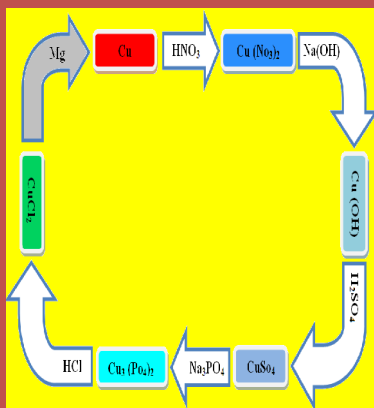
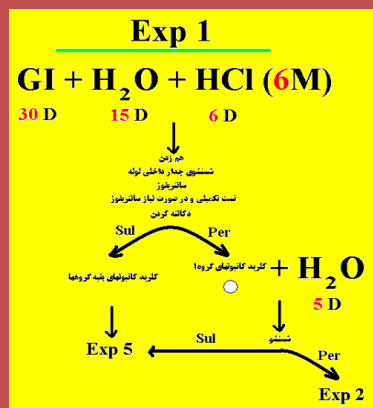
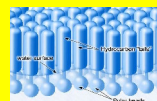


آشنایی مقدماتی با شیمی عمومی عملی و شناسایی کیفی کاتیونها و آنیونهای معدنی





آشنایی مقدماتی

با شیمی عمومی عملی

و

شناسایی کیفی

کاتیونها و آنیونهای معدنی



تالیف : سید حسن کاظمی ریابی



انتشار این نسخه از کتاب الکترونیکی متعلق به سایت آموزا است
Amoozaa.ir

سرشناسه : کاظمی ریایی ، سید مسن ، ۱۳۵۴
عنوان و نام پدیدآور : آشنایی مقدماتی با شیمی عمومی عملی و
شناسایی کیفی کاتیونها و آنیونهای معدنی
مشفصات نشر : تهران: رهپویان فرد، ۱۳۹۰.
مشفصات ظاهری : ۱۲۸ ص.: مصور، جدول، نمودار .
شابک : : 978-600-92207-1-7
وضعیت فهرست نویسی : فیا
موضوع : شیمی _ آزمایش ها _ راهنمای آموزش عالی
رده بندی دیویی : ۵۴۰/۷۸
شماره کتابشناسی ملی : ۲۶۸۰۷۴۶

انتشارات رهپویان فرد : ۳۶۱۸۰۳۷۷۸۰۰۲۱۷۷۸-۰۹۱۲۱۹۵۸۷۱۸

تهران : نارمک میدان ۲۱ - کوی جاوید پلاک ۶ - وب سایت انتشارات



قیمت: ۵۰۰۰ تومان

بنام خدا

همانگونه که در سرفصل **آزمایشگاه شیمی عمومی ۱** بیان شده است، هدف از گذراندن این درس، **فراگرفتن اصول کار در آزمایشگاه شیمی و کسب تجربیات مقدماتی در زمینه شیمی** می باشد. تنوع رشته (شیمی، زیست شاسی، زمین شناسی، فیزیک، مهندسی شیمی، مهندسی مکانیک، مهندسی متالورژی، مهندسی اتومکانیک، مهندسی منابع طبیعی و...) دانشجویانی که کسب این مهارت برای آنها ضروری است، ایجاب می کند برنامه ریزی تدریس، اولاً: شامل مقدماتی مفید و کاربردی برای آشنایی ابتدایی دانشجو بوده و ثانیاً: ساده، روان و دقیق ابعاد مختلف کار عملی را بیان نماید تا از سردرگمی و اشتباه وی جلوگیری شود. فصل اول (که در سال ۱۳۸۲ به لطف و عنایت خداوند بزرگ و بهره گیری از تجربیات اساتید محترم برای اولین بار تنظیم گردید) برآورد این هدف را در نظر دارد.

فصل دوم (که برای اولین بار در سال ۱۳۸۳ تنظیم گردید) به **آزمایشگاه شیمی عمومی ۲** می پردازد. هدف از گذراندن این درس، **فرا گرفتن اصولی تجزیه کیفی معدنی** می باشد. آشنایی عملی زود هنگام دانشجویان شیمی با شیمی توصیفی عناصر (که متأسفانه طی سالهای بعدی تحصیل تکرار نمی شود) ایجاب می کند، برنامه ریزی تدریس شامل توضیحات علمی کافی جهت توجیه رخدادهای شیمیایی اتفاق افتاده باشد تا درک عمیقی از مفاهیم تئوری شیمی بدست آید. در این راستا پس از ۱۷ ترم تدریس این درس، مجموعه حاضر با اصلاحات و ویرایش جدید، جهت استفاده دانشجویان عزیز تقدیم می گردد. انتظار می رود همکاران گرامی و دانشجویان عزیز با ارائه پیشنهادات سازنده، اینجانب را سرافراز نمایند.

سید حسن کاظمی

(زمستان ۱۳۹۰)

فهرست

صفحه	عنوان
	فصل اول
۱	پیشگفتار
۵	وسایل عمومی
۷	بررسی قانون بقای جرم
۱۳	تعیین عدد آووگادرو
۱۷	بررسی قوانین گازها
۲۱	کاربرد قوانین گازها
۲۴	تعیین تغییر آنتالپی خنثی شدن کلریدریک اسید با آمونیاک
۲۹	تیتراسیون اسید-باز
۳۵	بررسی سرعت واکنشهای شیمیایی
۳۹	الکترولیز سولفوریک اسید
۴۲	تجزیه وزنی مس (II) اکسید
۴۶	کروماتوگرافی کاغذی
	فصل دوم
۵۰	پیشگفتار
۵۲	وسایل عمومی
۵۳	نکات ایمنی و تکنیکهای آزمایشگاهی
۵۶	شناسایی کاتیونهای گروه یک
۵۶	رسوبگیری گروه یک
۶۰	جدانمودن سرب از نقره و جیوه
۶۱	تشخیص سرب
۶۱	جدانمودن و تشخیص نقره از جیوه I
۶۴	شناسایی کاتیونهای گروه دو
۶۴	رسوبگیری گروه II

۶۸	جداکردن زیر گروه IIA از IIB
۷۱	جداسازی و شناسایی سرب
۷۳	جداسازی و شناسایی بیسموت
۷۵	شناسایی مس و کادمیوم
۷۷	رسوبگیری سولفید کاتیونهای IIB
۷۸	جداکردن جیوه و آرسنیک از آنتیمون و قلع
۷۹	جداکردن آرسنیک از جیوه و شناسایی آن
۷۹	شناسایی جیوه II
۸۱	شناسایی آنتیمون و قلع
۸۴	شناسایی کاتیونهای گروه سه
۸۴	رسوبگیری کاتیونهای گروه III
۸۶	جداکردن زیر گروه IIIA از IIIB
۸۸	محلول سازی کاتیونهای III A
۸۹	شناسایی آهن
۹۰	شناسایی کبالت
۹۱	شناسایی نیکل
۹۱	شناسایی منگنز
۹۲	جداکردن و شناسایی آلومینیوم
۹۴	جداکردن و شناسایی کرم و روی
۹۶	شناسایی کاتیونهای گروه چهار
۹۶	رسوبگیری کاتیونهای گروه IV
۹۷	جداسازی و شناسایی باریم
۹۸	جداسازی و شناسایی استرنسیوم
۹۹	شناسایی کلسیم
۱۰۰	شناسایی کاتیونهای گروه پنج
۱۰۰	شناسایی منیزیم
۱۰۱	شناسایی سدیم و پتاسیم
۱۰۳	شناسایی آمونیوم

۱۰۴	شناسایی آنیونها
۱۰۴	شناسایی سولفیت
۱۰۵	شناسایی کربنات
۱۰۶	شناسایی سولفات
۱۰۶	شناسایی اکزالات
۱۰۷	شناسایی فسفات
۱۰۷	شناسایی برات
۱۰۸	شناسایی یدید
۱۰۸	شناسایی برمید
۱۰۹	شناسایی کلرید
۱۰۹	شناسایی نیتريت
۱۱۰	شناسایی نترات
۱۱۲	منابع

پیشگفتار فصل اول

بسیاری از مفاهیم نظری در علوم تجربی (فیزیک، شیمی، زمین‌شناسی، زیست‌شناسی و...) ریشه در مشاهده‌ی آزمایشگاهی پدیده‌ها و برهم‌کنش مواد و عناصر بر یکدیگر دارد. با نگرشی به تاریخ علوم تجربی، می‌توان دریافت که اهمیت فراوان آزمایش و تجربه باعث شده‌است که بیشتر وقت دانشمندان و محققین برجسته، در آزمایشگاه‌ها، صرف پژوهش گردد. دانشی که اکنون در اختیار ماست حاصل اندازه‌گیری‌های طاقت‌فرسا، تلاش مستمر و فراوان برای یافتن پاسخ سؤالات و روشن نمودن تاریکی‌هاست.

با این همه آزمایش و تجربه زمانی ارزشمند و لذت بخش خواهد بود که به نکاتی چند که زیربنای کار آزمایشگاهی بوده و رعایت آنها در تمام مواقع از ساده‌ترین آزمایشها تا پیچیده‌ترین آنها، کاملاً ضرورت دارد توجه نماییم:

نظافت:

رعایت نظافت در آزمایشگاه و ضمن کار با وسایل مختلف الزامی است. در غیر اینصورت باعث خطای آزمایش و گاهی اوقات به نتیجه نرسیدن آن می‌شود، بنابراین قبل از شروع آزمایش، از تمیز بودن وسایل کار اطمینان حاصل کنید. بهتراست همیشه دستمال تمیزی همراه داشته باشید. در صورت نیاز ظروف آزمایش را ابتدا با آب معمولی و مواد شوینده کاملاً تمیز نموده، سپس با مقدار کمی آب مقطر شستشو دهید (در جلساتی که می‌بایست از آب مقطر استفاده شود، قبل از شروع کار یک آبفشان را برای مصرف خود پر از آب مقطر نمایید). در پایان هر آزمایش میز کار و وسایل استفاده شده را کاملاً تمیز نموده، سپس تحویل دهید.

نظم و ترتیب:

حضور به موقع در آزمایشگاه و اطلاع از توضیحات اولیه که قبل از انجام آزمایش بیان می‌شود، بسیار بااهمیت می‌باشد. ضروری است فقط وسایل کار خود را، آنهم مرتب و منظم روی میز آزمایش قرار دهید. چنانچه وسایلی روی میز وجود دارد که به کار شما مربوط نمی‌شود، از دست زدن به آنها خودداری نمایید.

ضمناً وسایل و موادی که باید مشترکاً بکار برده شوند را بعد از استفاده فوراً به جای خود بازگردانید تا موجب سردرگمی دیگران نشود. هنگام کار با صحبت‌های متفرقه، مانع آزمایش دیگران و مختل شدن نظم آزمایشگاه نشوید.

نکات ایمنی:

در آزمایشگاه‌های شیمی غالباً وسایل و ظروف شیشه‌ای ظریف و گرانبه‌ایمورد استفاده قرار می‌گیرد لذا ضمن کار با آنها دقت کافی داشته باشید. چون این وسایل متعلق به دوره خاصی نیست و باید سالهای متمادی مورد استفاده قرار گیرد، در نگهداری آنها کمال دقت را بکار ببرید. بدیهی است چنانچه وسیله‌ای در اثر بی‌احتیاطی خراب یا شکسته شود، دانشجو موظف است مشابه آن را تهیه و تحویل آزمایشگاه دهد. دریدو ورود به آزمایشگاه با محل و طرزاستفاده تجهیزات ایمنی نظیر جعبه کمک‌های اولیه خروجی اضطراری، شیر اصلی گاز، فیوز برق و کپسول آتش نشانی آشنا شوید، تا در صورت لزوم بتوانید بدون اتلاف وقت شخصاً از آنها استفاده کنید. کار با مواد شیمیایی را محتاطانه انجام دهید زیرا بعضی از آنها مانند اسیدسولفوریک و سود، خورنده و برخی نظیر اتر و استن قابل اشتعال و یا مانند هیدروژن قابل انفجارمی باشند. ممکن است گروهی هم مانند دی اکسید نیتروژن سمی باشند (آزمایش باید در زیر هود انجام گیرد). بنابراین از لمس کردن، بوییدن و چشیدن مواد شیمیایی بدون تجویز دستور کار خودداری نمایید. در صورت تماس با مواد شیمیایی موضع تماس را با آب فراوان یا ماده شستشو دهنده مناسب بشویید.

از حرارت دادن و ضربه زدن به مواد قابل انفجار بدون در نظر گرفتن تمهیدات لازم جداً خودداری کنید. از دست زدن به وسایل شیشه‌ای که حرارت داده‌اید یا قراردادن آنها در جای سرد بپرهیزید. محل سوختگی‌ها را به هیچ وجه با آب نشویید و از پماد سوختگی استفاده نمایید. درآزمایشگاه برای خاموش کردن آتش شدید، با حفظ خونسردی از کپسول آتش نشانی استفاده نمایید(هیچگاه از آب استفاده نکنید). چنانچه آتش سوزی‌های ناشی از برق وگاز باشد، ابتدا جریان را قطع و سپس آتش را خاموش کنید.

بدون روپوش، عینک ایمنی و کفش مناسب در آزمایشگاه حاضر نشوید. **بخاطر داشته باشید که بی احتیاطی شجاعت نیست و گاهی زیانهای جبران ناپذیری به دنبال خواهد داشت.**

دقت و حوصله:

در ضمن انجام هر آزمایش باید تغییرات جزئی و کلی و به عبارت دیگر پدیده‌های جدید با دقت زیر نظر قرار گیرد. اطلاعات شما که مبتنی بر مشاهدات شماست در صحت نتایج و ارزشیابی آنها کاملاً موثر است. چه بسیار اتفاق می‌افتد که عدم دقت و عجله در انجام کار موجب اشتباه و اتلاف وقت شده و ناگزیر شوید آزمایش را چند بار متوالی تکرار نمایید.

نتیجه گیری:

به منظور نتیجه گیری بهتر از کار عملی، دستور کار را دقیقاً مطالعه کرده و در صورت امکان برای اطلاع بیشتر در مورد آزمایش از منابع دیگر نیز استفاده نمایید. بهتر است خلاصه‌ای از آنچه قرار است انجام دهید یادداشت نمایید. همچنین مشاهدات، عملیات و محاسبات مربوط را در برگه‌ای یادداشت نمایید. هدف آزمایش را در نظر گرفته و نتایج حاصله را با دقت و منصفانه در گزارش کار خود بنویسید.

گزارش کار:

در انتهای هر جلسه آزمایش (که فردی یا گروهی انجام داده اید) گزارشی مقدماتی (شامل نتایج بدست آمده یا موارد خواسته شده) تهیه و قبل از خروج از آزمایشگاه تحویل دهید. در ابتدای جلسه بعد نیز گزارش کار نهایی مربوط به کار قبلی را که در منزل تدوین نموده اید، تحویل دهید. این گزارش در برگیرنده موارد زیر است:

۱- مشاهدات، واکنشها یا محاسبات خواسته شده (به ترتیب مراحل انجام).

۲- پاسخ به سوالات.

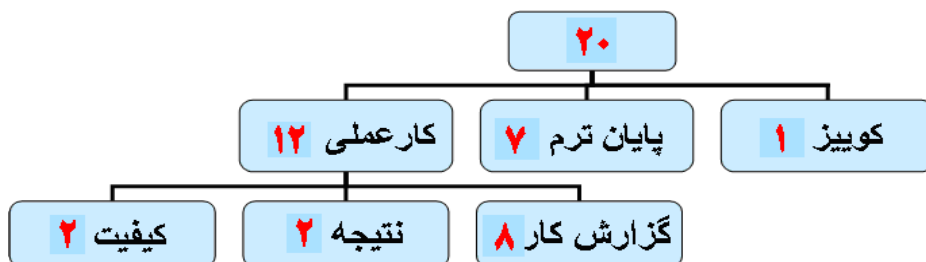
۳- تفسیر نتایج بدست آمده و بررسی عوامل خطا.

۴- کاربردهای آزمایش و پیشنهادهای سازنده (اختیاری).

ارزشیابی:

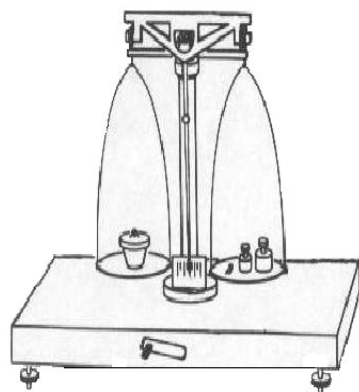
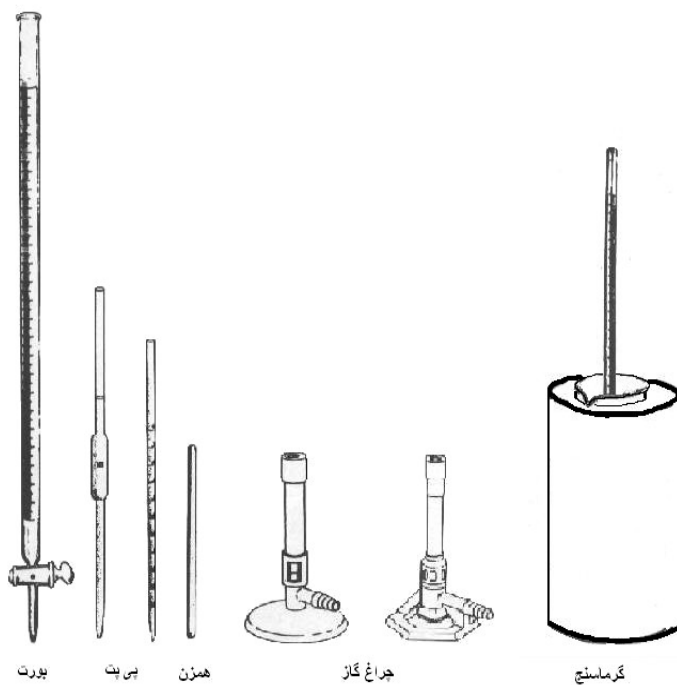
نمره نهایی با توجه به کیفیت کار (آمادگی علمی، عملی و رعایت نکات مطرح شده) و میزان حصول به نتایج مورد نظر (اهداف آزمایش ها) همچنین چگونگی تنظیم گزارش کار و سرانجام، امتحانات اخذ شده (کوییز و پایان ترم) محاسبه می‌شود.

تقسیم بندی نمره آزمایشگاه شیمی عمومی ۱

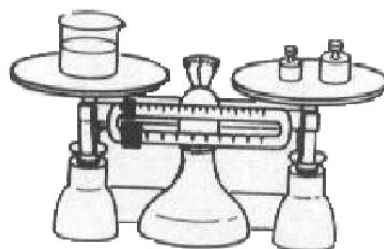


یادداشت

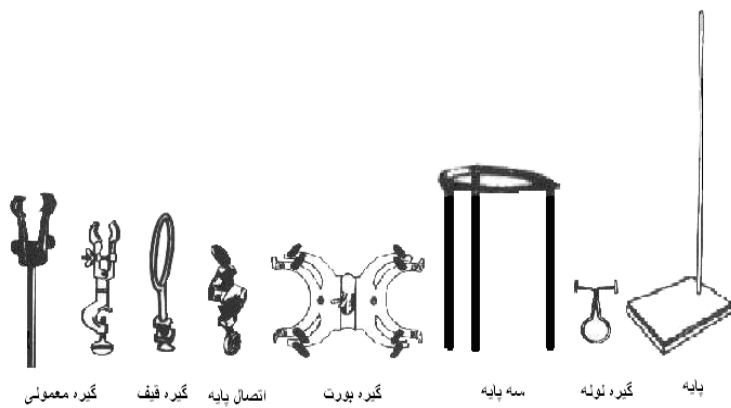
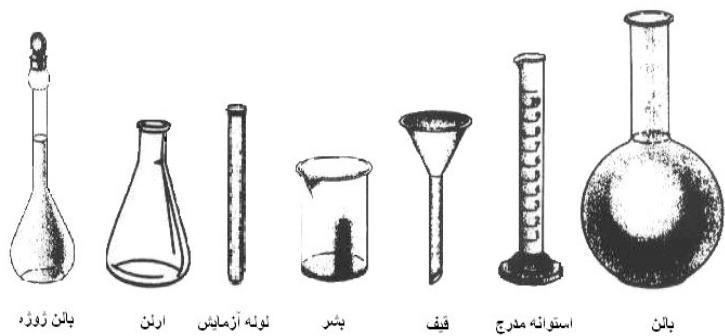
وسایل عمومی



ترازی مسکوبی



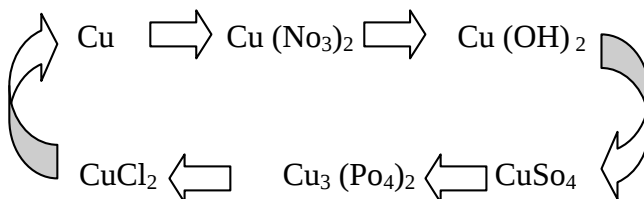
ترازی دو کفه ای



بررسی قانون بقای جرم

هر چند وجود عوامل متعدد باعث تفاوت واکنشهای شیمیایی با یکدیگر شده است، ولی پیروی آنها از یکسری قوانین خاص، جالب توجه می‌باشد. قانون بقای جرم که یکی از این قوانین می‌باشد و توسط لاوایزه (A, Lavoisier) در سال ۱۷۸۹ م کشف شد، بیانگر این واقعیت می‌باشد که در جریان یک واکنش شیمیایی معمولی، تغییر قابل ملاحظه‌ای در جرم روی نمی‌دهد. به عبارت دیگر، مجموع جرم محصولات برابر مجموع جرم مواد اولیه می‌باشد. این قانون برای تمام واکنشهای شیمیایی (غیرهسته‌ای) معتبر است. بعدها این قانون بصورت قانون بقای جرم و انرژی تصحیح شد.

در آزمایش اخیر طی ۶ مرحله روی جرم مشخصی از فلز مس، تبدیلات زیر صورت گرفته و در پایان فلز مس بازیابی و مقایسه جرمی صورت می‌گیرد.

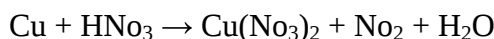


وسایل: هود، بشر ۲۵ ml و ۱۵۰ ml، استوانه مدرج ۱۰۰ ml، ارلن ۲۵۰ ml، قطره‌چکان، قیف، همزن شیشه‌ای، کاغذ صافی، کاغذ تورنسل، ترازو، آبفشان، پایه، گیره قیف و گیره اتصال به پایه.

مواد: مس (مفتول)، منیزیم (براده)، نیتریک اسید (14M)، کلریدریک اسید (6M)، سولفوریک اسید (2 M)، سود (8 M) و سدیم فسفات (1M).

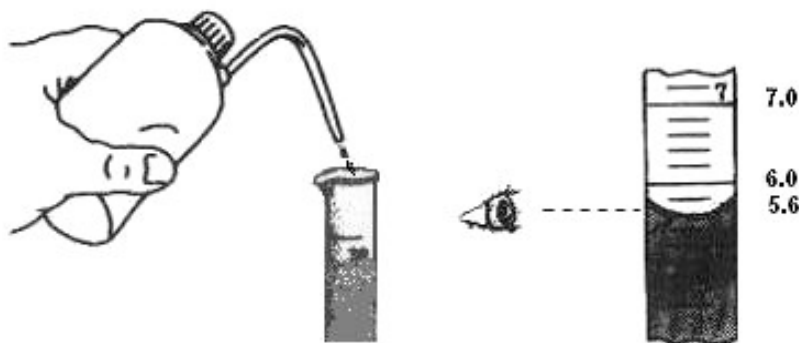
روش کار:

مرحله اول: تهیه مس (II) نیترات



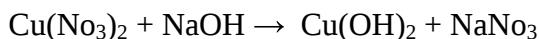
مفتول مسی وزن شده (m_1) را تحویل گرفته و درون بشر بزرگ بیندازید و بشر را زیر هود بگذارید.

حدود ۲ ml HNO_3 به آن بیفزایند. اجازه بدهید مس کاملاً در اسید حل شود (به رنگ محلول توجه کنید). با استفاده از استوانه مدرج ۴۰ ml آب مقطر را به محتویات بشر اضافه نمایید (شکل ۱-۱). محلول آبی رنگ حاوی $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ و بخارات خرمایی رنگ گاز NO_2 (سمی و آلوده کننده هوا) می باشد.



(شکل ۱-۱) ریختن آب در استوانه مدرج و خواندن حجم در وسایل حجم سنجی

مرحله دوم: تهیه مس (II) هیدروکسید

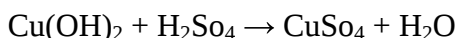


ضمن همزدن محلول داخل بشر با همزن شیشه‌ای، آن قدر NaOH به آرامی و قطره قطره به آن بیفزایید تا تمام مس محلول به رسوب آبی رنگ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ تبدیل شود (**تذکره ۱**). پایان واکنش با آبی شدن رنگ کاغذ تورنسل (محیط بازی) قابل تشخیص است. لذا پس از هر بار همزدن نوک همزن شیشه‌ای را با کاغذ تورنسل تماس دهید (**تذکره ۲**). به منظور جداسازی رسوب ۴۰ ml آب مقطر را با استفاده از استوانه مدرج به محتویات بشر افزوده و پس از همزدن، برای چند دقیقه اجازه بدهید رسوب کاملاً ته نشین شود. سپس مایع شفاف بالای رسوب را مستقیماً یا با استفاده از قطره چکان دکانته نمایید (مایع را ابتدا داخل استوانه مدرج بریزید تا اگر رسوبی همراه آن باشد بتوانید به بشر برگردانید).

تذکره ۱: در صورت افزایش سریع سود به محلول، بدلیل تشدید واکنش سود با نیتریک اسید اضافی، حرارت بالا رفته و $\text{Cu}(\text{OH})_2$ به CuO سیاه‌رنگ تجزیه می‌گردد.

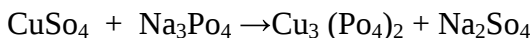
تذکره ۲: اگر بیشتر از مقدار لازم سود بیفزایید مقداری از $\text{Cu}(\text{OH})_2$ به کمپلکسی محلول تبدیل می شود.

مرحله سوم: تهیه مس (II) سولفات

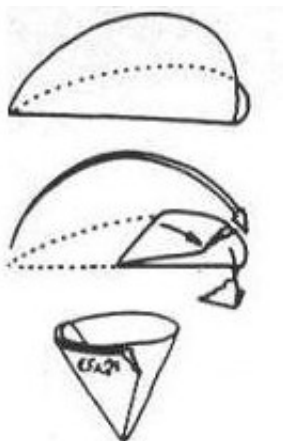


ضمن همزدن محتویات بشر با همزن شیشه‌ای، آن قدر H_2SO_4 به آرامی و قطره قطره به آن بیفزایید تا رسوب کاملاً حل شود. محلول آبی رنگ حاصله حاوی CuSO_4 می‌باشد.

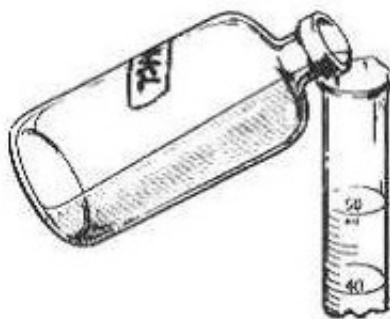
مرحله چهارم: تهیه مس (II) فسفات



$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ در محیط اسیدی محلول می‌باشد، لذا به منظور حذف H_2SO_4 اضافی از مرحله قبلی، ضمن همزدن محلول، NaOH را به آرامی و قطره قطره به آن بیفزایید تا مختصری رسوب $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ایجاد و باقی بماند. در ادامه با استوانه مدرج ۳۰ ml، Na_3PO_4 را به آرامی به محتویات بشر بیفزایید و هم بزنید (شکل ۱-۲). رسوب فیروزه‌ای رنگ حاصله $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ می‌باشد. قیف را داخل ارلن گذاشته، پس از آماده کردن کاغذ صافی (شکل ۱-۳) آنرا داخل قیف بگذارید و کمی آب مقطر روی آن بریزید تا درجای خود ثابت بماند.



(شکل ۱-۳) آماده کردن کاغذ صافی



(شکل ۱-۲) ریختن محلول در استوانه مدرج

محتویات بشر را با دقت روی کاغذ صافی خالی کنید (شکل ۱-۴). رسوب باقیمانده داخل بشر را با حداقل آب به درون کاغذ صافی منتقل نمایید (شکل ۱-۵) و اجازه دهید محلول شفاف از قیف خارج شود. سپس ارلن و قیف داخل آنرا به همان صورت برای ادامه آزمایش در جلسه آینده، تحویل بدهید.

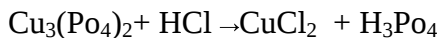


(شکل ۱-۵) انتقال باقی مانده رسوب روی کاغذ صافی



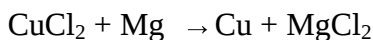
(شکل ۱-۴) انتقال مخلوط روی کاغذ صافی

مرحله پنجم: تهیه مس (II) کلرید



پس از نصب گیره قیف روی پایه، کاغذ صافی محتوی رسوب را تحویل گرفته، و با احتیاط درون قیف بگذارید. بشر بزرگ را زیر آن گذاشته و مقدار کمی آب مقطر روی کاغذ بریزید تا به دیواره قیف بچسبد. ۱۵ml HCl را (که درون استوانه مدرج ریخته‌اید) با استفاده از قطره‌چکان به آرامی و قطره قطره روی سطح بالایی رسوب در کاغذ صافی بریزید تا رسوب حل شود. این عمل را آنقدر ادامه دهید تا کل رسوب حل شود (اگر اسید تمام شد از محتویات بشر به جای آن استفاده کنید). سپس کاغذ صافی را با ۲۰ml آب مقطر که درون استوانه مدرج ریخته‌اید شستشو دهید (حین کار به تغییر رنگها دقت کنید). در انتها کاغذ صافی باید کاملاً سفید رنگ باشد. محلول آبی رنگ حاصله حاوی CuCl_2 می‌باشد.

