^9 وتحتوي على إلكترون مفرد واحد ، ولذا فإن مركباته تكون ملونة وبارامغناطيسية. وكبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$ وكثير من أملاح النحاس الثنائي المائية ذات لون أزرق والشاردة المعقدة $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ لها شكل ثماني وجوه مشوه حيث تتواجد رابطتان طويلتان وأربع روابط قصيرة الشكل (1) .



الشكل رقم (1)

ويرجع هذا التشوه إلى أن المدار dz^2 يكون ممتلئاً بإلكترونين في حين أن المدار dx^2-y^2 يحتوي على إلكترون واحد وهذا يمنع اقتراب المرتبطات في اتجاه $+z$ ، $-z$ إلى شاردة النحاس وذلك بالمقارنة مع تلك المقتربة في اتجاه $+x,-x,+y,-y$ (ظاهرة جان _ تيلر) وهذا التشوه شائع بين مركبات النحاس مثل هاليدات النحاس CuX_2 التي لها نفس بنية الروتيل (TiO_2).

تكوّن مركبات النحاس الثنائية شوارد معقدة مع النشادر. والأملاح اللامائية لكبريتات النحاس $CuSO_4$ وفلوريد النحاس CuF_2 ذات ألوان بيضاء نظراً لأن المرتبطات فيها ضعيفة ولا تسبب انقساماً كبيراً للمجال البلوري بين مستويات الطاقة ولكن فعلياً فإن جميع معقدات النحاس الثنائي إما أن تكون زرقاء أو خضراء.

9-1-3 - درجة الأكسدة (+3) :

إن درجة الأكسدة (+3) مميزة للذهب وتكون مركبات الذهب +3 ديامغناطيسية وتعرف للذهب +3 المركبات التالية:

المركب	Au_2O_3	AuF_3	$AuCl_3$	$AuBr_3$	$Au(OH)_3$
اللون	بني مسود برتقالي		أحمر	بني غامق	بني محمر

لا يذوب في الماء المركبان $AuCl_3$ و $AuBr_3$ ويعتبر $AuCl_3$ المادة الأساسية في الحصول على مركبات الذهب الأخرى وهو يحضر بتفاعل مسحوق الذهب مع فائض من Cl_2 في الدرجة 200 مئوية

إن هاليدات الذهب (+3) وأكسيده وهيدروكسيده امفوتيرية (مذبذبة) تغلب عليها الصفات الحمضية، فمثلاً يذوب $Au(OH)_3$ بسهولة في القلويات مكوناً:

$$NaOH + Au(OH)_3 \rightarrow Na[Au(OH)_4]$$

كما أن ذوبان $Au(OH)_3$ في الحموض يتم نتيجة تشكل شوارد معقدة سالبة:

$$Au(OH)_3 + 4HNO_3 \rightarrow H[Au(NO_3)_4] + 3H_2O$$

تعرف للنحاس (+3) والفضة (+3) مركبات فلورية مثل $K_3[CuF_6]$ الأزرق و $K[AgF_4]$ الأصفر وعند أكسدة $Cu(OH)_2$ في وسط قلوي يتكون نحاسات الصوديوم:

$$2Cu(OH)_2 + NaOCl + NaOH \rightarrow 2NaCuO_2 + NaCl + 3H_2O$$

ونشير أخيراً إلى أن جميع مركبات النحاس والفضة والذهب الذوابة هي مركبات سامة.

9-1-4 - مركبات الذهب (V) :

تم الحصول بتفاعل الذهب مع فلوريد الكريبتون (II) على خماسي فلوريد الذهب AuF_5

$$2Au + 5KrF_2 \rightarrow 2AuF_5 + 5Kr$$

وخماسي فلوريد الذهب مادة بلورية لونها بني محمر وتتصف بخواص حمضية وتتفاعل مع الفلوريدات مكونة فلوريد الذهب (V).

