



دستور کار آزمایشگاه

شیمی عمومی ۲

گرد آورنده : زهره علیزاده

فهرست مطالب و آزمایش های دستورکار آزمایشگاه شیمی عمومی (۲)

صفحه ۱۳ - ۳	۱- تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه I
صفحه ۴۸ - ۱۴	۲- تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه II
صفحه ۷۳ - ۴۹	۳- تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه III
صفحه ۸۹ - ۷۴	۴- تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV
صفحه ۱۰۴ - ۹۰	۵- تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه V
صفحه ۱۰۵	۶- منابع

توضیح عکس روی جلد :

Preparing hydrogen sulphide in Kipp generator and removal of the gas at several points :

1 – Kipp generator; 2 – wash bottle; 3 – gas delivery tube; 4 – test tubes with solution saturated with hydrogen sulphide.

[منبع : Qualitative chemical semimicroanalysis]

A . N . Alexeyev , 1975

تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه I (گروه نقره)

رسوب گیری گروه نقره

کلریدهای نقره، سرب و جیوه (I) در آب سرد و هیدروکلریک اسید رقیق نا محلول اند و کلریدهای بقیه فلزات محلول می باشند. این موضوع اساس جداسازی نقره و جیوه (I) و سرب از بقیه فلزات می باشد.

وقتی هیدروکلریک اسید و یا هر کلرید محلول را به محلولی که شامل کاتیون ها میباشد اضافه کنیم $AgCl$ ، $PbCl_2$ و Hg_2Cl_2 رسوب میکند. بقیه فلزات به صورت کلریدهای محلول باقی می مانند (تبصره ۲). یونهای نقره و جیوه (I) و سرب تشکیل گروه نقره را میدهند. چون از HCl برای جدا کردن این گروه از گروه های دیگر استفاده میشود به این دلیل آنرا معرف گروهی برای گروه نقره مینامند.

آزمایش (۱)

طریقه رسوب گیری گروه نقره

۲۰ قطره از محلول مورد آزمایش را در یک لوله آزمایش کوچک ریخته و ۲۰ قطره آب مقطر اضافه کنید (تبصره ۱). ۸ قطره $6M HCl$ اضافه نموده و بوسیله بهم زن شیشه ای خوب مخلوط کنید. بوسیله چند قطره آب مقطر رسوب هایی که به جداره لوله آزمایش چسبیده را به داخل لوله منتقل نمایید (تبصره ۲). سانتری فوژ کنید (تبصره ۳) برای تکمیل رسوب گیری یک قطره دیگر $6M HCl$ به محلول شفاف اضافه کنید (تبصره ۴). وقتی رسوب گیری کامل شد دوباره سانتری فوژ کنید (تبصره ۵) و آنوقت دکانته نمایید (تبصره ۶). محلول دکانته شده را که شامل بقیه گروه ها میباشد برای آزمایش ۵ نگهدارید (تبصره ۷) رسوب را یک مرتبه با ۵ قطره آب سرد بشویید (تبصره ۸). محلول شستشو را به محلولی که برای آزمایش ۵ قرار داده اید اضافه نمایید. رسوب را جهت تجزیه طبق آزمایش ۲ نگهدارید (تبصره ۹ و ۱۴).

تبصره ۱

قطرات آب و یا معرف ها را با قطره چکان اضافه کنید. تمامی شیشه های حاوی معرف های محلول دارای قطره چکان میباشند. معمولا ۲۰ تا ۲۳ قطره در حدود ۱ ml میباشد. هرچه نوک قطره چکان کوچکتر باشد قطره چکان کوچکتر خواهد بود.

تبصره ۲

برای جدا کردن محلول از رسوب در سیستم Semimicro از سانتری فوژ استفاده کنید. نیروی گریز از مرکز که در اثر چرخیدن بوجود می آید باعث میشود که رسوب های سنگین را به ته لوله آزمایش پرتاب کند و محلول های سبک در بالا قرار گیرد. اگر رسوبی به جداره لوله آزمایش چسبیده باشد پس از سانتری فوژ همانجا باقی می ماند و در موقع جدا کردن محلول از رسوب به داخل محلول رانده نمیشود، لذا بایستی قبل از سانتری فوژ نمودن رسوباتی که به جداره چسبیده با چند قطره آب مقطر به داخل لوله آزمایش رانده شود و سپس سانتری فوژ نمود.

تبصره ۳

در حین سانتری فوژ همیشه یک لوله شامل آب و یا محلول دیگری باید حاضر داشت تا اینکه تراز سانتری فوژ برقرار باشد.

تبصره ۴

در تمام آزمایشهایی که همراه با رسوب گیری است باید امتحانی جهت تکمیل رسوب نمود اگر امتحان نشان داد که رسوب گیری کامل نشده چند قطره بیشتر معرف اضافه کنید و بهم زده خوب مخلوط کنید و سپس سانتری فوژ نمایید.

تبصره ۵

مدت سانتری فوژ 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 سانتری فوژ کردن شفاف نمیباشد باید این عمل را آنقدر ادامه داد تا محلول شفاف شود.

تبصره ۶

در اثر سانتری فوژ کردن رسوب کاملا در ته لوله آزمایش میچسبد و براحتی میتوان محلول روی آن را خالی کرد. اگر رسوب خیلی سبک باشد باید مقداری از محلول همراه رسوب باقی بماند و چنانچه که خواهیم دید گاهی اوقات رسوب ها بقدری سبک هستند که هر چقدر هم دقت کرده باشید باز مقداری رسوب همراه با محلول خارج میشود به این دلیل باید در چنین حالتی از قطره چکان استفاده کرد. یعنی در حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد محلول را با قطره چکان برداشت و بقیه همراه رسوب باقی بماند.

اگر قسمتی از رسوب با محلول خارج شد دوباره سانتری فوژ کنید.

تبصره ۷

اگر محلول آزمایش فقط شامل کاتیون های گروه نقره باشد در این صورت در موقع دکانته کردن احتیاجی به دقت ندارد.

تبصره ۸

برای شستشوی رسوب ابتدا مقداری آب یا هر محلول شستشوی دیگر را به لوله آزمایش اضافه کرده و با بهم زدن سانتری فوژ کنید. عدم دقت در شستشوی رسوب باعث اشتباهات زیادی می شود.

تبصره ۹

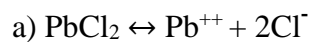
اگر رسوب یا محلولی را میخواهید مدتی نگه دارید در لوله آزمایش را محکم ببندید که هم از تبخیر جلوگیری شود و هم اینکه رسوب به بیرون نریزد. لوله آزمایش ها باید برچسب داشته باشند تا اینکه محلول داخل آن مشخص شود.

تبصره ۱۰

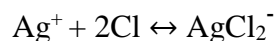
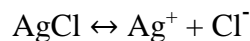
اگر با HCl سرد هیچ رسوبی ایجاد نشد دلیل بر عدم وجود کاتیون های گروه نقره است. در هر حال احتمال وجود سرب میباشد چون سرب حتی در آب سرد هم به مقدار کم محلول است.

تبصره ۱۱

غرض از رسوب گیری گروه نقره خارج کردن کاتیون های Hg^{2+} , Ag^+ و Pb^{++} بصورت Hg_2Cl_2 , $AgCl$ و $PbCl_2$ میباشد. وقتی رسوب تشکیل میشود که حاصل ضرب غلظت های یون هایی که با هم تشکیل رسوب میدهند از حاصل ضرب حلالیت آنها بیشتر باشد. بطور کلی در هر عمل رسوب گیری موقعی رسوب تشکیل می شود که حاصل ضرب یون های آن ترکیب در محلول مساوی حاصل ضرب حلالیت آن ترکیب باشد. در این حالت رسوب با یون های محلول در حال تعادل میباشد. یعنی سرعت تشکیل رسوب با سرعت انحلال و تفکیک آن به یون مساوی است و این بدین معنی است که ثابت تعادل با تغییرات غلظت معرف ها طبق قانون بقای جرم تغییر نمیکند. بنابراین هر چه غلظت یون Cl^- زیاد شود غلظت یون های Hg^{2+} , Ag^+ و Pb^{++} باقی مانده کم می شود. مقدار اضافی معرف ها گاهی ایجاد کمپلکس محلول میکند. مثلا اضافی یون کلر 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 حاصل ضرب حلالیت $PbCl_2$ لازم است پایین تر آورد، در نتیجه مقداری از سرب داخل محلول بر میگردد. واکنش آن رابطه زیر است :



نقره هم با HCl اضافی بمقدار خیلی کم کمپلکس پایدار AgCl_2^- میدهد :



تبصره ۱۲

از کلریدهای دیگری مثل NH_4Cl هم میتوان بجای HCl استفاده کرد چون فعل و انفعالات بین یونها یکی است.



تبصره ۱۳

اگرچه تجزیه کاتیون ها بر اساس حلالیت آنها است (مثلا کلرید های نقره، جیوه I و سرب در آب سرد و هیدروکلریک اسید رقیق نامحلول و کلریدهای فلزات دیگر محلول اند) باید دانست که حلالیت نسبی است یعنی اسید یا باز و یا نمک کاملا نامحلول وجود ندارد. یک جسم نامحلول یعنی اینکه حلالیت آن بمقداری کم است که بتوان آنرا نامحلول دانست. ترکیب نامحلول سرب کلرید خیلی محلول تر از کلریدهای نقره و جیوه I است. همچنین اختلاف زیادی بین حلالیت کلریدهای سایر فلزات است.

تبصره ۱۴

از شروع آزمایش باید شمایی نظیر شکل ۱ را قدم به قدم که آزمایش پیش میرود کامل کنید. رنگ تمام رسوب هایی که تشکیل میشود را بنویسید. این جدول به شما نشان خواهد داد که چه کرده اید و چه مشاهده نموده اید. نظیر این شما برای تمام گروهها لازم است.

جدا نمودن سرب از نقره و جیوه

رسوب های گروه نقره عبارتند از مخلوطی از AgCl ، Hg_2Cl_2 و PbCl_2 باید تمام این رسوب ها را از یکدیگر جدا نمود بطوریکه بتوان حضور آن ها تشخیص داد. اول رسوب سرب را جدا میکنند PbCl_2 در آب گرم محلول است در صورتیکه AgCl و Hg_2Cl_2 این خاصیت را ندارند. همین اختلاف اساس جدا نمودن یون سرب از جیوه I و نقره میباشد.

آزمایش ۲

طریقه جدا نمودن سرب از نقره و جیوه

به رسوباتی که از آزمایش ۱ بدست آمده ۲۰-۱۵ قطره آب مقطر اضافه کنید، ۱۰ دقیقه داخل حمام آب جوش قرار دهید تا گرم شود. هرچند ثانیه لوله را تکان دهید و به تدریج بهم بزنید (تبصره ۲). پس از ۱۰ دقیقه فوراً سانتری فوژ کرده و محلول را فوراً در لوله دیگری دکانته نمایید. محلول دکانته شده را که حاوی Pb^{2+} میباشد برای آزمایش ۳ نگهدارید. رسوب را دو مرتبه هر بار با ۱۰ قطره آب مقطر بشوید (تبصره ۳) و برای آزمایش ۴ در یک لوله نگهدارید.

تبصره ۱

همیشه یک ظرف آب مقطر گرم داشته باشید قطره چکانی که برای آب مقطر استفاده میکنید در داخل این ظرف نگهدارید یک ظرف و قطره چکان هم برای آب مقطر سرد داشته باشید. قطره چکان اضافی جهت برداشتن محلول لازم است. اگر از یک قطره چکان برای تمام کارها استفاده شود مقدار ناخالصی زیاد شده و درصد اشتباه بالا میرود. علاوه بر این برای گرفتن نتایج خوب باید تمام وسایل بلافاصله را پس از استفاده با

آب معمولی شسته و سپس با آب مقطر بشویید. برای اینکه وسایلی از قبیل لوله آزمایش، بهم زن، قطره چکان و برس شستشوی لوله بوته چینی همیشه تمیز باشد بهتر است در روی میز یک حوله کوچک پهن کنید. این اشیا را روی آن بگذارید.

تبصره ۲

یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری که تقریباً سه چهارم آن همیشه آب جوش باشد بعنوان حمام آب گرم همیشه حاضر داشته باشید که لوله های آزمایش با محتویات آن را در آن حرارت دهید. اگر یک سرپوش آلومینیومی برای بشرها داشته باشید که در آن سه تا چهار سوراخ تعبیه شده باشد بهتر است، چون براحتی میتوانید سه تا چهار لوله را در آن واحد در بشر قرار دهید. بوسیله شعله مستقیم هم میتوان لوله را حرارت داد ولی باید خیلی دقت نمود که محلول به بیرون نپاشد. لوله را با یک گیره در بالای شعله گرفته و آن را به جلو و عقب حرکت دهید. اگر بخواهید محلول را تبخیر و یا بجوشانید بهتر است این عمل را در بوته چینی انجام دهید.