مرحله ششم: بازیابی مس



مقدار کمی براده منیزیم را روی کاغذ ریخته و به آرامی داخل بشر محتوی CuCl_2 بریزید. با حوصله (بدون همزدن) اجازه بدهید واکنش صورت گرفته و منیزیم مصرف شود. این کار را چند بار تکرار نمایید تا رنگ آبی محلول از بین برود (تمام مس محلول بصورت رسوب قرمزآجری جدا شود). حبابهای خارج شده از سطح محلول (گاز هیدروژن) مربوط به واکنش منیزیم با HCl اضافی می باشد. اگر پس از بی رنگ شدن محلول، منیزیم باقی ماند. آنرا با افزایش چند قطره کلریدریک اسید غلیظ حذف نمایید. پس از خاتمه واکنش چنانچه رسوب مس روی سطح محلول شناور باشد، آنرا با کمک همزن، کاملاً ته نشین نمایید. مایع را مستقیماً یا با استفاده از قطره چکان، دکانته نمایید (مایع را ابتدا داخل استوانه مدرج بریزید تا اگر رسوبی همراه آن باشد بتوانید به بشر برگردانید). رسوب مس را (بدون همزدن) چهار بار، هر بار با حدود 15 ml آب مقطر شستشو داده (تذکر ۳) و در نهایت به بشر کوچک، که در فاصله انجام واکنش، وزن نموده اید منتقل نمایید (B_1). مشخصات خود را با مائیک روی بشر نوشته و تحویل بدهید. تا پس از خشک شدن کامل، آنرا (در جلسه آینده) توزین (B_2) و میزان مس بازیابی شده ($B_2 - B_1 = m_2$) را گزارش نمایید. **تذکر ۳:** چنانچه این کار به درستی انجام نشود، اثر حذف نکردن منیزیم اضافی و شستشوی ناقص پس از خشک شدن رسوب مس مشخص خواهد شد.

سوالات:

- ۱- به ترتیب معادلات شیمیایی تمام واکنشهایی که اتفاق می افتد، را نوشته و موازنه نمایید (حالت فیزیکی، رنگ مواد، ماهیت گرمایی و نوع هر واکنش را مشخص کنید).
- ۲- چگونه تشخیص می دهید که در هر مرحله از آزمایش کار پایان یافته و می توانید مرحله بعد را شروع کنید؟

۳- سوراخ شدن کاغذ صافی در مرحله چهارم و پنجم به ترتیب چه اثری در نتیجه آزمایش خواهد داشت؟

۴- پس از خشک شدن کاغذ صافی در مرحله چهارم، پودر سفید رنگی در لبه آن برجای می ماند، ترکیب آن چیست؟

۵- چه پیشنهادی برای سریعتر انجام گرفتن واکنشها در مرحله اول و ششم دارید؟

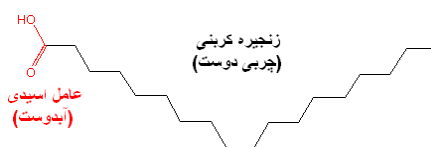
۶- چه عواملی باعث می شود جرم مس بازیابی شده، بیشتر از مقدار اولیه گردد؟

یادداشت

تعیین عدد آووگادرو

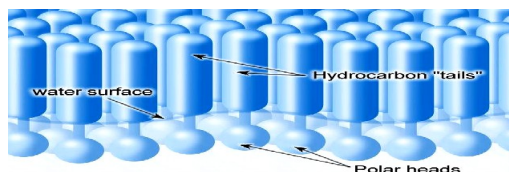
عدد $10^{23} \times 6.02252$ که یکی از کمیات ثابت در شیمی محسوب می‌شود، در سال ۱۹۰۹ م برای اولین بار توسط Perrin و Baptiste معرفی شد. آنها به پاس تحقیقات اولیه آووگادرو، در این خصوص، آنرا عدد آووگادرو نامیدند. این عدد که نشان دهنده تعداد ذره (ملکول، اتم، یون، الکترون و...) در یک مول از آن می‌باشد، از واحدهای اصلی سیستم SI به شمار می‌آید. روشهای متعددی برای تعیین این عدد وجود دارد که دقیقترین آنها از مطالعه کریستالهای سیلیکون، بوسیله اشعه X بدست آمده است.

ساده ترین روش شمارش تعداد ملکولها در تک لایه ایجاد شده توسط مقدار معینی از یک جسم می‌باشد. ماده انتخاب شده برای این منظور بایستی قادر باشد به ضخامت یک ملکول روی سطحی پخش گردد. اولئیک اسید ($C_{18}H_{34}O_2$) یک اسید چرب است که این قابلیت را دارد. اولئیک اسید دارای یک سر قطبی و یک سر غیرقطبی می‌باشد (شکل ۲-۱).



(شکل ۲-۱) ملکول اولئیک اسید

بخش آبدوست این ملکول ($COOH$) با آب پیوند هیدروژنی ایجاد کرده و قسمت چربی دوست (زنجیره کربنی) آن بر روی سطح آب معلق می‌ماند. می توان مولکولهای اولئیک اسید را تقریباً استوانه‌ای شکل در نظر گرفت. بنابراین سطحی از اسید که روی آب تشکیل شده برابر با مجموع سطوح قاعده استوانه‌هایی است که مبین تعداد ملکولها می‌باشد (شکل ۲-۲).



(شکل ۲-۲) آرایش ملکولها در سطح آب

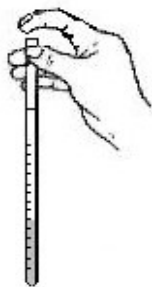
با این فرض که در این استوانه‌ها ارتفاع چهار برابر شعاع قاعده می‌باشد و با استفاده از دانسیته ($d=0.89\text{g/ml}$ ، جرم مولکولی ($MW=282.47\text{g/mol}$) اسیداولئیک، نسبت رقت آن با دی اتیل اتر و مساحت لایه ایجاد شده، عدد آوگادرو مشخص می‌گردد.

وسایل: تشت، صفحه شیشه‌ای، میکرو پی‌پت، ماژیک، ورق کاغذ، قیچی، خط کش و ترازو.

مواد: روغن سوخته موتور، اولئیک اسید رقیق شده با دی اتیل اتر (۱:۲۴).

روش کار:

- ۱- داخل تشت (پس از شستن دقیق با پودر رختشویی واطمینان از چرب نبودن آن) حدود 20 cm آب سرد بریزید و تشت را روی میز قرار دهید تا سطح آب آن ساکن شود (به آب داخل تشت دست نزنید).
- ۲- با استفاده از قطره‌چکان یک قطره روغن سوخته را نزدیک سطح آب و در مرکز تشت رها کنید. در صورتی که به درستی این کار را انجام دهید، قطره روغن بصورت دایره‌ای در سطح آب پخش خواهد شد.
- ۳- پس از چند بار تمرین کردن (شکل ۳-۲) و تمیز کردن نوک میکروپی پت، $1/10\text{ ml}$ از اسید رقیق شده را ضمن تماس دادن نوک میکروپی پت با سطح آب در مرکز تشت بریزید.



(شکل ۳-۲) نحوه استفاده از پی پت

اسید قشر روغن سوخته را کنار زده ولایه‌ای تقریباً دایره‌ای شکل بر روی سطح آب ایجاد خواهد کرد. (تبخیر حلال دی اتیل اتر در مدت کوتاهی صورت می‌گیرد، لذا درب ظرف حاوی اسید رقیق شده را فوراً ببندید).

۴- صفحه شیشه‌ای را به آرامی روی لبه تشت قرار دهید و سطح ایجاد شده را با ماژیک روی شیشه کپی کنید (کار را سریعاً انجام دهید تا سطح تغییر شکل ندهد).

۵- ورق کاغذ بزرگ را روی شیشه گذاشته و پس از کپی نمودن سطح رسم شده روی شیشه آنرا با قیچی جدا نمایید. جرم کاغذ بریده شده را با ترازو دقیقاً مشخص و گزارش نمایید (m_t). از همان کاغذ مربعی به ابعاد $10\text{ Cm} \times 10\text{ Cm}$ بریده و جرم آنرا نیز مشخص و گزارش نمایید (m_{100}).

محاسبات:

- ۱- با استفاده از نسبت جرم کاغذها، سطح لایه اسید (A) را تعیین کنید.
 - ۲- با استفاده از حجم اسید رقیق شده و نسبت حجم، حجم واقعی اسید (V) را تعیین کنید.
 - ۳- با استفاده از V و A طول ملکول اسید (ارتفاع: h) را تعیین کنید.
 - ۴- با استفاده از h شعاع قاعده (r) و سپس مساحت یک ملکول (a) را تعیین کنید.
 - ۵- با استفاده از A و a، تعداد ملکول‌های اسید (N) را تعیین کنید.
 - ۶- با استفاده از دانسیته اسید (d) و V، جرم اسید (m) را تعیین کنید.
 - ۷- با استفاده از m و جرم ملکولی اسید (MW) و N، مقدار عدد آووگادرو (N_0) را تعیین کنید (تذکره ۱).
- تذکره ۱:** واحد کلیه اعداد محاسبه شده را نوشته و فقط در مراحل ۷ و ۸ اعداد به دست آمده را تا دو رقم با معنا گرد کنید.

- ۸- خطای نسبی در تعیین N_0 را تعیین کنید (تذکره ۲). هر چند خطای زیادی در این آزمایش بدست خواهد آمد، معذالک با این وسایل ابتدایی اعداد بین 10^{22} تا 10^{24} قابل قبول خواهند بود.
- تذکره ۲:** نتیجه یک آزمایش کمی همواره شامل مقداری خطا می‌باشد. میزان تفاوت نتیجه حاصله از آزمایش (O) با مقدار واقعی آن (T) بیانگر صحت (Accuracy) آزمایش بوده که معمولاً بصورت زیر و با عنوان خطای نسبی (Relative Error) محاسبه می‌گردد.

$$R.E = [(O-T) / T] \times 100$$

سوالات:

- ۱- بازگذاشتن درب ظرف حاوی اسید رقیق شده و آغشته بودن نوک میکروپی پت به اسید، به ترتیب چه تأثیری بر نتیجه آزمایش خواهد داشت؟
- ۲- در مرحله تعیین تعداد ملکولها، از چه موردی صرف نظر شده است؟
- ۳- چگونه با نوشتن یک فرمول که شامل عددی ثابت و دو متغیر m_t و m_{100} می باشد، می توان عدد آووگادرو را درآزمایش اخیر محاسبه نمود؟ (اختیاری)

یادداشت

بررسی قوانین گازها

فشار (P)، حجم (V)، دما (T) و تعداد مول (n) متغیرهای فیزیکی هستند که مبین حالت یک ترکیب گازی می‌باشند. تعیین روابطی که بتوان این متغیرها را به هم مربوط نمود، مدت‌ها ذهن کنجکاو دانشمندان را بخود مشغول داشت. سرانجام این تلاش‌ها به نتیجه رسید و بویل (R. Boyle) در ۱۶۶۲ م، مشخص کرد که: در دمای ثابت، تغییر حجم مقدار معینی از یک گاز متناسب با عکس فشار آن می‌باشد.

$$V \propto 1/P \rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{ثابت: } n \text{ و } T)$$

در اواخر قرن ۱۶ م آمنتون (G. Amonton) مشخص کرد که: در حجم ثابت، تغییر فشار مقدار معینی از یک گاز متناسب با دمای (مطلق) آن می‌باشد.

$$P \propto T \rightarrow P_1 / T_1 = P_2 / T_2 \quad (\text{ثابت: } V \text{ و } n)$$

حدود یک قرن بعد شارل (J. Charle) در ۱۷۸۷ م، مشخص کرد که: در فشار ثابت، تغییر حجم مقدار معینی از یک گاز متناسب با دمای (مطلق) آن می‌باشد.

$$V \propto T \rightarrow V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \quad (\text{ثابت: } P \text{ و } n)$$

از ترکیب قوانین فوق، قانون ترکیبی بدست می‌آید که سه متغیر T, V, P را برای یک نمونه گازی به هم مربوط می‌کند.

$$V \propto T/P \rightarrow P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2 \quad (n : \text{ثابت})$$

اما اگر مخلوطی از گازهای مختلف موجود باشد، شرایط چگونه خواهد بود؟

دالتون (J. Dalton) در ۱۸۰۳ م، به سؤال این گونه پاسخ داد که: فشار کل مخلوطی از گازها (به شرط آنکه با هم واکنش ندهند) برابر با مجموع فشارهای جزئی آنهاست.

$$P_t = P_1 + P_2 + P_3 \dots$$

در این روابط واحد p, mmHg (torr), atm, Pas و بر حسب cm^3 (ml), lit, m^3 می‌باشد. دما

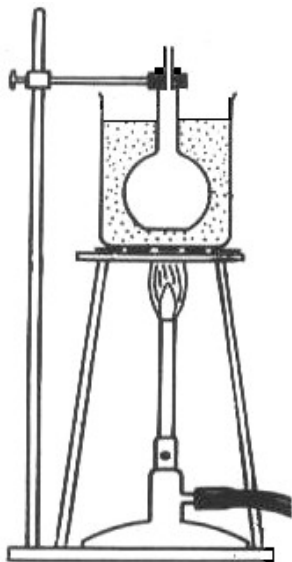
نیز بر حسب کلوین (Kelvin) بوده، که از رابطه ذیل بدست می‌آید:

$$\Theta^{\circ} + 273.15 = T^{\text{K}}$$

در آزمایشی که درصدد انجام آن هستیم، اثر کاهش حرارت و فشار بر روی حجم مقدار ثابتی هوا مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

وسایل: بالن ۲۵۰ ml (دارای درپوش لاستیکی حاوی لوله شیشه‌ای)، بشر ۱۰۰۰ ml، دماسنج جیوه‌ای، استوانه مدرج ۳۰۰ ml، سطل، چراغ گاز، سه پایه، توری نسوز، گیره بالن، اتصال پایه، پایه فلزی، فشارسنج.

روش کار:



۱- داخل بشر حدود ۵۰۰ ml آب ریخته و روی سه پایه قرار دهید.

۲- پس از محکم نمودن درب لاستیکی بالن (کاملاً خشک) آن را درون بشر محتوی آب (آنهم به گونه‌ای که با ته بشر تماس نداشته باشد) قرارداده، با گیره به پایه متصل نمایید و چراغ گاز را روشن کنید (شکل ۱-۳).

(شکل ۱-۳) دستگاه بررسی قوانین گازها

۳- پس از به جوش آمدن آب، دماسنج را داخل آب جوش (آنهم به گونه‌ای که با دیواره بشر تماس نداشته باشد) قرار داده و یک دقیقه بعد هنگامی که دما ثابت شد، آن را یادداشت نمایید (T_1). همچنین فشارجو را از روی فشارسنج بخوانید (P_1).

۴- دهانه لوله شیشه‌ای را با انگشت مسدود نموده، سپس چراغ گاز را خاموش کنید و بالن را از بشر خارج و از گیره جدا نمایید.

۵- در حالی که دهانه لوله را مسدود کرده‌اید، بالن را بصورت واژگون داخل آب سطل فرو برده و انگشت خود را از دهانه لوله بردارید تا آب به داخل آن کشیده شود.

۶- پس از پنج دقیقه، در حالیکه دهانه بالن همچنان به سمت پایین است آن را به آرامی از داخل آب خارج کنید تا اینکه آب داخل آن با آب سطل هم سطح گردد، سپس مجدداً دهانه لوله را با انگشت مسدود نموده و بالن را از آب خارج کنید و روی میز بگذارید. پس از برداشتن در پوش لاستیکی حجم آب داخل بالن را با استوانه مدرج مشخص نمایید (V).

۷- دماسنج را یک دقیقه داخل آب سطل گذاشته، دمای آن را یادداشت کنید (T_2). همچنین با استفاده از جدول فشار بخار آب، فشار جزئی آب (P_{H_2O}) در این دما را مشخص و پس از کسر آن از فشار جو (P_1) فشار ثانوی (P_2) را تعیین کنید (جدول ۱-۳).

°C	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
TORR	12.97	13.63	14.53	15.48	16.48	17.54	18.65	19.83	21.07	22.38	23.79
°C	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	40
TORR	25.21	26.74	28.35	30.04	31.82	33.70	35.66	37.73	39.90	42.18	55.32

(جدول ۱-۳) فشاربخار آب

۸- بالن را از آب سطل پر نموده و در پوش لاستیکی را روی آن محکم کنید (دقت کنید که لوله شیشه‌ای کاملاً مملو از آب بوده و حباب هوایی زیر درپوش لاستیکی محبوس نباشد).

۹- در پوش را برداشته و حجم آب داخل بالن و لوله را توسط استوانه مدرج مشخص نمایید (V_1). با توجه به آنکه حجم آب کشیده شده به داخل بالن (در اثر سرد شدن آن) مبین کاهش حجم گاز است، با کسر V از V_1 حجم ثانوی گاز (V_2 عملی) مشخص می شود.

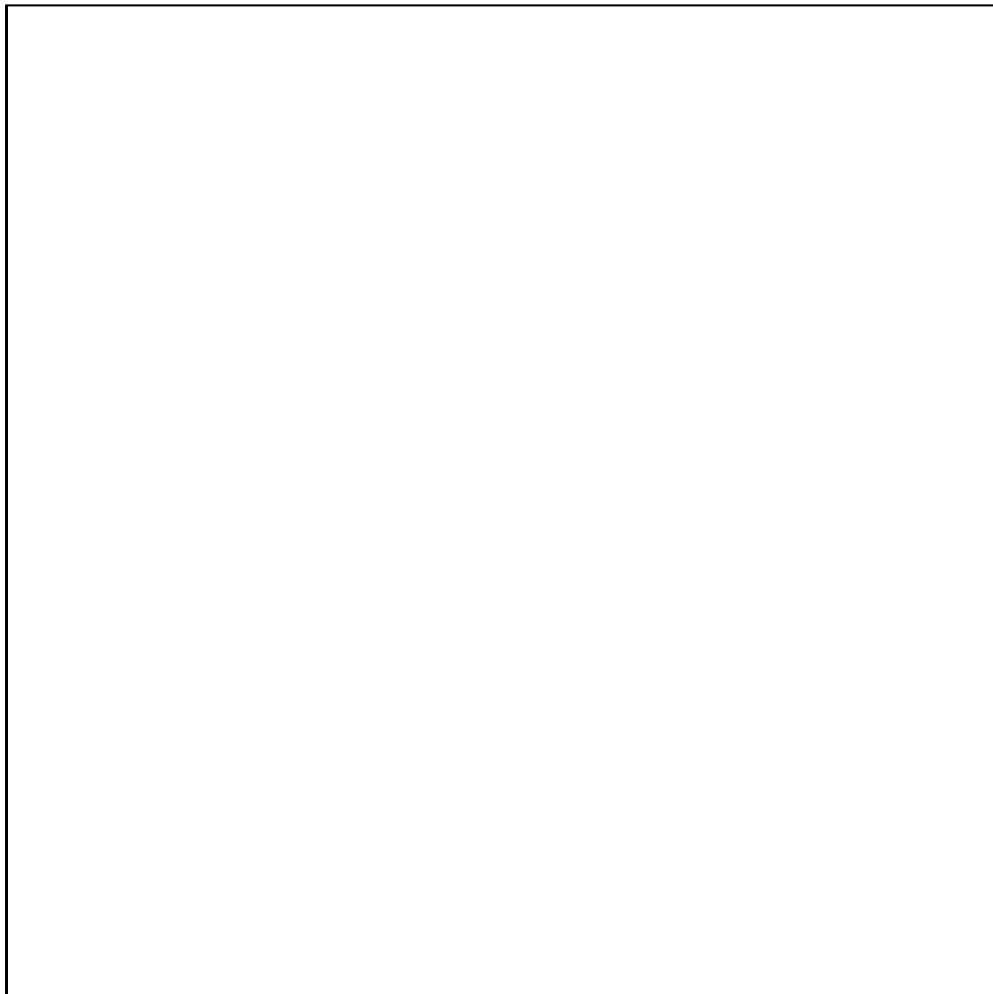
در پایان کار مقادیر $P_1, T_1, V_1, P_2, T_2, V_2$ (عملی) را گزارش نمایید.

محاسبات:

با استفاده از فرمول ترکیبی، حجم گاز در شرایط ثانوی (V_2 تئوری) را محاسبه و RE کار خود را تعیین کنید.

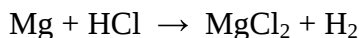
سوالات:

- ۱- اگر بالن یا لوله شیشه‌ای در شروع آزمایش مرطوب باشد، چه تاثیری روی مقادیر P_1, T_1, V_1, P_2, T_2 و V_2 (عملی) خواهد داشت؟
- ۲- چرا بالن و دماسنج نباید با بدنه بشر تماس داشته باشند؟
- ۳- چرا قبل از مسدود نمودن مجدد دهانه بالن بایستی آب داخل آن با آب سطل هم سطح گردد؟
- ۴- آیا صحیح است که برای تعیین T_1 و T_2 از دو دماسنج مختلف استفاده نمود؟
- ۵- چه عواملی باعث اختلاف نتیجه عملی و تئوری شده است؟



کاربرد قوانین گازها

روش معمول جهت تعیین جرم اجسام، استفاده از ترازو می‌باشد. هر چند برای ذرات ریزی چون ملکول و اتم که حتی قادر به دیدن آنها نیستیم، این روش میسر نیست ولی بصورت غیر مستقیم میتوان جرم آنها را دقیقاً مشخص نمود. در این آزمایش از واکنش فلز منیزیم با کلریدریک اسید جهت رسیدن به این مقصود استفاده می‌شود:

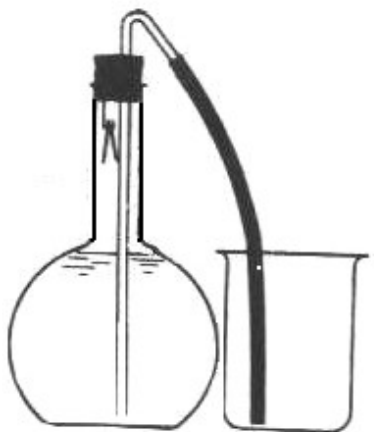


با توجه به برابری تعداد مول‌های هیدروژن و منیزیم، می‌توان با اندازه‌گیری حجم هیدروژن متصاعد شده در اثر واکنش جرم معینی از منیزیم و استفاده از قانون ترکیبی گازها و اصل آووگادرو (حجم مولی گازها در شرایط متعارفی 22.414 lit می‌باشد) جرم مولی منیزیم را تعیین نمود.

وسایل: بالن ۵۰۰ ml (دارای درپوش لاستیکی حاوی لوله شیشه‌ای و چنگک فلزی)، شیلنگ لاستیکی، استوانه مدرج ۲۵۰ ml، بشر ۲۰۰ ml (دو عدد)، گیره لوله، فشار سنج، ترازو و دماسنج.
مواد: منیزیم (نوار)، کلریدریک اسید غلیظ.

روش کار:

- ۱- بالن را تا ۳/۵ cm گردن آن از آب معمولی پر کنید و سپس ۱۵ ml کلریدریک اسید غلیظ به آن بیفزایید و آن را هم بزنید.
- ۲- لوله شیشه‌ای و شیلنگ لاستیکی متصل به آن را با گرفتن زیر شیر آب کاملاً پر آب نمایید. هنگامی که خروج حباب هوا از شیلنگ متوقف شد گیره شیلنگ را ببندید.
- ۳- نوار منیزیم وزن شده (mg) را به شکل عدد ۸ درآورده و روی چنگک متصل به درپوش لاستیکی قرار دهید. سپس در پوش لاستیکی را به آرامی روی دهانه بالن محکم نمایید. اطمینان حاصل کنید که لوله شیشه‌ای تا نزدیک ته بالن امتداد داشته باشد (شکل ۱-۴).



(شکل ۱-۴) دستگاه اندازه گیری جرم مولی منیزیم

۴- شیلنگ را درون بشر پر آبی قرار دهید و با دست بشر را بالا آورید تا آب داخل آن و محلول داخل بالن همسطح گردد. در این حالت گیره را باز نموده و مجدداً ببندید.

۵- بشر خشکی را به جای بشر قبلی قرار داده و گیره را باز کنید.

۶- با خم کردن بالن، نوار منیزیم را داخل محلول انداخته و اجازه بدهید واکنش انجام گیرد. در حین واکنش متناسب با میزان هیدروژن متصاعد شده، آب از بالن خارج و داخل بشر جمع‌آوری می‌شود. وقتی واکنش پایان یافت، بشر را با دست بالا آورید تا محلول داخل آن و بالن هم سطح گردد. در این حالت گیره را بسته و با استفاده از استوانه مدرج حجم آب جمع‌آوری شده را تعیین کنید (V_{lit}).

۷- پس از برداشتن در پوش لاستیکی بلافاصله با استفاده از دماسنج، دمای محلول داخل بالن را مشخص نمایید (T^K).

۸- با استفاده از جدول فشار بخار آب، فشار جزئی آب (P_{H_2O}) در دمای T ، را مشخص و پس از کسر آن از فشار جو، فشار گاز هیدروژن را تعیین کنید (P_{atm}).

۹- مقادیر T , V , P را گزارش نمایید تا جرم نوار منیزیم (mg) به شما گفته شود.

محاسبات:

الف) با استفاده از قانون ترکیبی گازها، حجم هیدروژن در شرایط متعارفی (1atm و 0°C) را محاسبه و سپس با استفاده از اصل آووگادرو، تعداد مول‌های هیدروژن را تعیین نمایید.

ب) با استفاده از معادله حالت گاز کامل ($PV = nRT$, $R = 0.082 \text{ lit.atm/mol.}^\circ\text{K}$) تعداد مول‌های هیدروژن را تعیین نمایید.

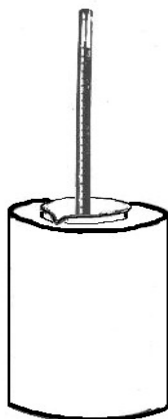
همانگونه که بیان شد تعداد مول‌های هیدروژن و منیزیم برابری باشد. لذا با توجه به جرم اولیه (m)، جرم مولی منیزیم (MW) قابل محاسبه خواهد بود. پس از تعیین، آنرا با مقدار واقعی (24.312 g/mol) مقایسه و RE را محاسبه نمایید.

سوالات:

- ۱- چرا لوله شیشه‌ای بایستی تا نزدیکی ته بالن امتداد داشته باشد؟
- ۲- چرا در ابتدا و انتهای آزمایش بایستی محلول داخل بالن و بشر هم سطح شوند؟
- ۳- چگونه با نوشتن فرمولی که شامل عددی ثابت و متغیرهای m , T , V , P باشد، می‌توان MW محاسبه نمود؟
- ۴- نتایج حاصله از روشهای (الف) و (ب) را با همدیگر مقایسه نمایید.
- ۵- عوامل بروز خطای نسبی در این آزمایش چیست؟

تعیین تغییر آنتالپی خنثی شدن کلریدریک اسید با آمونیاک

گرمایی که هنگام واکنش شیمیایی جذب یا آزاد می‌شود، جزء مهم و مکمل واکنش است. واکنش اگر تولید گرما کند، گرمازا (Exothermic) و اگر جذب نماید، گرماگیر (Endothermic) نامیده می‌شود.



شکل ۱-۵) گرماسنج

با توجه به قانون اول ترمودینامیک، چنانچه بررسی واکنش در فشار ثابت صورت گیرد، گرمای واکنش (q_p) برابر با تغییر آنتالپی (ΔH) محصولات و مواد اولیه می‌باشد. برای واکنشهای گرمازا ΔH ، منفی و برای واکنشهای گرماگیر مثبت می‌باشد. برای اندازه‌گیری گرمای واکنش از دستگاه گرماسنج (Calorimeter) استفاده می‌شود (شکل ۱-۵).

گرمای واکنش برابر حاصلضرب تغییر دما در ظرفیت گرمایی کل (گرماسنج و محتویات آن) می‌باشد.

$$q_p = C_p(t) \times \Delta T \quad (1)$$

ظرفیت گرمایی برای یک جسم مقدار گرمایی است که لازم است تا دمای آن جسم را یک درجه سانتی‌گراد بالا ببرد. به مقدار این پارامتر برای یک گرم از مواد مختلف، ظرفیت گرمایی ویژه می‌گویند.