تعتبر مركبات الذهب V مؤكسدات قوية جداً فمثلاً يستطيع AuF_5 أكسدة الزينون XeF_2 :

$$AuF_5 + XeF_2 \rightarrow XeF_4 + AuF_3$$

9-2- العمل المخبري:

- المواد اللازمة :

مسحوق الفحم – أكسيد النحاس II – محاليل ممددة و محاليل مركزة من الحموض التالية : (حمض كلور الماء ، حمض الكبريت ، حمض الآزوت) – مسحوق النحاس – قطع نحاس – زهر الكبريت – محلول كلوريد النحاس – كحول إيتيلي – كبريتات النحاس – هيدروكسيد الصوديوم 5 % – كبريت الهيدروجين – محلول ماءات الأمونيوم – ملح هيدروكربونات البوتاسيوم – ملح كربونات النحاس – حمض خل – خل ثلجي – كبريتيت الصوديوم بلورية – ملح كلوريد الصوديوم – ملح البوراكس – محلول تيوكبريتات الصوديوم – تيوسيانات الصوديوم أو الأمونيوم – بروميد البوتاسيوم – تيار من غاز ثاني أكسيد الكبريت – محلول يود البوتاسيوم – محلول فورم ألدهيد 10% – ماءات أمونيوم مركزة – محلول نترات الفضة 0.1N – محلول كرومات البوتاسيوم – محلول كربونات الصوديوم – محلول كرومات البوتاسيوم – محلول كلوريد الفضة – بروميد الفضة – يوديد الفضة – كلوريد القصديري II

- تحضير النحاس من أكسيد النحاس (II):

امزج قليلاً من أكسيد النحاس (II) مع مسحوق الفحم النباتي، ضع المزيج في أنبوب اختبار ثم ثبته بوساطة ملقط على حامل معدني، وسخن المزيج على لهب قوي. لاحظ انطلاق الغاز وتشكل النحاس بسبب إرجاع أكسيد النحاس (II) . اكتب معادلة التفاعل.

- تفاعل النحاس مع الحموض:

خذ ستة أنابيب وضع في كل أنبوب قليلاً من مسحوق النحاس، ثم أضف إلى الأنابيب الست محاليل ممددة ومحاليل مركزة من الحموض التالية: حمض كلور الماء، حمض الكبريت، حمض الآزوت. سخن الأنابيب على نار هادئة. هل يذوب مسحوق النحاس في الحموض الثلاثة المستخدمة؟ لاحظ لون المحاليل الناتجة ورائحة الغازات المنطلقة. اكتب معادلات التفاعل الحاصلة.

- تفاعل النحاس مع الأكسجين والكبريت والكلور:

أ- خذ قطعة صغيرة من النحاس بوساطة ملقط وسخنها على لهب مصباح بنزن. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب- امزج قليلاً من مسحوق النحاس والكبريت، ثم ضع المزيج الناتج في أنبوب اختبار وسخن بلطف. ثم أضف قليلاً من حمض كلور الماء الممدد. ما الغاز المنطلق؟

ج - عرض قطعة نحاسية مفضضة للتسخين حتى الاحمرار، ثم ضعها في كأس زجاجي يحوي الكلور. ماذا تلاحظ؟

- الخواص المرجعة للنحاس :

آ - خذ قطعة من معدن النحاس وضعها في أنبوب اختبار ثم اسكب فوقها حوالي 3 مل من حمض الآزوت المركز. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلة التفاعل.

ب - إرجاع شاردة النحاس بوساطة معدن النحاس:

اسكب في أنبوب اختبار 6-8 قطرات من محلول كلوريد النحاس $CuCl_2$، وحجماً مساوياً من حمض كلور الماء المركز، ثم ضع في الأنبوب بضع قطع من خراطة النحاس. سخن المحلول حتى الغليان ثم تابع الغليان بهذه الدرجة من الحرارة حتى اختفاء اللون الأخضر. فيتشكل في المحلول مركب معقد صيغته: $H[CuCl_2]$ وهو ضعيف الثبات ويتفكك بسهولة عند تمديد المحلول بالماء.

- أكسدة الكحول الايتلي بوساطة النحاس:

اسكب في أنبوب اختبار حوالي 2 مل من الكحول الايتيلي ثم سخن شريطاً من النحاس محضراً على شكل نابض. وبرده قليلاً ثم اغمسه في الكحول داخل الأنبوب. أعد هذه العملية 3-4 مرات. ماذا يتشكل على سطح الشريط النحاسي؟ اكتب معادلة التفاعل.

9-2-1- مركبات النحاس (II) :

أ - تحضير أكسيد النحاس **(II)**:

خذ 1 مل من محلول النحاس الساخن وأضف إليه قليلاً من محلول هيدروكسيد الصوديوم 5% وذلك للحصول على راسب من أكسيد النحاس (II). حرك المزيج الناتج قليلاً، وسخنه لمدة خمس دقائق. ماذا تلاحظ؟ اغسل الراسب الناتج عدة مرات وافصله بالإبانة عن شوارد الكبريتات ثم رشحه وجففه في مجفف أو سخنه على حمام رملي لمدة 200- 300 درجة مئوية. اكتب معادلة التفاعل.