تبصره ۳

در صورتیکه در مورد نگهداری آب شستشو تذکری نداده باشد آب را دور بریزید.

تبصره ۴

در صفر درجه سانتیگراد $67/0$ گرم $PbCl_2$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل میشود و در همین مقدار آب در $100^{\circ}C$ ، $34/3$ گرم $PbCl_2$ حل میگردد.

تبصره ۵

چون $PbCl_2$ به مقدار قابل ملاحظه ای در HCl سرد و رقیق محلول است به این دلیل رسوب $PbCl_2$ در گروه نقره کامل نخواهد بود و در گروه مس آرسنیک به صورت سرب سولفات می افتد.

آزمایش ۳

تشخیص سرب

محلول دکانته شده از آزمایش ۲ را به دو قسمت تقسیم نمایید. به یک قسمت آن ۲ قطره از محلول K_2CrO_4 $2/0M$ اضافه کنید رسوب زرد رنگ $PbCrO_4$ دلیل بر وجود سرب است. به یک قسمت دیگر یک قطره از $2M H_2SO_4$ اضافه کنید. رسوب سفید $PbSO_4$ که ممکن است به آهستگی تشکیل گردد دلیل بر وجود سرب خواهد بود.

تبصره ۱

حاصل ضرب حلالیت $PbSO_4$ در $20^\circ C$ مساوی $10^{-10} \times 3/1$ و $PbCrO_4$ در همان درجه حرارت $10^{-16} \times 2$ است. بنابراین $PbCrO_4$ آزمایش حساس تری برای یون Pb^{++} است.

تبصره ۲

معمولا یک آزمایش جهت شناسایی نهایی کافی است ولی در مورد سرب دو آزمایش نهایی انجام دادیم به این علت که نشان دهیم یکی از آن ها حساس تر از دیگری است. از یک غلظت معین از سرب نتیجه آزمایش با یون کرومات خیلی مطمئن تر خواهد بود تا یون سولفات چون سولفات سرب در حدود ۸۰۰۰ مرتبه محلول تر از کرومات است بنابراین حساسیت دو آزمایش نهایی سرب با یکدیگر متفاوتند. آزمایش های نهایی مختلفی برای یون های مختلف وجود دارد ولی بهترین آنها آزمایشی است که اختصاص به آن یون دارد.

جدا سازی و تشخیص نقره از جیوه

در AgCl در NH_4OH محلول است. ولی Hg_2Cl_2 با NH_4OH تشکیل $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ می‌دهند که هر دو نامحلول اند. این موضوع اساس جدا نمودن یون نقره از یون جیوه I می‌باشد.

آزمایش ۴

جدا سازی و تشخیص جیوه I و نقره

به رسوب بدست آمده از آزمایش (۲)، ۴ قطره محلول $15\text{M NH}_4\text{OH}$ اضافه کنید بخوبی سانتری فوژ نمایید. محلول را در لوله آزمایش دیگری دکانته کنید. محلول دکانته شده را برای آزمایش نقره نگهدارید. باقیمانده خاکستری خیلی تیره و یا سیاه ($\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$) دال بر وجود جیوه I است. به محلول دکانته شده قطره قطره اسید نیتریک (HNO_3) 16M اضافه کنید تا محلول اسیدی شود (تبصره ۱). رسوب سفید رنگ AgCl دال بر وجود نقره است.

تبصره ۱

برای اینکه بدانیم محلول اسیدی و یا قلیایی شده است یک تکه کاغذ تورنسل را روی شیشه ساعت و یا کنار بشر بگذارید و نوک بهم زن را که آلوده به محلول است کنار کاغذ تورنسل تماس دهید.

تبصره ۲

در AgCl در NH_4OH طبق رابطه زیر حل میشود :



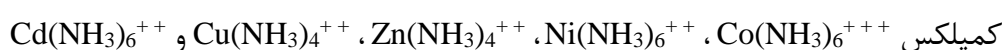
تبصره ۳

اگر محلول شامل کمپلکس یون $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ، بوسیله اسید نیتریک اسیدی گردد AgCl طبق رابطه زیر رسوب میکند.



تبصره ۴

تشکیل یون کمپلکس دی آمین نقره نوعی واکنش می باشد که برای شناسایی یونهای دیگر نیز استفاده میشود



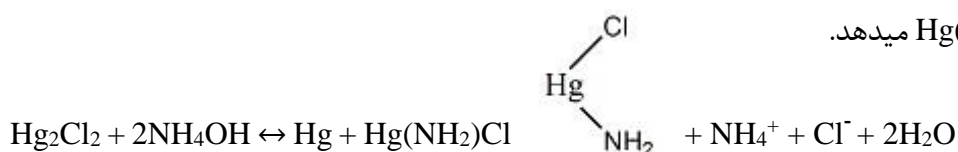
تبصره ۵

اگر PbCl_2 را بخوبی از رسوب AgCl ، Hg_2Cl_2 جدا نکنیم با NH_4OH رسوب سفید $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ میدهد که این رسوب از ذرات بسیار ریزی تشکیل شده که محلول دکانته را کدر میکند و در HNO_3 حل میشود ولی مزاحم شناسایی یون نقره نخواهد بود.

تبصره ۶

آمونیاک با Hg_2Cl_2 طبق رابطه زیر تشکیل مخلوطی از ذرات ریز و سیاه رنگ Hg و رسوب سفید رنگ جیوه

II آمید کلرید $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ میدهد.



ترکیب $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$ مشتق از HgCl_2 است که بجای یک اتم کلر یک گروه آمین (NH_2) جانشین شده باشد.

تشکیل Hg و HgNH₂Cl از Hg₂Cl₂ در دو مرحله صورت میگیرد. در اولین مرحله Hg₂Cl₂ تجزیه میگردد (یک مول از Hg در Hg₂Cl₂ بعنوان عامل اکسید کننده و یک قسمت دیگر بعنوان احیا کننده) مطابق فرمول



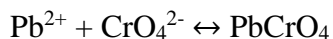
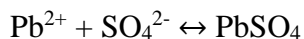
HgCl₂ سپس با NH₄OH تشکیل HgNH₂Cl میدهد.



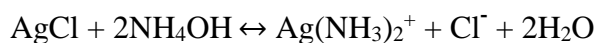
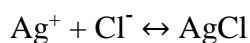
تبصره ۷

جیوه I بصورت پایدار دی اتمی Hg₂⁺⁺ است بنابراین رسوب جیوه I کلرید را بهتر است بصورت Hg₂Cl₂ نوشت تا HgCl.

روابط شیمیایی سرب



سفید سیاه



تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه II (گروه مس – آرسنیک)

رسوب گیری گروه مس – آرسنیک

سولفیدهای جیوه (II) ، سرب، بیسموت، مس، کادمیوم، آرسنیک، قلع و آنتیموان در HCl رقیق نامحلول اند ولی سولفیدهای بقیه فلزات در HCl حل میشوند. از این خاصیت برای جدا نمودن گروه مس- آرسنیک از بقیه گروهها استفاده میشود.

آزمایش ۵

طریقه رسوب گیری گروه مس – آرسنیک

برای رسوب گیری گروه مس – آرسنیک میتوان از دو روش A یا B استفاده نمود :

(A) به ۲۰ قطره از محلول معلوم و یا مجهول و یا اینکه محلول بدست آمده از جداسازی کاتیونهای گروه I (آزمایش ۱)، ۲ قطره اسید نیتریک ۳M (برای تبدیل Sn^{+2} به Sn^{+4}) افزوده و برای ۳ دقیقه در حمام آب جوش بگذارید. با آمونیاک ۳M فقط به حد قلیایی برسانید. سپس ۳M HCl اضافه کنید تا محلول فقط اسیدی ($pH = 5$) شود. محلول را در یک بشر کوچک ۱۰ میلی لیتری ریخته با حرارت روی شعله تغلیظ نمایید تا به حجم حدودا ۱ml برسد. سپس محلول را به لوله سانتری فوژ برگردانید. حال دقیقا ۲ قطره HCl غلیظ ۱۲M و ۵ قطره محلول تیواستامید ۱M بیافزایید. برای ۵ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید. ۲ میلی لیتر آب و ۵ قطره دیگر محلول تیواستامید اضافه کرده و بار دیگر برای ۵ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید. سانتری فوژ نموده و محلول را از رسوب جدا کنید. رسوب را برای آزمایش ۶ و محلول روی رسوب را برای آزمایش ۱۵ نگهدارید.

(B) a: ۲۰ قطره از محلول معلوم و یا مجهول و یا اینکه محلول بدست آمده از آزمایش ۱ را در یک جام چینی قرار دهید سپس ۸ قطره از ۳٪ H_2O_2 و ۴ قطره از ۲M HCl به آن اضافه کنید محلول را تا حجم ۱ تا ۲ قطره

به دقت بجوشانید (تبصره ۱) بگذارید سرد شود. سپس ۶ قطره از ۶M HCl اضافه کنید. محلول داخل جام را با احتیاط تبخیر کنید تا بصورت خمیری درآید. پس از سرد نمودن در صورتیکه بخواهید با H_2S این گروه را رسوب گیری کنید طبق دستور کار قسمت b عمل را ادامه دهید. برای بکار بردن تیواستامید طبق دستور کار c عمل را ادامه دهید.

b: این دستور کار برای استفاده از H_2S میباشد. به باقیمانده در جام درست ۴ قطره از ۲M HCl اضافه کنید. جام را تکان دهید تا باقیمانده حل شود در صورت لزوم پس از بهم زدن کمی گرم کنید. محلول را در لوله آزمایش بریزید و تا نقطه جوش حررات دهید. برای مدت ۲۰-۳۰ ثانیه در زیر هواکش گاز H_2S دهید (تبصره ۲). با اضافه کردن ۱۰ قطره آب گرم محلول را رقیق نمایید. دوباره ۲۰-۳۰ ثانیه گاز H_2S دهید. سپس ۱ قطره از آمونیوم استات ۱M اضافه کنید و دوباره ۲۰-۳۰ ثانیه گاز H_2S بدهید. مطمئن شوید که همیشه گاز از قسمت انتهایی محلول عبور میکند. بالاخره ۲۵ قطره آب سرد اضافه کرده و ۲۰-۳۰ ثانیه گاز H_2S دهید. سانتریفوژ کنید. آن وقت آزمایشی جهت تکمیل رسوب نمایید، به این ترتیب که گاز H_2S را از بالای لوله که محلول آن شفاف است بگذرانید بطوریکه رسوب بهم نخورد. اگر رسوبگیری کامل نبود، ۵ قطره آب سرد اضافه کنید و ۲۰-۳۰ ثانیه گاز H_2S دهید. دوباره آزمایشی جهت تکمیل رسوب نمایید. بعد با ۲ تا ۳ قطره آب رسوب های چسبیده به جداره لوله آزمایش را شسته سانتری فوژ کنید. محلول را که شامل گروه بعد میباشد در داخل یک جام چینی بریزید و برای مدت یک دقیقه بجوشانید و برای دستور کار ۱۵ کنار بگذارید (تبصره ۴). رسوب را دوبار هر بار با ۱۵ قطره آب گرم بشویید و طبق دستورالعمل ۶ آزمایش کنید. اگر اضافه نمودن آب شستشو باعث کلوییدی شدن رسوب گردد ۱۰ قطره از محلول $1M NH_4C_2H_3O_2$ اضافه نموده و تا نزدیکی جوش حرارت داده و سپس سانتری فوژ کنید.

c: اگر بخواهید از محلول تیواستامید استفاده نمایید از دستور کار زیر استفاده کنید. به محلول سرد باقیمانده در جام چینی تقریباً ۴ قطره از محلول ۲M HCl اضافه کنید. بهم بزنید و به آهستگی گرم کنید. محلول را به یک لوله آزمایش انتقال دهید، ۴ قطره از محلول تیواستامید ۱M اضافه کنید (تبصره ۳). مخلوط نمایید و در حمام آب گرم برای مدت ۴ دقیقه گرم کنید (تبصره ۴). ۸ قطره آب گرم و ۸ قطره ا ط محلول تیواستامید

۱M و ۱ قطره از $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ۱M اضافه کرده و خوب مخلوط نمایید و در حمام آب برای مدت ۴ دقیقه حرارت دهید. سانتری فوژ کنید و محلول را در لوله آزمایش دکانته نمایید. محلول دکانته شده را برای تکمیل رسوب گیری آزمایش کنید. بدین ترتیب که ۲ قطره از محلول تیواستامید ۱M اضافه کرده مخلوط نمایید. برای مدت ۱ دقیقه بگذارید بماند. اگر رسوبی تشکیل شد دلیل بر کامل نبودن رسوب است، در این صورت ۲ قطره از آب گرم و ۲ قطره از تیواستامید ۱M اضافه کرده و خوب مخلوط نمایید. مدت ۲ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید. وقتی که آزمایش نشان داد که رسوب گیری کامل است مخلوط دکانته شده را در جام چینی بریزید. محلول را که شامل کاتیون های گروه های دیگر است برای ۱ دقیقه بجوشانید و برای دستور عمل ۱۵ نگهدارید (تبصره ۵).