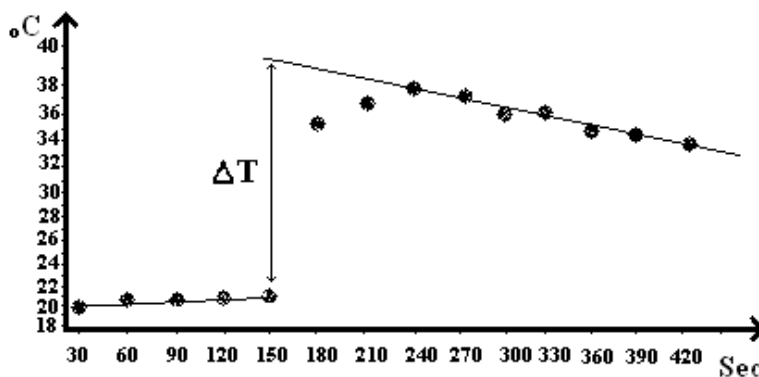
برای محلول‌ها می‌توان به جای جرم از حاصلضرب حجم در دانسیته ($d \times V = m$) استفاده نمود و رابطه (۱) را بصورت زیر نوشت:

$$q_p = [C_{p(cal)} + (d \times V \times C_{p(sol)})] \Delta T \quad (2)$$

ظرفیت گرمایی گرماسنج ($C_{p(cal)}$) یا ثابت گرما سنج) متأثر از جنس و سطح تماس آن بوده و بیانگر میزان تبادل حرارت توسط ظرف واکنش و دماسنج می‌باشد. این پارامتر با استفاده از انجام واکنشی که مقدار گرمای آن معین می‌باشد، مشخص می‌گردد.

مقادیر دانسیته (d)، حجم (V)، ظرفیت گرمایی ویژه ($C_{p(sol)}$) با توجه به مقدار و نوع ماده مورد بررسی تغییر می کند.

نکته مهم در تعیین q_p بدست آوردن اختلاف دمای محلول در لحظه شروع واکنش با قبل از آن می باشد (ΔT) . دما قبل از واکنش مشخص و قابل اندازه گیری است. اما در لحظه شروع واکنش بدلیل تبادل حرارت محلول با گرماسنج و محیط، دماسنج دمای واقعی را نشان نخواهد داد. لذا به منظور بدست آوردن ΔT ، دما برای یک محدوده زمانی قبل و بعد از واکنش اندازه گیری و سپس با رسم نمودار، مقدار ΔT مشخص می گردد (شکل ۵-۲).



(شکل ۵-۲) نمودار دما / زمان

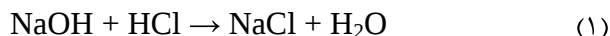
ضمناً ΔH برای واکنش مواد اولیه با نسبت استوکیومتری تعریف شده است، لذا هنگام تبدیل q_p به ΔH این امر بایستی مدنظر قرار گیرد.

$$q_p = n \times \Delta H \quad (۳)$$

در واکنش مواد (با ظرفیت یکسان)، تعداد مول محصول (n) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود.

$$p = n \times V \times M / 1000 \times r \quad (۴)$$

r ، V ، M به ترتیب مولاریته، حجم و ضریب ماده اولیه (کمتر) و p ضریب محصول در معادله واکنش است. در آزمایش اخیر ابتدا با اندازه گیری گرمای واکنش (۱) و استفاده از ΔH آن، $(C_p)_{cal}$ مشخص خواهد شد.



$$(\Delta H = -13600 \text{ cal/mol}, 0.97 \text{ cal/goC} = C_p(\text{NaCl}))$$

پس از آن در مرحله بعدی q_p و سپس ΔH واکنش آمونیاک و اسیدکلریدریک را تعیین خواهیم نمود.



$$(C_p(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.95 \text{ cal/goC})$$

وسایل: استوانه مدرج ۵۰ ml (دو عدد)، گرماسنج و ثانیه شمار.

مواد: سود (2.05 M)، کلریدریک اسید (2.00 M)، آمونیاک (2.05 M).

روش کار:

مرحله اول: تعیین ثابت گرماسنج

۱- پس از شستشو و خشک نمودن وسایل با استفاده از یکی از استوانه‌های مدرج 50 ml HCl را درون گرماسنج بریزید.

۲- با قرار دادن دماسنج داخل محلول به فاصله زمانی 30 ثانیه تا 150 ثانیه دمای آن (θ_1) را مشخص و در جدول، یادداشت و گزارش نمایید.

t (Sec)	30	60	90	120	150
θ_1 (oC)					

۳- در این فاصله داخل استوانه مدرج دیگر ۵۰ ml NaOH بریزید و پس از خواندن دمای اسید در ثانیه 150، آن را روی اسید داخل گرماسنج بریزید و با دماسنج محلول را یک بار هم بزنید.

۴- سپس دما را در ثانیه 180 مشخص و بدون همزدن محلول با فاصله زمانی 30 ثانیه تا 420 ثانیه این کار را ادامه دهید و نتایج را در جدول یادداشت (θ_2) و گزارش نمایید.

t (Sec)	180	210	240	270	300	330	360	390	420
θ_2 (°C)									

۵- با رسم نمودار دما / زمان (مشابه شکل ۵-۱) در کاغذ شطرنجی ΔT واکنش را مشخص نمایید.

با استفاده از روابط ۲، ۳، ۴ و مقادیر داده شده برای واکنش (۱)، C_p (cal) را محاسبه نمایید.

مرحله دوم: تعیین ΔH خنثی شدن اسیدکلریدریک با آمونیاک

۱- پس از شستشو و خشک کردن گرماسنج و دماسنج ۵۰ ml HCl را درون گرماسنج بریزید و مشابه

مرحله اول دما را تعیین و در جدول یادداشت و گزارش نمایید (θ_1).

t (Sec)	30	60	90	120	150
θ_1 (°C)					

۲- با استوانه مدرج (شسته شده) دیگر، ۵۰ ml NH_4OH را در ثانیه ۱۵۰ داخل گرماسنج ریخته و

مشابه مرحله قبلی تعیین دما را ادامه دهید. نتایج را در جدول یادداشت و گزارش نمایید (θ_2).

t (Sec)	180	210	240	270	300	330	360	390	420
θ_2 (°C)									

۳- با رسم نمودار دما / زمان، ΔT واکنش را مشخص نمایید.

با استفاده از روابط ۲، ۳، ۴ و مقدار داده شده برای $C_p(NH_4Cl)$ ، ΔH واکنش (۲) را محاسبه نمایید در

هر دو مرحله دانسیته محلول را ۱ g/ml در نظر بگیرید).

سئوالات:

۱- یکسان نبودن دمای اسید و باز (قبل از مخلوط شدن) چه تأثیری بر صحت آزمایش دارد؟

۲- چرا غلظت باز کمی بیشتر از غلظت اسید می باشد؟ آیا تفاوت می کند، کدامیک بیشتر باشد؟

۳- خیس بودن وسایل (استوانه های مدرج و بشر) در شروع کار چه تأثیری بر صحت آزمایش خواهد داشت؟

۴- یکسان انجام ندادن کلیه امور در مراحل یک و دو چه تأثیری بر صحت آزمایش دارد؟

۵- تفاوت مقادیر ΔT و ΔH واکنشهای (۱) و (۲) را چگونه توجیه می کنید؟

یادداشت

تیتراسیون اسید - باز

تعیین مقدار یک ماده شیمیایی از جمله مواردی است که یک شیمیدان باید توانایی انجام آن را داشته باشد. در بین روش‌های متعدد موجود، تیتراسیون (حجم سنجی) بدلیل سرعت، سهولت و دقت قابل قبول، اهمیت و کاربرد وسیعی دارد. تیتراسیون روشی است که در طی آن مقدار ماده (مجهول) در یک محلول، براساس مقدار واکنشگر استاندارد (معلوم) که مصرف می‌کند، تعیین می‌شود. معمولاً تیتراسیون شامل افزایش محتاطانه محلول استاندارد (تیتранت) به محلول مجهول (تیتروشونده)، آنهم تا وقتی که واکنش بین آنها خاتمه یابد، می‌باشد (نقطه هم‌ارزی). سپس با استفاده از حجم مصرفی تیتранت، غلظت تیتروشونده و نهایتاً مقدار ماده موردنظر مشخص می‌گردد.

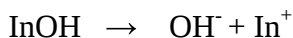
تعداد میلی‌اکی والانهای تیتранت = تعداد میلی‌اکی والانهای تیتروشونده

$$V \times N \text{ (تیتранت)} = V \times N \text{ (تیتروشونده)}$$

روش معمول برای تعیین نقطه هم‌ارزی، استفاده از یک ترکیب شیمیایی همراه با تیتروشونده است که در اثر تغییر غلظت در نزدیکی آن، تغییر رنگ می‌دهد. به این مواد معرف (Indicator) گفته می‌شود. اساس تیتراسیون‌های اسید - باز بر مبنای واکنش خنثی شدن می‌باشد. مثلاً:



معرف در این تیتراسیونها، عموماً ترکیباتی آلی هستند که بصورت اسید یا باز ضعیف عمل می‌کنند. واکنش تفکیک و تجمع معرف که با تغییر ساختار آن همراه است، سبب تغییر رنگ می‌شود.



(رنگ اسیدی) (رنگ بازی)

افزایش باز موجب جابجایی تعادل به سمت چپ شده، رنگ بازی معرف ظاهر می شود. افزایش اسید نیز باعث مصرف OH^- (جابجایی تعادل به سمت راست) و بروز رنگ اسیدی معرف می گردد. محدوده تغییر رنگ معرف ها به pH ($-\log[\text{H}^+]$) و نوع آن بستگی دارد (جدول ۱-۶).

شناساگر	تغییر رنگ با افزایش pH	محدوده pH
اسید پیکریک	بی رنگ به زرد	0.1-0.8
متیل اورنژ	قرمز به زرد	2.9-4.0
فنل فتالئین	بی رنگ به ارغوانی	8.3-10.0
تیمول فتالئین	بی رنگ به آبی	9.3-10.5

(جدول ۱-۶) محدوده تغییررنگ چند شناساگر

به این دلیل بایستی معرف برای هر تیتراسیون به گونه ای انتخاب شود که اولاً؛ تغییر pH در نقطه هم‌ارزی در محدوده تغییر رنگ معرف واقع شده باشد. ثانیاً؛ معرف محدوده تغییر رنگ وسیعی نداشته باشد. علاوه بر معرف مناسب، وجود یک باز یا اسید استاندارد (با غلظت کاملاً مشخص) نیز ضروری می باشد. معمولاً از کلریدریک اسید تجاری برای تهیه اسید استاندارد و از سدیم هیدروکسید برای تهیه باز استاندارد استفاده می شود. از اسید تجاری به دلیل تمایل به جذب آب و تبخیر و از سود جامد به دلیل تمایل به جذب آب و واکنش با دی اکسید کربن نمی توان مستقیماً محلولهایی با غلظت دقیق تهیه نمود. بنابراین محلول های تهیه شده از آنها را با یک استاندارد اولیه مناسب استاندارد کرده و سپس مورد استفاده قرار داد. در آزمایش اخیر طی پنج مرحله بصورت علمی، با این مباحث آشنا خواهید شد.

وسایل: بورت، بالن ژوژه ۱۰۰ ml و ۲۵۰ ml، پی پت حبابدار ۱۰ ml، ارلن مایر ۲۵۰ ml، پایه فلزی، گیره بورت، آبفشان، قیف و قطره چکان.

مواد: محلول سود استاندارد، کلریدریک اسید غلیظ، سود جامد، معرف فنول فتالئین.

روش کار:

مرحله اول: تهیه محلول کلریدریک اسید (غلظت تقریبی 0.1 N)

حدود ۲ ml کلریدریک اسید غلیظ ($a = 37\%$, $d = 1.19\text{g/ml}$, $M_w = 36.46\text{g/mol}$) داخل بالن ژوژه بزرگ ریخته و آن را با آب مقطر به حجم برسانید (در نزدیکی خط نشانه بالن از قطره چکان استفاده نمایید). پس از بستن درب آن، چند بار آن را وارونه نگاه دارید تا محلول یکنواخت گردد. محلول تهیه شده غلظتی حدود 0.1 N دارد.

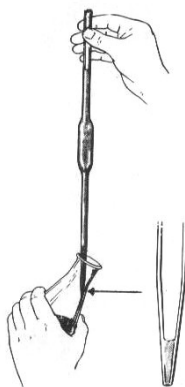
مرحله دوم: استاندارد کردن کلریدریک اسید تهیه شده



(شکل ۱-۶) نحوه پر کردن بورت

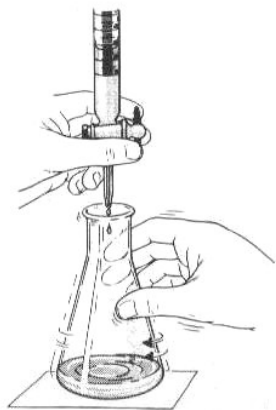
- ۱- پس از شستشوی بورت آن را با مقدار کمی سود استاندارد (N_s) نیز شستشو دهید. سپس از آن پر کنید و روی پایه نصب نمایید (شکل ۱-۶).

- ۲- پس از شستشوی پی پت آن را با مقدار کمی اسید تهیه شده نیز شستشو داده، آنگاه ۱۰ ml اسید (V_a) را با استفاده از پی پت درون ارلن شسته شده ریخته و دو قطره معرف به آن بیفزایید (شکل ۲-۶).



(شکل ۲-۶) نحوه استفاده از پی پت

۳- ارلن محتوی اسید و معرف را زیر بورت گذاشته و یک ورق کاغذ سفید زیر آن قرار دهید (تا تغییر رنگ را بهتر تشخیص دهید) شیر بورت را با دست چپ به آرامی باز کنید تا سود قطره‌قطره از آن خارج شود. با دست راست نیز ارلن را با سرعت یکنواخت در جهت حرکت عقربه‌های ساعت بچرخانید تا هر قطره از سود که وارد ارلن می‌شود، فوراً با اسید مخلوط شود (شکل ۳-۶).



(شکل ۳-۶) نحوه کار با بورت

در هنگام تیتراسیون در محل برخورد هر قطره سود با اسید لکه‌ای ارغوانی ظاهر می‌شود که با تکان دادن ارلن فوراً ناپدید می‌شود (واکنش ۱). بتدریج که به نقطه هم‌ارزی نزدیک می‌شوید سرعت ناپدید شدن رنگ کم می‌شود. لذا سرعت ریختن قطرات سود را کمتر کنید تا بلافاصله پس از ریختن آخرین قطره‌ای که باعث تغییر رنگ کل محلول می‌شود، شیر بورت را ببندید. نقطه پایانی زمانی است که تغییر رنگ حدود سی ثانیه باقی بماند. حجم بورت را بخوانید (دقت کنید که از قسمت مدرج شده بورت عبور نکنید).

۴- مراحل ۲ و ۳ را دو بار دیگر تکرار کنید و از سه حجم بدست آمده میانگین بگیرید (V_S). آنگاه با استفاده از رابطه (۱) نرمالیت اسید را (تا سه رقم اعشار) مشخص نمایید (N_A). پس از گزارش نتایج، مشخصات خود و نرمالیت اسید را روی ظرف آن یادداشت نموده و برای ادامه آزمایش (در جلسه آینده) تحویل دهید.

$$N_S \times V_S = N_A \times V_a \quad (1)$$

مرحله سوم: تهیه محلول سدیم هیدروکسید (غلظت تقریبی 0.1 N)

داخل بالن ژوژه بزرگ مقدار کمی آب مقطر ریخته، سپس حدود ۱ g سدیم هیدروکسید (98٪) و $a = 40 \text{ g/mol}$ داخل آن بریزید. پس از انحلال کامل سود، آنرا به حجم برسانید درب بالن ژوژه را بسته و آن را چند بار وارونه کنید تا محلول یکنواخت گردد. محلول تهیه شده غلظتی حدود 0.1 N دارد.

مرحله چهارم: استاندارد کردن سود تهیه شده با اسید استاندارد شده

۱- پس از شستشوی بورت آن را با مقدار کمی از سود تهیه شده، نیز شستشو داده آنگاه از آن پر کنید و روی پایه نصب نمایید.

۲- پس از شستشوی پیپت آن را با مقدار کمی اسید استاندارد شده (N_A) نیز شستشو داده، آنگاه ۱۰ ml اسید (V_A) را درون ارلن شسته شده ریخته، دو قطره معرف به آن بیفزایید و مطابق روش گفته شده در مرحله دوم تیتراسیون را سه مرتبه انجام دهید. از سه حجم بدست آمده میانگین بگیرید (V_b). آنگاه با استفاده از رابطه (۲) نرمالیه سود تهیه شده را مشخص نمایید (N_B).

$$N_B \times V_b = N_A \times V_A \quad (2)$$

مرحله پنجم: تعیین مقدار استیک اسید در نمونه‌ای از سرکه:

۱- بالن ژوژه کوچک حاوی سرکه (Vinegar) را تحویل گرفته وبا دقت به حجم برسانید.

۲- پس از شستشوی پیپت آن را با مقدار کمی از محلول سرکه نیز شستشو دهید. 10 ml (V_v) آن را درون ارلن شسته شده ریخته و به آن دو قطره معرف بیفزایید و مطابق روش گفته شده در مرحله دوم تیتراسیون را سه بار با سود استاندارد شده (N_B) انجام دهید (واکنش ۲). از سه حجم بدست آمده میانگین بگیرید (V_B). آنگاه با استفاده از رابطه (۳) نرمالیه سرکه (N_v) را تعیین نمایید. با استفاده از رابطه (۴) جرم استیک اسید در نمونه تحویلی را بر حسب میلی گرم محاسبه و گزارش نمایید ($MW = 60 \text{ g/mol}$).

$$N_B \times V_B = N_v \times V_v \quad (3)$$

$$\text{mg (استیک اسید)} = 6000 \times N_v \quad (4)$$

سئالات:

(۱) موارد زیر چه تأثیری بر نتیجه تیتراسیون دارد؟

الف) ارلن هنگام انتقال تیتروشونده به آن، مرطوب باشد.

ب) قطرات تیترانته که ازبورت روی دیواره ارلن ریخته می شود را (توسط آب مقطر) به داخل آن انتقال دهیم.

(۲) کلریدریک اسید (20 % a = ، $d = 1.10 \text{ g/ml}$ و $MW = 36.50 \text{ g/mol}$) موجود می باشد. محاسبه کنید:

الف) نرمالیت آنرا.

ب) ۲۵ ml آن با چه حجمی از سود، 8 N کاملاً خنثی می شود؟

(۳) ۲۰ g سود جامد (80 % a = و $MW = 40 \text{ g/mol}$) را در ۱۰۰ ml آب حل نموده ایم. محاسبه کنید:

الف) نرمالیت آنرا.

ب) ۱۰۰ ml آن با چه حجمی از کلریدریک اسید ، 2 N کاملاً خنثی می شود؟

(۴) ۵ ml سرکه با ۱۲/۵ ml سود، 0.08 N تیترا شده است. محاسبه کنید:

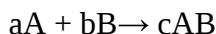
الف) نرمالیت سرکه.

ب) تعداد مولهای استیک اسید.

ج) چند گرم استیک اسید در نمونه موجود می باشد؟

بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی

مطالعه سرعت واکنش‌های شیمیایی و عواملی که به وسیله آنها می‌توان آن را کنترل نمود از اهمیت خاصی برخوردار است. سرعت هر واکنش شیمیایی کمیتی مثبت است که میزان تغییر غلظت یکی از واکنش دهنده‌ها یا محصول واکنش را نسبت به واحد زمان (ثانیه، دقیقه، ساعت...) نشان می‌دهد. با استفاده از معادله موازنه شده واکنش شیمیایی، می‌توان سرعت آن را تعریف نمود.



$$V = d[AB] / cdt = -d[B] / bdt = -d[A] / adt$$

تعریف سرعت

با توجه به تعریف سرعت، واحد آن زمان / غلظت ($\text{mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}$) یا نظایر آن می‌باشد.

سرعت به عوامل زیادی از جمله نوع و غلظت واکنش دهنده‌ها، دما و کاتالیزور بستگی دارد که از این بین، غلظت و دما را با تفصیل بیشتری بررسی می‌کنیم.

تأثیر غلظت بر سرعت:

طبق نظریه برخورد، انجام هر واکنش شیمیایی مستلزم برخورد مؤثر بین ذرات می‌باشد (هر چند تمام برخوردها مؤثر نبوده و منتهی به قطع و تشکیل اتصالات و در نتیجه تولید محصول نمی‌گردد). وقتی غلظت واکنش دهنده‌ها بیشتر باشد، تعداد کل برخوردها در واحد حجم و واحد زمان بیشتر شده و به تبع آن تعداد برخوردهای مؤثر که نمایانگر سرعت واکنش است نیز افزایش می‌یابد. معادله سرعت نشان دهنده وابستگی سرعت واکنش به غلظت هر یک از مواد اولیه باشد، که بر خلاف تعریف سرعت بصورت تجربی مشخص می‌شود.

$$R = K [A]^n [B]^m \quad (1)$$

معادله سرعت

در این رابطه $[A]$ و $[B]$ غلظت مواد اولیه و K ثابت سرعت (Rate Constant) می‌باشد. n و m به ترتیب درجه واکنش نسبت به ماده A و B نامیده می‌شود و مجموع آنها درجه کلی واکنش می‌باشد. باید توجه داشت که n و m صرفاً بصورت تجربی، تعیین می‌شوند.

به این منظور، می‌توان رابطه (۱) را بصورت زیر نوشت:

$$\log R = \log k + n \log [A] + m \log [B]$$

اگر طی یک واکنش هم دما، غلظت ماده A را یکسان اختیار کنیم، چون دو جمله اول مقادیر ثابتی است داریم:

$$\log R = m \log [B] + C \quad (2)$$

با توجه به تشابه رابطه (۲) با معادله خط راست ($y = m x + b$) از رسم منحنی $\log R$ بر حسب $\log[B]$ می‌توان مقدار m را معین نمود. به همین ترتیب با ثابت گرفتن غلظت ماده B می‌توان مقدار n را نیز تعیین کرد.

تأثیر دما بر سرعت:

طبق نظریه جنبشی ملکولی، وقتی دما افزایش می‌یابد سرعت متوسط حرکت ذرات زیادتر می‌شود. بنا براین عده ملکولهایی که دارای حداقل انرژی لازم (انرژی اکتیواسیون) جهت انجام واکنش می‌باشند، نیز افزایش می‌یابد (همچنین عده برخوردهای مؤثر در واحد زمان نیز بیشتر می‌شود). به بیان دیگر در دمای بالاتر تعداد بیشتری از ملکولها دارای انرژی لازم برای شکستن پیوندهای اولیه و تشکیل پیوندهای جدید می‌باشند و لذا سرعت واکنش افزایش می‌یابد. تأثیر دما در معادله تعیین ثابت سرعت (K) نهفته است.

$$K = 10^{-E_{ac} / 2.3 RT}$$

در این رابطه E_{ac} انرژی اکتیواسیون (فعالسازی)، R ثابت گازها و T دما می‌باشند. مقدار K برای یک واکنش به علاوه بر درجه حرارت و نوع مواد واکنش دهنده بستگی دارد. تجربه نشان داده است، به ازای هر ده درجه افزایش دما (در محدوده دمای اطاق) سرعت واکنش دو یا سه برابر می‌شود. برای بررسی اثر تغییر دما بر سرعت یک واکنش، غلظت مواد اولیه را ثابت نگه داشته و واکنش را در دماهای مختلف انجام میدهند. برای بررسی عوامل مؤثر بر سرعت (دما یا غلظت)، واکنش مورد نظر را طوری انتخاب می‌کنند که یکی از مواد اولیه یا محصولات رنگین بوده یا جسم جامدی در واکنش شرکت نماید یا بوجود آید.

به این طریق می توان زمان انجام واکنش را مشخص نمود. طی آزمایش اخیر در دو مرحله اثر تغییر غلظت و دما بر سرعت واکنشها بررسی می گردد.

وسایل: ارلن ۲۵۰ ml (پنج عدد)، بشر ۵۰۰ ml، لوله آزمایش (پنج عدد)، استوانه مدرج ۵۰ ml، ثانیه شمار، دماسنج، چراغ گاز، سه پایه و توری نسوز.

مواد: منیزیم (نوار)، سدیم تیوسولفات (0.05M)، سولفوریک اسید (0.03M) و کلریدریک اسید (0.50M, 0.75M, 1.00M, 1.50M و 2.00M).

روش کار:

مرحله اول: اثر غلظت بر سرعت واکنش کلریدریک اسید با منیزیم

۱- پس از شستشو پنج ارلن، با استفاده از استوانه مدرج به ترتیب داخل هر ۵۰ ml یک از HCl 0.50, 0.75, 1.00, 1.50 و 2.00 مولار بریزید.

۲- نوار منیزیم را به پنج قسمت مساوی تقسیم نمایید.

۳- یک تکه نوار منیزیم را داخل ارلن حاوی اسید 0.50 M انداخته، زمان لازم برای واکنش (از لحظه انداختن منیزیم تا ناپدید شدن آن) را اندازه گیری نمایید.

۴- مرحله قبلی را برای چهار غلظت دیگر به ترتیب انجام داده و زمان لازم برای واکنش هر یک را اندازه گیری و در جدول یادداشت نمایید.

[HCl] (M)	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00
t (Sec)					

با استفاده از نتایج حاصله، نمودارهای: معکوس زمان ($1/t$) بر حسب غلظت اسید $[HCl]$ ، ($1/t$) بر حسب $[HCl]^2$ و $\log(1/t)$ بر حسب $\log[HCl]$ را در کاغذ شطرنجی رسم و مرتبه واکنش نسبت به اسید را مشخص نمایید.

مرحله دوم: اثر دما بر سرعت واکنش سدیم تیوسولفات با سولفوریک اسید

۱- پنج لوله آزمایش شسته شده را داخل بشر گذاشته، داخل چهار عدد آنها هر کدام ۱۰ ml، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (با استفاده از پی پت داخل ظرف آن) و در لوله پنجم ۱ ml، H_2SO_4 (با استفاده از پی پت داخل ظرف آن) بریزید.

۲- داخل بشر آنقدر آب معمولی بریزد که سطح آب آن بالاتر از سطح محلول درون لوله‌ها گردد. سپس دماسنج شسته شده را درون یکی از لوله‌های سدیم تیوسولفات قرار دهید.

۳- پس از ثابت شدن دما آنرا در جدول یادداشت نموده و اسید را روی سدیم تیوسولفات بریزید. دماسنج را سه مرتبه پایین و بالا برید تا خوب مخلوط شود و زمان واکنش (از لحظه ریختن اسید تا شروع کدری) را اندازه گیری و در جدول یادداشت نمایید. در فاصله‌ای که منتظر انجام واکنش هستید، برای واکنش بعدی داخل لوله پنجم، ۱ ml اسید بریزید.

$\theta(^{\circ}\text{C})$				
t (Sec)				

۴- دماسنج شسته شده را درون لوله بعدی گذاشته و آنرا با شعله ملایم حرارت دهید تا دمای آن تا حدود 7°C (نسبت به دمای ثبت شده قبلی) افزایش یابد. در این لحظه چراغ گاز را از زیر بشر برداشته و کار را مطابق قسمت ۳ ادامه دهید.

۵- قسمت ۴ را برای دو لوله باقیمانده نیز، انجام دهید.

با استفاده از نتایج حاصله، نمودار حرارت (θ) بر حسب زمان (t) را در کاغذ شطرنجی رسم نمایید و مشخص کنید با ده درجه افزایش دما، زمان واکنش به چه نسبتی تغییری کرده است.