ب - تفاعل أكسيد النحاس **(II)** مع الحموض:

خذ أنبوبي اختبار وضع في كل منهما 1-2 غ من أكسيد النحاس (II) ثم أضف إلى الأنبوب الأول 6-8 نقاط من حمض كلور الماء 2 نظامي، وإلى الأنبوب الثاني 6-8 نقاط من حمض الكبريت 2 نظامي. سخن ثم لاحظ التغيرات الحاصلة في الأنبوبين. اكتب معادلات التفاعل.

ج - تحضير هيدروكسيد النحاس **(II)**:

ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول أحد أملاح النحاس الثنائي بتركيز 0.5 نظامي، ثم أضف إليه 3 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم أو الصوديوم بتركيز 2 نظامي. سخن الأنبوب، لاحظ تشكل راسب. ما لونه؟ اكتب معادلة التفاعل.احتفظ بالناتج للتجارب اللاحقة .

د - تفاعل هيدروكسيد النحاس **(II)** مع كل من الحموض والأسس:

وزع الراسب السابق في أربعة أنابيب اختبار ثم أضف إلى الأنبوب الأول زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم المركز، سخن بلطف، لاحظ تغير لون المحلول . أضف إلى الأنبوب الثاني محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 2 نظامي وإلى الأنبوب الثالث محلول حمض الكبريت بتركيز 2 نظامي. في أي الأنابيب الثلاثة

ينحل هيدروكسيد النحاس. اكتب معادلة التفاعل. سخن الأنبوب الرابع حتى الغليان و اكتب ملاحظاتك .

هـ – تحضير كبريتيد النحاس $CuS(II)$:

خذ أنبوب اختبار وضع فيه 3–4 نقاط من محلول كبريتات النحاس (II) أو كلور النحاس 0.5(II) نظامي ثم أضف إليه نفس الكمية من محلول ملح كبريت الصوديوم. ما لون الراسب الناتج (CuS). جرب انحلالية هذا الراسب في حمض الآزوت المركز. اكتب معادلة التفاعل.

و – تحضير كربونات النحاس الهيدروكسيدية :

ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول كبريتات النحاس الممدد ثم أضف إليه 2 مل من محلول كربونات الصوديوم 10% . لاحظ تشكل كمية زائدة من شوارد OH^- نتيجة حلمهة Na_2CO_3 . وبالتالي تشكل راسب حسب التفاعل التالي :

$$2Cu^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow (CuOH)_2CO_3 + CO_2$$

ز – تحضير كلوريد النحاس $CuCl_2.2H_2O(II)$:

ضع في بوتقة خزفية 14 مل من حمض كلور الماء المركز و 4 مل من حمض الآزوت المركز و 14 مل من الماء. ثم أضف إلى للمزيج 5 غ من مسحوق النحاس وسخن بلطف حتى ذوبان المعدن. سخن المزيج على حمام مائي وبخر حتى بداية البلورة، برد ثم رشح البلورات المتشكلة بوساطة قمع بوخنر وجففها على ورقتي ترشيح واحفظها على زجاجة ساعة واتركها في الهواء. ماذا يحدث؟

ح – تحضير كبريتات النحاس النشادرية :

اسكب في أنبوب اختبار 2–3 مل من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ثم أضف إليها من 5–7 قطرات من محلول ماءات الأمونيوم لاحظ تشكل راسب من كبريتات النحاس النشادرية.

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH \rightarrow Cu_2(OH)_2SO_4 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

ويمكن كتابة هذه المعادلة كما يلي:

$$2[Cu(OH_2)_4]SO_4 + 2NH_4OH \rightarrow [Cu_2(OH_2)_2(OH)_2]SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

لاحظ انحلال هذا الراسب عند إضافة زيادة من ماءات الأمونيوم وتشكل محلول أزرق هو معقد يسمى كبريتات النحاس النشادرية:

$$[Cu_2(OH_2)_2(OH)_2]SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH \rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 10H_2O$$

احتفظ بمحتويات هذا الأنبوب إلى التجربة التالية.