تمام رسوب های بدست آمده را در یک لوله آزمایش ریخته و چند قطره آب اضافه میکنید. رسوب ها را سه بار میشویید. یک بار با ۱۰ قطره آب گرم و دوباره هر مرتبه با ۲۰ قطره از محلول گرمی که از مخلوط کردن حجم های مساوی از آب و $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ۱M بدست آمده بشویید. طبق دستورعمل ۶ آزمایش کنید. اگر شستشوی رسوب باعث کلوییدی شدن آن گردد، باید ۱۰ قطره از $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ۱M به محلول اضافه کرده و خوب مخلوط نموده و تا نزدیک جوش حرارت دهید و سانتری فوژ کنید. رسوب را جهت آزمایش ۶ نگه دارید در تمام مواقع شستشو مطمئن باشید که رسوب و محلول شستشو خوب مخلوط شده اند و این عمل را بوسیله هم زن شیشه ای انجام دهید (آزمایش ۳ تبصره ۲).

تبصره ۱

محلول جام چینی را به روش زیر تبخیر کنید. جام را بوسیله گیره بگیرید، در روی شعله بطرف جلو و عقب حرکت دهید. حرکت باید به ترتیبی باشد که محلول به قسمت ته جام رانده شود و بجدار آن نچسبد. سعی کنید که حرارت را آنقدر بالا ببرید که باعث خشک شدن محلول شود. وقتیکه فقط دو تا سه قطره از محلول باقیمانده جام را از روی شعله بردارید بگذارید با گرمایی که در آن ذخیره شده تمام آن تبخیر شود. چون اگر محلول در روی چراغ خشک شود باعث تصعید شدن کلورورهای آرسنیک و جیوه و قلع میشود.

تبصره ۲

برای استفاده از گاز H_2S طبق دستورکار زیر عمل کنید. به انتهای لوله لاستیکی دستگاه تهیه H_2S یک لوله شیشه ای تمیز وصل کنید. این لوله باید در حدود ۱۲-۱۵ سانتیمتر باشد. سر این لوله را در داخل لوله آزمایش فروبرید. حباب های H_2S باید ریز باشد چون در غیر این صورت باعث بیرون ریختن محلول میشود. اگر بوسیله گاز کاملا در ته لوله قرار گیرد ممکن است فشار حباب های گاز نیز باعث بیرون ریختن محلول گردد. لوله گاز را ابتدا در سطح محلول قرار دهید و آهسته به داخل محلول فرو ببرید. سرعت حباب های H_2S نباید زیاد باشد.

یک دستگاه تهیه H_2S (کیپ) برای یک گروه دانشجو کافیسست. این دستگاه باید در زیر هواکش باشد. بین بشر دستگاه تهویه و لوله گیرنده گاز یک بطری شیشه ای قرار دهید.

برای تهیه H_2S بهترین راه استفاده از مخلوط تجاری گوگرد، مخلوط هیدروکربن است. دستگاه تهیه H_2S را زیر هواکش قرار داده و بطرز زیر از آن استفاده کنید. لوله پیرکس A که طول آن ۱۰ سانتی متر باشد در حدود یک دوم تا سه چهارم آن را از مخلوط سولفور هیدروکربن بریزید. درب لاستیکی لوله را گذارده و لوله گیرنده گاز (C) را داخل درب لاستیکی فرو ببرید، بعد لوله لاستیکی D را به C وصل کنید. سپس لوله شیشه ای تمیز E مخصوص به هر شخص را به لوله لاستیکی D وصل نمایید. وقتیکه لوله A را گرم میکنید گاز H_2S متصاعد میشود و از لوله E بیرون می آید. لوله A را زیاد حرارت ندهید چون سولفورها از لوله بیرون نریزد. موقعیکه گرم کردن متوقف شود باید هرچه زودتر لوله E را از محلول خارج کرده چون در غیر اینصورت محلول از لوله آزمایش بیرون میریزد.

لوله E قابل فشرده شدن نیست. بنابراین لوله های A، B، C و D را در یکجا نگهداری کنید و در موقع لزوم از آنها استفاده نمایید. در مواقعیکه مخلوط لوله A قادر به تولید گاز نیست میتوان بلافاصله از یک لوله دیگر استفاده نمود.

دستگاه بالا برای دو دانشجو کافی است ولی اگر لوله A را بزرگتر بگیرید برای عده بیشتری کافی خواهد بود.

تبصره ۳

ترکیب آلی تیواستامید CH_3CSNH_2 در آب هیدرولیز نشده و طبق رابطه زیر در درجه حرارت بالا H_2S تولید مینماید.



بنابراین تیواستامید میتواند یک منبع تولید H_2S مناسبی باشد. محلول ۱M آن در حرارت معمولی به کندی هیدرولیز می شود. وقتی که محلول آن را در یک شیشه در بسته نگهداری کنید بمقدار کم تجزیه می شود. در 80°C هیدرولیز محلول ۱M طوری است که H_2S آزاد شده میتواند محلول را از آن گاز اشباع نماید.

تبصره ۴

باید دقت شود که حرارت طوری نباشد که محلول سر برود و باعث کم شدن محلول شود. اگر لوله را با گیره نگه داشته اید هر وقت که حس کردید ممکن است محلول سر برود آن را از آب جوش بیرون بیاورید.

تبصره ۵

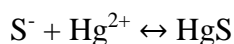
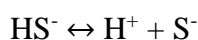
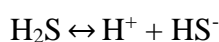
اگر محلول مورد آزمایش محلول معلوم و یا مجهول از گروه مس- آرسنیک باشد محلول دکانته شده را میتوانید دور بریزید.

تبصره ۶

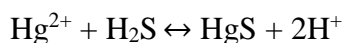
در آزمایش ۵ محلول دکانته شده از گروه نقره را که شامل مقدار نامعلومی از اسید میباشد در اثر تبخیر تا مرحله خشک شدن حرارت داده سپس مقدار معینی از هیدروکلریک اسید به آن اضافه کنید. این محلول دارای اسیدیته معین برای رسوبگیری با H_2S است.

تبصره ۷

سولفیدهای HgS ، CuS ، Bi_2S_3 ، SnS_2 ، CdS ، PbS و Sb_2S_3 در اثر ترکیب کاتیونهای آن ها با سولفید که خود در اثر یونیزه شدن اسید ضعیف H_2S بدست آمده حاصل میشود.



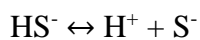
معادله کلی فعل و انفعالات برای این واکنش :



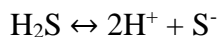
سولفیدهای کاتیونها وقتی شروع به راسب شدن مینماید که حاصل ضرب غلظت های آن کاتیون در یون سولفید حداقل برابر با حاصل ضرب حلالیت سولفید مورد نظر باشد. رسوب گیری تا موقعی ادامه پیدا می کند که غلظت آن کاتیون به مقداری برسد که حاصل ضرب غلظت آن در یون سولفید مساوی حاصل ضرب حلالیت سولفید مورد نظر باشد. وقتی رسوب گیری متوقف میشود که رسوب با یون های محلول آن در تعادل باشند. سرعت ترکیب یون ها برای تشکیل رسوب کاملا مساوی سرعت انحلال رسوب و تفکیک آن به یون های مربوطه میباشد. این تعادل از قانون بقای جرم تبعیت میکند. به این معنی که هرچه غلظت یون سولفید بیشتر باشد غلظت کاتیونی که در محلول است کمتر است.

همانطوریکه قبلا گفته شد S^{2-} لازم برای رسوبگیری گروه مس- آرسنیک از یونیزه شدن اسید ضعیف H_2S بدست می آید، که در اثر حل شدن H_2S گازی در آب و یا هیدرولیز تیواستامید تشکیل میشود. یونیزه شدن H_2S در دو مرحله صورت میگیرد .





برای بحث های بعدی میتوان دو مرحله بالا را در یک مرحله بصورت زیر نوشت :

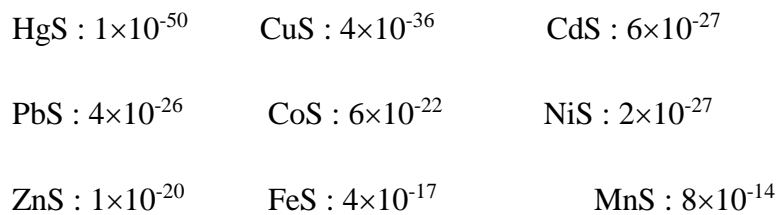


در اثر اضافه کردن HCl به محلول اشباع H_2S غلظت یون هیدروژن (اسیدیته) زیاد میشود و تعادل واکنش بالا بطرف چپ میرود. در نتیجه غلظت یون S^{2-} کم میشود. غلظت یون S^{2-} را در واکنش بالا میتوان زیاد کرد. برای این کار باید غلظت یون H^+ که از HCl بدست می آید کم شود. یعنی محلول اشباع شده از H_2S را رقیق کرد. در محلول اشباع H_2S هرچه غلظت یون H^+ بیشتر باشد غلظت یون S^{2-} کمتر میشود و هرچه غلظت یون H^+ کم شود، غلظت یون S^{2-} زیادتر میشود.

غلظت یون H^+ را که از HCl بدست می آید میتوان در اثر رقیق کردن و یا اضافه کردن نمک یک اسید ضعیف مثل $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ کم کرد. یون $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ که از $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بدست می آید یون H^+ را خنثی کرده و تشکیل اسید ضعیف $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ را میدهد. چون غلظت یون OH^- خیلی کم است، اثر یون NH_4^+ که از $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بدست آمده در شرایط محلول قابل نظر کردن است.

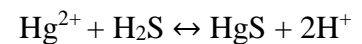
برای رسوبگیری کامل گروه مس - آرسنیک بصورت سولفید غلظت یون سولفید که معرف این گروه میباشد باید تا حد امکان زیاد باشد. برای این منظور غلظت یون H^+ باید هرچه ممکن است کمتر باشد. دو عامل با این قانون مغایرت دارد. از یک طرف برای تبدیل آرسنیک به As_2S_5 غلظت یون H^+ (HCl) همانطوریکه در تبصره ۸ ذکر خواهیم کرد باید زیاد باشد. از طرف دیگر اگر اسیدیته خیلی پایین باشد، غلظت یون سولفید آنقدر زیاد میشود که حاصل ضرب حلالیت برای سولفیدهای آهن، روی، منگنز، کبالت و نیکل زیاد میشود و این سولفیدها هم در این شرایط راسب خواهند شد.

همانطور که ذکر کردیم حاصل ضرب حلالیت برای سولفیدهای آهن برای کاتیون های دو ظرفیتی مس، آرسنیک و آلومینیوم و نیکل به قرار زیر است :



چون منظور اصلی راسب کردن سولفیدهای گروه Cu-As و محلول نگاه داشتن Al-Ni در محلول میباشد، پس غلظت یون سولفید باید کمی کمتر از مقداری که از حاصل ضرب حلالیت CoS که خود نامحلول ترین سولفیدهای گروه Al-Ni بدست می آید باشد. چون K_{sp} برای CoS برابر $10^{-22} \times 6$ است، بنابراین غلظت یون Co^{+2} در حین رسوب گیری تقریباً $0.2/0 \text{ M}$ است، پس غلظت یون S^{-2} میتواند تا $3 \times 10^{-20} \text{ M}$ برسد. مقدار ثابت یونیزاسیون برای H_2S برابر $10^{-14} \times 3/1$ است. چون حلالیت H_2S در حرارت عادی برابر $1/0$ مول در لیتر است، مقدار حاصل ضرب $[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]$ در حرارت عادی $10^{-14} \times 3/1$ است. یعنی اینکه اگر غلظت های یون S^{-2} برابر $3 \times 10^{-20} \text{ M}$ نگه دارید، غلظت یون هیدروژن نباید پایین تر از $2/0$ باشد.