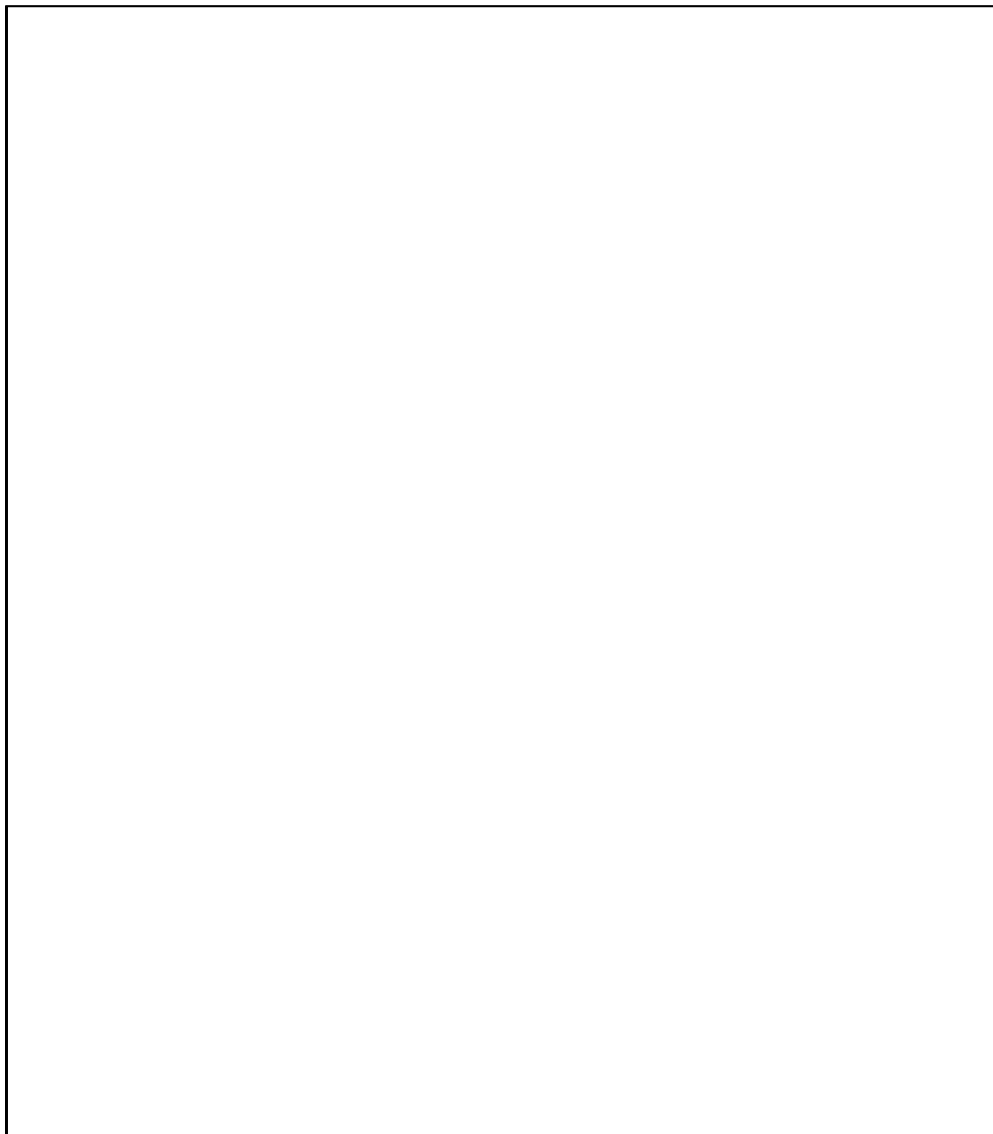
سوالات:

۱- در دو مرحله آزمایش همزدن محلول‌ها چه تأثیری دارد؟ و آیا ضرورت دارد آنها را هم بزنیم؟

۲- اگر ضمن حرارت دادن آب بشر، درجه حرارت بیشتر از حد مورد انتظار بالا رفت، چگونه می‌توان این مشکل را برطرف نمود؟

۳- فرمول شیمیایی موازنه شده واکنش سدیم تیوسولفات و سولفوریک اسید رانوشته مشخص کنید کداری مربوط به تشکیل چه ماده ای است؟

یادداشت



الکترولیز سولفوریک اسید

بررسی روابط بین واکنشهای شیمیایی (مخصوصاً واکنشهای اکسایش - کاهش) و الکتریسیته از ابعاد نظری و عملی حائز اهمیت می‌باشد. الکتروشیمی مبحثی در شیمی است که به این مهم می‌پردازد. از واکنش شیمیایی می‌توان برای تولید الکتریسیته استفاده کرد (سلولهای گالوانیک). همچنین می‌توان با اعمال الکتریسیته باعث انجام یک واکنش شیمیایی شد (سلولهای الکترولیتیک). در این سلولها عمل الکترولیز (برقکافت) صورت می‌گیرد. هر سلول شامل یک الکترود کاتد (-)، یک الکترود آنود (+) و محلول الکترولیت می‌باشد. با اتصال الکترودها به جریان مستقیم (DC)، الکترودها به سمت کاتد می‌روند. آنها توسط نیمه واکنش کاهش از آن گرفته شده، همراه با مهاجرت یونها در محلول الکترولیت به طرف الکترود دیگر می‌روند و در آنود، توسط نیمه واکنش اکسایش در مدار خارجی (سیم) جریان می‌یابند. در یک زمان معین تعداد الکترودهای وارد شده به سلول در کاتد، برابر با تعداد الکترودهای خارج شده در آنود می‌باشند. این در حالی است که، جرم ماده شیمیایی که در یک الکترود آزاد یا جذب می‌شود با مقدار جریانی که از سلول می‌گذرد نیز نسبت مستقیم دارد.

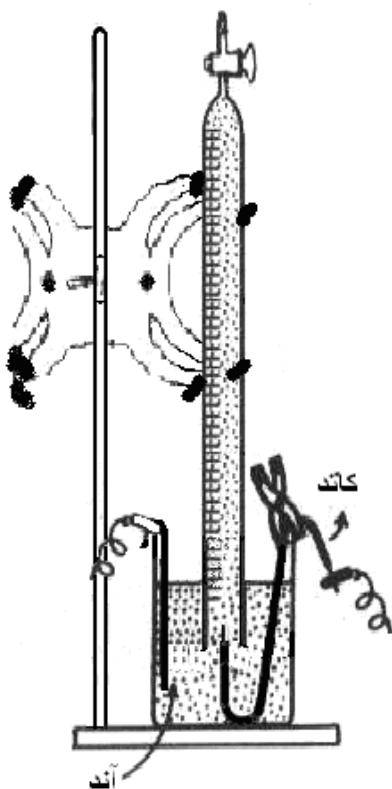
فارادی (M. Faraday) در ۱۸۳۳م، مشخص کرد که به ازای هر ۹۶۴۸۷ کولن (1F) الکتریسیته جریان یافته، یک اکی والان ماده شیمیایی جذب یا آزاد خواهد شد.

در این آزمایش محلول الکترولیت اسید سولفوریک رقیق در سلولی شامل الکترودهای مسی، الکترولیز می‌شود. با اندازه گیری زمان و شدت جریان، همچنین کاهش جرم الکترود آنود و مقدار گاز هیدروژن متصاعد شده در الکترود کاتد، صحت قانون فارادی (از طریق مقایسه میزان اکسایش و کاهش صورت گرفته در سلول با الکتریسیته‌ای که در مدار جریان داشته)، بررسی می‌گردد.

وسایل: بشر ۲۵۰ ml، بورت ۲۵ ml، آداپتور 6 V، گیره لباس، آمپر متر، پایه، دماسنج، فشارسنج، خط کش، گیره بورت، پی پت حبابدار ۱۰ ml، ترازو و ثانیه شمار.

مواد: مس (تیغه و سیم روکش دار) و سولفوریک اسید (0.5 M)

روش کار:



(شکل ۸-۱) دستگاه الکترولیز

۱- بشر را از H_2SO_4 پر نمایید. با استفاده از پی پت، ۱۰ ml آنرا داخل بورت ریخته و حجم قسمت مدرج نشده را تعیین نمایید.

۲- بورت را از اسید پر نموده، دهانه آنرا با انگشت بگیرید و بصورت وارونه روی گیره نصب و با فشار دادن به سمت پایین، داخل بشر محتوی الکترولیت نمایید. سپس انگشت خود را بردارید.

۳- تیغه مسی وزن شده (آند) و سیم مسی روکش دار (کاتد) را (شکل ۸-۱) روی بشر نصب نمایید (انتهای خمیده کاتد بایستی داخل بورت باشد). ولتاژ آداپتور را روی ۶ ولت تنظیم نموده، سیم قرمز آن را به آند و سیم سیاه آن را به کاتد متصل کنید.

۴- پس از کنترل شدن دستگاه، آداپتور را به برق متصل نمایید و زمان را اندازه گیری نمایید. متصاعد شدن هیدروژن در نوک کاتد باعث خروج اسید از بورت می شود. هنگامی که حجم گاز به نیمه بورت رسید، جریان را قطع نمایید (t_1)، تا با قراردادن آمپر متر در مدار شدت جریان اندازه گیری گردد (I). در این حین، زمان را نیز اندازه گیری نمایید (t_2). پس از خارج نمودن آمپر متر از مدار، الکترولیز را تا رسیدن حجم هیدروژن به صفر بورت ادامه دهید. در این لحظه جریان را قطع نموده و زمان را اندازه گیری کنید (t_3).

۵- با توجه به حجم قسمت مدرج نشده، حجم گاز هیدروژن را تعیین نمایید (V).

۶- ارتفاع الکترولیت در بورت تا سطح آن در بشر را، بر حسب میلی متر با خط کش، تعیین کنید (h).

۷- با قراردادن دماسنج داخل بشر، دمای الکترولیت را مشخص نمایید (T).

۸- پس از شستشو و خشک نمودن تیغه مسی را توزین نموده و کاهش جرم آن را مشخص کنید (Δm).

محاسبات:

۱- حاصلضرب زمان الکترولیز برحسب ثانیه ($t_1+t_2+t_3$) در شدت جریان بر حسب آمپر، مقدار بار الکتریکی (q) بر حسب کولن، را مشخص می نماید. با تقسیم آن بر عدد فارادی تعداد اکسی‌والانهای الکتروشیمیایی را بدست آورید.

۲- با تقسیم Δm بر جرم اکسی‌والان مس ($MW=31.733 \text{ g}$) تعداد اکسی‌والانهای مس آزاد شده در آند را مشخص نمایید.

۳- فشار گاز هیدروژن از کسرفشار بخار آب در دمای T و فشارستون الکترولیت $P' (h/13.6)$ از فشار جو به دست می آید:

$$P = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}} - P'$$

در ادامه، برای محاسبه تعداد اکسی‌والانهای هیدروژن از قوانین گازها استفاده نمایید (آزمایش ۴).

۴- تعداد اکسی‌والانها بدست آمده را با یکدیگر مقایسه نموده، علت اختلاف آنها را بیان کنید.

سوالات:

۱- چه نیمه واکنش هایی در الکترودها روی می دهد؟ آنها را به تفکیک بنویسید.

۲- علت تغییر رنگ الکترولیت در کف بشر، مربوط به تشکیل چه ماده ای است؟

۳- اگر کاتد روکش نداشته باشد چه اشکالاتی در انجام آزمایش بروز خواهد نمود؟

۴- با استفاده از نتایج بدست آمده در آند یا کاتد، عدد فارادی را محاسبه نمایید.

۵- با استفاده از عدد فارادی محاسبه شده (در جواب سوال قبلی) عدد آووگادرو را محاسبه کنید (۱ بار)

الکترون 1.6×10^{-19} کولن می باشد).

۶- اگر جنس آند برای شما نامشخص باشد، چگونه به کمک نتایج بدست آمده می توان آنرا مشخص نمود؟

تجزیه وزنی مس (II) اکسید

همانگونه که در آزمایش تیتراسیون بیان شد، تعیین مقدار یک ماده شیمیایی از جمله مواردی است که یک شیمیدان باید توانایی انجام آن را داشته باشد. تجزیه وزنی روشی دیگر برای رسیدن به این هدف است، که در مقایسه با تجزیه حجمی سرعت و سهولت کمتری دارد

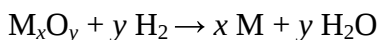
در این روش، اجزاء تشکیل دهنده یک مخلوط به روشهای مختلف از یکدیگر جدا شده، سپس تا حد امکان خالص سازی و در نهایت توزین می‌شوند. در پایان با محاسبات ساده، نسبت اجزاء تشکیل دهنده ترکیب و ماهیت آنها مشخص می‌شود.

روشهای تجزیه وزنی اکسیدهای فلزی متفاوت می‌باشد. اکسیدهای نقره و جیوه تنها در اثر حرارت به فلز آزاد تجزیه می‌شوند. در حالی که آلومینیوم اکسید به وسیله الکترولیز تجزیه می‌شود. تجزیه وزنی تعداد زیادی از اکسیدهای فلزی نظیر اکسیدهای آهن و مس علاوه بر حرارت نیازمند حضور احیاکننده (کربن، هیدروژن و) نیز می‌باشد.

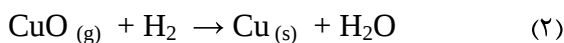
در آزمایشگاه هیدروژن از تأثیر سولفوریک اسید بر فلز روی (در حضور کاتالیزور مس (II) سولفات) تهیه می‌شود.



در دمای بالا هیدروژن با اکسیدهای فلزی واکنش داده، آنها را احیا می‌کند.



در این آزمایش مقدار معینی از اکسید مس ناخالص به روش فوق احیا و تعیین خلوص می‌شود.



وسایل: وسایل لازم برای سوار کردن دستگاه (مطابق شکل ۱-۹)، لوله آزمایش کوچک، گیره بورت، ترازو و عینک ایمنی.

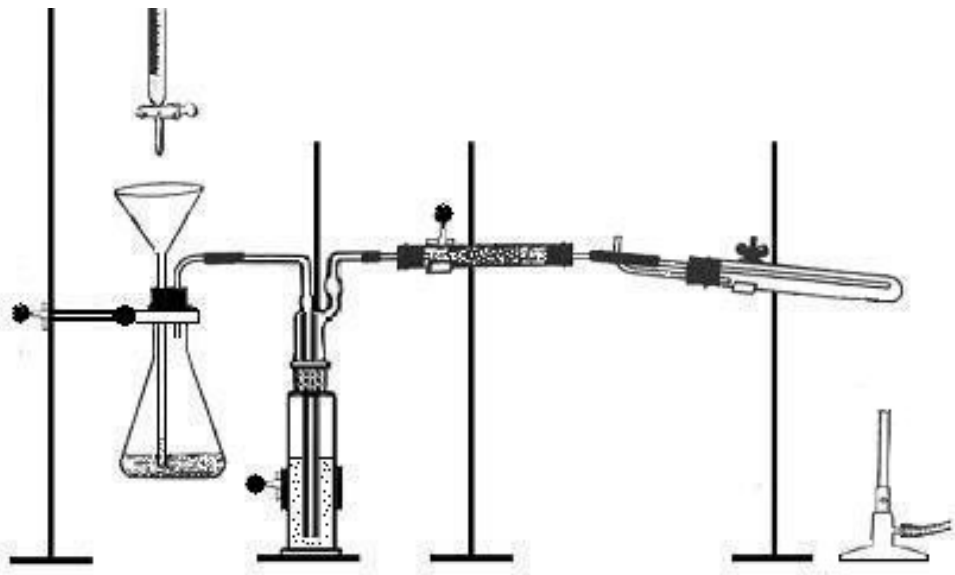
مواد: روی (گرانول)، مس (II) اکسید، سولفوریک اسید (6M)، مس (II) سولفات (1M).

روش کار:

۱- حدود ۱۵ g گرانول روی را داخل ارلن انداخته، در پوش را روی آن بگذارید. داخل ارلن آب بریزید تا انتهای لوله قیف داخل آب قرار گیرد.

۲- داخل گازشور تا نیمه آب ریخته سپس روی پایه نصب کنید.

۳- با وسایلی که در اختیار دارید دستگاه را دقیقاً مطابق شکل (۹-۱) آماده نمایید.



(شکل ۹-۱) دستگاه تجزیه وزنی مس(II) اکسید

۴- بورت را از اسید پر نموده و مجدداً در محل خود نصب نمایید.

۵- پودر مس(II) اکسید ناخالص وزن شده (m Powder) را در انتهای لوله آزمایش بزرگ وزن شده (t_1) بریزید. دقت کنید هنگام انتقال، جدار لوله به پودر آغشته نشود. سپس آنرا مجدداً (با شیب ملایمی به سمت پایین) در محل خود نصب نمایید.

۶- عینک ایمنی را روی چشمان خود گذاشته و پس از محکم کردن اتصالات و درپهای لاستیکی ارلن و لوله آزمایش، حدود ۱ ml محلول CuSO_4 را داخل قیف بریزید. با باز کردن شیر بورت حدود ۱۰ ml از H_2SO_4 را به محتویات ارلن بیفزایید (متساعد شدن حباب از محلول نشانه انجام واکنش (۱) می باشد).

- ۷- به منظور اطمینان از عدم نشتی اتصالات دستگاه، نوک لوله انتهایی را با انگشت مسدود نمایید. بالا آمدن سطح محلول داخل لوله قیف، مؤید نشتی نداشتن دستگاه است.
- ۸- پس از کنترل دستگاه توسط استاد، شیر بورت را باز کنید تا اسید قطره قطره جریان یابد. گاز هیدروژن تولید شده تمام هوای داخل دستگاه را طی چند دقیقه خارج می‌کند.
- ۹- جهت اطمینان از خروج هوای داخل دستگاه، لوله آزمایش کوچک را بصورت واژگون روی لوله انتهایی بگذارید و گاز خروجی را جمع‌آوری نمایید.
- ۱۰- در حالی که لوله واژگون است آنرا بالا آورده و انگشت خود را در دهانه آن بگذارید. لوله را با احتیاط به شعله گاز نزدیک نمایید. انگشت خود را از دهانه آن بردارید. اگر حاوی هیدروژن باشد با صدای انفجار خفیفی (برای لحظه کوتاهی) مشتعل خواهد شد. در غیر این صورت لوله آزمایش را دوباره در جای خود گذاشته و این کار را تکرار کنید.
- ۱۱- پودر داخل لوله را با شعله چراغ گاز گرم نمایید. پس از مدتی قطرات ریز آب، روی جدار داخلی لوله در مجاورت پودر تشکیل می‌شود. با گرفتن شعله زیر محل آنها، قطرات آب را به انتهای لوله هدایت نمایید.
- ۱۲- حرارت دادن مس (II) اکسید را با شعله زیاد حدود ده دقیقه ادامه دهید تا واکنش (۲) کامل گردد. در این فاصله، اگر اسید داخل بورت به اتمام رسید، مجدداً آنرا پر نموده و مورد استفاده قرار دهید.
- ۱۳- چراغ گاز را خاموش نمایید و اجازه بدهید حدود پنج دقیقه گاز هیدروژن همچنان جریان داشته باشد تا لوله محتوی مس کاملاً سرد شود.
- ۱۴- لوله محتوی مس را از دستگاه جدا نموده و درب لاستیکی آن را بردارید. دهانه لوله را از قطرات آب خشک نموده و آنرا وزن کنید (t_2).
- ۱۵- ارلن را از دستگاه جدا کرده محتویات آنرا تخلیه کنید. سپس بقیه قسمت‌های دستگاه را از همدیگر جدا کنید.

محاسبات:

تغییر جرم لوله معادل با جرم مس ($t_2 - t_1 = m_{\text{Cu}}$) در مس (II) اکسید می‌باشد. با استفاده از نسبت ترکیبی مس، جرم CuO را، محاسبه و گزارش نمایید.

$$m_{\text{CuO}} = 1.252 \times m_{\text{Cu}}$$

پس از آن که جرم پودراولیه (m_{Powder}) به شما گفته شد، درصد خلوص ($\% a$) را محاسبه و گزارش نمایید.

$$\% a = (m_{\text{CuO}} / m_{\text{Powder}}) \times 100$$

یادداشت

کروماتوگرافی کاغذی

یکی از روش‌های جداسازی و شناسایی کمی و کیفی ترکیبات پیچیده کروماتوگرافی می‌باشد، که در تمامی شاخه‌های علوم کاربرد گسترده‌ای دارد. این روش در اوایل قرن بیستم توسط چه‌وت (M. Tswett) اختراع و نامگذاری گردید.

کروماتوگرافی انواع گوناگونی دارد که اساس کار در کلیه آنها بر تفاوت توزیع اجزاء مخلوط مورد بررسی، بین دو فاز ساکن (Sp) و متحرک (Mp) استوار است. اجزاء سازنده مخلوط توسط فاز متحرک حمل و از روی فاز ثابت عبور داده می‌شوند و به علت اختلاف در سرعت مهاجرت، جداسازی آنها میسر می‌شود. طبقه‌بندی روش‌های کروماتوگرافی بر مبنای حالت فیزیکی فازها بوده و در این میان کروماتوگرافی کاغذی که در آن هر دو فاز مایع می‌باشند، علی‌رغم سادگی و ارزانی وسایل موردنیاز، نتایج قابل قبولی در جداسازی و شناسایی نمونه‌های آزمایشگاهی مواد پیچیده معدنی، آلی و بیوشیمیایی دارد.

در ساختمان کاغذ، الیاف سلولز غالباً منظم در کنار هم قرار دارند. این ساختار کاغذ را متخلخل و دارای موینگی فراوان می‌کند و صعود حلال‌های قطبی بویژه آب را در آن امکان‌پذیر می‌سازد. ضمناً سراسر سطح و عمق ساختمان کاغذ از لایه آبی پوشیده شده است که ملکول‌های آن با الیاف سلولز (با پیوندهای هیدروژنی) مرتبط هستند. این آب به هیچ وجه با خشک کردن معمولی از آن جداشدنی نیست. حلالی که به عنوان فاز متحرک مورد استفاده قرار می‌گیرد معمولاً کمی آب داشته و آب موجود در آن در موقع بالا رفتن روی کاغذ جذب می‌شود و فاز ساکن را تشکیل می‌دهد. چون میزان جذب حلال‌های دیگر توسط کاغذ نسبت به آب کمتر است، با سرعت بیشتری از کاغذ بالا می‌روند و فاز متحرک را تشکیل می‌دهند.

اگر لکه‌ای از مخلوط مواد مختلف را روی کروماتوگرام قرار دهیم، بتدریج همراه این دو فاز از آن بالا رفته و مرتباً بین آن دو مبادله می‌شوند. بالاخره هر کدام از مواد توسط فازي که بیشتری در آن قابل حل است، استخراج می‌گردد. جسمی که حلالیت آن در فاز ساکن بیشتر است، همراه آن فاز آهسته‌تر حرکت میکند و در مقابل جسمی که حلالیت آن در فاز متحرک بیشتر باشد با سرعت بیشتری همراه آن فاز بالا می‌رود.

بنابراین مواد مختلف در فواصلی از موضع لکه اولیه قرار گرفته و به این ترتیب از یکدیگر جدا می‌شوند. ماده‌ای که بیشتر توسط فاز ساکن استخراج شده باشد، در فاصله نزدیکتری به موضع اولیه لکه (در صورت رنگی بودن) ظاهر گشته و ماده‌ای که توسط فاز متحرک استخراج شده باشد، در فاصله‌ای دورتر ظاهر می‌شود. صحت یک کروماتوگرافی کاغذی به سرعت یکنواخت فاز متحرک در تمام طول کروماتوگرام وابسته است، بنابراین چروکیده نبودن کاغذ، تماس نداشتن آن با دیوار محفظه کروماتوگرافی و تمیز بودن آن را، باید مد نظر قرار داد.

با محاسبه نسبت فاصله هر ماده از مبدأ به فاصله‌ای که حلال از مبدأ طی کرده ($R_f = \text{Rate of Flow}$) می‌توان نوع ماده را مشخص نمود. مقدار R_f برای یک ماده که به نوع کاغذ، حلال و دما بستگی دارد و برای مواد مختلف تعیین شده است. معمولاً برای اطمینان از دستیابی به کلیه اجزاء یک مخلوط (که ممکن است رنگی نباشد) باید کروماتوگرام را ظاهر کرد. به این منظور آن را در معرض یک یا چند واکنشگر قرار داده، موقعیت اجزا را مشخص و نهایتاً R_f را محاسبه می‌نمایند.

در آزمایش اخیر مخلوطی از سه ترکیب حاوی کاتیونهای آهن(II)، مس(II)، و کبالت(II) به وسیله کروماتوگرافی جداسازی و شناسایی می‌شوند. فاز متحرک مخلوطی از آب، استن و اسید کلریدریک می‌باشد و برای ظهور از بخارات آمونیاک استفاده می‌شود.

با استفاده از جدول زیر موقعیت هر ترکیب تعیین، و سپس R_f آن نیز مشخص خواهد شد.

رنگ		کاتیون
مرحله ظهور	مرحله شویش	
زرد مایل به قهوه ای	زرد کم رنگ	آهن(II)
آبی	زرد (سبز)	مس(II)
بنفش (خاکستری)	آبی	کبالت(II)

جدول (۱-۱۰) رنگ ترکیبات در مراحل مختلف

وسایل: لوله آزمایش دارای درپوش لاستیکی حاوی چنگک، لوله‌مویین، پایه، گیره، خط کش، قیچی، گیره کاغذ و کاغذ کروماتوگرافی.

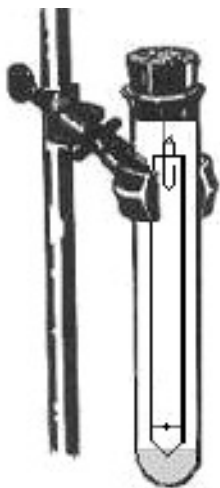
مواد: حلال (شامل 87٪ استن، 8٪ کلریدریک اسید و 5٪ آب)، آمونیاک، محلول کاتیونهای آهن(II)، مس(II) و کبالت(II).

روش کار:

۱- مقدار کافی از حلال (3 Cm) داخل لوله آزمایش بریزید و در پوش لاستیکی آن را ببندید. سپس با استفاده از گیره روی پایه نصب نمایید.

۲- نوار کاغذی را با استفاده از قیچی به شکل نوک تیز بریده و به فاصله ۱/۵ سانتی‌متری از نوک آن، با مداد خطی رسم کنید.

۳- اندازه کروماتوگرام را با طول لوله به گونه‌ای متناسب نمایید که در صورت نصب روی چنگک، ۵/۰ سانتی‌متر از نوک کاغذ داخل حلال قرار داشته باشد. آنگاه اضافی آن را جدا و گیره کاغذ را به آن وصل کنید.



۴- با لوله‌مویین (پس از چند بار تمرین روی تکه اضافی کاغذ داده شده)، مقدار کمی از نمونه مخلوط را وسط خط رسم شده روی کاغذ اصلی قرار دهید (قطر لکه از 3 mm بیشتر نشود). اجازه بدهید لکه خشک شده، سپس این کار را دو بار دیگر تکرار کنید.

۵ - مطابق شکل (۱-۱۰) کروماتوگرام را روی چنگک نصب و داخل لوله قرار دهید (دقت کنید با دیوار لوله تماس نداشته باشد).

شکل (۱-۱۰) کروماتوگرام و محفظه کروماتوگرافی

۶- پس از ده دقیقه اجزاء نمونه بصورت توده‌های رنگی، روی کروماتوگرام از یکدیگر جدا می‌شوند. محل و رنگ آنها را یادداشت نموده و کروماتوگرام را از لوله خارج و درپوش آن را مجدداً ببندید. سریعاً جبهه حلال را با کشیدن خطی (با مداد) مشخص و اجازه دهید کروماتوگرام خشک شود (به تغییر رنگ‌ها توجه کنید).

۷- برای ظهور کروماتوگرام را تحویل دهید تا در مجاورت گاز آمونیاک، این عمل صورت گیرد. سپس رنگ‌های جدید را یادداشت نموده و با مداد در مرکز هر توده رنگی نقطه‌ای بگذارید.

محاسبات:

با توجه به جدول رنگ‌ها، جنس هر توده رنگی را مشخص کنید. سپس ، R_f آنها را محاسبه و همراه کروماتوگرام، تحویل دهید.

یادداشت

پیشگفتار فصل دوم

تجزیه کیفی شاخه‌ای از شیمی تجزیه است که روش‌های جداسازی و شناسایی عناصر و ترکیبات موجود در یک نمونه را بررسی می‌کند. این بخش از تجزیه در مورد ترکیبات معدنی شامل تجزیه آنیونها و کاتیونها است. اگرچه تعداد این یونها بسیار زیاد است (تقریباً ۸۰ کاتیون و ۱۵ آنیون) اما در این دستور کار، گونه‌های نامعمول و آنهایی که تجزیه آنها به دلیلی خطرناک یا مشکل بود، حذف شده است. تجزیه کیفی معدنی دو هدف زیر را محقق می‌کند.

۱- فراهم کردن زمینه مناسبی برای فهم و کاربرد اصول حاکم بر تعادلات یونی از جمله تعادل اسید - باز، حلالیت و تشکیل کمپلکس‌های فلزی.

۲- فراهم کردن چهارچوبی منطقی و منظم برای آشنایی با شیمی توصیفی عناصر.

در این بین تجزیه کیفی عناصر در برنامه آموزشی شیمی عمومی، به طور معمول با مقادیری از نمونه در حد نیمه میکرو (**Semi-Micro**) که معادل یک دهم تا یک صدم گرم است، صورت می‌گیرد. غلظت محلول‌ها نیز معمولاً در حد یک دهم مولار و حجم هر محلول برای آزمایش در حدود یک میلی‌لیتر است.

دسته‌بندی کاتیونها بر پایه میزان حلالیت آنها در تجزیه کیفی اخیر به شرح ذیل است:

گروه I: کاتیونهایی که کلریدهای نامحلول تشکیل می‌دهند.

گروه II: کاتیونهایی که در محلول اسیدی سولفید نامحلول می‌دهند.

گروه III: کاتیونهایی که در محلول بازی سولفید یا هیدروکسید نامحلول می‌دهند.

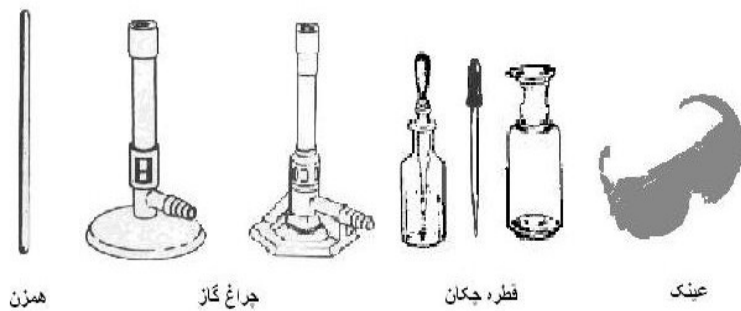
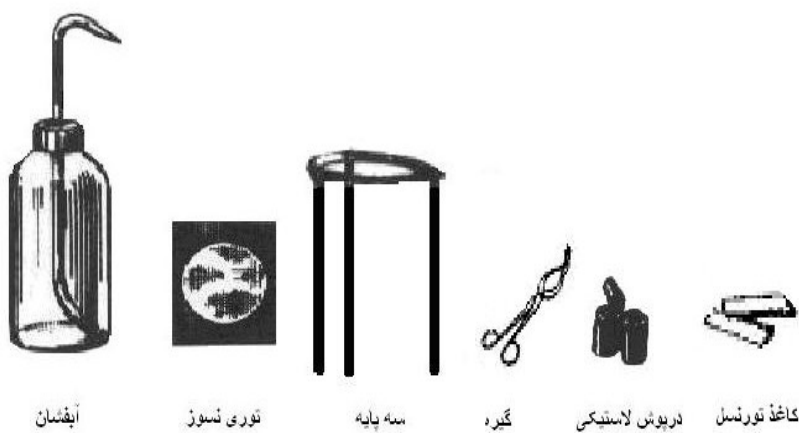
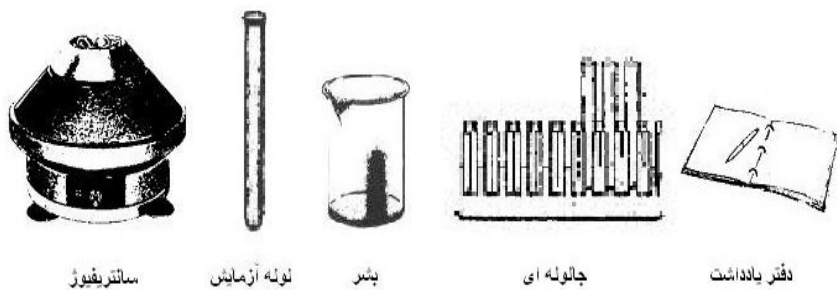
گروه IV: کاتیونهایی که کربناتهای نامحلول دارند.

