المحاضرة 27 من 30

طريقة فولهارد: التسحيح غير المباشر بالترسيب

Volhard's Method · Indirect (Back) Titration

أهداف المحاضرة

1. يشرح الطالب فكرة التسحيح الرجعي (غير المباشر).
2. يكتب تفاعلات طريقة فولهارد ويعرف دور أيون الحديديك.
3. يحسب تركيز الكلورايد من بيانات التسحيح الرجعي.

ملاحظة حول مصدر هذه المحاضرة

تذكر الملزمة طريقة فولهارد بوصفها الطريقة غير المباشرة التي تستخدم أيون الحديديك Fe^{3+} والثايوسيانات SCN^-، دون تجربة عملية. التفاصيل أدناه من المراجع القياسية للتحليل الحجمي، لإكمال صورة تسحيحات الترسيب.

فكرة الطريقة

في طريقة فولهارد لا نسحّح الكلورايد مباشرة، بل:

1. نضيف إلى العينة **حجماً معلوماً وزائداً** من $AgNO_3$ القياشي، فيترسب الكلورايد كله على هيئة AgCl ويبقى فائض من Ag^+.
2. نسحّح الفائض من Ag^+ بمحلول قياشي من ثايوسيانات البوتاسيوم KSCN (أو الأمونيوم).
3. الدليل هو أيون الحديديك Fe^{3+} (من شبّ الحديديك)، الذي يكوّن مع أول زيادة من SCN^- معقداً **أحمر** ذائباً.

Ag^+ (excess) + Cl^- → AgCl↓ (white)

Ag^+ (remaining) + SCN^- → AgSCN↓ (white)

Fe^{3+} + SCN^- → $[FeSCN]^{2+}$ (red, end point)

SCN^- الفائض: يُسحّح بـ	Cl^- يتفاعل مع (المطلوب)

المضافة $AgNO_3$ مجموع ملي مكافئات

شكل 1: فكرة التسحيح الرجعي

الحسابات

$$\text{meq } Cl^- = \text{meq } AgNO_3 \text{ (total)} - \text{meq KSCN}$$

$$N(Cl^-) \times V(\text{sample}) = N(Ag) \times V(Ag) - N(SCN) \times V(SCN)$$

مثال محلول

أُضيف 20 ml من $AgNO_3$ 0.05 N إلى 10 ml من عينة كلورايد، ثم سُحّح الفائض فاحتاج 6.0 ml من KSCN 0.05 N.

$$\text{meq Ag (total)} = 0.05 \times 20 = 1.0$$

$$\text{meq SCN} = 0.05 \times 6.0 = 0.3$$

$$\text{meq } Cl^- = 1.0 - 0.3 = 0.7 \;\rightarrow\; N(Cl^-) = 0.7 / 10 = 0.07 \text{ N}$$

مميزات الطريقة ومحدداتها

المميزات	المحددات
• تُجرى في **وسط حامضي** (حامض النتريك)، وهذا ضروري ليبقى Fe^{3+} ذائباً، ويمنع تداخل أيونات مثل الكاربونات والفوسفات التي تترسب مع الفضة في الوسط المتعادل. • تصلح لتقدير الأيونات التي لا يمكن تسحيحها مباشرة.	• AgCl أكثر ذوباناً من AgSCN، فقد يتفاعل الراسب مع SCN^- ويختفي اللون الأحمر. الحل: ترشيح AgCl قبل التسحيح الرجعي، أو تغطيته بطبقة من النتروبنزين. • تحتاج محلولين قياسيين بدلاً من واحد.

أسئلة تطبيقية مع الإجابة

س1: لماذا تسمى طريقة فولهارد طريقة غير مباشرة؟

لأننا لا نسحّح الكلورايد نفسه، بل نسحّح الفائض من نترات الفضة بعد تفاعله، ثم نحسب الكلورايد بالطرح.

س2: ما لون نقطة الانتهاء في طريقة فولهارد؟ وما المادة المسؤولة عنه؟

أحمر، بسبب المعقد الذائب $[FeSCN]^{2+}$.

س3: أُضيف 25 ml من $AgNO_3$ 0.1 N إلى عينة، واحتاج الفائض 7.5 ml من KSCN 0.1 N. احسب عدد ملي مكافئات الكلورايد ووزنه.

$\text{meq } Cl^- = 2.5 - 0.75 = 1.75$؛ $\text{wt} = 1.75 \times 35.45 / 1000 = 0.062$ g

أساس المحتوى: ذكر طريقة فولهارد في ملزمة التحليل الحجمي العملي، المرحلة الأولى، إعداد م. آلاء عبد الواحد جاسم. التفاصيل والحسابات والأمثلة إضافة من المراجع القياسية للتحليل الحجمي.