در آزمایش ۵ غلظت اولیه یون H^+ برابر 2 M است. در موقع رسوبگیری تقریباً ده مرتبه رقیق تر میشود. پس غلظت آن به $2/0 \text{ M}$ کاهش می یابد. در هر حال یون های H^+ در حین واکنش های رسوب گیری آزاد میشوند.



در نتیجه غلظت نهایی یون H^+ کمی بیشتر از $2/0 \text{ M}$ است. غلظت یون H^+ برای رسوب گیری کامل گروه Cu-As میتواند بین 2 M و $2/0 \text{ M}$ تغییر کند. بدون اینکه گروه کاتیونهای Al-Ni رسوب نماید.

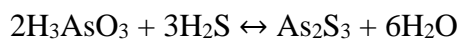
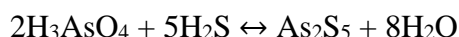
تبصره ۸

اگر آرسنیک در محلول وجود داشته باشد بصورت As^{+3} و یا As^{+5} است.

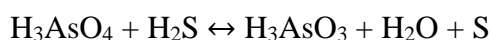
این یونها بصورت آرسنات (AsO_4^{3-}) یا آرسنیت (H_2AsO_3^-) است. اگر AsCl_3 و یا AsCl_5 را در آب حل کنیم بلافاصله هیدرولیز شده و اسید ضعیف H_2AsO_3 و یا H_2AsO_4 را طبق رابطه زیر میدهد :



وقتی آرسنیک بصورت آرسنات و آرسنیت است سولفور آن طبق رابطه زیر رسوب میکند :



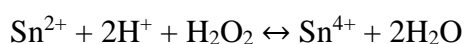
بعضی آرسنات ها ممکن است بوسیله H_2S به آرسنیت احیا شود :



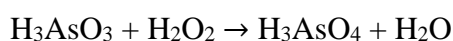
سپس H_3AsO_3 با H_2S ترکیب شده همانطوریکه قبلا دیدید As_2S_3 را میدهد. هرکدام از این واکنش ها خیلی به کندی انجام میگیرد. در صورتی سرعت واکنش زیاد میشود که غلظت H^+ زیاد شود (بوسیله کاتالیست). در مرحله اول رسوب گیری سولفیدها محلول باید به شدت اسیدی باشد.

تبصره ۹

در آزمایش ۶ برای جدا نمودن کامل قلع، آرسنیک و آنتیموان از جیوه، سرب، بیسموت، کادمیوم و مس لازم است که قلع به صورت Sn(IV) باشد. در مرحله اول آزمایش 5(a) و 5(b) اضافه نمودن H_2O_2 برای اکسید نمودن Sn(II) به Sn(IV) است.



اگر آرسنیت وجود داشته باشد به آرسنات اکسید میشود.



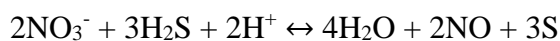
وقتی که محلول را بجوشانید اضافی H_2O_2 تجزیه میشود.

تبصره ۱۰

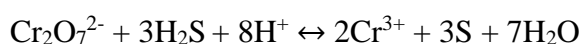
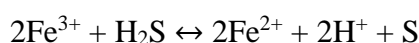
قبل از اینکه محلول را تا مرحله خشک شدن تبخیر کنید، ۶ قطره 6M HCl اضافه نمایید برای اینکه یون نیترات طبق رابطه زیر احیا میشود :



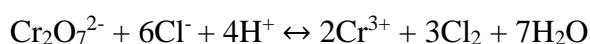
اگر یون نیترات وجود داشته باشد H_2S به S اکسید میشود و S رسوب میکند :



اگر دیگر معرف های اکسیدان مثل Fe^{+3} یا Cr_2O_7^- در محلول مورد آزمایش باشند در محلول اسیدی با H_2S طبق رابطه زیر ترکیب میشوند :

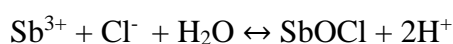
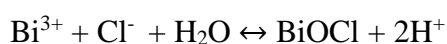


در نتیجه عمل تبخیر با 6M HCl تغییری در Fe^{+3} داده نمیشود ولی $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ طبق واکنش زیر احیا میشود.

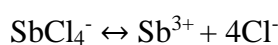


تبصره ۱۱

اگر محلول شامل گروه مس- آرسنیک را با آب رقیق کردید، یعنی در اثر هیدرولیز رسوب معلق شیری رنگی تشکیل شد میتواند ملح بازیک سفید رنگ بیسموت و یا آنتیموان باشد که طبق رابطه زیر بوجود می آید :



اگر به این ملح شیری رنگ HCl اضافه کنید رنگ شیری از بین می رود. چون در این صورت واکنش به چپ میل میکند. در محلول اسیدی غلیظ HCl آنتیموان بصورت یک یون کمپلکس تتراکلروآنتیموان (III) وجود دارد که این یون کاملا پایدار است :



در موقع هیدرولیز صورت پذیر است که محلول اسیدی غلیظ آنتیموان را در آب بریزیم. آن وقت طبق رابطه زیر ظاهر میشود :



تبصره ۱۲

همانطوریکه قبلاً گفته شد جیوه و سرب در گروه نقره ظاهر میشوند و در گروه مس هم دیده میشوند. سرب کلرید مقداری در HCl رقیق محلول است. به همین دلیل سرب در گروه نقره کاملاً رسوب نمیکند و به گروه مس - آرسنیک میروند. جیوه بصورت یک ظرفیتی و دو ظرفیتی است. Hg_2Cl_2 در HCl رقیق نامحلول است در صورتیکه HgCl_2 کاملاً حل میشود. بنابراین جیوه (II) در گروه نقره رسوب نمیکند.

تبصره ۱۳

سولفیدهای سرب، جیوه و مس، سیاه هستند. SnS و Bi_2S_3 قهوه ای تیره و وقتی که مرطوبند سیاه میباشند. CdS ، SnS_2 و As_2S_5 زرد هستند. Sb_2S_3 نارنجی است. ممکن است سرب در اول بصورت نارنجی قرمز PbS ، PbCl_2 رسوب دهد و تغییر رنگ آن به PbS سیاه در اثر اضافه نمودن H_2S است. جیوه اول بصورت HgCl_2 ، HgS سفید رسوب میدهد و تغییر آن به زرد، نارنجی، قهوه ای و سیاه HgS بعلت ادامه عمل با H_2S است. حد متوسط رنگ آن مخلوطی از HgS و HgS.HgCl_2 است، که شدت و ضعف آن از سفید تا سیاه بستگی به نسبت آن دو ترکیب دارد.

تبصره ۱۴

CuCl_2 در محیط غلیظ سبز رنگ و در محلول رقیق آبی است. بقیه کلورهای گروه مس - آرسنیک بی رنگ هستند. بغیر از BiCl_3 و SbCl_3 که هیدرولیز میشوند (تبصره ۱) اگر محلول سبز و یا آبی نبود دلیل بر عدم وجود مس می باشد.

تبصره ۱۵

طبق قوانین کلی تمام املاح نامحلول اسیدهای ضعیف در اسید قوی حل میشوند. طبق این قانون سولفیدهای فلزات باید HCl حل شوند. منظور از اینکه حل نمیشود این است که حلالیت آن در آب آنقدر کم است که حتی با اضافه کردن اسید قوی نمیتوان غلظت یون هیدروژن را آنقدر بالا برد که باعث حل شدن آن ها گردد. برای مثال CuS حلالیت خیلی کمی دارد (حاصل ضرب حلالیت آن $10^{-36} \times 4$). یعنی غلظت یون سولفید در حالت تعادل $\text{CuS} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$ بسیار کم است. اگر اسیدی قوی به سولفید اضافه گردد تعادل زیر برقرار می شود :



که باز هم قادر نیست یون سولفید را در تعادل CuS و Cu^{2+} آنقدر کم کند که باعث حل شدن CuS شود. بهر حال اگر مدت زیادی CuS را با HCl حرارت دهیم به آرامی حل شده و دلیل آن خارج کردن یون S^{2-} به صورت H_2S است.

باید توجه داشت که حاصل ضرب حلالیت میتواند اطلاعات مختصری راجع به سرعت انحلال ترکیبات غیر قابل حل بدهد.

جدا نمودن گروه فرعی مس از گروه فرعی آرسنیک

سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع در آمونیوم سولفید محلول هستند. سولفیدهای جیوه، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم نامحلول اند. همین موضوع اساس جدا نمودن گروه فرعی مس از آرسنیک است.

آزمایش ۶: جدا نمودن گروه فرعی مس از گروه فرعی آرسنیک

برای انجام این آزمایش میتوان از روش A یا B استفاده نمود :

(A) رسوب سولفیدهای حاصل از آزمایش ۵ را با ۱۰ قطره آب مقطر که حاوی یک قطره نیواستامید و یک قطره NH_4Cl اشباع است بشویید. آب شستشو را دور بریزید. ۴۰ قطره ۱M NaOH بیافزایید بهم بزنید. برای ۳ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید. سانتتری فوژ نموده و محلول را از رسوب جدا کنید (دکانته کنید).

محلول برای آزمایش ۱۱ کاربرد داشته و رسوب را که ممکن است شامل سولفیدهای جیوه (II)، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم باشد برای آزمایش ۷ نگه دارید.

توضیحات: سولفیدهای متعلق به گروه II عبارتند از: As_2S_3 ، SnS_2 ، PbS ، CdS ، CuS ، Bi_2S_3 ، HgS و Sb_2S_3 . پنج سولفید اولی خاصیت بازی داشته و بقیه اسیدی می باشند. بنابراین اگر محلول NaOH بر روی رسوب گروه II اثر داده شود، سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع حل شده، بقیه بصورت نامحلول باقی می ماند (توجه: در صورت اثر دادن مقدار زیاد NaOH در حضور سولفید، مقداری از HgS حل شده و تشکیل کمپلکس HgS_2^{2-} میدهد). بعنوان مثال:



(B) به لوله آزمایش که شامل رسوب های آزمایش ۵ است، ۱۰ قطره محلول آمونیوم سولفید اضافه کنید لوله را خوب تکان دهید و برای ۳-۴ دقیقه در حمام آب حرارت دهید. در حال حرارت دادن نیز تکان دهید. لوله را آنقدر حرارت ندهید که باعث بیرون پاشیدن محلول شود. سانتری فوژ کرده و محلول دکانته شده را که احتمالاً شامل SbS_3^{3-} ، SnS_3^{2-} و AsS_4^{3-} برای آزمایش ۱۱ نگهدارید. دوباره به رسوب ۱۰ قطره آمونیوم سولفید اضافه کرده و برای ۲ دقیقه در حمام آب گرم کنید در حین گرم بهم بزنید. سانتری فوژ کنید به محلول قبلی دکانته شده اضافه کنید. در لوله را بسته و برای آزمایش ۱۱ نگهدارید.

رسوب را دو مرتبه هر بار با ۲۰ قطره از محلول که شامل حجم مساوی از آب و $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ است بشویید. رسوب را که ممکن است شامل سولفیدهای جیوه II، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم طبق آزمایش ۷ عمل نمایید.

تبصره ۱

As_2S_3 ، As_2S_5 ، Sb_2S_3 و SnS_2 در $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ حل میشوند ولی SnS حل نمیشود. بنابراین اگر بخواهد قلع را با آرسنیک و آنتیموان در $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ حل کنید باید بصورت SnS_2 باشد یعنی Sn(IV) . بدین منظور قبل از رسوبگیری با تیواستامید با H_2O_2 بجوشانید.