گروه V: کاتیون‌هایی که نهایتاً بصورت محلول باقی می‌مانند

در این مبحث علاوه بر آشنایی عملی و تئوری با طرز تجزیه ۲۴ کاتیون (طی ۳۰ آزمایش)، تجزیه کیفی ۱۱ آنیون (طی ۱۱ آزمایش) نیز آموزش داده خواهد شد.

یادداشت

وسایل عمومی



نکات ایمنی و تکنیک‌های آزمایشگاهی

۱- در تجزیه کیفی به روش نیمه میکرو معمولاً از حجم‌های تقریبی استفاده می‌شود. حجم تقریبی محلول‌ها را می‌توانید با شمردن قطرات محلول بوسیله یک قطره چکان اندازه بگیرید. برای این کار قطره چکان را به طور عمودی بگیرید و هر ۲۵ تا ۳۰ قطره آن را یک میلی‌لیتر فرض کنید (در یک لوله آزمایش ۱۰ سانتی متری معمولی هر ۱ سانتی متر معادل ۱ میلی لیتر می باشد).

۲- بیشتر موادی که با آنها کار می‌کنید به درجات مختلف سمی هستند. اگر دست شما به ماده‌ای آلوده شد فوراً آن را با آب فراوان بشوئید و عادت کنید که همیشه قبل از ترک آزمایشگاه دستهای خود را با آب و صابون تمیز کنید.

۳- میز کارتان را همیشه پاکیزه و مرتب نگهدارید. وسایلی مانند: لوله آزمایش، قطره‌چکان، همزن را درون جا لوله ای و کاغذ شناساگر، گیره و چوب پنبه را روی یک حوله (یا کاغذ) تمیز بچینید. وسایل کثیف را جدا گذاشته و آنها را سریع بشوئید تا همیشه تعدادی وسایل تمیز و خشک آماده داشته باشد.

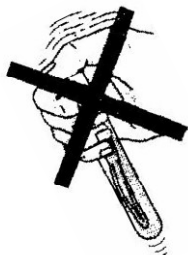
۴- قبل از مصرف مواد برچسب ظرف آنها را با دقت بخوانید. و پس از استفاده به جای خود برگردانید تا در دسترس دوستانان هم باشد.

۵- همه لوله ها بخصوص آنهایی را که مجبورید مدتی نگهدارید برچسب بزنید تا حین کار به اشتباه مورد استفاده قرار ندهید.

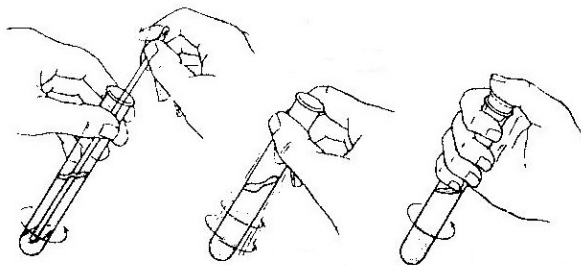
۶- دفترچه یادداشت خود را آماده کنید و کارهای انجام شده به اضافه مشاهدات خود را فوراً در آن بنویسید.

۷- در صورت لزوم هنگام حرارت دادن محلولها از استشمام بخارات اجتناب کنید.

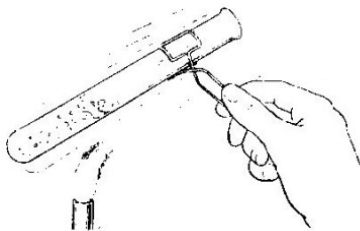
۸- هرگز از انگشت خود به عنوان درب لوله آزمایش استفاده نکنید.



۹- اگر برای مخلوط کردن محلولها از همزن شیشه‌ای استفاده می کنید، به ته لوله آزمایش ضربه نزنید.



۱۰- قسمت بالایی محلول درون لوله را به گونه ای که دهانه لوله به سمت کسی نباشد، حرارت دهید و از همزدن آن در این حالت حذر نمایید زیرا باعث بیرون پاشیدن محلول می شود.

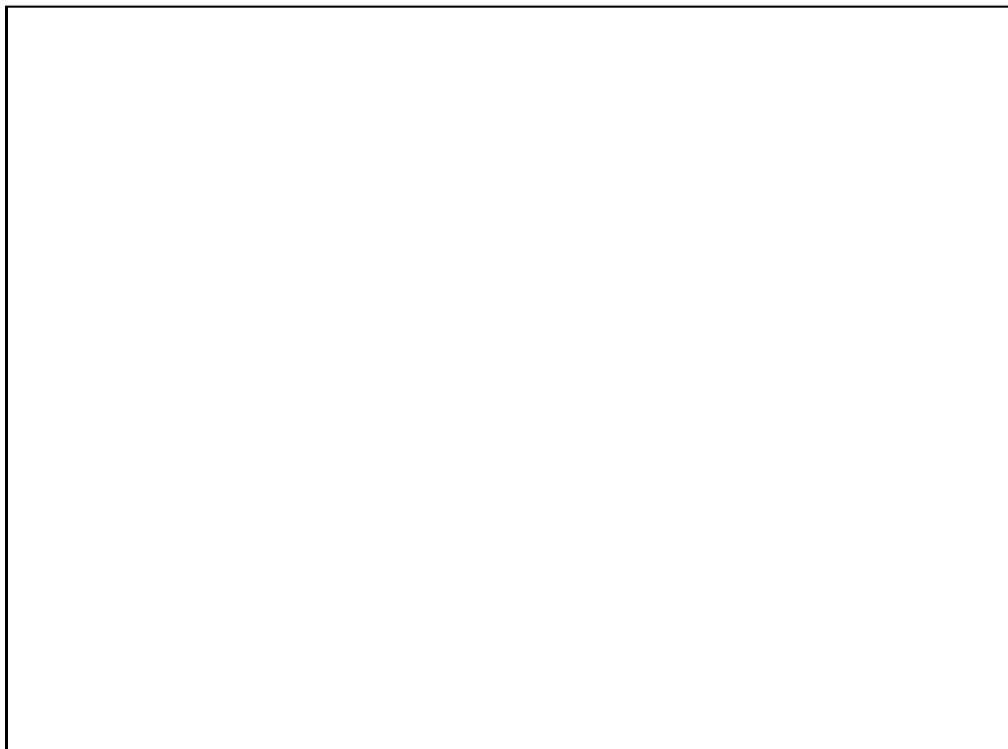


۱۱- هرگز مقدار کمی از یک محلول را در لوله آزمایش کوچک حرارت ندهید (مثلاً از حرارت دادن ۲ میلی لیتر محلول در یک لوله آزمایش ۱۰ سانتی متری اجتناب کنید).

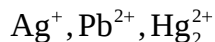
۱۲- همواره دقت نمایید هدهای سانتریفیوژ متعادل باشند. در غیر این صورت امکان شکستن لوله و هدر رفتن وقت شما فراوان است.

۱۳- و مهمتر از همه با مطالعه قبلی در آزمایشگاه حاضر شده و کارهای عملی را با عجله و بدون درک معنی انجام ندهید زیرا یک کوشش بی جهت و اتلاف وقت به حساب می آید. از آغاز تا پایان آزمایش باید با فلوچارتی - که قدم به قدم مراحل آزمایش را نشان می دهد - و قبلاً آنرا آماده کرده اید، کار عملی را انجام دهید.

یادداشت



شناسایی کاتیونهای گروه یک



کلریدهای نقره، سرب و جیوه (I) در آب سرد و اسید کلریدریک رقیق نامحلول می‌باشند. این موضوع اساس جداسازی این کاتیونها از دیگر کاتیونها می‌باشد (تبصره ۱). چون از HCl جهت این جداسازی استفاده می‌شود، به آن معرف مشترک این گروه می‌گویند.

آزمایش (۱): رسوبگیری گروه یک

۳۰ قطره از محلول مورد آزمایش را در یک لوله آزمایش کوچک ریخته و ۱۵ قطره آب مقطر اضافه کنید (تبصره ۲). ۶ قطره از HCl (6M) اضافه نموده و به وسیله همزن شیشه‌ای خوب مخلوط کنید. به وسیله چند قطره آب مقطر رسوب‌هایی که به جدار لوله آزمایش چسبیده، به داخل لوله آزمایش منتقل کنید (تبصره ۱) و سانتریفوژ کنید (تبصره ۳). برای تکمیل رسوب‌گیری یک قطره دیگر HCl (6M) به محلول شفاف اضافه کنید (تبصره ۴). موقعی که رسوب‌گیری کامل شد دوباره سانتریفوژ (تبصره ۵) و دکانته نمایید (تبصره ۶). محلول دکانته شده را که شامل بقیه گروه‌ها می‌باشد برای انجام آزمایش ۵ نگهدارید (تبصره ۷). رسوب را یک مرتبه با ۵ قطره آب سرد بشوید (تبصره ۸). محلول شستشو را به محلولی که برای انجام آزمایش ۵ کنار گذاشته اید اضافه نمایید. رسوب را برای ادامه کار طبق آزمایش ۲ نگهدارید (تبصره ۹ تا ۱۳).

(تبصره ۱): برای جداکردن محلول از رسوب از سانتریفوژ استفاده می‌کنیم. نیروی گریز از مرکز که در اثر چرخیدن به وجود می‌آید باعث می‌شود که رسوب (سنگین) را به ته لوله آزمایش پرتاب کند و محلول (سبک) در بالا قرار گیرد.

اگر رسوبی به جدار لوله آزمایش چسبیده باشد پس از سانتریفوژ همان جا باقی می ماند و در موقع جدا کردن محلول از رسوب به داخل محلول رانده نمی شود، لذا بایستی قبل از سانتریفوژ نمودن رسوباتی که به جدار چسبیده با چند قطره آب مقطر به داخل لوله آزمایش رانده شود و سپس سانتریفوژ نمود.

(تبصره ۲): قطرات آب و یا معرف ها را با قطره چکان اضافه کنید. تمامی شیشه های حاوی معرف ها دارای قطره چکان می باشد. معمولاً ۲۵ تا ۳۰ قطره در حدود ۱ میلی لیتر می باشد و هر چه نوک قطره چکان کوچکتر باشد، بهتر عمل می کند.

(تبصره ۳): در حین سانتریفوژ همیشه یک لوله شامل آب و یا محلول دیگری باید حاضر داشت تا اینکه تعادل دستگاه برقرار باشد.

(تبصره ۴): در تمام آزمایشاتی که همراه با رسوبگیری است، باید امتحانی جهت تکمیل رسوب انجام داد. اگر امتحان نشان داد که رسوبگیری کامل نشده چند قطره بیشتر معرف اضافه کنید و بهم زده خوب مخلوط شود و سپس سانتریفوژ کنید.

(تبصره ۵): مدت سانتریفوژ بستگی به نوع رسوب دارد، در اغلب رسوب ها فقط ۱۵ تا ۳۰ ثانیه کافی است در هر حال بعضی ذرات ریز ممکن است چندین دقیقه وقت بخواهد. اگر محلول بعد از سانتریفوژ کردن شفاف نباشد باید این عمل را آنقدر ادامه داد تا محلول شفاف شود.

(تبصره ۶): در اثر سانتریفوژ کردن رسوب کاملاً به ته لوله آزمایش می چسبد و براحتی می توان محلول روی آنرا خالی کرد. اگر رسوب خیلی سبک باشد باید مقداری از محلول همراه رسوب باقی بماند و چنانچه که خواهیم دید گاهی اوقات رسوبها بقدری سبک هستند که هر چقدر هم دقت کرده باشید، باز هم مقداری رسوب همراه با محلول خارج می شود .

به این دلیل بایستی در چنین حالتی از قطره چکان استفاده کرد. یعنی در حدود ۷۵ تا ۸۰٪ محلول را با قطره چکان برداشت و بقیه همراه رسوب در لوله باقی می‌ماند. چنانچه قسمتی از رسوب با محلول خارج شد دوباره سانتریفوژ کنید.

(تبصره ۷): اگر محلول مورد آزمایش فقط شامل کاتیون‌های گروه نقره باشد، موقع دکانت‌نمودن احتیاجی به دقت ندارد.

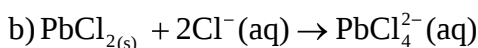
(تبصره ۸): برای شستشوی رسوب ابتدا مقداری آب یا هر محلول شستشوی دیگر را به لوله آزمایش اضافه کرده و پس از بهم‌زدن سانتریفوژ کنید. عدم دقت در شستشوی رسوب باعث اشتباهات زیادی می‌شود.

(تبصره ۹): اگر رسوب یا محلولی را می‌خواهید مدتی نگهدارید در لوله آزمایش را محکم ببندید که هم از تبخیر جلوگیری شود و هم اینکه رسوب به بیرون نریزد. لوله‌های آزمایش باید برچسب داشته باشد تا اینکه محلول داخل آن مشخص شود.

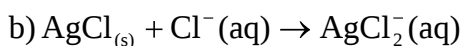
(تبصره ۱۰): اگر با HCl سرد رسوبی ایجاد نشد دلیل بر عدم وجود کاتیونهای گروه نقره است. در هر حال احتمال وجود سرب می‌باشد، چون $PbCl_2$ حتی در آب سرد هم به مقدار کم محلول است.

(تبصره ۱۱): موقعی در یک فرآیند رسوبگیری، رسوب تشکیل می‌شود که حاصلضرب حلالیت یونهای تشکیل‌دهنده رسوب، از حاصلضرب حلالیت آن بیشتر باشد (یا مساوی)، در این حالت رسوب با یونهای محلول در حالت تعادل می‌باشد، یعنی سرعت رسوبگذاری با سرعت انحلال و تفکیک آن به یونها مساوی است و این یک تعادل واقعی است که ثابت تعادل با تغییرات غلظت معرف‌ها طبق قانون بقاء جرم تغییر نمی‌کند.

بنابراین هر چه غلظت یون Cl^- زیاد شود، غلظت یونهای باقی مانده کم می‌شود (اثر یون مشترک) معذالک مقدار اضافی معرف‌ها گاهی ایجاد کمپلکس محلول می‌کند. مثلاً اضافی یون کلرید با املاح سرب تولید کمپلکس محلول و پایدار PbCl_4^{2-} می‌کند. این کمپلکس ممکن است غلظت یون سرب را در محلول از مقدار لازم آن (که برای حاصلضرب حلالیت PbCl_2 لازم است) پایین‌تر آورد. در نتیجه مقداری از سرب داخل محلول بر می‌گردد:



نقره هم با HCl اضافی به مقدار خیلی کم کمپلکس پایدار AgCl_2^{-} می‌دهد:



(تبصره ۱۲): از کلریدهای دیگر مانند NaCl ، NH_4Cl و ... نیز می‌توان به جای اسید کلریدریک استفاده نمود.

(تبصره ۱۳): اگرچه تجزیه کاتیون‌ها براساس حلالیت آنهاست (مثلاً کلریدهای نقره، جیوه I و سرب در آب سرد و اسید کلریدریک رقیق نامحلول و کلریدهای فلزات دیگر محلولند) باید دانست که حلالیت نسبی است. یعنی اینکه اسید یا باز و یا نمک کاملاً نامحلول وجود ندارد (یک جسم نامحلول یعنی حلالیت آن به قدری کم است که بتوان آنرا نامحلول دانست). ترکیب نامحلول سرب کلرید خیلی محلول‌تر از کلریدهای نقره و جیوه I است. همچنین اختلاف زیادی بین حلالیت کلریدهای سایر فلزات است.

آزمایش (۲): جدا نمودن سرب از نقره و جیوه

به رسوباتی که از آزمایش ۱ بدست آمده ۳۰ قطره آب مقطر اضافه نموده، آنقدر بهم بزنید تا رسوب به صورت معلق درآید (تبصره ۱). با قراردادن لوله در یک بشر ۲۵۰^{ml} محتوی آب جوش آنرا یک دقیقه حرارت دهید. (از گیره استفاده کنید) و آنرا به آرامی تکان دهید (تبصره ۲). مخلوط را سانتریفوژ نموده. محلول را فوراً دکانته نمایید. محلول دکانته شده حاوی Pb^{2+} بوده و آنرا برای انجام آزمایش ۳ نگهدارید. رسوب داخل لوله آزمایش را دو مرتبه هر بار با ۱۰ قطره آب مقطر گرم (تبصره های ۳ تا ۵) شسته و سانتریفوژ نمایید. آنگاه رسوب را برای انجام آزمایش ۴ نگهدارید.

(تبصره ۱): رسوب سید رنگ بدست آمده در این مرحله مخلوط Hg_2Cl_2 و $PbCl_2$ ، $AgCl$ می باشد. کلرید سرب بر خلاف بقیه در آب داغ محلول است. همین اختلاف اساس جدانمودن آن از بقیه می باشد.

(تبصره ۲): همواره یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری که تقریباً $\frac{3}{4}$ آن، آب جوش باشد به عنوان حمام آب گرم، حاضر داشته باشید که لوله های آزمایش را حرارت دهید. ولی باید خیلی دقت کنید که محتویات لوله به بیرون پاشیده نشود.

(تبصره ۳): در صورتی که در مورد نگهداری آب شستشو تذکری داده نشده باشد، آنرا دور بریزید.

(تبصره ۴): در صفر درجه سانتی گراد، 0.67^g کلرید سرب در ۱۰۰^{ml} آب حل می شود و این مقدار در دمای $100^{\circ}C$ ، 3.34^g می باشد.

(تبصره ۵): چون $PbCl_2$ به مقدار قابل ملاحظه ای در HCl سرد و رقیق محلول است لذا رسوبگیری در

این گروه کامل نشده و مقداری از سرب در گروه بعدی نیز ظاهر خواهد شد.

آزمایش (۳): تشخیص سرب

محلول دکانته شده از آزمایش ۲ را به دو قسمت تقسیم نموده، به یک قسمت آن ۶ قطره محلول k_2CrO_4 (1M) اضافه نموده، ایجاد رسوب زرد رنگ $PbCrO_4$ دلیل بر وجود سرب است. به نیمه دیگر آن یک قطره H_2SO_4 (2M) اضافه نمایید. ایجاد رسوب سفید $PbSO_4$ (که ممکن است به آهستگی تشکیل گردد) نیز، نشانه وجود سرب می‌باشد (تبصره‌های ۱ و ۲). پس از هماهنگی با استاد ظروف را بشوید.

(تبصره ۱): با توجه به K_{sp} رسوب‌های سولفات و کرومات سرب، $PbCrO_4$ آزمایش حساستری برای تعیین حضور یون Pb^{2+} می‌باشد.

$$K_{sp}(PbSO_4) = 1.3 \times 10^{-8} \quad (20^\circ C), \quad K_{sp}(PbCrO_4) = 2 \times 10^{-10} \quad (20^\circ C)$$

(تبصره ۲): معمولاً یک آزمایش جهت شناسایی نهایی کافی است ولی در مورد سرب دو آزمایش نهایی انجام شد تا نشان دهیم که یکی از دیگری حساستر است. چون سولفات سرب در حدود ۸۰۰۰ برابر محلول‌تر از کرومات سرب می‌باشد، بنابراین در چنین مواردی آزمایشی قطعیت دارد که به غلظت کمتری از یونها نیازمند باشد.

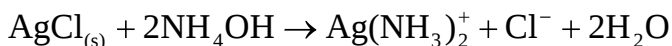
آزمایش (۴): جدانمودن و تشخیص نقره از جیوه I

به رسوب بدست آمده از آزمایش ۲، ۱۵ قطره NH_4OH (4M) اضافه کرده و سانتریفوژ نمایید (تبصره ۱). محلول را دکانته نموده و برای شناسایی نقره نگهدارید (تبصره‌های ۲، ۳، ۴) باقی مانده خاکستری خیلی تیره ($Hg+HgNH_2Cl$) مشخصه وجود جیوه I می‌باشد (تبصره‌های ۵ و ۶).

به محلول دکانتته شده قطره قطره $\text{HNO}_3(4M)$ افزوده تا محلول اسیدی شود (تبصره ۱۷). رسوب سفید رنگ AgCl نشانه وجود نقره می باشد. پس از هماهنگی با استاد ظروف را بشوئید.

(تبصره ۱): AgCl در آمونیاک محلول است، در حالی که Hg_2Cl_2 با NH_4OH تشکیل Hg و HgNH_2Cl می دهد که هر دو نامحلول می باشند. این موضوع اساس جدانمودن نقره از یون جیوه I می باشد.

(تبصره ۲): AgCl در NH_4OH طبق رابطه زیر محلول می شود:

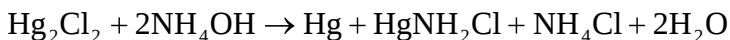


(تبصره ۳): تشکیل یون کمپلکس آمین نقره نوعی واکنش می باشد که برای شناسایی یونهای دیگری نیز استفاده می شود.



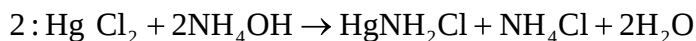
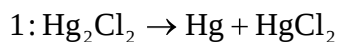
(تبصره ۴): اگر کلرید سرب به خوبی از رسوب AgCl و Hg_2Cl_2 جدا نشود با آمونیاک رسوب سفید $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ می دهد. این رسوب از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده و محلول دکانتته را کدر می کند. اما در HNO_3 حل می شود و مزاحم نخواهد بود.

(تبصره ۵): آمونیاک با کلرید جیوه I، تشکیل مخلوطی از ذرات ریز سیاه رنگ جیوه و سفید رنگ جیوه II آمیدو کلرید می دهد (Auto oxidation – Redoxion).



ترکیب اخیر، مشتق از HgCl_2 می باشد که به جای یک آنیون کلرید یک گروه NH_2^- جانشین شده است. واکنش فوق در دو مرحله صورت می گیرد.

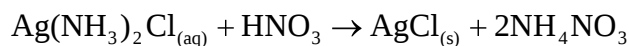
اولین مرحله شامل تجزیه Hg_2Cl_2 می‌باشد (یک مول از جیوه در Hg_2Cl_2 به عنوان اکسند و قسمت دیگر به عنوان احیاکننده عمل می‌نماید) سپس HgCl_2 با آمونیاک واکنش می‌دهد:



(تبصره ۶): جیوه I بصورت پایدار دی اتمی Hg_2^{2+} بوده ، بنابراین رسوب جیوه I کلرید را بهتر است بصورت Hg_2Cl_2 نوشت تا HgCl .

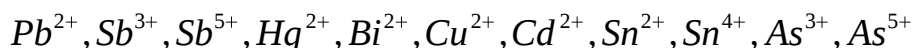
(تبصره ۷): یک تکه کاغذ تورنسل را روی سطح تمیزی بگذارید و نوک همزن شیشه‌ای را که آغشته به محلول است با کناره کاغذ تورنسل تماس دهید.

(تبصره ۸): اگر محلولی که شامل کمپلکس فوق است به وسیله اسید نتیریک اسیدی شود، AgCl رسوب خواهد نمود.



یادداشت

شناسایی کاتیونهای گروه دو



اساس جداسازی و در نهایت شناسایی کاتیونهای این گروه بر توانایی آنها در تشکیل سولفید نامحلول در محیط اسیدی استوار می‌باشد. رفتار متفاوت اسیدی - بازی، این سولفیدها (در سیستم گوگردی) ایجاد دو زیر گروه به دنبال خواهد داشت:

زیر گروه IIA (زیر گروه مس):

رسوب سولفید آنها در حضور سولفید سدیم حل نمی‌شود (خاصیت بازی).

زیر گروه IIB (زیر گروه ارسنیک):

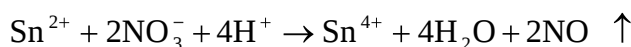
رسوب سولفید آنها در حضور سولفید سدیم حل می‌شود (خاصیت اسیدی).

آزمایش (۵): رسوبگیری گروه II

پس از همزدن ظرف حاوی مخلوط کاتیونهای گروه II (با محلول بدست آمده از آزمایش ۱) ۳۰ قطره آن را در یک بشر کوچک ریخته به آن ۱۵ قطره $HNO_3(4M)$ اضافه کنید (**تبصره ۱**). محلول را تا نزدیکی خشک شدن، مستقیماً حرارت دهید (**تبصره ۲**). بگذارید کاملاً سرد شود. ۶ قطره $HCl(6M)$ به آن بیفزایید و مجدداً تا نزدیک خشک حرارت دهید. پس از سرد شدن (**تبصره ۳**) ۳۰ قطره آب مقطر به آن اضافه نمایید. در ادامه به آن قطره‌قطره، $NH_4OH(1M)$ بیفزایید تا محیط بازی شود (کاغذ تورنسل قرمز، آبی شود). به آن قطره قطره $HCl(0.1M)$ بیفزایید تا اسیدی شود (کاغذ تورنسل آبی، قرمز شود). ۶ قطره $HCl(6M)$ به آن بیفزایید (**تبصره‌های ۴ و ۵**). محتویات بشر را به یک لوله آزمایش بزرگ منتقل نمایید.

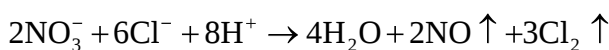
در صورت نیاز، با افزایش آب مقطر، حجم آن را به ۴/۵ میلی لیتر برسانید. سپس ۳۰ قطره تیواستامید (۵%) به آن بیفزائید و پس از همزدن به دو لوله آزمایش کوچک منتقل نمایید (**تبصره های ۶ و ۷**). آنها را در حمام آب داغ ۵ دقیقه حرارت دهید (**تبصره ۸**). با سانتیفریوژ رسوب را از محلول جدا نمایید. محلول را که حاوی کاتیونهای گروه III می باشد برای آزمایش ۱۶، درون لوله آزمایش درب دار نگهدارید. رسوب را دو بار هر بار با ۳۰ قطره HCl (0.1M) بشوید (با کمک محلول شستشو رسوبها را به یک لوله منتقل کنید). محلول حاصله از شستشوی اول را به محتویات لوله آزمایش درب دار افزوده ولی محلول شستشوی دوم را دور بریزید (**تبصره ۹**).

(**تبصره ۱**): شناسایی قلع در این گروه مستلزم، داشتن عدد اکسایش +۴ می باشد. لذا از اسید نیتریک به منظور اکسایش Sn(II) به Sn(IV) استفاده می شود.

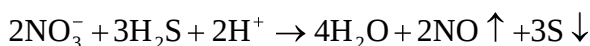


(**تبصره ۲**): جهت تبخیر محلول داخل بشر، آنرا توسط گیره گرفته و روی شعله به طرف جلو و عقب حرکت دهید. حرارت را بیشتر نموده تا محلول خشک شود وقتی ۲ تا ۳ قطره از محلول باقی ماند، بشر را از روی شعله بردارید و بگذارید با گرمایی که در آن ذخیره شده تبخیر شود. چون اگر روی شعله خشک شود باعث تصعید نمک های جیوه، قلع و آرسنیک می شود.

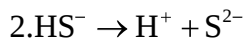
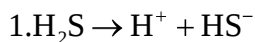
(**تبصره ۳**): افزایش اسید کلریدریک به منظور احیاء یون نیترات می باشد.



اگر یون نیترات باقی بماند، H₂S به گوگرد جامد، اکسید می شود.

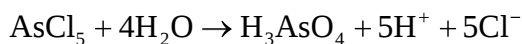
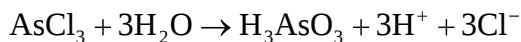


(تبصره ۴): آنیون سولفید (S^{2-}) لازم برای رسوبگیری این گروه از یونیزه شدن اسید ضعیف H_2S ، در اثر انحلال آن در آب یا هیدرولیز تیواستامید فراهم می شود:

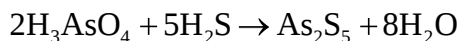
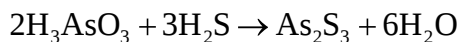


در اثر افزایش HCl به محلول اشباع H_2S غلظت H^+ زیاد شده و به تبع آن تعادل‌ها به سمت چپ رفته و غلظت S^{2-} کم می شود و امکان رسوبگیری کاتیونهای گروه II کم می شود. در مقابل کاهش بیش از حد غلظت H^+ (یعنی افزایش غلظت S^{2-}) سبب رسوب کاتیونهای گروه III می شود. بنابراین بایستی غلظت H^+ در محدوده 0.3M تنظیم گردد. به این منظور از NH_4Cl به عنوان بافر استفاده می شود.

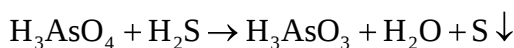
(تبصره ۵): اگر $AsCl_5$ یا $AsCl_3$ را در آب حل کنیم بلافاصله هیدرولیز شده واسیدهای ضعیف زیر را می دهد:



در حضور H_2S ارسنیت و ارسنات تولید رسوب می کنند.