- تفكك كبريتات النحاس النشادرية:

أضف إلى المحلول الأزرق المتشكل لديك في التجربة السابقة قليلاً من حمض الآزوت المركز HNO_3 حتى زوال اللون الأزرق الغامق. إن هذه الظاهرة تفسر تفكك المعقد النحاسي الناتج حسب المعادلة التالية:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4HNO_3 \rightarrow CuSO_4 + 4NH_4NO_3$$

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4HNO_3 + 5H_2O \rightarrow CuSO_4.5H_2O + 4NH_4NO_3$$

ط - تحضير الملح المعقد لكبريتات رباعي أممين النحاس **II** :

حل 1 غ من مسحوق الزاج النحاسي في 5 مل من الماء المقطر ، أضف إلى المحلول الناتج محلول النشادر المركز حتى يختفي العكر الناتج (انحلال الراسب المتشكل) ، حرك المحلول جيداً ، أضف إليه 5 مل من الإيتانول ، اترك المحلول مدة نصف ساعة . رشح البلورات البنفسجية ثم اغسلها بالكحول . حل البلورات الناتجة في 3 مل ماء و اقسم المحلول قسمين ، أضف إلى القسم الأول قليلاً من محلول كبريت الصوديوم ، تشكل الراسب من CuS

أضف إلى القسم الثاني محلول هيدروكسيد الصوديوم ، لا يتشكل راسب . لماذا ؟

ي - تحضير المعقد $KCuCl_3$

حل 2 غ من هيدروكربونات البوتاسيوم $KHCO_3$ في 10 مل من الماء الساخن. أضف من السحاحة حمض كلور الماء 5 نظامي حتى يصبح المحلول

حمضياً، أي يحول ورقة عباد الشمس إلى اللون الأحمر.

أضف حجماً من حمض كلور الماء الذي حضرته سابقاً يساوي ضعف الحجم الذي احتجت إليه. أشبع المحلول بكربونات النحاس 2-3 غ ثم رشح. يحوي المحلول الآن النسب المطلوبة من كلوريد البوتاسيوم. اغل المحلول على اللهب حتى يصبح الحجم نصف الحجم الأصلي. ضع البيشر في حمام مائي بحيث يكون مستوى سطح ماء الحمام فوق مستوى سطح المحلول ويجب ألا تقل درجة حرارة المحلول عن 75 درجة مئوية ، وعندما يصبح السائل لزجاً أضف حوالي 5 مل من حمض الخل الثلجي المسخن سابقاً إلى الدرجة 100 درجة مئوية. امزجه جيداً ثم دع البيشر يبرد في مجفف فيه حمض الكبريت المركز.

أبن حمض الخل ثم اغسل البلورات الناتجة بحمض الخل. تخلص من حمض الخل الباقي بالكلوروفورم ثم جفف البلورات في مجفف يحوي ماءات البوتاسيوم. إن الملح المعقد الناتج بلورات إبرية لونها بني محمر، ميالة إلى أخذ الرطوبة حيث تتحول إلى محلول أخضر.

ك - تحضير الملح المضاعف لكبريتات النحاس و الأمونيوم :

$(NH_4)_2SO_4.CuO_4.6H_2O$:

ضع في كأس زجاجي 1غ من الزاج النحاسي $CuSO_4.5H_2O$ مع 1 غ من كبريتات الأمونيوم ثم أضف 12 مل ماء ، سخن المزيج حتى ذوبان الملح ثم برده ببطء لتنفصل بلورات زرقاء فاتحة .

9-2-2- - مركبات النحاس (I) :

- تحضير أكسيد النحاسي Cu_2O ودراسة خواصه:

أ - حضر محلولاً حجمه 50 مل يحتوي على 6 غ من كبريتيت الصوديوم البلورية $Na_2SO_3.7H_2O$ و 5غ من كلوريد الصوديوم. اغل المحلول ثم أضف إليه من السحاحة 25 مل من محلول يحوي 10 غ من كبريتات النحاس البلورية $CuSO_4.5H_2O$ في 100 مل من الماء. ما لون الراسب تشكل؟ هل يبقى هذا

الراسب؟ برد المحلول ثم ضعه في قمع الفصل واجعله يجري ببطء إلى محلول يحوي 10 غ من البوراكس $Na_2B_4O_7.10H_2O$ في 200 مل من الماء مع العلم أن محلول البوراكس يجب أن يغلي في أثناء الصب. ما لون الراسب المتشكل؟ استمر في الغليان 30 دقيقة. ما لون البلورات المتشكلة؟