تبصره ۲

جدا نمودن آرسنیک و آنتیموان و قلع از جیوه (II)، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم بر این اصل است که CdS و CuS ، Bi_2S_3 ، HgS ، PbS در صورتیکه $(NH_4)_2S$ در SnS_2 و Sb_2S_3 ، As_2S_5 ، As_2S_3 نامحلول است برای اینکه سرعت انحلال زیاد شود محلول داخل لوله در آزمایش ۶ را گرم نگه دارید. روابط شیمیایی بقرار زیر است:



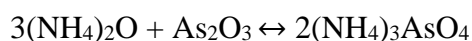
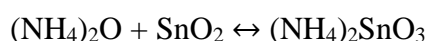
ترکیبات $(NH_4)_2SnS_3$ ، $(NH_4)_3AsS_3$ ، $(NH_4)_3AsS_4$ و $(NH_4)_3SbS_3$ الکترولیت های قوی هستند و به یون NH_4^+ و یون SnS_3^{2-} ، AsS_3^{3-} ، AsS_4^{3-} و SbS_3^{3-} تجزیه میشود. تشکیل یون های بعدی بصورت معادلات کلی زیر است:



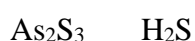
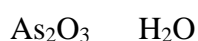
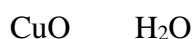
این یون ها را میتوان جزو یون های کمپلکس دسته بندی کرد. جیوه، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم کمپلکس یون های تیو (thio) نمیدهند. بنابراین جدا نمودن سولفید های آرسنیک، آنتیموان و قلع از سولفیدهای جیوه، سرب، بیسموت، مس، کادمیوم براین اصل متکی است که سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع با یون سولفید یون های کمپلکس میدهند. سولفیدهای بقیه فلزات این گروه چنین کمپلکس هایی را نمیدهند.

اگر در فرمول و رابطه مولکولی تشکیل این نمک های گوگردی آرسنیک، آنتیموان و قلع دقت کنیم خواهیم دید که چرا این سولفورها در $(NH_4)_2S$ حل میشوند. نمک آمونیاکی تیواستائیک اسید H_7SnS_7 در سیستم گوگردی است. شبیه نمک های سه تایی $(NH_4)_2SnO_3$ در سیستم اکسیژن است. بنظر میرسد که هر نمک سه تایی در سیستم اکسیژن نتیجه واکنش یک اکسید بازی با اکسید اسیدی است. اکسیدهای بازی اکسید فلزات هستند و اکسیدهای اسیدی اکسید غیرفلزات.

نمک اکسید اسیدی اکسید بازی



سولفور عناصر نسبت به H_2S همان وضعیتی را دارند که اکسید عناصر نسبت به آب دارند.



بنابراین PbS ، HgS ، CdS ، SnS ، Bi_2S_3 ، $(NH_4)_2S$ ، CuS در سیستم گوگردی سولفیدهای بازی هستند.

درست مانند CuO ، PbO ، HgO ، CdO ، $(NH_4)_2O$ ، Bi_2O_3 ، SnO که در سیستم اکسیژنی اکسیدهای بازی

اند. همین طور SnS_2 مثل Sb_2S_3 ، As_2S_5 و As_2S_3 که در سیستم گوگردی سولفورهای اسیدی اند. درست

مثل Sb_2O_3 ، As_2O_5 ، As_2O_3 و SnO_2 که در سیستم اکسیژن اکسیدهای اسیدی اند.

همان طور که در سیستم اکسیژن اکسید بازی با اکسید اسیدی نمک میدهد. در سیستم گوگردی هم سولفید

اسیدی با سولفید بازی نمک خواهد داد. As_2S_3 ، SnS_2 ، As_2S_5 و Sb_2S_3 سولفیدهای اسیدی اند. بنابراین

سولفیدهای اسیدی با سولفیدهای بازی نمک های $(NH_4)_2SnS_3$ ، $(NH_4)_3SbS_3$ ، $(NH_4)_3AsS_4$ و

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ را میدهد. در سیستم اکسیژنی یک اکسید بازی با اکسیدهای بازی دیگر ترکیب نمیشود. همین طور یک سولفید بازی با سولفید بازی دیگر نمیتواند ترکیب شود. بنابراین $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ که یک سولفید بازی است نباید انتظار داشت که با یک سولفید بازی دیگر مثل SnS ، CdS ، CuS ، Bi_2S_3 ، HgS و PbS ترکیب شود.

بنابراین میتوان نتیجه گرفت که جدا نمودن سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع (IV) از جیوه، سرب، بیسموت، مس و کادمیوم بر این اصل ممکن است که دسته اول سولفیدهای اسیدی هستند که در سولفیدهای بازی مثل $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ حل میشوند. در حالیکه دسته دوم سولفیدهای بازی اند و در سولفید بازی $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ حل نمیشوند.

هنوز این سوال باقی است که چرا SnS بازی است در حالیکه SnS_2 اسیدی است. چون هرچه درجه اکسیداسیون عناصر چند ظرفیتی زیاد شود بیشتر غیر فلز میگردد و هرچه بطرف غیر فلز رود ترکیباتش اسیدی تر میگردد. کروم و منگنز هم همین طورند. کروم (III) کاتیون Cr^{+3} را میدهد که کاملاً فلزی است. کروم (IV)، کاتیون CrO_4^{-2} میدهد که کاملاً غیر فلزی است. منگنز (II) کاتیون فلزی Mn^{+2} را میدهد در حالیکه منگنز (VII) آنیون اسیدی MnO_4^- را. مثل Bi^{+3} که یون فلزی است در حالیکه یون بیسموتات BiO_3 کاملاً اسیدی است. بنابراین میتوان گفت که قلع دو ظرفیتی بیشتر خاصیت فلزی دارد. پس SnS یک سولفید بازی است. از طرف دیگر قلع (IV) غیر فلز است یعنی SnS_2 یک سولفید اسیدی است ولی مطمئناً در نتیجه اکسیداسیون H_2O_2 ، قلع بصورت قلع چهار ظرفیتی در میآید.

تبصره ۳

معمولاً آنتیموان (V) در محلول وجود ندارد. چون آنتیموان (V) خیلی ناپایدار است.

جدانمودن جیوه از سرب، بیسموت، مس و کادمیوم

سولفیدهای مس، بیسموت، کادمیوم و سرب در HNO_3 گرم و رقیق محلول اند و HgS نامحلول است و همین موضوع اساس جدا نمودن جیوه از مس، بیسموت، کادمیوم و سرب است.

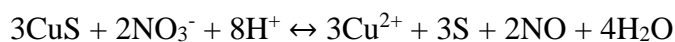
آزمایش ۷

جدا نمودن و شناسایی جیوه (II)

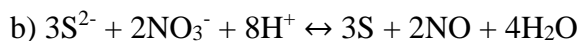
به رسوبی که از آزمایش ۶ بدست آمده ۱۵ قطره از محلول 3M HNO_3 اضافه کنید خوب بهم بزنید. برای مدت یک دقیقه به آرامی بجوشانید (روی چراغ گاز). حجم محلول را بوسیله 3M HNO_3 در حین جوشاندن ثابت نگه دارید (یعنی اگر در حین جوشاندن حجم محلول کاهش یافت چند قطره HNO_3 اضافه کنید) سانتری فوژ و دکانته نمایید. محلول دکانته شده را برای آزمایش ۸ نگهدارید. رسوب (S و HgS) را دو بار هر بار با مخلوطی از ۱۵ قطره آب و یک قطره 3M HNO_3 بشویید. محلول شستشوی اول را به محلول دکانته شده قبلی اضافه کنید و دومی را دور بریزید. به رسوب ۶ قطره 12M HCl و ۲ قطره 16M HNO_3 اضافه کنید. بهم بزنید و در داخل حمام آب جوش برای مدت یک دقیقه حرارت دهید. ۱۰ قطره آب مقطر اضافه کنید و برای ۳۰ ثانیه به آرامی بجوشانید. لوله آزمایش را در زیر آب شیر سرد کنید و سانتری فوژ نمایید. محلول را به لوله دیگر بیاورید. به محلول سرد نوک اسپاتول SnCl_2 اضافه نمایید. رسوب سیاه (Hg) و یا خاکستری ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Hg}$) دلیل بر وجود جیوه (II) است.

تبصره ۱

سولفیدهای سرب، بیسموت، مس و کادمیوم در HNO_3 طبق معادله زیر حل میشوند :



a) $\text{CuS} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$ معادلات فرعی آن :



واکنش (b) یون های S^{2-} را از واکنش (a) خارج میکند و باعث میشود که واکنش کاملاً بطرف راست رود.

تبصره ۲

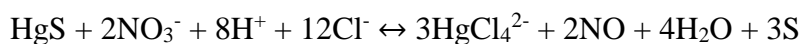
اگر HNO_3 خیلی غلیظ باشد مقداری از HgS را نیز حل میکند. بعلاوه ممکن است که PbS را به PbSO_4 تبدیل کند و همواره با HgS حل نشده باقی بماند.

تبصره ۳

HgS سیاه رنگ است. اگر رسوب باقیمانده زرد و یا سفید بود دلیل بر عدم وجود جیوه است. ممکن است ترکیب سفید و نامحلول 2HgS و $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ باشد. در هر حال باقیمانده هر رنگی که باشد آزمایش جیوه را روی آن باید انجام داد.

تبصره ۴

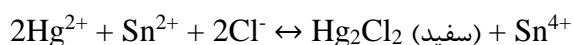
HgS هم در اسید HNO_3 غلیظ و هم در HCl غلیظ نامحلول است. ولی مخلوط آن ها به راحتی HgS را حل میکند. واکنش کلی آن بصورت زیر است :



یون HgCl_4^{2-} زرد پریده است وقتی که محلول رقیق شود بیشتر به یون بیرنگ Hg^{+2} و یون 4Cl^- تجزیه میشود. یون Hg^{+2} بوسیله واکنش که در تبصره بعدی میاید شناخته میشود.

تبصره ۵

احیای Hg^{+2} بوسیله Sn^{+2} بستگی به مقدار این یون دارد. اگر مقدار یون Hg^{+2} بیشتر باشد واکنش اغلب به صورت زیر است :



اگر مقدار Sn^{+2} اضافه شده زیاد باشد طبق معادله بالا اول Hg_2Cl_2 تشکیل می شود و بعد Hg_2Cl_2 به Hg احیا می شود.



چون جامد یا محلول $SnCl_2$ را بعنوان معرف اضافه میکنیم پس یون Sn^{+2} باید زیاد باشد در این صورت رسوب تشکیل شده خاکستری تیره میشود.

این واکنش ها نشان می دهد که ترکیبات قلع (II) احیاکننده های قوی هستند.

تبصره ۶

محلول را میجوشانید برای اینکه گاز کلری که در اثر اکسیدشدن Cl^{-} بوسیله NO_3^{-} بوجود میاید از محلول خارج شود. این گاز کلر باعث اکسید شدن Sn^{+2} به Sn^{+4} میشود. در نتیجه تمام Sn^{+2} را اکسید کرده و از اکسید شدن آن بوسیله Hg^{+2} جلوگیری می کند.

جدا نمودن سرب از بیسموت، مس و کادمیوم

سرب سولفات در آب نامحلول است سولفات های بیسموت، مس و کادمیوم محلول میباشند. همین موضوع اساس جدا نمودن سرب از بیسموت، مس و کادمیوم است.

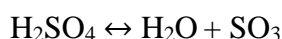
آزمایش ۸

جدا نمودن و شناسایی سرب

به محلول دکانته شده از آزمایش ۷، ۴ قطره محلول $18M H_2SO_4$ اضافه کنید. روی شعله بدقت تبخیر نمایید (زیر هواکش) تا حجم محلول به یک قطره برسد و بخار سفید رنگ و متراکم SO_3 تشکیل شود. این بخارات آنقدر سنگین و متراکم است که تمام فضای جام را پر میکند. بخار اولیه که در اثر جوشیدن و خارج شدن HNO_3 است نباید با بخارات SO_3 اشتباه گرفت. سرد کنید (زیر هود بماند تا سرد شود) و ۱۵ قطره آب سرد اضافه نمایید. خوب بهم بزنید تا اینکه تمام مواد داخل لوله حل شود و یا بصورت معلق درآید. قبل از اینکه مواد داخل لوله ته نشین شود، ۴ قطره آب سرد اضافه کنید و لوله آزمایش را زیر شیر آب سرد نمایید. رسوب سفید رنگ با ذرات ریز و معلق ($PbSO_4$) نشانه وجود سرب است. سانتری فوژ کنید تا محلول شفاف شود. محلول دکانته شده را برای آزمایش ۹ نگهدارید. رسوب را دو بار هر بار با ۱۰ قطره آب سرد بشویید. به رسوب شسته شده، ۴ قطره $1M NH_4C_2H_3O_2$ ، بعلاوه ۵ قطره استیک اسید $5M$ اضافه کرده و برای ۲۰ ثانیه بهم بزنید سپس ۲ دقیقه حرارت دهید و ۲ قطره از $2/0M K_2CrO_4$ اضافه کنید. رسوب زرد رنگ $PbCrO_4$ نشانه وجود سرب است.