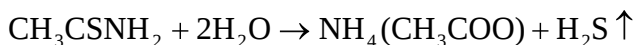


همچنین ممکن است، ارسنات توسط H_2S به ارسنیت احیا شود:



سپس H_3AsO_3 با H_2S ترکیب شده و مطابق واکنش فوق As_2S_3 می‌دهد. هر یک از واکنش‌های فوق به کندی صورت گرفته و در حضور H^+ کاتالیز می‌شود. لذا در مرحله اول رسوبگیری سولفیدها، محلول باید به شدت اسید باشد.

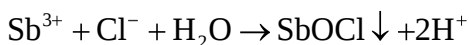
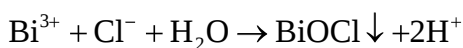
(تبصره ۶): ترکیب آلی تیواستامید در آب هیدرولیز شده و در حرارت بالا (80°C) تولید H_2S می‌نماید که محلول را اشباع می‌کند:



(تبصره ۷): سولفیدهای سرب، جیوه و مس سیاه‌رنگ بوده و سولفیدهای قلع II، بیسموت III، قهوه‌ای تیره و بصورت مرطوب کاملاً سیاه‌رنگ می‌باشند. سولفید کادمیوم، قلع IV و آرسنیک V زرد رنگ بوده و آنتیمون III سولفید نارنجی رنگ دارد. سرب ابتدا بصورت نارنجی متمایل به قرمز ($\text{PbCl}_2 + \text{PbS}$) رسوب نموده و در اثر واکنش‌های تکمیلی با H_2S نهایتاً بصورت PbS سیاه‌رنگ ظاهر می‌شود. جیوه نیز ابتدا بصورت $\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ سفیدرنگ رسوب نموده و در ادامه بدلیل واکنش با H_2S به زرد، نارنجی، قهوه‌ای و سیاه (HgS) تغییر رنگ می‌دهد.

(تبصره ۸): دقت کنید شدت حرارت طوری نباشد که محلول سر برود و باعث کم‌شدن آن شود. پس لوله را با گیره نگه دارید و هر وقت احساس کردید ممکن است محلول سر برود آنرا از آب جوش بیرون بیاورید.

(تبصره ۹): شستشو با محلول رقیق اسید باعث هیدرولیز، کاتیونهای واکنش نکرده (احتمالی) شده، نمک قلیایی (سفید رنگ) بیسموت و آنتیمون بوجود می‌آورد:



با افزایش غلظت HCl ، واکنش به سمت چپ میل نموده رنگ شیری محیط از بین خواهد رفت. همچنین در غلظت بالای اسید، آنتیمون بصورت یون کمپلکس زیر آرایش می‌یابد که کاملاً پایدار است اما در حضور آب زیاد، هیدرولیز می‌شود:

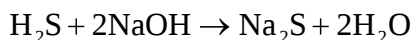


آزمایش (۶): جداکردن زیر گروه IIA از IIB

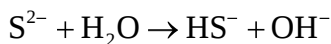
به لوله آزمایش حاوی رسوب حاصله از آزمایش ۵ ، ۳۶ قطره (4M) NaOH و ۱۲ قطره تیواستامید (5%) اضافه کنید (تبصره ۱) . مدت ۵ دقیقه در حمام آب داغ حرارت دهید. سپس سانتریفوژ و دکانته نمایید. محلول را که حاوی کاتیونهای زیرگروه IIB می‌باشد ، برای انجام آزمایش ۱۰ (در یک لوله آزمایش در بسته) نگهدارید (تبصره ۲). رسوب را با محلول شوینده‌ای که از مخلوط کردن ۳۰ قطره آب مقطر با ۳ قطره $\text{NH}_4\text{NO}_3(0.1\text{M})$ تهیه نموده‌اید، شستشو دهید (تبصره ۳) . محلول رادور بریزید . به رسوب ۴۵ قطره $\text{HNO}_3(6\text{M})$ بیفزایید و تا خارج شدن کامل H_2S داخل حمام آب جوش ، ۳ دقیقه حرارت دهید (تبصره ۴). درب لوله آزمایش را بسته و برای انجام آزمایش ۷ ، آنرا نگهدارید (تبصره ۵) .

(تبصره ۱): جداکردن کاتیونهای گروه II به دو دسته فرعی B,A براین اساس بنا نهاده شده که ترکیبات $\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{As}_2\text{S}_3, \text{SnS}_2, \text{HgS}$ در سولفورهای قلیایی حل شده و کمپلکس تشکیل می‌دهند. در صورتی که $\text{PbS}, \text{CdS}, \text{CuS}, \text{Bi}_2\text{S}_3$ این گونه عمل نمی‌کنند.

معرف استفاده شده سولفید سدیم (Na_2S) می‌باشد که از اثر H_2S (حاصله از هیدرولیز تیواستامید) بر سود بدست می‌آید.



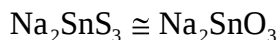
غلظت زیاد یون OH^- ، هیدرولیز سولفید را کاهش داده و باعث افزایش غلظت S^{2-} می‌شود
 بگونه‌ای که زمینه انحلال سولفیدهای زیر گروه IIB فراهم می‌شود.



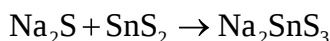
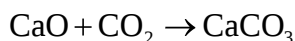
(تبصره ۲): سولفیدهای جیوه II، آرسنیک III، آنتیمون III و قلع IV بدلیل انجام واکنش‌های
 زیر در سولفید سدیم حل می‌شوند:



محصولات حاصله الکترولیت‌های قوی بوده و جزء ترکیبات کمپلکس دسته‌بندی می‌شوند. این در حالی
 است که مس، کادمیوم، سرب و بیسموت کمپلکس‌های تیو (thio) نمی‌دهند. با دقت در فرمول و رابطه
 ملکولی تشکیل ترکیبات گوگردی فوق مشخص می‌شود که آنها نمک‌های تیو - اسید کاتیونها در سیستم
 گوگردی می‌باشد که شبیه نمک‌های سه تایی در سیستم اکسیژن می‌باشند:



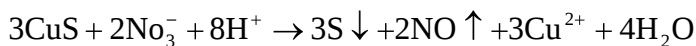
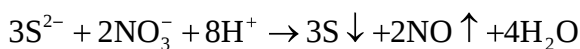
با توجه به آنکه هر نمک سه تایی در سیستم اکسیژن نتیجه واکنش یک اکسید بازی با اکسید اسیدی
 است، در سیستم گوگردی این نمک سه تایی نتیجه واکنش یک سولفید بازی و یک سولفید اسیدی
 می‌باشد:



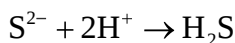
بنابراین $\text{HgS}, \text{As}_2\text{S}_3, \text{Sb}_2\text{S}_3, \text{SnS}_2$ در سیستم گوگردی سولفیدهای اسیدی بوده و در مقابل $\text{Bi}_2\text{S}_3, \text{CdS}, \text{PbS}, \text{CuS}$ سولفیدهای بازی می‌باشند و به همین دلیل با سولفید سدیم وارد واکنش نمی‌شوند. نکته قابل تامل آنکه SnS خاصیت بازی و SnS_2 خاصیت اسیدی نشان می‌دهند. لذا در این مرحله بایستی Sn با ظرفیت IV موجود باشد.

(تبصره ۳): اگر رسوب با آب خالص شستشو داده شود، رسوب سولفیدها کلوئیدی شده و نمی‌توان با سانتریفوژ آنرا جدا کرد. لذا از نیترات آمونیوم برای جلوگیری از بروز این اشکال استفاده می‌کنیم.

(تبصره ۴): سولفیدهای سرب، مس، کادمیوم و بیسموت در HNO_3 حل می‌شوند:



(تبصره ۵): هرچند املاح اسیدهای ضعیف در اسید قوی محلول می‌باشند ولی CuS را بدلیل سرعت انحلال خیلی کم آن در آب، نمی‌توان با HCl غلیظ هم محلول کرد.



یعنی H^+ حاصل از اسید قوی نمی‌تواند غلظت S^{2-} را آنقدر کم کند که باعث انحلال سولفید مس گردد (ولی اگر مدت زیادی CuS را با HCl حرارت دهید به آرامی حل خواهد شد). به عبارت دیگر حاصلضرب حلالیت اطلاعات مختصری راجع به سرعت انحلال ترکیبات نامحلول می‌دهد.

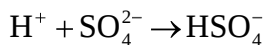
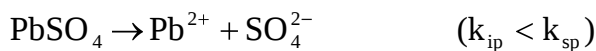
آزمایش (۷): جداسازی و شناسایی سرب

پس از برداشتن درب لوله آزمایش حاوی کاتیونهای زیر گروه IIA آنرا داخل حمام آب جوش ۵ دقیقه حرارت دهید. در صورت نیاز، حین جوشانیدن حجم محلول را با افزایش $\text{HNO}_3(6M)$ ثابت نگهدارید. رسوب ایجاد شده را با سانتریفوژ جدا نمایید (تبصره ۱). محلول را به بشر کوچک منتقل نموده و ۱۵ قطره $\text{H}_2\text{SO}_4(4M)$ روی آن بریزید. در زیر هود محتویات بشر را روی شعله تا نزدیک خشک (تشکیل بخار سفید و متراکم SO_3) حرارت دهید (تبصره ۲).

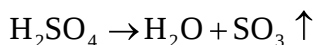
پس از سرد شدن، با استفاده از ۶۰ قطره آب مقطر تمام محتویات بشر را به لوله آزمایش منتقل و در حمام آب جوش ۲ دقیقه حرارت دهید (تبصره ۳). ایجاد رسوب سفیدرنگ یا ذرات ریز معلق PbSO_4 نشانه وجود سرب می باشد. با کمک سانتریفوژ آنرا جدا کنید. محلول را برای انجام آزمایش ۸ نگهدارید. به رسوب ۱۵ قطره $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)(1M)$ و ۳ قطره $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(4M)$ اضافه نمایید و ۲۰ ثانیه هم بزنید (تبصره ۴). سپس ۳ قطره $\text{K}_2\text{CrO}_4(1M)$ به آن بیفزایید. ایجاد رسوب زردرنگ PbCrO_4 نشانه وجود سرب است (تبصره ۵).

(تبصره ۱): امکان رسوب گوگرد (سفیدرنگ) و جیوه (سیاهرنگ) در این مرحله وجود دارد. می توان آزمایش شناسایی جیوه II (آزمایش ۱۴) را روی رسوب سیاهرنگ انجام داد و جیوه II را در این مرحله شناسایی نمود.

(تبصره ۲): سولفات سرب در آب نامحلول می باشد اما نمک سولفات بقیه، این ویژگی را ندارد. همین امر اساس جداسازی سرب می باشد. PbSO_4 به مقدار قابل ملاحظه ای در اسید نیتریک غلیظ حل می شود. غلظت SO_4^{2-} در این شرایط بدلیل تبدیل شدن به HSO_4^- کاهش یافته و سبب از بین رفتن شرایط رسوبگذاری می شود.



وقتی مخلوط HNO_3 ، H_2SO_4 و آب را بجوشانید، اول آب و اسید نیتریک ($Bp: 100 - 120^\circ\text{C}$) و سپس اسید سولفوریک ($Bp: 338^\circ\text{C}$) تبخیر می‌شود و در حرارت بالاتر، اسید سولفوریک تجزیه می‌شود:



این بخارات آنقدر سنگین و متراکم است که تمام فضای بشر را پر می‌کند. بخار اولیه که در اثر جوشیدن و خارج شدن HNO_3 است نباید با SO_3 اشتباه گرفته شود.

(تبصره ۳): وقتی محلول را با H_2SO_4 غلیظ بجوشانید و سرد نمایید، سولفات‌های سرب و مس و کادمیوم نیز کریستال می‌شوند اما وقتی آب اضافه می‌کنید، سولفات‌های مس و کادمیوم در H_2SO_4 رقیق شده، حل می‌شوند.

(تبصره ۴): سولفات سرب در استات آمونیوم حل شده و یون کمپلکس می‌دهد.



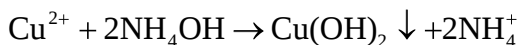
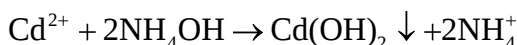
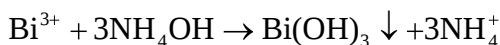
کمپلکس حاصله ناپایدار بوده و غلظت کمی از Pb^{2+} می‌دهد که با کرومات پتاسیم، رسوب زرد رنگ PbCrO_4 می‌دهد.

(تبصره ۵): چون مقدار زیادی از سرب در گروه I رسوب نموده است، در این گروه به مقدار کم ظاهر می‌شود. بنابراین آزمایش اخیر، صحت کمی دارد.

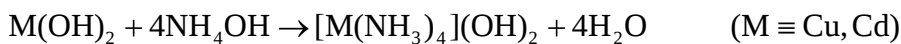
آزمایش (۸): جداسازی و شناسایی بیسموت

محلول حاصله از آزمایش ۷ را به بشر کوچک منتقل نمایید. سپس قطره-قطره (15M) NH_4OH بیفزایید تا محیط باز شود (کاغذ تورنسل آبی شود) (تبصره‌های ۱ و ۲). برای دو دقیقه خوب هم‌بزنید (تبصره ۳). مخلوط را به لوله آزمایش منتقل نموده و سانتی‌فیوژ کنید. محلول را برای آزمایش ۹ نگهدارید. رسوب را با ۱۰ قطره آب گرم بشوئید. به آن ۶ قطره (4M) NaOH و ۲ قطره (0.2M) SnCl_2 اضافه کنید و هم بزنید. تشکیل سریع رسوب سیاه، دلیل وجود بیسموت می‌باشد (تبصره‌های ۴، ۵، ۶ و ۷).

(تبصره ۱): افزایش آمونیاک به محلول شامل کاتیونهای مس، کادمیوم و بیسموت ابتدا رسوب هیدروکسید آنها را ایجاد می‌نماید.



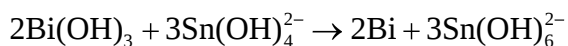
با ادامه افزایش آمونیاک، هیدروکسیدهای مس و کادمیوم حل شده ولی هیدروکسید بیسموت نامحلول باقی می‌ماند. همین امر اساس جداسازی آنهاست.



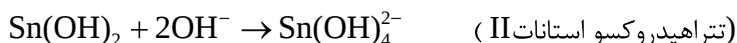
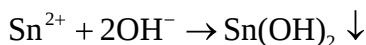
(تبصره ۲): رنگ آبی تیره در این مرحله از حضور کاتیون مس در نمونه حکایت می‌کند، معذالک آزمایش ۹ را برای تأیید نهایی آن، انجام دهید.

(تبصره ۳): کمپلکس آمونیاکی مس به رنگ آبی تیره و برای کادمیوم بی‌رنگ می‌باشد. منتهی چون واکنش فوق برای هیدروکسید کادمیوم به کندی صورت می‌گیرد، لازم است ۲ دقیقه مخلوط هم زده شود.

(تبصره ۴): تشکیل رسوب سیاه رنگ بیسموت ، نتیجه عمل یون استانات II (Sn(OH)_4^{2-}) بر هیدروکسید سفید رنگ بیسموت (Bi(OH)_3) می باشد.



یون استانات II از اثر SnCl_2 بر سود اضافی (در دو مرحله) تشکیل می شود.

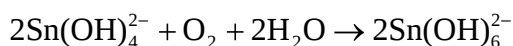


ترکیباتی مانند Sn(OH)_2 که هم در اسید قوی مثل HCl و هم در باز قوی مانند NaOH حل می شوند، آمفوتر نامیده می شوند.

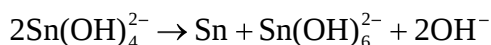


(تبصره ۵): یون استانات II ، هیدروکسیدهای $\text{Cd}, \text{Cu}, \text{Pb}, \text{Sb}$ را نیز به کندی احیا می کند ولی آنها مانند بیسموت فوراً واکنش نمی دهند (Jet-black).

(تبصره ۶): یون استانات II ، در مجاورت هوا فوراً اکسید می شود و استانات IV می دهد:



علاوه بر این واکنش زیر هم ، بصورت خودبخود رخ می دهد:



به همین دلایل این ترکیب همزمان با استفاده تهیه می شود. همچنین واکنش های فوق نشانگر این واقعیت است که این ترکیب هم اکسیدکننده و هم احیاکننده می باشد.

(تبصره ۷): یون استانات II با فرمول $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ هم معرفی می‌شود. ساختار این یون با تغییر غلظت، تغییر می‌کند، پس بهتر است بگوییم که در یک لحظه هر دوی آنها در مجاور یکدیگر (به حال تعادل) وجود دارند.

آزمایش (۹): شناسایی مس و کادمیوم

الف) شناسایی مس:

یک سوم محلول حاصله از آزمایش ۸ را به لوله دیگری منتقل کرده و قطره قطره $\text{CH}_3\text{COOH}(5\text{M})$ به آن بیفزایید تا محلول بی‌رنگ شود (تبصره ۱). ۲ قطره از محلول $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.2\text{M})$ به آن اضافه نمایید. تشکیل رسوب قرمز رنگ نشانه قطعی حضور مس می‌باشد (تبصره ۲).

(تبصره ۱): اگر محلول بی‌رنگ باشد، Cu^{2+} وجود ندارد و احتیاجی به آزمایش نیست. چون اگر مس به نسبت ۱ قسمت در ۲۵۰۰۰ قسمت آب هم باشد رنگ آبی آن قابل رؤیت است.

(تبصره ۲): رسوب $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ نیز تا مقدار 1ppm قابل رؤیت می‌باشد. این ترکیب در اسیدهای قوی مانند: HCl ، H_2SO_4 حل می‌شود ولی در حضور اسیدهای ضعیف مانند: اسید استیک نامحلول است. ضمناً کادمیوم در این شرایط رسوب $\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ می‌دهد که سفیدرنگ می‌باشد.

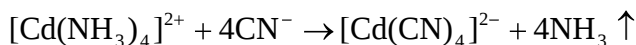
ب) شناسایی کادمیوم (در حضور مس):

به دو سوم باقی‌مانده محلول حاصله از آزمایش ۸ بصورت قطره‌ای محلول $\text{KCN}(0.2\text{M})$ بیفزایید تا بی‌رنگ شود (تبصره‌های ۱ و ۲). ۳ قطره دیگر KCN هم اضافه نمایید.

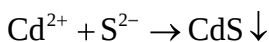
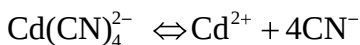
سپس ۱۰ قطره تیواستامید (۵%) به آن بیفزایید و خوب هم بزنید. برای ۱ دقیقه داخل حمام بگذارید. تشکیل رسوب زرد رنگ CdS نشانه حضور کادمیوم می‌باشد (**تبصره ۳**). لوله آزمایش را داخل دستشویی خالی نموده و آب زیادی، روی آن بریزید.

(**تبصره ۱**): KCN سمی بوده، لذا محلول آنرا نباید همراه با بقیه محلولها نگهداری نمود. همچنین ترکیب یا رسوب حاوی سیانید نباید با محلول اسیدی مخلوط گردد چون تولید گاز سمی HCN می‌نماید.

(**تبصره ۲**): سیانید با کاتیونهای Cu^{2+} , Cd^{2+} واکنش‌های زیر را خواهد داد:



کمپلکس مربوطه به کادمیوم پایداری کمتری داشته و بصورت زیر تجزیه می‌شود.



این در حالی است که یون کمپلکس مربوط به مس پایدار بوده و رسوب Cu_2S نمی‌دهد. در ضمن واکنش مس، یک واکنش اکسایش - کاهش می‌باشد ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$).

(**تبصره ۳**): اگر مس حضور داشته باشد، تشکیل رسوب سیاه‌رنگ CuS، مزاحم شناسایی کادمیوم می‌شود.

(ب) **شناسایی کادمیوم** (در صورت عدم حضور مس):

به دو سوم باقی‌مانده محلول حاصله از آزمایش ۸، ۱۰ قطره تیواستامید (۵%) بیفزایید.

برای ۱ دقیقه آنرا داخل حمام بگذارید. تشکیل رسوب زرد رنگ CdS نشانه حضور کادمیوم می باشد .

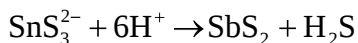
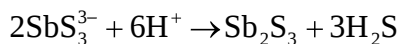
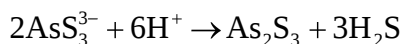
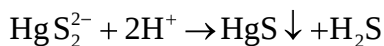
آزمایش (۱۰): رسوبگیری سولفید کاتیونهای IIB

محلول حاصله از آزمایش ۶ را به بشر کوچک منتقل نمایید(تبصره ۱). در زیر هود به آن قطره قطره $HCl(1M)$ اضافه کنید تا محیط اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). مخلوط را ۱ دقیقه در حمام حرارت دهید و پس از انتقال به لوله آزمایش ، به سرعت سانتریفیوژ نمایید (تبصره های ۲، ۳، ۴). محلول را دور بریزید و رسوب را با ۱۰ قطره محلول (۱:۱) آب و $NH_4(CH_3CO_2)(1M)$ شستشو دهید و در آزمایش ۱۱ استفاده کنید.

(تبصره ۱): رنگ سبز محلول بیانگر عدم رسوب مقداری HgS, CuS بصورت کلوئید در مجاورت سولفور سدیم می باشد. اگر محلول یک شبانه روز بماند، آنها رسوب نموده و محلول زرد رنگ قابل دکانته کردن می باشد.

چنانچه بخواهید محلول را سریعاً مورد استفاده قرار دهید باید چند قطره استات آمونیوم به آن بیفزایید تا سولفیدهای مس و جیوه II را به حالت رسوب در آورد. سپس سانتریفیوژ نمایید.

(تبصره ۲): افزایش HCl رقیق به محلول نمک های گوگردی IIB باعث رسوب مجدد سولفید آنها می شود.



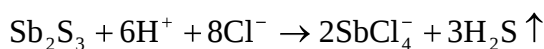
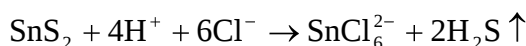
(تبصره ۳): تا هنگامی که افزایش HCl تولید رسوب می‌کند، محلول هنوز قلیایی است و باید افزایش اسید را ادامه داد.

(تبصره ۴): افزایش بیش از حد HCl باعث انحلال سولفیدهای قلع و آنتیمون (به میزان کم) می‌شود. همچنین تماس زیاد آنها با آب، باعث انحلال آنها می‌شود. بنابراین بهتر است مخلوط را سریعاً سانتریفوژ نمایید.

آزمایش (۱۱): جدا کردن جیوه و آرسنیک از آنتیمون و قلع

به رسوب حاصله از آزمایش ۱۰، ۸۰ قطره HCl (6M) بیفزائید و آنرا در حمام آب جوش برای ۵ دقیقه حرارت دهید (مواظب باشید محلول سر نرود) (تبصره ۱). مخلوط را سانتریفوژ کنید. محلول را برای آزمایش ۱۴ نگهدارید. رسوب را یکبار با ۱۵ قطره HCl(6M) و بار دیگر با ۲۵ قطره محلول (۱:۱) آب و $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{CO}_2)(1\text{M})$ شستشو دهید (تبصره ۲). سپس از آن در آزمایش ۱۲ استفاده کنید.

(تبصره ۱): سولفیدهای آنتیمون و قلع با تشکیل کمپلکس در اسید کلریدریک غلیظ محلول می‌شوند، درمقابل سولفیدهای جیوه و آرسنیک این خصوصیت را ندارند.



سولفیدهای جیوه II و آرسنیک بدلیل حلالیت بسیار پایین در HCl غلیظ حل نشده و بصورت رسوب باقی می‌مانند.

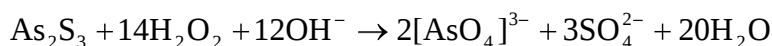
(تبصره ۲): رسوب را با HCl شستشو می‌دهیم تا باقی‌مانده یونهای Sb^{3+} از آن جدا شود. اگر از آب استفاده کنیم، رسوب SbOCl تشکیل می‌شود.

آزمایش (۱۲): جداکردن ارسنیک از جیوه و شناسایی آن

به رسوب حاصله از آزمایش ۱۱، ۳۶ قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ و ۱۸ قطره $\text{H}_2\text{O}_2(3\%)$ بیفزایید و پس از همزدن، ۵ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید (تبصره‌های ۱ و ۲). سپس سانتریفوژ نمایید. رسوب را در آزمایش ۱۳ استفاده کنید.

به محلول ۱۵ قطره $\text{NH}_4\text{OH}(15\text{M})$ و ۱۵ قطره معرف $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ بیفزایید. پس از مدتی رسوب سفیدرنگ $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ تشکیل می‌شود که نشان دهنده وجود ارسنیک می‌باشد (تبصره ۳).

(تبصره ۱): سولفید ارسنیک در محیط بازی حاوی آب اکسیژنه، متحمل واکنشی اکسایش - کاهش می‌شود که منجر به حل شدن آن می‌گردد. این در حالی است که سولفید جیوه II بدون تغییر باقی می‌ماند.



(تبصره ۲): H_2O_2 خصلت دوگانه دارد. در محیط بازی اکسیدکننده و در محیط اسیدی احیاکننده می‌باشد.

(تبصره ۳): نمک مضاعف $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ از واکنش زیر به دست می‌آید.



آزمایش (۱۳): شناسایی جیوه II

به رسوب حاصله از آزمایش ۱۲ (تبصره ۱) ۱ قطره $\text{HNO}_3(14\text{M})$ و ۳ قطره $\text{HCl}(12\text{M})$ بیفزایید. مخلوط را تا انحلال کامل رسوب در حمام آب جوش حرارت دهید (تبصره ۲).

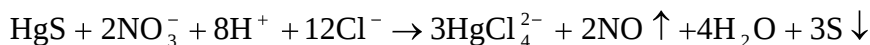
سپس معادل حجم محلول، آب مقطر به آن بیفزایید (تبصره ۳). ۵ قطره $\text{SnCl}_2(0.2\text{M})$ به آن بیفزایید.

تشکیل رسوب سیاه یا سفید نشان دهنده وجود جیوه می‌باشد (تبصره‌های ۴ و ۵).

(تبصره ۱): HgS سیاه‌رنگ می‌باشد. معذالک اگر رسوب باقی‌مانده زرد یا سفید بود دلیل بر

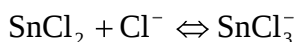
عدم وجود جیوه نمی‌باشد. چون ممکن است مخلوط $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 2\text{HgS}$ باشد. لذا در هر صورت آزمایش شناسایی جیوه را روی آن انجام دهید.

(تبصره ۲): HgS در اسید کلریدریک یا اسید نیتریک غلیظ حل نمی‌شود ولی در مخلوط ۳ به ۱ آنها محلول است (تیزآب سلطانی).

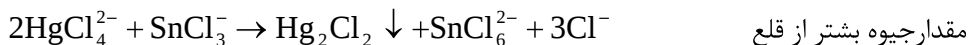


(تبصره ۳): قلع II در محیط اسیدی غلیظ (HNO_3) به قلع IV اکسید شده و نقش شناساگری خود را ایفا نمی‌کند. بنابراین محلول را رقیق می‌نماییم تا این مشکل بروز ننماید.

(تبصره ۴): کلرید قلع II در حضور اسید کلریدریک متحمل واکنش زیر می‌شود:

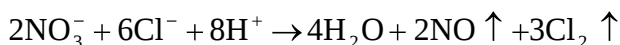


نتیجه واکنش احیاء (رنگ پایانی رسوب) جیوه II توسط SnCl_3^- به مقدار نسبی آنها بستگی دارد:



(تبصره ۵): محلول جوشانیده می‌شود تا گاز کلر ناشی از اکسیدشدن کلرید توسط نیترات از محیط خارج شود (تبصره ۳، آزمایش ۵).

در غیر اینصورت، با اکسایش Sn^{2+} به Sn^{4+} مانع انجام واکنش اصلی می‌شود.



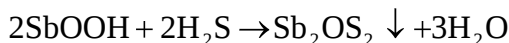
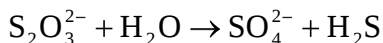
آزمایش (۱۴): شناسایی آنتیمون و قلع

(الف) شناسایی آنتیمون:

محلول حاصله از آزمایش ۱۱ را به بشر کوچکی منتقل نمایید و مستقیماً حرارت دهید تا غلیظ شود (تبصره ۱). ۴ قطره از این محلول را داخل لوله آزمایش تمیزی ریخته و به آن قطره قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ بیفزایید تا کمی قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). سپس قطره قطره $\text{CH}_3\text{COOH}(6\text{M})$ بیفزایید تا اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). مقدار کمی کریستال $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ به آن بیفزایید و در حمام ۳ دقیقه حرارت دهید. تشکیل رسوب قرمز نارنجی Sb_2OS_2 نشانه وجود آنتیمون می‌باشد (تبصره ۲).

(تبصره ۱): محلول حاوی H_2S می‌باشد، بنابراین آنرا می‌جوشانیم تا تمام H_2S خارج شود. در غیر اینصورت SnS_2 (زردرنگ) هم رسوب خواهد کرد.

(تبصره ۲): تجزیه تیوسولفات شرایط رسوبگذاری آنتیمون را فراهم می‌کند:



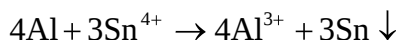
در این شرایط غلظت سولفید به اندازه‌ای نیست که SnS_2 رسوب کند.