دع المحلول يهدأ. اغسل الراسب بالماء البارد جيداً ثم رشحه. اغسل بكمية قليلة جداً من الأسيتون. واترك الراسب يجف في فرن درجة حرارته 100م. ما وزن الراسب؟

ب – تحضير هيدروكسيد النحاسي $CuOH$

ضع في أنبوب اختبار 3–4 نقاط من محلول كلور النحاسي II تركيزه 0.5 نظامي. ثم أضف إليه 5–6 نقاط من محلول الفورم الدهيد 10% رج الأنبوب جيداً ثم سخنه حتى الغليان. عند استمرار التسخين لاحظ تشكل راسب أحمر اللون من أكسيد النحاسي Cu_2O. اكتب معادلة تفاعل تشكل هيدروكسيد النحاس I. ومعادلة تفككه أثناء التسخين.

جـ – ضع في أنبوب اختبار 2 مل من محلول فهلنغ A (محلول كبريتات النحاس) ، أضف إليه 2 مل من محلول فهلنغ B (محلول طرطرات الصوديوم و البوتاسيوم) ، لاحظ تغير لون المحلول . أضف إلى المحلول الناتج من 4–5 نقاط من محلول الغليكوز $C_6H_{12}O_6$.لاحظ تشكل راسب أصفر اللون من CuOH ، الذي يتحول خلال الغلي الزائد إلى راسب أحمر من Cu_2O .

اقسم الراسب الناتج في أربعة أنابيب اختبار ، أضف إلى الأنبوب الأول 1 مل من حمض الكبريت المركز .سجل ملاحظاتك . ماذا يحصل في المحلول و في الراسب ؟

أضف إلى الأنبوب الثاني كمية من حمض كلور الماء المركز نقطة تلو النقطة إلى أن ينحل الراسب الأبيض المتشكل ، ما تركيبه ؟

أضف إلى كلٍ من الأنبوبين الثالث و الرابع محلول النشادر المركز إلى أن ينحل الراسب ، اغلق أحد الأنبوبين بسدادة محكمة و اترك الأنبوب الثاني مفتوحاً . رج كلا الأنبوبين بشدة .

هل يتغير لون المحلول ؟ علل ذلك و اكتب معادلات التفاعل .

- **تحضير كلوريد النحاسي** $CuCl$ **ودراسة خواصه :**

أ - مرر غازاً في زجاجة تحوي محلولاً ساخناً حجمه 35 مل ويحوي 12.5 غ من كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$ و 6 غ من كلوريد الصوديوم. اجعل السدادة لها فتحتان وخض المحلول بين وقت وآخر.

لاحظ كيف يتبدل لون السائل في الزجاجة. تابع امرار غاز SO_2 لفترة ما. أغلق الزجاجة. خض السائل من وقت إلى آخر مع فتح الفلينة قليلاً. عند نهاية الإرجاع برد المحلول لدرجة حرارة الغرفة وذلك بوضع الزجاجة في ماء بارد. اتركها مدة نصف ساعة. ثم أضف إليها 5 مل من الماء وسخن في حمام مائي.

اطرد كل كمية SO_2 بتيار من غاز الكربون أو الهواء. كيف يتغير لون المحلول بعد التبريد؟ رشح السائل واغسل الراسب بقليل من الكحول الايتيلي ثم الأسيتون. جفف البلورات وافحصها تحت المجهر.

بـــ - ضع في أنبوب اختبار 3 مل من محلول كلوريد النحاس ثم أضف 1 مل من حمض كلور الماء المركز و حوالي غراماً واحداً من النحاس على شكل قطع صغيرة ناعمة . سخن محتوى أنبوب الاختبار إلى أن يتحول اللون من الأخضر إلى الأصفر . خذ عدة نقاط من المحلول و أضفه إلى أنبوب اختبار فيه 1 مل ماء ، إذا تلون هذا الماء باللون الأزرق السماوي تابع التسخين إلى أن ينتهي التفاعل .

بعد ذلك اسكب المحلول في كأس زجاجي يحوي على 100مل ماء مقطر بارد لاحظ تشكل راسب أبيض من CuCl .رشح الراسب المتشكل على قمع بوخنر.

اقسم ورقة الترشيح الحاوية على الراسب إلى ثلاثة أقسام ، اترك القسم الأول معرضاً للهواء ، لاحظ تغير لون كلوريد النحاسي . علل ذلك .