تبصره ۱

$PbCrO_4$ بطور قابل ملاحظه ای در HNO_3 غلیظ حل میشود و طبق تبصره ۲ زیر، یون هیدروژن سولفات را میدهد. بهمین دلیل قبل از اینکه HNO_3 را از محلول خارج نماییم $PbCrO_4$ رسوب نمیدهد. وقتی محلولی از مخلوط H_2SO_4 و HNO_3 و آب را بجوشانید. اول آب و HNO_3 خارج میشود. چون آن ها در درجه حرارت پایین تری میجوشند ($100-120^\circ C$). بعد از خارج شدن آنها H_2SO_4 باقی مانده میجوشد (نقطه جوش سولفوریک اسید $338^\circ C$ است). در این درجه حرارت H_2SO_4 تجزیه میشود :



SO_3 در هوای مرطوب بشدت بخار میکند. بنابراین تشکیل بخارات سفید و متراکم SO_3 در موقع تبخیر نشانه خارج شدن HNO_3 است.

تبصره ۲

وقتی که محلول را با H_2SO_4 غلیظ بجوشانید و سرد نمایید سولفات های بیسموت، مس و کادمیوم کریستال میشوند. در هر حال وقتی که آب اضافه میکنید در H_2SO_4 رقیق حل میشوند : از طرف دیگر $PbSO_4$ در H_2SO_4 غلیظ حل میشود و بصورت یون HSO_4^- در میاید :



در اثر رقیق کردن با آب تعادل به طرف چپ میرود و $PbSO_4$ رسوب میکند.

تبصره ۳

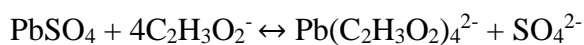
رسوب $PbSO_4$ به ذرات ریزی تقسیم می شود. سولفات های بیسموت، مس و کادمیوم درشت تر هستند.

تبصره ۴

چون مقدار زیادی از سرب در گروه نقره رسوب میکند، در گروه مس- آرسنیک بمقدار کمی ظاهر میشود. بهمین دلیل آزمایش سرب در این گروه به صحت آزمایش های کاتیون های دیگر نخواهد بود.

تبصره ۵

$PbSO_4$ در آمونیوم استات بصورت یون کمپلکس حل میشود. در واکنش



$Pb(C_2H_3O_2)_4^{2-}$ تشکیل شده خیلی ناپایدار است. بنابراین محلولی با غلظت خیلی کم از یون سرب میدهد. حلالیت $PbCrO_4$ خیلی کمتر از $PbSO_4$ است.

بنابراین وقتی K_2CrO_4 را به محلول بدست آمده از حل شدن $PbSO_4$ در $NH_4C_2H_3O_2$ بیافزاییم هر چند که غلظت یون سرب خیلی باشد ولی رسوب $PbSO_4$ تشکیل میگردد.

جدا نمودن بیسموت از مس و کادمیوم

اضافه نمودن NH_4OH به محلول شامل بیسموت، مس و کادمیوم اول رسوب هیدروکسید میدهد. هیدروکسید های مس و کادمیوم در اضافی NH_4OH حل میشود ولی هیدروکسید بیسموت حل نمیشود. همین موضوع اساس جدا نمودن بیسموت از مس و کادمیوم است.

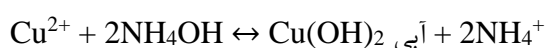
آزمایش ۹

جدا نمودن و شناسایی بیسموت

به محلول دکانته شده از آزمایش ۸ قطره قطره $15\text{M NH}_4\text{OH}$ اضافه کنید تا محلول قلیایی شود، برای ۲ دقیقه بهم بزنید (تبصره ۱). سانتری فوژ و دکانته کنید. محلول دکانته شده را برای آزمایش ۱۰ نگهدارید. رسوب را دوبار با ۱۵ قطره آب گرم بشوید به رسوب شسته شده ۲ قطره از 8M NaOH و نوک اسپاتول SnCl_2 اضافه کرده و بهم بزنید. رسوب های سیاه و تکه ای Bi دلیل بر وجود بیسموت است.

تبصره ۱

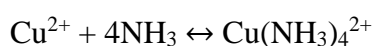
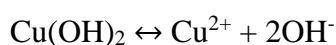
وقتی که به محلول شامل یون مس NH_4OH اضافه کنید اول Cu(OH)_2 رسوب میکند.



Cu(OH)_2 در اضافی NH_4OH حل میشود و محلول آبی تند رنگی را که نشانه حضور مس بصورت کمپلکس تترا آمینو مس (II)، $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ است میدهد.



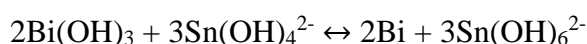
در مورد فعل و انفعالات حل شدن Cu(OH)_2 در اضافی آمونیاک :



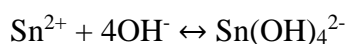
کادمیوم مانند مس بصورت $Cd(NH_3)_4^{2+}$ حل میشود. $Cd(OH)_2$ کاملاً و آهسته در اضافی NH_4OH حل میشود. بنابراین باید به مدت ۲ دقیقه بهم زده تا مطمئن شوید که رسوب کاملاً حل می شود. کمپلکس های شبیه آن در مورد یون نیکل و کبالت و روی وجود دارند. $Ag(NH_3)_2^+$ در گروه نقره تشکیل میشود (تبصره ۲ آزمایش ۴).

تبصره ۲

تشکیل رسوب سیاه رنگ بیسموت نتیجه عمل یون استانات (II) $[Sn(OH)_6]^{2-}$ بر روی $Bi(OH)_3$ سفید میباشد.



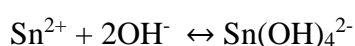
یون استانات (II) از اثر $SnCl_2$ در اضافی $NaOH$ تشکیل میشود :



یون استانات (II) با $Bi(OH)_3$ یون استانات (IV) را به صورت $[Sn(OH)_6]^{2-}$ و $Bi(OH)_3$ را به بیسموت فلزی تبدیل میکند و در مورد این موضوع یعنی خاصیت احیاکنندگی ترکیبات قلع (II) بعداً توضیح خواهیم داد.

تبصره ۳

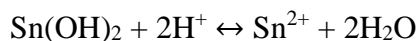
اثر $NaOH$ بر $SnCl_2$ و تشکیل یون استانات (II) بصورت $[Sn(OH)_6]^{2-}$ در دو مرحله انجام میشود. اگر قطره قطره $NaOH$ را به محلول $SnCl_2$ اضافه کنید. اول رسوب سفید رنگ $Sn(OH)_2$ تشکیل میشود :



این رسوب سفید در اضافی $NaOH$ حل میشود و محلول بیرنگ میگردد. این محلول بیرنگ تترا هیدروکسواستانات II میباشد.



اگر به رسوب سفید Sn(OH)_2 که از اثر NaOH بر SnCl_2 بدست آمده یک اسید مانند HCl اضافه کنیم رسوب حل شده و محلول بیرنگی که شامل یون Sn^{+2} است را میدهد. فعل و انفعالات بصورت زیر است :



هیدروکسیدهای فلزی مانند Sn(OH)_2 که هم در اسید قوی مانند HCl و هم در باز قوی مانند NaOH حل میشود آمفوتر میباشد. علاوه بر Zn(OH)_2 آمفوترهای دیگری که در آزمایش کیفی با آن برخورد خواهیم داشت عبارتند از : Sn(OH)_2 ، Pb(OH)_2 ، Sb(OH)_3 ، Al(OH)_3 ، Cr(OH)_3 و Zn(OH)_2

تبصره ۴

باید تذکر داد که شیمیست ها هنوز در مورد فرمول یون استانات (II) توافق نکرده اند یعنی در فرمول های Sn(OH)_4^{2-} و SnO_2^{2-} فرمول های Sn(OH)_3^- و SnO_2OH^- پیشنهاد شده است. چون فرمول این یونها در اثر تغییر غلظت تغییر پذیر است پس بهتر است بگوییم که در یک لحظه تمام آن ها در مجاور یکدیگر وجود دارند. در حقیقت در یک لحظه هم آنها ممکن است بحال تعادل در حضور یکدیگر باشند.

تبصره ۵

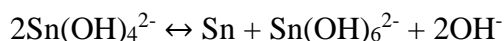
یون استانات (II) هیدروکسیدهای انتیموان، سرب، مس و کادمیوم را احیا میکند. این هیدروکسیدها به آهستگی احیا می شود و فلز باقیمانده Jet-black نیست. چون Bi(OH)_3 فوراً احیا میشود و Jet-black فلز رسوب میدهد.

تبصره ۶

یون استانات (II) در مجاورت هوا فوراً اکسید شده و یون استانات (IV) یعنی $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ میدهد. معادله واکنش آن بصورت زیر است :



یون استانات (II) بخودی خود فعل و انفعالات زیر را میدهد :



بهمین دلیل نباید سدیم استانات (II) را قبلا تهیه کرد. بلکه باید در موقعی که میخواهید از آن استفاده کنید. NaOH را روی SnCl_2 بریزید تا حل شود.

تبصره ۷

واکنشی که در معادله دوم تبصره ۶ شرح داده شده نشان میدهد که این ماده هم یک معرف اکسیدکننده و هم یک معرف احیاکننده است. یک مول از $\text{Sn}(\text{OH})_4$ به Sn احیا میشود و دیگری به $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ اکسید میگردد (تبصره ۶ آزمایش ۴).

آزمایش ۱۰

جدا نمودن و شناسایی مس از کادمیوم

جدانمودن مس از کادمیوم

A: شناسایی مس

اگر محلول دکانته شده از آزمایش ۹ بیرنگ باشد مس وجود ندارد و احتیاجی به آزمایش نیست. اگر محلول دکانته شده آبی تند باشد به علت یون $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ میباشد که دلیل بر وجود Cu است. برای اثبات ۵ قطره از محلول آبی رنگ را در لوله آزمایش بریزید. قطره قطره $5\text{MHC}_7\text{H}_7\text{O}_7$ اضافه کنید تا محلول بیرنگ شود، آنوقت ۲ قطره از محلول $2/0\text{M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ اضافه کنید. رسوب قرمز رنگ $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ حضور مس را مطمئن میسازد.

B: شناسایی کادمیوم

اگر در محلول مس وجود نداشت به محلول بیرنگ دکانته شده از آزمایش ۹ باید ۲-۳ قطره از آمونیوم سولفید (یا تیواستامید) اضافه کرده خوب بهم زده و تقریباً برای یک دقیقه بگذارید بماند. تشکیل رسوب زرد رنگ CdS دلیل بر وجود کادمیوم است. اگر مس وجود داشت به ۱۰ قطره از محلول آبی رنگ دکانته شده قطره قطره (احتیاط تبصره ۱) ۲/۰M KCN اضافه کنید تا بیرنگ شود. بعد ۲ تا ۳ قطره محلول آمونیوم سولفید (یا تیواستامید) بیافزایید. خوب مخلوط نمایید. برای یک دقیقه بگذارید بماند. رسوب زرد CdS دلیل بر وجود کادمیوم است (تبصره ۵ برای آزمایش کادمیوم بدون استفاده از KCN). وقتیکه وجود مس ثابت شد محلول را بلافاصله در دست شویی بریزید و مقدار زیادی آب روی آن بریزید.

تبصره ۱

KCN سمی است : به همین دلیل محلول KCN را نباید همراه با معرف های دیگر در یکجا نگهداری کرد بلکه باید در یک انبار جداگانه و یا در نزد مری آزمایشگاه باشد. محلول و یا رسوبی که شامل سیانید باشد نباید با اسید و یا یک محلول اسیدی مخلوط گردد. چون با اسیدهای ضعیف هم HCN میدهد. گاز HCN سمی است برای جلوگیری از این گاز بهترین راه این است که مخلوط را در دست شویی ریخته و مقداری آب روی آن بریزید.

تبصره ۲

اگر مقدار مس به نسبت ۱ قسمت در ۲۵۰۰۰ قسمت از آب هم که باشد رنگ آبی $Cu(NH_3)_4^{+2}$ قابل رویت است. رسوب قرمز رنگ $[Cu_2Fe(CN)_6]$ تا یک قسمت مس در یک میلیون قسمت آب قابل رویت است.

تبصره ۳

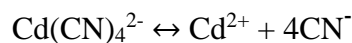
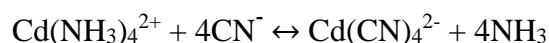
$[Cu_2Fe(CN)_6]$ در اسیدهای غلیظ مثل HCl و H_2SO_4 حل میشود. ولی در حضور اسیدهای ضعیف مانند استیک اسید رسوب میدهد. $[Cd_2Fe(CN)_6]$ در همان شرایطی که $[Cu_2Fe(CN)_6]$ رسوب میدهد راسب است. منتهی رنگ آن سفید است.