(ب) شناسایی قلع:

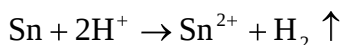
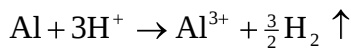
باقی مانده محلول داخل بشر را به لوله آزمایش منتقل نمایید. دو تکه کوچک فلز آلومینیوم به آن بیفزایید.

به آرامی داخل حمام آب جوش حرارت دهید تا تمام فلز حل شود **(تبصره ۱)**. سپس ۳ دقیقه دیگر حرارت دهید تا رسوب سیاه کاملاً حل شود یا اینکه در اثر حرارت دادن مقدار آن تغییری نکند **(تبصره ۲)**. در حین حرارت دادن حجم محلول را توسط HCl (6M) ثابت نگهدارید (در مجموع بیشتر از ۹ قطره اضافه نکنید). مخلوط را پس از سرد کردن (زیر شرب آب سرد) سانتریفوژ و دکانته نمایید **(تبصره ۳)**. فوراً به محلول ۴ قطره $\text{HgCl}_2(0.1\text{M})$ بیفزایید. پس از هم زدن ۱ دقیقه به حال خود بگذارید. تشکیل رسوب سفید (Hg_2Cl_2) یا سیاه (Hg) بیانگر حضور قلع می باشد **(تبصره ۴ آزمایش ۱۳)**.

(تبصره ۱): آلومینیوم Sn^{4+} را به Sn تبدیل می کند:



زیادی آلومینیوم در HCl حل شده و سپس Sn در اسید حل خواهد شد.



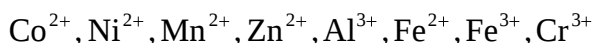
تا هنگامی که آلومینیوم موجود باشد، قلع شروع به حل شدن نمی نماید. لذا باید آنرا کاملاً در اسید حل و یا از محیط (توسط همزه شیشه ای) خارج کرد. به هر حال برای حل شدن قلع باید محلول را حرارت داد. علاوه بر این آزمایش باید سریعاً انجام شود زیرا قلع پس از حل شدن در اسید، در مجاورت هوا به قلع IV تبدیل شود.

(تبصره ۲): افزایش Al به محلول شامل Sn^{4+} و Sb^{3+} ، آنتیمون را به رنگ سیاه و قلع را به رنگ خاکستری رسوب می دهد. آنتیمون در HCl حل نمی شود چون حساسیت کمی به H^+ دارد. بنابراین اگر رسوب سیاهی باقی نماند، آنتیمون نداریم و اگر رسوب سیاه پس از ۳ دقیقه جوشاندن باقی ماند، آنتیمون موجود است.

(تبصره ۳): جداسدن رسوب از محلول، بدلیل کوچکی ذرات آن، در این مرحله به سختی صورت می گیرد. بنابراین از تکان دادن بی مورد لوله پس از سانتریفوژ اجتناب نمایید.

یادداشت

شناسایی کاتیونهای گروه سه



سولفید کاتیونهای کبالت، نیکل، منگنز و روی و هیدروکسید کاتیونهای کرم، آهن و آلومینیوم در محیط بازی نامحلول می‌باشند. همین خاصیت مبنای قرارگیری آنها در این گروه می‌باشد. همچنین مقایسه رفتار هیدروکسید کاتیونهای این گروه در واکنش با سود، آنها را به دو زیر گروه تقسیم می‌کند.

زیر گروه IIIA (زیر گروه نیکل):

هیدروکسید آنها در زیادی سود نامحلول است (خاصیت بازی).

زیر گروه IIIB (زیر گروه آلومینیوم):

هیدروکسید آنها در زیادی سود محلول است (خاصیت آمفوتری).

آزمایش (۱۵): رسوبگیری کاتیونهای گروه III

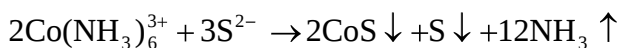
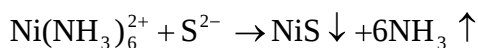
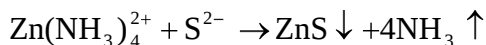
پس از همزدن محتویات ظرف حاوی کاتیونهای این گروه، ۳۰ قطره آنرا داخل لوله آزمایش بریزید **(تبصره ۱)**. ۵ قطره $\text{NH}_4\text{Cl}(0.1\text{M})$ به آن بیفزایید **(تبصره ۲)**. سپس قطره‌قطره $\text{NH}_4\text{OH}(15\text{M})$ بیفزایید تا قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). ۱ قطره دیگر $\text{NH}_4\text{OH}(15\text{M})$ و ۴۰ قطره آب مقطر گرم به آن بیفزایید و خوب هم بزنید. سپس در حمام آب جوش ۱ دقیقه حرارت دهید **(تبصره ۳)**. در ادامه ۱۵ قطره تیواستامید (۵٪) افزوده و ۳ دقیقه در حمام آب جوش قرار دهید (مواظب باشید سر نرود) **(تبصره ۴)**. سپس مخلوط را سانتریفوژ و دکانته نمایید. محلول را که حاوی کاتیونهای گروه‌های بعدی می‌باشد، برای آزمایش ۲۳ نگه دارید و رسوب را در آزمایش ۱۶ استفاده کنید **(تبصره‌های ۵ و ۶)**.

(تبصره ۱): اگر نمونه، محلول حاصله از آزمایش ۵ باشد آنرا تا یک سوم حجم اولیه روی حمام تغلیظ کنید و در صورت تشکیل رسوب، پس از سانتریفوژ، محلول را مورد استفاده قرار دهید.

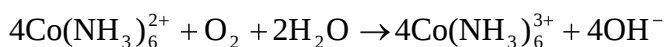
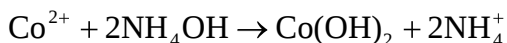
(تبصره ۲): کلرید آمونیوم مانع رسوب Mg^{2+} بصورت $Mg(OH)_2$ در این گروه می‌شود. همچنین از کلوئیدی شدن رسوب ایجاد شده جلوگیری می‌نماید.

(تبصره ۳): افزایش بیش از حد هیدروکسید آمونیوم از ته نشین شدن رسوب جلوگیری می‌نماید. در این حالت قبل از سانتریفوژ آنرا یک دقیقه دیگر بجوشانید.

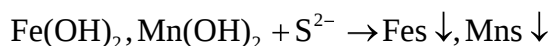
(تبصره ۴): در حضور آمونیاک (بازی شدن محیط) کاتیونها به صورت هیدروکسید رسوب می‌نمایند. با ادامه افزایش ، هیدروکسیدهای $Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ نامحلول باقی می‌مانند. حال آنکه هیدروکسیدهای $Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ (با NH_4OH اضافی) کمپلکس‌های $Co(NH_3)_6^{3+}$ و $Ni(NH_3)_6^{2+}, Zn(NH_3)_4^{2+}$ می‌دهند که آنها در حضور S^{2-} متحمل واکنش‌های زیر می‌شوند:



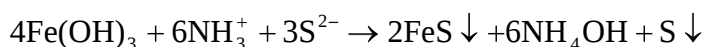
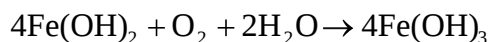
تغییر عدد اکسایش Co^{2+} اولیه به Co^{3+} (در مواد اولیه واکنش آخر) بدلیل تمایل احیاکنندگی Co^{2+} در محیط قلیایی می‌باشد:



در ضمن سولفید منگنز و آهن II از هیدروکسید دو یون بوجود می‌آیند:



ضمناً چنانچه Fe(OH)_2 ایجاد شده ، با اکسیژن هوا به هیدروکسید آهن III مبدل شود ، آن هم در ادامه به سولفید آهن (سیاه رنگ) تبدیل خواهد شد:



(تبصره ۵): دقت به رنگ رسوب و محلول ایجاد شده در مراحل مختلف، اطلاعات مفیدی از نوع کاتیونهای موجود به ارمغان می آورد.

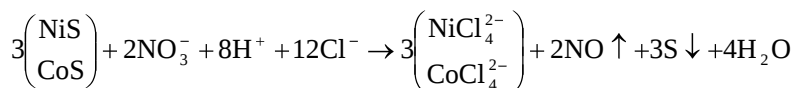
رنگ	ترکیب	رنگ	ترکیب	رنگ	ترکیب
گوشتی	MnS	سبز	Ni(OH) ₂	قهوه‌ای	Fe(OH) ₃
سفید	ZnS	آبی صورتی	Co(OH) ₂	سبز	Fe(OH) ₂
سیاه	NiS	سبز	Cr(OH) ₃	سفید	Zn(OH) ₂
سیاه	CoS	سفید	Mn(OH) ₂	سفید	Al(OH) ₃
آبی	Co(NH ₃) ₆ ³⁺	آبی بنفش	Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	بی رنگ	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺

آزمایش (۱۶): جداکردن زیر گروه IIIA از IIIB

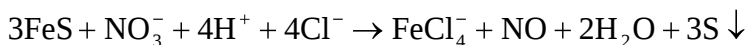
به رسوب حاصله از آزمایش ۱۵ ، ۹ قطره HCl (12M) و ۳ قطره HNO₃(14M) اضافه نمایید.

تا انحلال کامل رسوب در حمام آب جوش حرارت دهید **(تبصره ۱)**. ۱۰ قطره آب مقطر به آن بیفزایید و رسوب گوگرد ایجاد شده را با همزن خارج نمایید. محلول را به بشر کوچکی منتقل نموده (به رنگ آن توجه نمایید) و تا نزدیک خشک حرارت دهید **(تبصره ۲)**. پس از سرد شدن ۶۰ قطره آب و ۳۰ قطره NaOH(4M) به آن بیفزایید تا محیط کاملاً قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود) **(تبصره ۳)**. اگر مقدار رسوب زیاد است، ۱۰ تا ۲۰ قطره دیگر آب بیفزایید. سپس ۱۸ قطره ۳٪ H₂O₂ افزوده و برای ۶ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید (به رنگ رسوب و محلول توجه کنید) **(تبصره های ۴ و ۵)**. در صورت نیاز، حین حرارت دادن حجم محلول را با افزایش آب ثابت نگهدارید. سپس محتویات بشر را به لوله آزمایش انتقال دهید و سانتریفوژ نمایید. محلول را برای انجام آزمایش ۲۲ درون لوله آزمایش درب دار بریزید و رسوب را در آزمایش ۱۷ استفاده کنید.

(تبصره ۱): ZnS, FeS, MnS, Cr(OH)₃, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ به آسانی در HCl حل می شوند. CoS, NiS به مجرد تهیه این خاصیت را داشته، منتهی پس از گذشت زمان کوتاهی، تغییر آرایش بلوری داده $(\alpha \rightarrow \beta)$ و صرفاً در تیزاب سلطانی محلول می باشند.



ضمناً تیزاب سلطانی، Fe II را به Fe III اکسید می نماید.

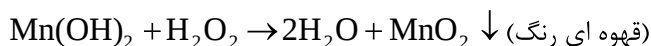
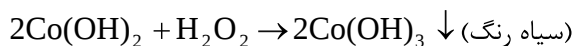


(تبصره ۲): بایستی اکسیدهای نیتروژن ناشی از واکنش ها و تجزیه اسید نیتریک از محیط عمل خارج شوند تا در شناسایی بعدی کاتیونها ایجاد مزاحمت ننمایند.

(تبصره ۳): هیدروکسیدهای آلومینیوم، کرم و روی آفوتر بوده و در حضور سود با تشکیل Al(OH)_4^- (بی رنگ)، Cr(OH)_4^- (سبز رنگ) و Zn(OH)_4^{2-} (بی رنگ) حل می شوند.

در حالی که هیدروکسیدهای آهن، منگنز، کبالت و نیکل دست‌نخورده (به صورت رسوب) باقی می‌مانند.

(تبصره ۴): حضور آب اکسیژنه (در محیط بازی) در مجاورت کاتیونهای فوق واکنش‌های زیر را به دنبال خواهد داشت:



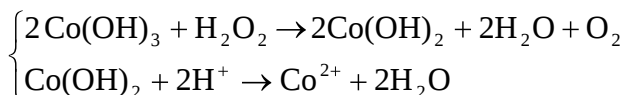
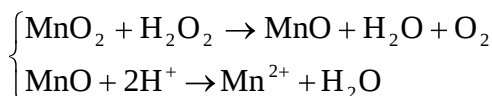
بایستی آب اکسیژنه اضافی، با جوشاندن محلول از بین برود. در غیر اینصورت مزاحم واکنش‌های بعدی خواهد شد.

(تبصره ۵): رنگ رسوب تازه و خالص $\text{Mn}(\text{OH})_2$ سفید است ولی به سرعت قهوه‌ای می‌شود) در مجاورت هوا به MnO_2 و Mn_2O_3 تبدیل می‌شود. همچنین محلول CoCl_2 صورتی رنگ می‌باشد که در اثر جوشاندن با HCl غلیظ و رقیق کردن، آبی رنگ خواهد شد و چنانچه سرد شود مجدداً صورتی می‌شود. این تغییر رنگ مربوط به تشکیل کمپلکس‌های صورتی رنگ $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3^-$ و آبی رنگ CoCl_4^- می‌باشد.

آزمایش (۱۷): محلول سازی کاتیونهای A III

به رسوب حاصله از آزمایش ۱۷، ۱۵ قطره $\text{H}_2\text{SO}_4(4\text{M})$ و ۳ قطره $\text{H}_2\text{O}_2(3\%)$ بیفزایید. سپس آنرا برای چند دقیقه تا انحلال کامل رسوب و تجزیه آب اکسیژنه داخل حمام آب جوش حرارت دهید (مواظب باشید محلول سر نرود) (تبصره ۱). حجم محلول را در صورت نیاز با افزایش $\text{H}_2\text{SO}_4(4\text{M})$ ثابت نگهدارید. ۱۰ قطره آب مقطر به آن افزوده و بگذارید تا سرد شود. (ضمن توجه به رنگ محلول) آنرا به چهار قسمت مساوی تقسیم و در لوله‌های مجزا بریزید (تبصره ۲).

(تبصره ۱): هیدروکسیدهای آهن و نیکل به آسانی در اسید سولفوریک حل می‌شوند و تولید Fe^{3+} و Ni^{2+} می‌نمایند. در مقابل، MnO_2 و هیدروکسید کبالت به آهستگی وارد واکنش شده، لذا از H_2O_2 برای تسریع این واکنش‌ها استفاده می‌شود:



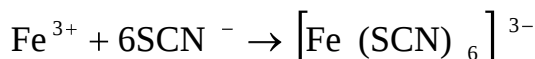
مقایسه واکنش‌هایی که H_2O_2 در آن مشارکت داشته، مشخص می‌کند در محیط اسیدی به عنوان احیاکننده و در محیط بازی در نقش اکسیدکننده عمل می‌نماید. دلیل این امر به تغییر در پتانسیل اکسایش - کاهش H_2O_2 در محیط‌های فوق بستگی دارد.

(تبصره ۲): شناسایی کاتیونهای آهن، کبالت، نیکل و منگنز در مجاورت همدیگر صورت گرفته و از این جهت مزاحمتی برای هم ندارند.

آزمایش (۱۸): شناسایی آهن

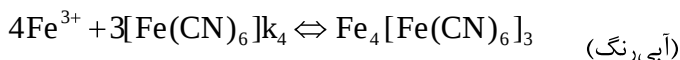
به محتویات یکی از لوله‌ها، مقدار جزئی بلور KSCN بیفزایید. مشاهده رنگ قرمز خونی دلیل وجود آهن می‌باشد (تبصره‌های ۱ تا ۳).

(تبصره ۱): هر چند رنگ قرمز خونی به ترکیب $\text{K}_3\text{Fe(SCN)}_6$ نسبت داده می‌شود:

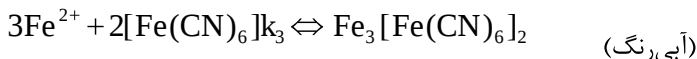


وجود ترکیباتی چون: Fe(SCN)_5^{2-} , Fe(SCN)_4^- , Fe(SCN)_2^+ , FeSCN^{2+} هم در محیط رد نمی‌شود. در هر صورت در غلظت بالای KSCN ترکیب غالب $\text{K}_3\text{Fe(SCN)}_6$ خواهد بود.

(تبصره ۲): پتاسیم فروسیانید مطابق واکنش‌های زیر می‌تواند (علاوه بر KSCN) به عنوان معرف برای شناسایی آهن III مورد استفاده قرار گیرد.



همچنین فری سیانید پتاسیم معرف آهن II می‌باشد:



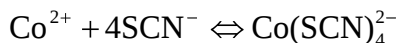
(تبصره ۳): اکثراً آهن (به مقدار بسیار کم) به عنوان ناخالصی در تمام ترکیبات تجاری معدنی موجود است. بنابراین احتمال وجود آهن II یا III در اسیدها و بازها و نمک‌های آزمایشگاهی بدیهی است و ممکن است در آزمایش مجهول مداخله نمایند.

آزمایش (۱۹): شناسایی کبالت

به محتویات یکی دیگر از لوله‌های حاصله از آزمایش ۱۷، مقدار جزئی بلور KSCN افزوده تا محلول اشباعی ایجاد شود. رنگ قرمز خونی ایجاد شده (به دلیل وجود آهن) را با افزایش قطره قطره محلول اشباع NaF از بین ببرید (خوب هم بزنید) (تبصره ۱). در ادامه هم حجم محلول به آن استن بیفزایید و یک بار هم بزنید. تشکیل محلول آبی رنگ (در فاز آلی) مشخصه وجود کبالت می‌باشد (تبصره ۲).

(تبصره ۱): آنیون فلوئورید با تشکیل کمپلکس پایدار و بیرنگ FeF_6^{3-} از مزاحمت آهن در شناسایی کبالت جلوگیری می‌کند. لذا چنانچه نمونه فاقد آهن باشد، نیازی به استفاده از فلوئورید سدیم نیست.

(تبصره ۲): واکنش کبالت با تیوسیانید کامل نیست زیرا کمپلکس حاصله در محیط آبی ناپایدار است. محیط آلی (استن) باعث پایداری این ترکیب می‌شود.

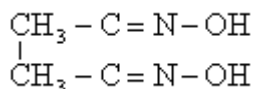


آزمایش (۲۰): شناسایی نیکل

به محتویات یکی دیگر از لوله‌های حاصله از آزمایش ۱۷، قطره قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ بیفزایید تا محیط قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). اگر رسوب $\text{Fe}(\text{OH})_3$ یا $\text{Mn}(\text{OH})_2$ تشکیل شد، با سانتریفوژ جدا نمایید. به محلول صاف شده ۴ قطره معرف دی متیل گلی اکسیم (DMG) افزوده و خوب هم بزنید. پس از یک دقیقه رسوب قرمز رنگ $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$ تشکیل می‌شود که وجود نیکل را ثابت می‌کند (تبصره‌های ۱ و ۲).

(تبصره ۱): کمپلکس اخیر به آسانی در اسید حل می‌شود. بنابراین واکنش در محیط بازی صورت می‌گیرد. ضمناً در این شرایط FeII هم با معرف کمپلکس قرمز رنگی می‌دهد (منتهی به صورت محلول در آب).

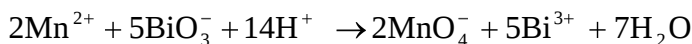
(تبصره ۲): DMG با فرمول $(\text{CH}_3)_2\text{C}_2(\text{NOH})_2$ دارای ساختار شیمیایی زیر است:



آزمایش (۲۱): شناسایی منگنز

به محتویات آخرین لوله حاصله از آزمایش ۱۷، به اندازه حجم آن آب بیفزایید. سپس چند قطره $\text{HNO}_3(4\text{M})$ اضافه نموده، تا محیط اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). مقدار جزئی بلور NaBiO_3 به آن بیفزایید و خوب هم بزنید. بگذارید یک دقیقه در حمام بماند و سپس سانتریفوژ نمایید. رنگ بنفش فاز محلول، مؤید تشکیل NaMnO_4 می‌باشد (تبصره‌های ۱ تا ۴).

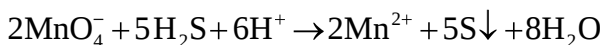
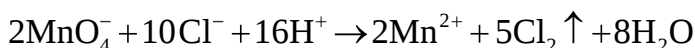
(تبصره ۱): اکسیداسیون Mn^{2+} به MnO_4^- مطابق واکنش زیر می‌باشد:



(تبصره ۲): بیسموت با درجه اکسیداسیون ۳+ خاصیت فلزی دارد اما در سدیم بیسموتات با درجه اکسیداسیون ۵+ ظاهر شده و خاصیت غیرفلزی نشان می دهد (با افزایش عدد اکسایش، خصلت غیرفلزی ترکیب تقویت می شود).

(تبصره ۳): سدیم بیسموتات از ترکیباتی است که عنصر مرکزی آن دارای عدد اکسایش بالا بوده و به عنوان اکسید کننده مصرف دارد (مانند $K_2Cr_2O_7$ یا $KMnO_4$).

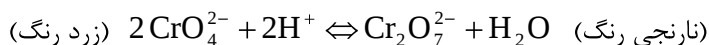
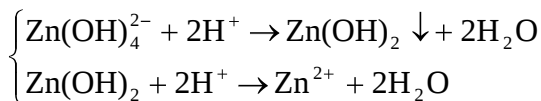
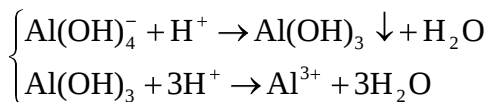
(تبصره ۴): وجود هر ماده احیاکننده دیگر مانند Cl^- یا S^{2-} باعث واکنش با MnO_4^- شده و مزاحم شناسایی منگنز می باشد.



آزمایش (۲۲): جداکردن و شناسایی آلومینیوم

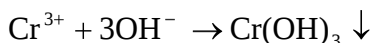
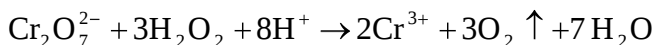
پس از انتقال محلول حاصله از آزمایش ۱۶، به بشر کوچکی، قطره قطره $HNO_3(14M)$ به آن افزوده تا محیط کمی اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود) (تبصره های ۱ و ۲). سپس به آن $NH_4OH(4M)$ بیفزایید تا کاملاً قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود) (تبصره های ۳ و ۴). پس از ۱ دقیقه همزدن آنرا سانتریفوژ نمایید و محلول را برای انجام آزمایش ۲۳ نگهدارید. به رسوب قطره قطره $HNO_3(4M)$ بیفزایید تا اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). چنانچه رسوبی باقی ماند، پس از سانتریفوژ آنرا دور بریزید (تبصره ۵). به محلول دکانته شده ۱ قطره معرف آلومینون اضافه نمایید. محلول را به وسیله $NH_4OH(4M)$ کمی قلیایی کنید، خوب همزنید و سپس تا سه برابر حجم آن با آب مقطر رقیق نمایید (بدون هم زدن). تشکیل رسوب قرمز رنگ به علت جذب هیدروکسید آلومینیوم به وسیله آلومینون می باشد (تبصره ۶).

(تبصره ۱): افزایش HNO_3 به محلول واکنش‌های زیر را به دنبال خواهد داشت:



(تبصره ۲): چنانچه از مرحله قبل H_2O_2 در محیط باقی مانده باشد. در حضور HNO_3

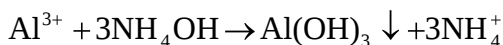
واکنش زیر بروز می‌نماید:



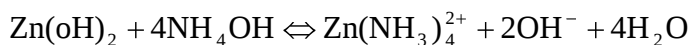
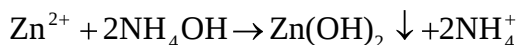
تشکیل هیدروکسید کرم، رنگ رسوب آلومینیوم هیدروکسید - آلومینون را می‌پوشاند و باعث بروز اشکال می‌گردد.

(تبصره ۳): در ادامه با افزایش NH_4OH هیدروکسید آلومینیوم ایجاد می‌شود که در زیادی

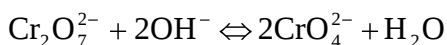
باز، نامحلول باقی می‌ماند:



هیدروکسید روی در زیادی آمونیوم هیدروکسید، محلول می‌باشد:



و دی کرومات به کرومات تبدیل می‌شود.



(تبصره ۴): کرم در محلول موردنظر بصورت کرومات (CrO_4^{2-}) وجود دارد. در صورت استفاده از HCl به

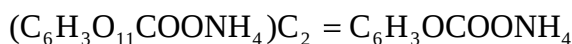
جای HNO_3 امکان تبدیل آن به Cr^{3+} وجود دارد که مزاحم شناسایی‌های بعدی می‌شود.

(تبصره ۵): چون $\text{Al}(\text{OH})_3$ رسوب ژلاتینی به رنگ سفید می‌باشد به آسانی سانتریفوژ

نمی‌شود. به هر حال درانت‌های لوله آزمایش یک توده رسوب یخ مانند ته‌نشین خواهد شد.

(تبصره ۶): آلومینون نمک آمونیوم اسید اورین تری کربوکسیلیک با فرمول شیمیایی

زیرمی‌باشد:



آزمایش (۲۳): جداکردن و شناسایی کرم و روی

اگر محلول حاصله از آزمایش ۲۲ بی‌رنگ باشد، روش الف واگر زرد رنگ باشد روش ب را ادامه دهید.

الف) بی‌رنگ‌بودن محلول نشانه عدم حضور کرم می‌باشد. به آن قطره‌قطره $\text{HCl}(4\text{M})$ بیفزایید تا اسید

می‌شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). سپس ۶ قطره محلول $\text{k}_4\text{Fe}(\text{CN})_6(1\text{M})$ بیفزایید. تشکیل رسوب

$\text{Zn}_3\text{k}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (سبز متمایل به خاکستری) وجود روی را ثابت می‌کند (تبصره).

(تبصره): این کمپلکس در اسید کلریدریک نامحلول می‌باشد (سایر هگزا سیانوفرات‌ها در این

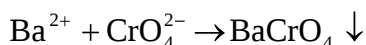
شرایط محلول می‌باشند). رنگ اصلی آن، سفید متمایل به خاکستری می‌باشد که در اثر وجود

ناخالصی آهن سبز متمایل به آبی دیده می‌شود.

ب) رنگ زرد نشانه وجود کرم است. لذا محلول را به دو قسمت تقسیم نمایید.

به یک قسمت آن قطره قطره $\text{CH}_3\text{COOH}(4\text{M})$ بیفزایید تا اسیدی شود (کاغذ تورنسل قرمز شود). سپس به آن ۶ قطره $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(6\text{M})$ بیفزایید. تشکیل رسوب زردرنگ PbCrO_4 وجود کرم را ثابت می‌کند. به قسمت دیگر ۲۰ تا ۳۰ قطره $\text{BaCl}_2(1\text{M})$ بیفزایید. آنرا هم زده و سانتریفوژ نمایید (**تبصره**). رسوب را دوربریزید. از محلول جهت شناسایی کاتیون روی (مطابق روش الف) استفاده کنید.

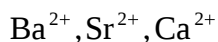
(**تبصره**): اگر محلول پس از سانتریفوژ زرد رنگ باشد، مجدداً BaCl_2 بیفزایید و سپس سانتریفوژ کنید. زیرا حذف کرومات در شناسایی روی، الزامی است.



ممکن است کرومات باریم حاوی مقداری سولفات باریم (سفیدرنگ) نیز باشد. یا به دلیل ریزبودن ذرات، سفید به نظر رسد.

یادداشت:

شناسایی کاتیونهای گروه چهار

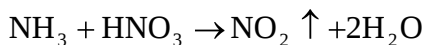


کربنات‌های باریم، استرنسیم و کلسیم در محیط بازی (ناشی از هیدروکسید آمونیوم) نامحلول می‌باشند. همین امر اساس جابجگیری آن‌ها در این گروه می‌باشد.

آزمایش (۲۴): رسوبگیری کاتیونهای گروه IV

۳۰ قطره از محلول حاوی کاتیونهای گروههای IV, V (تبصره ۱) را درون لوله آزمایش بریزید و به آن ۳ قطره $\text{HCl}(12\text{M})$ و ۳۶ قطره آب مقطر بیفزایید. سپس قطره‌قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ اضافه کنید تا قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). ۳ قطره دیگر $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ و ۶ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3(1\text{M})$ اضافه کنید (تبصره‌های ۲ و ۳). مخلوط را ۵ دقیقه در حمام آب داغ حرارت دهید (تبصره ۴). پس از سرد شدن آنرا سانتریفوژ و دکانته نمایید. محلول را که حاوی کاتیونهای گروه V می‌باشد در آزمایش ۲۸ و رسوب را که حاوی کاتیونهای گروه IV می‌باشد در آزمایش ۲۵ استفاده نمایید.

(تبصره ۱): اگر محلول مورد استفاده در این آزمایش، از رسوبگیری مرحله‌ای گروههای قبلی به دست آمده باشد. قبل از استفاده بایستی به منظور پاکسازی از وجود احتمالی کاتیونهای دیگر و همچنین تجزیه حرارتی نمک‌های آمونیوم، آنرا داخل بشر ریخته و چند قطره $\text{HNO}_3(14\text{M})$ به آن بیفزایید و تا خشک حرارت دهید.

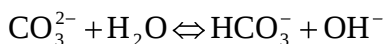


پس از افزایش آب و HCl آنرا کمی حرارت دهید . سپس سانتیفریوژ نمایید. رسوب را دور ریخته و محلول را که حاوی کاتیونهای گروه IV و V است ، استفاده کنید.

(تبصره ۲): کاتیونهای باریم ، کلسیم و استرنسیم با کربنات واکنش می دهند.