ضع القسم الثاني في أنبوب اختبار و أضف إليه كمية قليلة من محلول النشادر المركز .

ضع القسم الثالث في أنبوب اختبار و أضف إليه كمية قليلة من حمض كلور الماء .سجل ملاحظاتك، اكتب معادلات التفاعل الحاصلة .

- تحضير كبريتيد النحاسي Cu_2S

أضف إلى قليل من محلول كبريتيد النحاس الزرقاء بضع قطرات من محلول ثيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ مع التحريك المستمر حتى زوال اللون الأزرق. يتشكل لديك ثيوكبريتات النحاسي ضعيفة التشرد. سخن المحلول الناتج حتى الغليان ثم أضف إليه بضع قطرات من الماء ولاحظ ظهور راسب أسود اللون من كبريتيد النحاسي. اكتب معادلة التفاعل.

- **تحضير تيوسيانات النحاسي** $CuSCN$

يشكل سلفوسيانيد البوتاسيوم أو الأمونيوم مع كبريتات النحاس راسباً يدعى سلفوسيانيد النحاس. جرب ذلك. ما لون هذا الراسب؟ إذا ما ترك هذا الراسب فترة طويلة فإنه يتحول إلى سلفوسيانيد النحاسي، ويمكن تحويله أيضاً بشكل أسرع إلى سلفوسيانيد النحاسي بإضافة مركب مرجع له كمحلول كبريتيت الصوديوم Na_2SO_3. جرب ذلك. ما لون الراسب الجديد الناتج؟ اكتب معادلات التفاعل.

- **تحضير بروميد النحاسي** $CuBr$

حضر محلول الزاج النحاسي $CuSO_4.5H_2O$ وبروميد البوتاسيوم بإضافة ماء مقطر ساخن حتى الدرجة 80م. مرر عبر هذا المحلول تياراً من ثاني أكسيد الكبريت. وبرد المحلول عند توقف ظهور زيادة من الراسب مع الاستمرار في تمرير تيار من SO_2. عندها يلاحظ ظهور بلورات صفراء فاتحة. رشح هذه البلورات في مكان مظلم، ثم اغسلها بالكحول. وجففها في أنبوب محكم الإغلاق دون أن تعرضها للضوء.

يمكن كتابة هذا التفاعل على الشكل التالي:

$$2CuSO_4 + 2KBr + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2CuBr \downarrow +2H_2SO_4 + K_2SO_4$$

- تحضير يوديد النحاسي CuI

ضع في أنبوب اختبار 3-4 نقاط من محلول كبريتات النحاس II تركيزه 0.5 نظامي أضف إلى الأنبوب نفس الكمية من يوديد البوتاسيوم. لاحظ تشكل راسب وتلون محتويات الأنبوب بلون أصفر. بماذا تفسر ظهور اللون الأصفر؟ أضف إلى الأنبوب بضعة نقاط من كبريتيت الصوديوم حتى اختفاء اللون الأصفر. اكتب معادلة التفاعل.

- تحضير كلوريد ثنائي أمين النحاسي $Cu(NH_3)_2Cl$

ضع 1 غ من كلوريد النحاسي في كل من أنبوبي اختبار جافين تماماً. ثم املأ الأنبوبين تماماً دون ترك أي فراغ محلول النشادر (يحضر بإضافة حجم من ماءات الأمونيوم المركزة إلى حجمين ماء) وأغلق الأنبوبين بسرعة بسدادتين من المطاط.

حرك حتى تذوب الرواسب في كلا الأنبوبين ولاحظ لون المحلول. فرغ ثلثي السائل من أحد الأنبوبين. خض الباقي من السائل في الأنبوب حيث ينحل فيه الهواء الموجود داخل الأنبوب. قارن لون المحلول الذي انحل فيه الهواء بالخض مع لون المحلول في الأنبوب الآخر. علل ماذا حدث واكتب المعادلة.

9-2-3- مركبات الفضة :

- تحضير أكسيد الفضة Ag_2O

خذ في أنبوب اختبار 0.5-1 مل من محلول نترات الفضة 0.1 نظامي وأضف إليه 1 مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم. لاحظ ظهور راسب من Ag_2O. اقسم الراسب ثلاثة أقسام. أضف إلى القسم الأول من الراسب محلول حمض الآزوت وأضف إلى القسم الثاني محلول هيدروكسيد الصوديوم وإلى القسم الثالث محلول النشادر. ماذا تلاحظ؟ اكتب معادلات التفاعل.