تبصره ۴

- اگر به محلولی که شامل $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ و $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ است مقداری KCN بیافزاییم یون های کمپلکس
- $\text{Cu}(\text{CN})_2$ و $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ تشکیل میشود. یون $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ خیلی پایدار است و خیلی کم به یون Cu^+ و CN تجزیه میشود. در نتیجه مقدار یون Cu^+ آنقدر کم است که اگر یون سولفید اضافه شود Cu_2S تشکیل نمیشود.

$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ ناپایدار است و بطور قابل ملاحظه ای به Cd^{+2} و 4CN^- تجزیه میشود. در نتیجه غلظت یون Cd^{+2} به اندازه کافی زیاد است که با یون سولفید CdS بدهد.

فعل و انفعالاتیکه در اثر مقدار اضافی KCN انجام میگیرد بشرح زیر است :

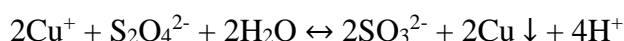
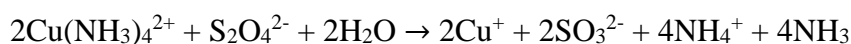


تبصره ۵

شناسایی کادمیوم در حضور مس

به یک قسمت از محلول آبی دکانته شده به مقدار خیلی کم سدیم هیپوسولفیت $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (که سدیم هیدروسولفیت نیز نامیده میشود) اضافه کنید. در روی حمام آب جوش به مدت ۲ دقیقه گرم نمایید. رسوب سیاه و یا قهوه ای تیره مس آزاد میشود. سانتتری فوژ و دکانته کنید. به محلول بیرنگ گاز H_2S و یا ۲ تا ۳ قطره آمونیوم سولفید اضافه نمایید مخلوط کرده و برای مدت یک دقیقه بگذارید بماند. رسوب زرد رنگ CdS دلیل بر وجود کادمیوم است.

هیپوسولفیت، $\text{Cu}(\text{II})$ را به $\text{Cu}(\text{I})$ احیا میکند و محلول آبی رنگ را بیرنگ میکند سپس $\text{Cu}(\text{I})$ را به مس فلزی احیا مینماید.



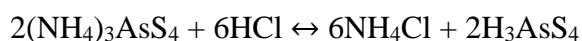
آزمایش ۱۱

رسوبگیری سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع

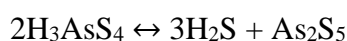
محلولی که از آزمایش ۶ بدست آمده شامل یونهای AsS_4^{3-} و SbS_3^{3-} و SnS_3^{2-} است. در زیر هواکش قطره قطره 6M HCl با بهم زدن متوالی به محلول افزوده تا محلول اسیدی گردد (بوسیله کاغذ pH و یا تا مادامیکه افزایش HCl تولید رسوب میکند محلول هنوز قلیایی است). از افزایش زیاد HCl باید خودداری شود (تبصره ۲). سانتری فوز و دکانته کنید. محلول را دور بریزید. رسوب را سه بار هر بار با ۱۰ قطره از محلول حجم برابر آب مقطر گرم و $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بشویید. آزمایش ۱۲ را روی رسوب دنبال کنید (تبصره ۴).

تبصره ۱

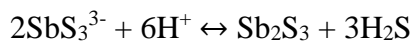
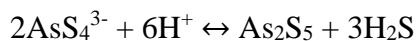
افزایش HCl رقیق به محلول نمک های گوگردی گروه آرسنیک باعث رسوب مجدد سولفیدهای آرسنیک، آنتیموان و قلع مطابق فرمول زیر میشود :



ترکیب H_3AsS_4 ناپایدار است و تجزیه میشود.



$(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ و $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_3$ هم مطابق واکنش فوق عمل میکنند. H_2SnS_3 و H_3SbS_3 پس از تشکیل تجزیه شده تولید رسوب SnS_2 و Sb_2S_3 میکنند. واکنش کلی بصورت زیر است :



این نشان میدهد که H_2S با ترکیبات گوگردی همان عملی را دارد که آب با اکسیدها دارد. As_2S_5 و Sb_2S_3 و SnS_2 انیدرهای اسیدی در یک سیستم گوگردی هستند.

تبصره ۲

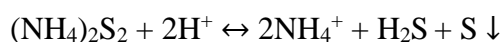
در رسوبگیری دوباره گروه آرسنیک، افزایش زیاد HCl باید خودداری شود زیرا SnS_2 و Sb_2S_3 در HCl غلیظ به مقدار کم حل میشوند. همچنین بهتر است که رسوب را زود از محلول جدا کرد، چون SnS_2 و Sb_2S_3 اگر زیاد در تماس با محلول باشد در آن حل میشوند.

تبصره ۳

رنگ سیر محلولی که از آزمایش ۶ بدست آمده معرف این است که کمی CuS و HgS بصورت کلئید در مجاور $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ درآمده و رسوب نکرده اند. اگر این محلول ۲۴ ساعت بماند CuS و HgS ته نشین خواهند شد و محلول زرد رنگ را میتوان دکانته کرد. اگر میخواهید محلول را فوراً آزمایش کنید باید به آن چند قطره $1\text{M NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بیافزایید تا CuS و HgS را بحالت رسوب برگرداند. در این حالت سانتری فوژ و دکانته کرده رسوب را دور بریزید.

تبصره ۴

رسوبی که از آزمایش ۱۱ بدست آمده ممکن است فقط گوگرد باشد زیرا آمونیوم سولفید ممکن است شامل آمونیوم پلی سولفید هم باشد که با HCl مطابق واکنش زیر عمل کند :



جدا کردن آرسنیک از آنتیموان و قلع

جدا کردن آرسنیک از آنتیموان و قلع بر این حقیقت است که سولفید آرسنیک در HCl غلیظ هم نامحلول است در حالیکه سولفیدهای آنتیموان و قلع محلول اند.

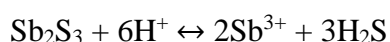
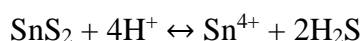
آزمایش ۱۲

جدا کردن آرسنیک از قلع و آنتیموان

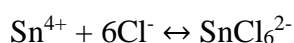
به رسوب آزمایش ۱۱، ۱۵ قطره ۱۲M HCl افزوده خوب بهم بزنید و لوله آزمایش را در حمام آب جوش برای ۳-۴ دقیقه بجوشانید سپس ۷ قطره آب مقطر گرم افزوده بهم زده دوباره در حمام آب جوش به مدت ۲۰-۳۰ ثانیه قرار دهید. سانتری فوژ و دکانته کنید محلول را برای آزمایش ۱۴ نگه دارید و رسوب را با ۱۰ قطره ۶M HCl و بعد سه بار با ۱۰ قطره از محلول به حجم مساوی آب و ۱M $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ بشویید. آزمایش ۱۳ را ادامه دهید.

تبصره ۱

HCl غلیظ، SnS_2 و Sb_2S_3 را مطابق فرمول زیر حل میکند :



یونهای Sn^{4+} و Sb^{3+} با Cl^- تولید یون کمپلکس SnCl_6^{2-} و SbCl_4^- میکند.



تبصره ۲

رسوب As_2S_5 بهتر است اول با $6M HCl$ شسته شود بدین ترتیب باقیمانده یون Sb^{+3} را از As_2S_5 میتوان جدا کرد. نیز اگر با آب رسوب را بشویید یون Sb^{+3} تبدیل به $SbOCl$ میشود و رسوب میکند و دکانته نمیشود. آخرین شستشو را با آب مقطر گرم انجام دهید که HCl را از بین ببرد. یون کلر اگر در رسوب باقی بماند باعث اشتباه در آزمایش شناسایی آرسنیک خواهد شد زیرا تولید رسوب سفید رنگ $AgCl$ میکند.

آزمایش ۱۳

شناسایی آرسنیک

به رسوب آزمایش ۱۲، ۱۰ قطره $16M HNO_3$ (غلظت افزوده و لوله آزمایش را در حمام آب جوش تا مدتی که رسوب حل شود و رسوب زرد گوگردی در روی محلول قرار گیرد حرارت دهید. ۴-۵ قطره آب مقطر افزوده سانتری فوژ کنید. رسوبی اگر در لوله آزمایش مانده دور بریزید. محلول را تا خشک حرارت دهید. مواظب باشید که پس از خشک شدن محلول، دیگر حرارت ندهید. بگذارید سرد شود. ۴ قطره $2/0M AgNO_3$ افزوده، ۱۰ ثانیه محلول را بچرخانید. رسوب قرمز قهوه ای Ag_3AsO_4 است که وجود آرسنیک را ثابت میکند. اگر رسوبی تولید نشد قطره قطره $2M NaC_2H_3O_2$ افزوده تکان دهید تا رسوب قرمز آجری حاصل شود. یا بطور کلی حداکثر ۲۰ قطره بیافزایید تا اگر آرسنیک موجود است بصورت Ag_3AsO_4 راسب شود.

تبصره ۱

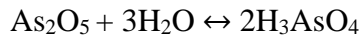
As_2S_5 (و As_2S_3 اگر باشد) در اثر HNO_3 مطابق فرمول زیر تجزیه می شود :



H_3AsO_4 در اثر حرارت $160-200^\circ C$ تبدیل به As_2S_5 میشود.

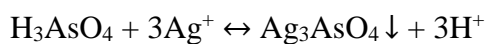


در اثر افزایش محلول آبی $AgNO_3$ و $NaC_2H_3O_2$ تولید H_3AsO_4 میکند.



تبصره ۲

Ag_3AsO_4 برای شناسایی آرسنیک طبق فرمول زیر بدست می آید :



تبصره ۳

Ag_3AsO_4 نمک اسید ضعیف است، بنابراین در اسید قوی مانند HNO_3 محلول و در اسیدهای ضعیف و محیط خنثی نامحلول است. دلیلی که محلول را تا حد خشک حرارت میدهید این است که HNO_3 خارج شود و نیز جهت احتیاط $NaC_2H_3O_2$ میافزایید که با HNO_3 مانند بافر یا تامپون عمل کند. یون $C_2H_3O_2^-$ از یک الکترولیت قوی است ($NaC_2H_3O_2$) با H^+ اسید HNO_3 تولید اسید ضعیف $HC_2H_3O_2$ میکند. این واکنش باعث کم شدن غلظت یون H^+ میشود و محلول از نظر قدرت اسیدی پایین تر می آید بطوریکه Ag_3AsO_4 راسب میگردد.

آزمایش ۱۴

شناسایی قلع و آنتیموان

A - شناسایی آنتیموان

محلولی که از آزمایش ۱۲ بدست آمده را برای یک دقیقه بجوشانید تا تمام H_2S خارج شود. سپس ۴-۵ قطره آب مقطر سرد افزوده خوب تکان دهید. ۴ قطره از این محلول را وارد لوله آزمایش دیگر کنید. به آن قطره قطره $5M NH_4OH$ بیافزایید و تکان داده تا محلول کمی قلیایی شود (آزمایش با کاغذ pH قلیایی نشان دهد) اگر قلع یا آنتیموان موجود باشد رسوب سفید با محلول شیری $SbOOH$ و $Sn(OH)_4$ توسط قلیایی بدست خواهد آمد. اگر هیچ رسوبی یا رنگ شیری بدست نیامد قلع و آنتیموان موجود نیست. ولی برای اطمینان حتماً قطره قطره اسید استیک $5M$ همراه بهم زدن افزوده تا محلول اسیدی شود (نکته: چون اسید استیک، اسید ضعیفی است محیط کاملاً اسیدی نمی شود یعنی در صورتیکه محلول دیگر قلیایی نباشد و رنگ کاغذ pH دیگر آبی نباشد کافی است) (اگر رسوب حل نشد و یا رنگ شیری از بین نرفت اشکال ندارد) یک تکه کریستال $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ افزوده در حمام آب جوش مدت ۲-۳ دقیقه حرارت دهید رسوب قرمز نارنجی مربوط به Sb_2OS_2 است که وجود آنتیموان را ثابت میکند.

B - شناسایی قلع

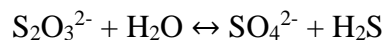
به باقیمانده محلول یک تکه $5/2$ سانتی متری سیم آلومینیوم (یا نوک اسپاتول پودر آهن) بیافزایید. به آرامی برای ۲ دقیقه حرارت دهید تا سیم حل شود. سپس دوباره به مدت ۲ دقیقه حرارت دهید تا وقتیکه رسوب سیاه یا کاملاً حل شود و یا اینکه دیگر حل نشود و در اثر جوشاندن تغییری در مقدار آن ایجاد نشود. حجم محلول را با افزایش $6M HCl$ ثابت نگهدارید (اگر رسوب سیاه اصلاً باقی نماند آنتیموان موجود نیست. اگر رسوب سیاه بعد از دو دقیقه جوشاندن باقی ماند آنتیموان موجود است). محلول را سرد کرده و سانتری فوژ و دکانته کنید. فوراً به محلول ۲-۳ قطره $1/0M HgCl_2$ افزوده تکان دهید یک دقیقه بگذارید بماند. رسوب سفید Hg_2Cl_2 یا خاکستری $Hg_2Cl_2 + Hg$ وجود قلع را ثابت میکند.