(تبصره ۳): ئیدرولیز آنیون کربنات در محیط آبی ، سبب کاهش غلظت آن شده و بنابراین شرایط رسوبگذاری از بین خواهد رفت.



با کمک بافر هیدروکسید آمونیوم - کلرید آمونیوم (افزایش غلظت هیدروکسید) غلظت کربنات تثبیت شده و شرایط رسوب کربناتهای این گروه مهیا می شود.

(تبصره ۴): جوشیدن محلول سبب تجزیه حرارتی نامطلوب واکنشگرها می شود. لذا باید دمای حمام 60 تا 70 °C باشد.

آزمایش (۲۵): جداسازی و شناسایی باریم

به رسوب حاصله از آزمایش ۲۴ ، ۶ قطره $CH_3COOH(4M)$ و ۱۲ قطره $(NH_4)_2CH_3CO_2(1M)$ اضافه نمایید تا کاملاً حل شود (تبصره ۱). سپس ۳ قطره $K_2CrO_4(1M)$ اضافه نمایید و ۱ دقیقه هم بزنید. تشکیل رسوب زردرنگ $BaCrO_4$ نشانه وجود باریم می باشد (تبصره های ۲ و ۳). سانتیفریوژ و دکانته نمایید. محلول را در آزمایش ۲۶ استفاده کنید. رسوب را با افزایش ۶ قطره $HCl(12M)$ محلول نمایید. سپس ۳ قطره $H_2SO_4(4M)$ و ۳۰ قطره آب مقطر اضافه کنید. تشکیل رسوب سفیدرنگ $BaSO_4$ وجود باریم را ثابت می کند (تبصره ۴) .

(تبصره ۱): کربنات‌های حاصله، در اسیدهای قوی و اسید استیک حل می‌شوند.



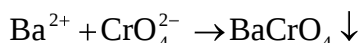
(تبصره ۲): در محیط خنثی کرومات‌های باریم و استرنسیوم نامحلول و کرومات کلسیم محلول می‌باشند. اما در حضور اسید استیک تنها کرومات باریم نامحلول است.

(تبصره ۳): در $\text{PH} = 5$ (که به وسیله بافر اسید استیک - استات آمونیوم فراهم شده است) قسمت عمده کرومات بصورت دی کرومات درمی آید.

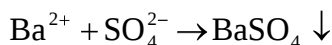
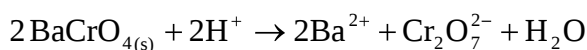


وجود مقدار جزئی CrO_4^{2-} برای رسوب BaCrO_4 قبل از SrCrO_4 کفایت می‌کند. بنابراین در این شرایط باریم بصورت کربنات رسوب خواهد نمود.

$$(\text{Ksp}_{\text{BaCrO}_4} = 1.2 \times 10^{-10} \quad , \quad \text{Ksp}_{\text{SrCrO}_4} = 3.6 \times 10^{-5})$$



(تبصره ۴): کرومات باریم در حضور اسید قوی حل و در ادامه با آنیون سولفات رسوب خواهیم داشت.

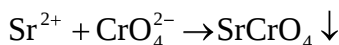
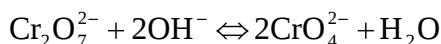


آزمایش (۲۶): جداسازی و شناسایی استرنسیوم

به محلول حاصله از آزمایش ۲۵ قطره قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ اضافه نمایید تا رنگ زرد بی حالی ظاهر شود. سپس به اندازه حجم آن $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ روی آن بریزید.

تشکیل رسوب زردرنگ SrCrO_4 نشانه وجود استرنسیوم می‌باشد (**تبصره ۱**). سانتیفیوژ و دکانته نمایید و محلول را در آزمایش ۲۷ استفاده کنید.

(**تبصره ۱**): تبدیل دی‌کرومات به کرومات در محیط بازی، شرایط را برای رسوب SrCrO_4 فراهم می‌کند.

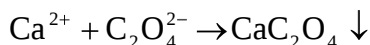


علاوه بر این کاهش قطبیت محلول بدلیل افزایش الکلیت واکنش را تکمیل می‌نماید. کلسیم در این شرایط رسوب نخواهد نمود و بصورت محلول جدا می‌شود.

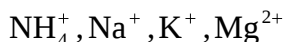
آزمایش (۲۷): شناسایی کلسیم

پس از زدن عینک ایمنی، محلول حاصله از آزمایش ۲۶ را به لوله آزمایش بزرگ منتقل نموده و داخل حمام آب جوش حرارت دهید تا حجم آن نصف شود. سپس سانتیفیوژ و دکانته نمایید. رسوب را دور بریزید (**تبصره ۱**). به محلول شفاف ۶ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.4M) اضافه کنید. تشکیل رسوب سفیدرنگ CaC_2O_4 وجود کلسیم را مشخص می‌کند (**تبصره ۲**).

(**تبصره ۱**): برای خارج‌شدن الکلیت، آنرا می‌جوشانیم. باقی‌مانده رسوب باید جدا شود. زیرا در صورت حضور باریم و استرنسیم، آنها هم با اگزالات رسوب سفید رنگی می‌دهند که مزاحم شناسایی کلسیم است.



شناسایی کاتیونهای گروه پنج



این گروه از کاتیونهای تشکیل یافته است که طی حذف و جداسازی گروههای I تا IV بصورت محلول باقی میمانند. ضمناً معرف مشترکی نیز برای رسوب همزمان آنها وجود ندارد. لذا به آنها گروه محلول گفته می شود.

آزمایش (۲۸): شناسایی منیزیم

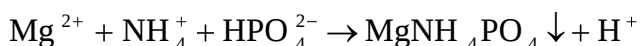
به محلول حاصله از آزمایش ۲۴ (تبصره ۱)، ۳ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.4M) و ۳ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.5M) اضافه کنید. اگر رسوبی ایجاد شد آنرا سانتریفوژ نمایید (تبصره ۲). دو سوم محلول را به بشر کوچکی منتقل نموده و برای انجام آزمایش ۲۹ نگهدارید. به باقی مانده محلول قطره قطره NH_4OH (4M) اضافه نمایید تا قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). ۲ قطره دیگر NH_4OH (4M) و ۶ قطره Na_2HPO_4 (1M) اضافه کنید. محلول را به آرامی ۱ دقیقه روی حمام گرم کنید. تشکیل رسوب سفید رنگ MgNH_4PO_4 نشانه وجود منیزیم است (تبصره ۳). سانتریفوژ و دکانته نمایید. محلول را دور بریزید و به رسوب ۶ قطره HCl (1M) بیفزایید تا کاملاً حل شود. سپس ۱ قطره معرف Magneson I به آن بیفزایید. قطره قطره NaOH (4M) اضافه کنید تا قلیایی شود (کاغذ تورنسل آبی شود). ۳۰ قطره آب مقطر اضافه کنید. رسوب آبی رنگ تشکیل شده، نشانه قطعی وجود منیزیم است (تبصره های ۴ و ۵).

(تبصره ۱): محلول حاصل از جداسازی کاتیونهای گروههای I تا IV برای تجزیه گروه V مناسب نیست. چون برخی کاتیونها مثل NH_4^+ ، بصورت معرف وارد محلول شده اند. یونهای سدیم نیز ممکن است از طریق حرارت دادن محلول در ظروف شیشه ای وارد محلول شده باشد.

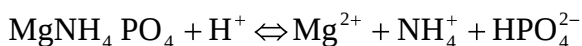
در نتیجه برای شناسایی یون آمونیوم می‌توان قسمتی از نمونه اولیه را بدون هیچگونه آماده‌سازی مورد استفاده قرار داد. برای انجام آزمایش سدیم و پتاسیم بایستی کاتیونهای گروه I تا III را از محیط عمل خارج کرد. این عمل معمولاً از طریق افزودن اکسید یا هیدروکسید کلسیم (تا بازی شدن کامل محیط) به قسمتی از مجهول اولیه صورت می‌گیرد. سپس محلول را می‌جوشانند تا تمام نمک‌های آمونیوم و سایر کاتیونهای مزاحم از محیط به صورت گاز یا رسوب خارج می‌شوند.

(تبصره ۲): اگر مقداری Ba^{2+} یا Ca^{2+} از گروه قبلی باقی مانده باشد. با افزایش سولفات و اگزالات آمونیوم آنها حذف شده و مزاحم شناسایی‌های بعدی نمی‌شوند.

(تبصره ۳): Mg^{2+} در محیط بافری (کلرید آمونیوم - هیدروکسید آمونیوم) با سدیم مونوهیدروژن فسفات واکنش می‌دهد. هیدروکسید آمونیوم اضافی باعث پیشرفت واکنش می‌شود.



(تبصره ۴): نمک مضاعف $MgNH_4PO_4$ در محیط اسیدی حل می‌شود.



در حضور معرف با افزایش سود، $Mg(OH)_2$ ایجاد و جذب معرف خواهد شد.

(تبصره ۵): Magneson I در محیط قلیایی به رنگ قرمز (متمايل به بنفش) است. اما هنگامی که توسط هیدروکسید منیزیم جذب شود، آبی‌رنگ می‌شود.

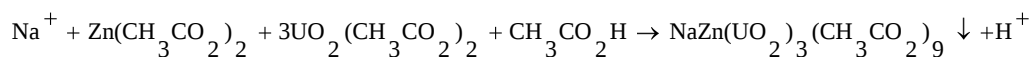
آزمایش (۲۹): شناسایی سدیم و پتاسیم

به محلول داخل بشر حاصله از آزمایش ۲۸، ۸ قطره $HNO_3(6M)$ بیافزایید و تا خشک روی شعله حرارت دهید (تبصره ۱).

سپس ۲ قطره $\text{HCl}(1\text{M})$ و ۲۰ قطره آب مقطر به آن بیفزایید. به ۳ قطره از محلول اخیر ، ۲ قطره $\text{CH}_3\text{COOH}(1\text{M})$ و ۱۵ قطره معرف استات اورانیل و روی بیفزایید و به شدت تکان دهید. بگذارید به حال خود بماند. تشکیل رسوب زرد مایل به لیمویی نشان دهنده وجود سدیم می‌باشد (تبصره‌های ۲ و ۳). ۶ قطره از محلول داخل بشر را توسط $\text{CH}_3\text{COOH}(4\text{M})$ اسیدی نمایید. سپس ۳ قطره معرف $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ بیفزایید. تشکیل رسوب زردرنگ $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ نشانه وجود پتاسیم می‌باشد (تبصره‌های ۴ و ۵).

(تبصره ۱): NH_4^+ مزاحم شناسایی پتاسیم می‌باشد. بنابراین آنرا با استفاده از اسید نیتریک و حرارت از محیط عمل خارج می‌نماییم.

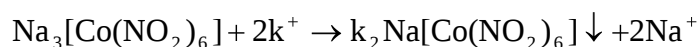
(تبصره ۲): استات اورانیل و روی مخلوطی از استات روی محلول در اسیداستیک می‌باشد. این ترکیب در حضور نمک‌های سدیم ، نمک سه‌گانه نامحلولی ، به رنگ زرد مایل به لیمویی و با ساختار بلوری چهارگوشه یا هشت وجهی منظم می‌دهد.



رسوبگیری در غلظت زیاد معرف (ده برابر حجم نمونه) و به آرامی انجام می‌گیرد.

(تبصره ۳): شناسایی سدیم با معرف‌های دیگری مانند ، DL-متوکسی فنیل استیک اسید ، پتاسیم آنتیمونات و فلوئورو سیلیسیلیک اسید (H_2SiF_6) نیز عملی است.

(تبصره ۴): سدیم هگزا نیتروکوبالت III در حالت جامد بصورت کریستال پودری به رنگ نارنجی و کاملاً در آب محلول می‌باشد. این ماده در حضور کاتیون پتاسیم نمک زرد نامحلول ایجاد می‌نماید.

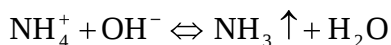


(تبصره ۵) : برای شناسایی پتاسیم ، معرف‌های مختلفی مانند ، سدیم تترافنیل بور ، اسید کرویلاتنیک ، سدیم هگزا نترو کبالت III ، اسید پرکلریک ، دی‌پیکریل آمین و اسید تارتاریک استفاده می‌شوند.

آزمایش (۳۰): شناسایی آمونیوم

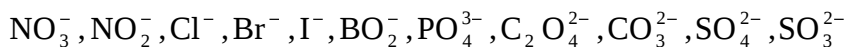
۱۰ قطره از محلول اولیه را در یک لوله آزمایش بزرگ ریخته ، ۱۰ قطره $\text{NaOH}(4\text{M})$ به آن بیفزایید. دهانه لوله را با کاغذ آغشته به فنول فتالین بپوشانید. آنرا داخل حمام گذاشته و به آرامی حرارت دهید (نجوشانید). تغییر رنگ کاغذ به ارغوانی از متصاعدشدن گاز NH_3 ناشی شده است (تبصره‌های ۱ و ۲).

(تبصره ۱) : هیدروکسیدهای قلیایی مثل سود و پتاس ، محلول‌های غلیظ نمک‌های آمونیوم را بر اثر حرارت تجزیه کرده ، گاز آمونیاک آزاد می‌کند.



(تبصره ۲) : گاز آمونیاک به روشهای دیگری چون بوی آن، آبی‌شدن کاغذ تورنسل قرمز مرطوب ، قرمز شدن کاغذ آغشته به نیترات جیوه I و استفاده از معرف نسلر نیز شناسایی می‌شود.

شناسایی آنیون‌ها



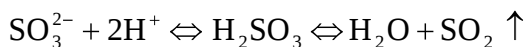
همچون کاتیونها، گروه بندی خاصی جهت تجزیه کیفی آنیون‌ها وجود ندارد. آنیونهایی که می‌توانند همراه یک کاتیون بصورت محلول یا نامحلول موجود باشند محدود می‌باشد. بنابراین اگر هنگام شناسایی یک ترکیب (نمک)، کاتیون شناسایی شود، تشخیص آنیون آن آسانتر می‌شود. در ادامه با روش شناسایی ۱۱ آنیون فوق آشنا می‌شویم. لازم به ذکر است روش‌های ارائه شده عمومیت نداشته و در صورت حضور آنیون‌های دیگر، بایستی تغییرات لازمه جهت حذف مزاحمت‌های احتمالی به عمل آید.

برای آماده سازی نمونه، نمک حاوی آنیون با کربنات سدیم مخلوط (ساییده) می‌شود. سپس مقدار 25^{mg} آنرا (به اندازه نوک اسپاتول) در ۲۵ قطره آب حل می‌کنیم. اگر رسوبی باقی ماند، آنرا جدا نموده و از محلول استفاده می‌نماییم. به عبارت دیگر کاتیون همراه در این شناسایی‌ها Na^+ می‌باشد.

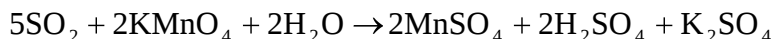
آزمایش (۱): شناسایی سولفیت

۲۰ قطره از محلول را داخل لوله آزمایش ریخته و با $\text{HCl}(6\text{M})$ اسیدی نمایید (تبصره ۱). دهانه لوله را با کاغذ آغشته به $\text{KMnO}_4(0.002\text{M})$ بپوشانید. آنرا داخل حمام گذاشته و به آرامی حرارت دهید (نجوشانید). بی رنگ شدن کاغذ بنفش نشانه وجود SO_3^{2-} در نمونه می‌باشد (تبصره ۲).

(تبصره ۱): سولفیت در حضور اسیدهای قوی متحمل واکنش‌های زیر می‌شود.

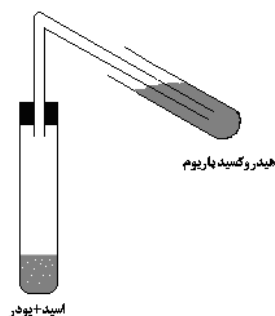


(تبصره ۲): SO_2 با پرمنگنات پتاسیم واکنش می‌دهد.

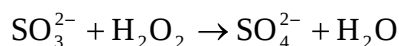
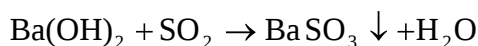


آزمایش (۲): شناسایی کربنات

داخل یک لوله آزمایش تا نیمه محلول اشباع Ba(OH)_2 بریزید. داخل لوله دیگری به اندازه نوک اسپاتول پودر اولیه نمونه بریزید (اگر درآزمایش ۱، وجود سولفیت در نمونه مشخص شده، به آن ۱۰ قطره ۳٪ H_2O_2 بیفزایید و پس از حرارت دادن (تبصره ۱) مورد استفاده قرار دهید). ۴ قطره $\text{H}_2\text{SO}_4(4\text{M})$ به آن بیفزایید. سریعاً در پوش حاوی لوله رابط را روی آن قرار دهید و خروجی آنرا مطابق شکل زیر، داخل محلول هیدروکسید باریوم قرار دهید. تشکیل رسوب سفید در لوله حاوی Ba(OH)_2 نشانه وجود CO_3^{2-} است (تبصره ۲).

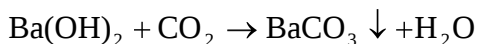


(تبصره ۱): چنانچه SO_3^{2-} در نمونه باقی بماند با تشکیل Ba_2SO_3 سفیدرنگ مزاحم شناسایی کربنات خواهد شد. با کمک آب اکسیژنه (در محیط بازی) سولفیت را به سولفات اکسید می‌کنیم.



(تبصره ۲): کربنات در حضور اسید قوی وارد واکنش‌های زیر می‌شود و دی‌اکسید کربن ایجاد شده با هیدروکسید باریوم وارد واکنش می‌شود.





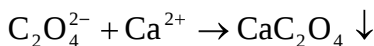
آزمایش (۳): شناسایی سولفات

به ۵ قطره از محلول $\text{HCl}(6\text{M})$ بیفزایید تا اسیدی شود. ۲ قطره دیگر $\text{HCl}(6\text{M})$ اضافه کنید (اگر در آزمایش ۲ وجود کربنات مشخص شده، ابتدا آنرا در حمام حرارت دهید تا CO_2 خارج شود). به اندازه حجم آن، محلول $\text{BaCl}_2(0.1\text{M})$ بیفزایید. تشکیل رسوب سفید رنگ (BaSO_4) نشانه وجود SO_4^{2-} می باشد.

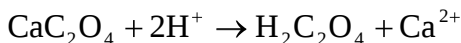
آزمایش (۴): شناسایی اگزالات

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش بریزید و با $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(4\text{M})$ اسیدی کنید. سپس ۴ قطره $\text{CaCl}_2(4\text{M})$ به آن بیفزایید. رسوب سفید را با سانتریفوژ جدا کنید **(تبصره ۱)** و پس از شستشو با ۱۰ قطره آب، ۱۰ قطره $\text{H}_2\text{SO}_4(4\text{M})$ به آن بیفزایید و کمی حرارت دهید **(تبصره ۲)**. سپس ۲ قطره $\text{KMnO}_4(0.002\text{M})$ به آن بیفزایید. بی رنگ شدن محلول نشانه وجود $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ می باشد **(تبصره ۳)**.

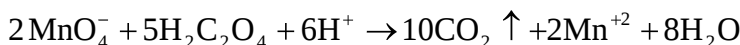
(تبصره ۱): اگزالات با کاتیون کلسیم دارد واکنش می شود.



(تبصره ۲): اگزالات کلسیم در محیط اسیدی (بجز اسید استیک) محلول است.



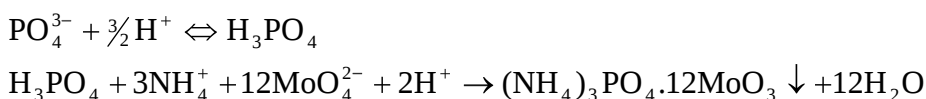
(تبصره ۳): اسید اگزالیك پرمنگنات پتاسیم را (با کمک حرارت) بی رنگ می کند.



آزمایش (۵): شناسایی فسفات

۴ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را توسط $\text{HNO}_3(4\text{M})$ اسیدی کنید. سپس ۳ قطره دیگر $\text{HNO}_3(4\text{M})$ بیفزایید. آنرا حرارت دهید. به اندازه حجم محلول به آن مولیبدات آمونیوم بیفزایید. تشکیل رسوب (یا محلول) زردرنگ نشانه وجود PO_4^{3-} می باشد (تبصره).

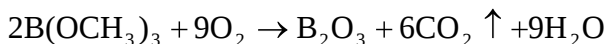
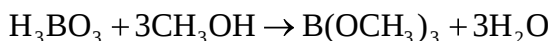
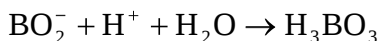
(تبصره): مولیبدات آمونیوم با واکنشهای زیر باعث شناسایی فسفات می شود.



آزمایش (۶): شناسایی برات

به اندازه یک قاشق غذاخوری (۵g) از پودر را داخل بشر کوچکی بریزید. قطره قطره $\text{H}_2\text{SO}_4(18\text{M})$ به آن بیفزایید و با همزن مخلوط کنید تا خمیری شود. به آرامی مقداری متانول روی آن بریزید تا لایه نازکی از الکل روی مخلوط را بگیرد. سپس آنرا حرارت دهید تا کمی گرم شود. شعله چراغ را به دهانه بشر نزدیک کنید. بخارات موجود در دهانه بشر با شعله سبز رنگی (که نشانه وجود BO_2^- است) خواهد سوخت (تبصره).

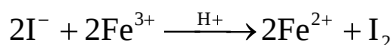
(تبصره): اسید با آنیون برات واکنش داده و اسید بوریک می دهد. در حضور متانول واکنش ادامه و بورتری متوکسی بوجود می آید که در پایان می سوزد.



آزمایش (۷): شناسایی یدید

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و با $\text{HNO}_3(4\text{M})$ اسیدی نمایید، سپس ۲۰ قطره $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ اشباع به آن بیفزایید. به اندازه حجم محلول به آن تتراکلرید کربن بیفزایید. درب لوله را با انگشت گرفته و به شدت هم بزنید. انگشت خود را به آرامی بردارید. ایجاد رنگ بنفش در لایه تتراکلرید کربن نشانه وجود I^- در نمونه می‌باشد (تبصره‌های ۱ و ۲).

(تبصره ۱): کاتیون آهن III باید ید وارد واکنش می‌شود.

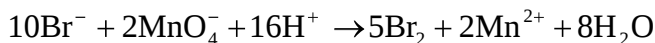


(تبصره ۲): ید در محیط غیرآبی (CCl_4) کاملاً محلول بوده و به رنگ بنفش ظاهر می‌شود.

آزمایش (۸): شناسایی برمید

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و با $\text{HNO}_3(4\text{M})$ اسیدی نمایید. سپس ۶ قطره محلول $\text{KMnO}_4(0.1\text{M})$ به آن بیفزایید (تبصره ۱). به اندازه حجم محلول به آن تتراکلرید کربن بیفزایید. درب لوله را با انگشت گرفته و بشدت هم بزنید. انگشت خود را به آرامی بردارید. ایجاد رنگ نارنجی شدید در لایه تتراکلرید کربن نشانه وجود Br^- در نمونه می‌باشد (تبصره ۲).

(تبصره ۱): پرمنگنات پتاسیم در محیط اسیدی برمید را اکسید می‌کند.

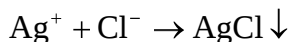


(تبصره ۲): برم در محیط غیرآبی (CCl_4) کاملاً محلول بوده و به رنگ نارنجی شدید ظاهر می‌شود.

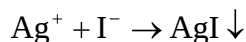
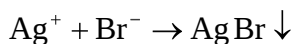
آزمایش (۹): شناسایی کلرید

۱۰ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش بزرگ ریخته و آنرا با $\text{HNO}_3(4\text{M})$ اسیدی نمایید. سپس ۵ قطره $\text{AgNO}_3(0.1\text{M})$ بیفزایید **(تبصره ۱)**. به رسوب ایجاد شده ۸۰ قطره آب، ۳۶ قطره $\text{NH}_4\text{OH}(4\text{M})$ بیفزایید تا حل شود (اگر آزمایش‌های ۷ و ۸ به دید و برمید جواب مثبت داده باشند، در این مرحله ۱۰ قطره $\text{AgNO}_3(0.1\text{M})$ استفاده کنید و رسوب بر جای مانده پس از افزایش NH_4OH را نیز جدا کنید **(تبصره ۲)**). به محلول قطره قطره $\text{HNO}_3(1\text{M})$ بیفزایید. تشکیل مجدد رسوب AgCl نشانه وجود Cl^- در نمونه می‌باشد.

(تبصره ۱): کلرید با کاتیون نقره وارد واکنش می‌شود.



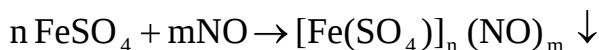
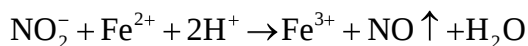
(تبصره ۲): چنانچه برمید و یدید در محیط موجود باشند، آنها نیز با کاتیون نقره واکنش می‌دهند. برمید نقره (زرد کم رنگ) به میزان خیلی کم در آمونیاک محلول است، منتهی یدید نقره (زرد رنگ) کاملاً نامحلول باقی می‌ماند.



آزمایش (۱۰): شناسایی نیتريت

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و توسط $\text{H}_2\text{SO}_4(4\text{M})$ اسیدی کنید. چند دانه بلور FeSO_4 (یا هم حجم آن محلول اشیاعی از سولفات آهن II تازه تهیه شده) اضافه کنید. تغییر رنگ محلول به جهت تشکیل رسوب قهوه‌ای رنگ، نشانه وجود NO_2^- در نمونه می‌باشد **(تبصره)**.

(تبصره): نیتريت در محيط اسيدى، آهن II را اكسيد مى كند و اكسيد نيتروژن ايجاد شده با آهن II باقى مانده ، واكنش مى دهد.



آزمایش (۱۱): شناسایی نیترات

الف) در حضور برمید یا یدید:

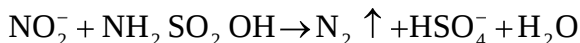
۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و با $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(4\text{M})$ اسیدی کنید. کمی پودر Ag_2SO_4 داخل آن بریزید و ۲ دقیقه هم بزنید . رسوب را با سانتریفوژ جدا نموده و از محلول برای انجام قسمت (ج) استفاده کنید (تبصره).

(تبصره): Br^- و I^- با تشکیل Br_2 و I_2 مزاحم شناسایی NO_3^- می باشد. بنابراین آنها را با تشکیل رسوب AgBr و AgI از محیط حذف می کنیم.

ب) در حضور نیتريت:

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و به آن مقدار کمی سولفامیک اسید (تا زمانی که دیگر واكنش ندهد) اضافه نمایید. لوله آزمایش در زیر شیر آب ، سرد کنید. سپس از آن برای انجام قسمت (ج) استفاده کنید (تبصره).

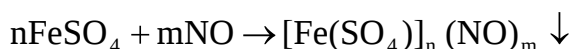
(تبصره): حضور NO_2^- مزاحم شناسایی NO_3^- می باشد. با استفاده از سولفامیک اسید آنرا حذف می کنیم.



ج) در صورت عدم وجود نیتريت، یدید یا برمید:

۵ قطره از محلول (تازه تهیه شده) را داخل لوله آزمایش ریخته و با $H_2SO_4(4M)$ اسیدی نمایید. سپس چند دانه بلور $FeSO_4$ (یا هم حجم آن محلول اشباع سولفات آهن II تازه تهیه شده) به آن بیفزایید. لوله را با زاویه 45° گرفته و با قطره چکان به آرامی روی دیواره داخلی لوله ۱۰ قطره $H_2SO_4(18M)$ بریزید تا به آرامی در ته لوله جای گیرد. تشکیل یک حلقه قهوه‌ای رنگ در مرز مشترک دو محلول، نشانه وجود NO_3^- می‌باشد (تبصره).

(تبصره): واکنشهای زیر عامل تغییر رنگ محلول می‌باشد.



منابع

- ۱- **Laboratory Experiments for General Chemistry**, H. Untrt, 2002.
- ۲- **Fundamental of chemistry in laboratory**, R.A. Burns, 1999.
- ۳- **General chemistry in laboratory**, J.L. Roberts, 1984.
- ۴- **Traning in Parctical General Chemistry**, M. Sarrafin, 1996.
- ۵- دستور کار آزمایشگاه شیمی عمومی ۱، دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی، تألیف: م. پسند و ز. شهلا.
- ۶- دستور کار آزمایشگاه شیمی عمومی ۱، دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت معلم تهران، تنظیم: م. لطفی پور و ا. مظلومین، ۱۳۷۲.
- ۷- دستور کار آزمایشگاه شیمی عمومی ۱، دانشکده علوم پایه دانشگاه بیرجند، ۱۳۷۹.
- ۸- دستور کار آزمایشگاه شیمی عمومی ۲، دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی، تنظیم: م. یزدانبخش.
- ۹- دستور کار آزمایشگاه شیمی عمومی ۲، دانشکده علوم پایه دانشگاه مازندران، تنظیم: ع. قماشچی.
- ۱۰- مبانی تجربی شیمی عمومی، تألیف: ط. تقویان، ۱۳۷۶.
- ۱۱- شیمی عمومی، تألیف: ج. مورتیمر، ترجمه: م. عابدینی و ا. خواجه‌نصیر طوسی، ۱۳۷۰.
- ۱۲- شیمی تجزیه کمی معدنی، تألیف: آ. ووگل، ترجمه: م. پورسید و ف. عباس‌زاده، ۱۳۷۱.

First Acquaintance with Practicable General Chemistry and Qualitative Analysis of Inorganic Cations & Anions

by: Seyed Hasan Kazemi Riabi