تبصره ۱

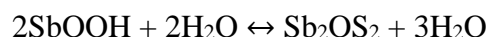
محلولی که برای شناسایی آنتیموان بکار برده میشود اصلاً نباید H_2S داشته باشد زیرا SnS_2 هم در محلول قلیایی رسوب خواهد کرد.

تبصره ۲

یون تیوسولفات $S_2O_3^{2-}$ مطابق فرمول زیر تجزیه میشود :

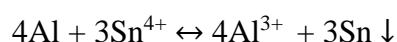


اگر چه غلظت یون S^{2-} زیاد نیست که SnS_2 را راسب کند ولی میتواند آنتیموان را بصورت Sb_2OS_2 در بیاورد.

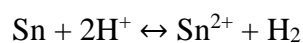


تبصره ۳

افزایش آلومینیوم برای تبدیل Sn^{+4} به Sn است :



زیادی آلومینیوم در HCl حل میشود و سپس فلز Sn بوجود آمده در HCl مطابق فرمول زیر حل میشود:



مادامیکه آلومینیوم موجود است قلع شروع به حل شدن نخواهد کرد. پس باید یا آلومینیوم را تماما در اسید حل کرد و یا اینکه از محیط خارج کرد. بهر حال برای حل شدن قلع لازم است محلول را درست حرارت داد. از طرف دیگر باید این آزمایش را سریع انجام داد، زیرا قلع پس از حل شدن در اسید HCl ممکن است در مجاورت هوا به قلع IV تبدیل شود.

تبصره ۴

خاصیت شیمیایی احیا Hg^{+2} به $Hg + Hg_2Cl$ بوسیله Sn^{+2} مانند آزمایش شناسایی جیوه است. (در آزمایش

۷ تبصره ۵ شرح داده شده است)

تبصره ۵

فلز آلومینیوم که به محلول شامل Sb^{+3} و Sn^{+4} افزوده میشود آنتیموان را به رنگ سیاه و قلع را به رنگ خاکستری رسوب میدهد. آنتیموان در HCl حل نمیشود، چون حساسیت کمتری نسبت به هیدروژن دارد.

تبصره ۶

آزمایش شعله برای شناسایی قلع : در یک لوله آزمایش که سطح داخلی و خارجی آن کاملاً تمیز باشد آب سرد بریزید. ته لوله را در محلول مورد آزمایش فرو برید سپس آنرا روی چراغ بنزن کاملاً آبی رنگ نگهدارید. اگر رنگ آبی روشن اطراف لوله را احاطه کرد دلیل بر وجود قلع است.

تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه III (گروه نیکل – آلومینیوم)

رسوب گیری گروه نیکل – آلومینیوم

افزایش NH_4Cl ، NH_4OH و $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ به محلولی که شامل تمام کاتیون هایی است که در گروه های قبلی رسوب نکرده اند، آلومینیوم، کروم، آهن III را به شکل هیدروکسید و منگنز، نیکل، کبالت، آهن II و روی را بصورت سولفید راسب می کند. تحت این شرایط سولفید کلسیم، باریوم، منیزیم، پتاسیم، سدیم محلول است و این حلالیت اساس جدا کردن کاتیون های گروه Al – Ni از گروه Ba – Mg است.

آزمایش ۱۵

طریقه رسوب گیری گروه Ni – Al در صورت عدم وجود فسفاتها و براتها

اگر محلول مورد تجزیه گروه Ni – Al معلوم یا مجهول فقط شامل این گروه باشد روش A (تبصره ۱) و اگر بخواهید محلول باقیمانده از آزمایش ۵ را تجزیه کنید روش B را انتخاب کنید.

روش A: به ۲۰ قطره از محلول که فقط شامل گروه Al – Ni معلوم یا مجهول است (تبصره ۲) قطره قطره $15\text{M NH}_4\text{OH}$ اضافه کنید تا محلول قلیایی شود. سپس ۱ قطره دیگر $15\text{M NH}_4\text{OH}$ و ۲۰ قطره آب مقطر گرم بیافزایید خوب بهم بزنید، سانتری فوژ کنید ولی دکانته نکنید. به رنگ محلول و رسوب توجه کنید. حال ۸-۹ قطره محلول تیواستامید (یا $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) افزوده بهم بزنید. لوله را ۱-۲ دقیقه در حمام آب جوش حرارت دهید مواظب باشید محلول سر نرود. سانتری فوژ کنید برای اطمینان از تکمیل رسوب گیری محلول یک قطره محلول تیواستامید بیافزایید. اگر رسوبگیری کامل بود سانتری فوژ کنید. به رنگ محلول و رسوب توجه کامل نمایید. دکانته کرده محلول را برای آزمایش ۲۳ نگهدارید (تبصره ۳) و رسوب را سه مرتبه هر بار با ۲۰ قطره از محلول به حجم مساوی آب و $1\text{M CH}_3\text{COONH}_4$ بشوید و آزمایش ۱۶ را ادامه دهید.

روش B: محلولی که از آزمایش ۵ بدست آمده را در یک کاسه چینی ریخته حرارت دهید تا حجم محلول در حدود ۵/۰ ml و یا ۸-۱۰ قطره شود. سپس آنرا به لوله آزمایش منتقل کرده و کاسه چینی را با ۳-۴ قطره

آب مقطر بشویید و به محلول داخل لوله اضافه کنید. سانتری فوژ و دکانته کنید. رسوب را دور بریزید و آزمایش را از سطر دو روش A ادامه دهید.

تبصره ۱

اگر آنیون های فسفات، برات، فلورید، اگزالات، سیلیکات و تارتارات و یا کاتیون های کلسیم و منیزیم در محلول Al - Ni باشد روشهای بخصوص که در این جزوه نیست بکار میروند و از طرف دیگر چون وجود این یونها در مجاورت یکدیگر خیلی نادر است در نتیجه با طریقه فوق میتوان جواب صحیح را بدست آورد و به همین روشها نیز میتوان اکتفا نمود.

تبصره ۲

اگر مجهول گروه Al - Ni بصورت پودر باشد باید مطابق زیر عمل کرد :

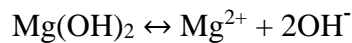
در یک لوله آزمایش مقدار کمی (حدود ۵/۰ cm از سر اسپاتول را بیوشاند) از پودر فوق بریزید و بعد ۳-۴ قطره ۶M HCl اضافه کنید و به آرامی حرارت دهید سپس ۵-۶ قطره آب جوش افزوده با احتیاط کامل بهم بزنید. اگر لازم بود باز هم بآهستگی حرارت دهید (اسید و آب گرم اضافه کنید) تا محلول شفاف بدست آید. حال تجزیه را با ۳ قطره از این محلول مطابق آزمایش ۱۵A ادامه دهید. اگر پودری که به شما میدهند کاملا یکنواخت نباشد باید آن را در هاون چینی کاملا بسایید.

تبصره ۳

اگر محلول مورد آزمایش (مجهول یا معلوم) فقط شامل Al - Ni باشد این محلول باید دکانته شده و دور ریخته شود.

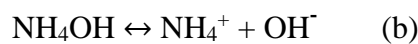
تبصره ۴

افزایش NH_4Cl به گروه $\text{Al} - \text{Ni}$ برای جلوگیری از ترسیب Mg^{+2} بصورت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ است. اگر $\text{Mg}(\text{OH})_2$ راسب شود تجزیه این گروه مشکل خواهد شد. بنابراین بهتر است که Mg^{+2} را در گروه IV رسوب داد. اگر محلول دارای مقدار کافی Mg^{+2} و OH^- باشد $\text{Mg}(\text{OH})_2$ رسوب خواهد کرد. اگر غلظت یونهای OH^- و Mg^{+2} در محلول از حاصل ضرب زیر بیشتر شود $\text{Mg}(\text{OH})_2$ رسوب خواهد کرد :

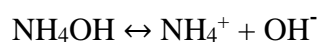


$$K_{sp} \text{Mg}(\text{OH})_2 = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

هیدروکسید آمونیوم یک باز ضعیف است و بمقدار کم یونیزه میشود :



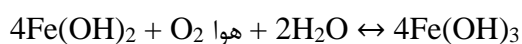
اگرچه هیدروکسید آمونیوم یک باز ضعیف است ولی به اندازه کافی OH^- تولید میکند که Mg^{+2} را به صورت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ راسب کند. بنابراین اگر NH_4OH در یک محلول شامل یون Mg^{+2} اضافه گردد $\text{Mg}(\text{OH})_2$ راسب می شود. NH_4Cl یک نمک الکترولیت قوی است. در نتیجه در محلول تولید یون NH_4^+ و Cl^- میکند. اگر NH_4Cl در محلول آمونیاکی موجود باشد پس یونیزه شدن NH_4OH بطرف چپ مطابق فرمول زیر خواهد بود :



یعنی غلظت OH^- را خیلی کم میکند بنابراین یون OH^- به اندازه کافی موجود نیست که با Mg^{+2} تولید رسوب کند. بعبارت دیگر NH_4Cl از تشکیل رسوب $\text{Mg}(\text{OH})_2$ بوسیله NH_4OH و Mg^{+2} جلوگیری میکند. زیرا به اندازه ای باعث کاهش غلظت OH^- میگردد که حاصل ضرب غلظت Mg^{+2} و مربع $[\text{OH}^-]$ کمتر از حاصل ضرب حلالیت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ است. کاهش یونیزاسیون NH_4OH بوسیله NH_4Cl تأثیر یون مشترک در یونیزاسیون است.

NH_4Cl هم چنین از راسب شدن $\text{Mn}(\text{OH})_2$ بوسیله NH_4OH جلوگیری میکند اگرچه MnS کاملاً نامحلول است. بطوریکه Mn^{2+} بصورت MnS وقتی $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ اضافه شود راسب میشود. درحالیکه MgS محلول است و رسوب نمیکند.

هیدروکسید Al^{3+} ، Cr^{3+} ، Fe^{3+} نامحلول اند. آنها حتی در غلظت کم OH^- در واکنش b راسب میشوند. هیدروکسید Co^{2+} ، Ni^{2+} و Zn^{2+} هم بهمین ترتیب ولی در زیادی NH_4OH محلول اند (شرح تبصره ۹). واکنش آهن دو ظرفیتی و یونهای NH_4^+ و OH^- پیچیده است. زیرا $\text{Fe}(\text{II})$ به آسانی در هوا به $\text{Fe}(\text{III})$ تبدیل میشود. بطور کلی اول تولید رسوب سبز رنگ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ، $\text{Fe}(\text{OH})_3$ میشود. وقتی که مقدار بیشتر $\text{Fe}(\text{II})$ تبدیل به $\text{Fe}(\text{III})$ شود، رنگ آن هم تبدیل به قهوه ای میگردد.



تبصره ۵

رنگ رسوب های این گروه بقرار زیر است :

$\text{Fe}(\text{OH})_3$	قرمز قهوه ای	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	سبز	MnS	گوشتی
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	سبز	FeS	سیاه	NiS	سیاه
$\text{Al}(\text{OH})_3$	سفید	CoS	سیاه	ZnS	سفید

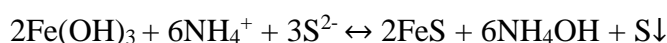
اگر با دقت به تشکیل این رسوب ها و قتیکه اول NH_4OH و بعد که $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ می افزایید نگاه کنید میتوانید اطلاعات کاملی راجع به وجود و یا عدم وجود بعضی از کاتیون های این گروه بدست آورید.

اگر NH_4Cl و NH_4OH با مجهول این گروه رسوبی ندهد دلیل بر عدم وجود کاتیون های Al^{3+} ، Cr^{3+} و Fe^{3+} است. تولید رسوب سفید رنگ دلیل بر وجود Al^{3+} و سبز دلیل بر Cr و Fe^{3+} و قهوه ای مربوط به Fe^{2+} است. در تشریح رنگها باید توجه داشت که رنگهای تیره رنگهای روشن را میپوشانند. بنابراین رسوب قرمز قهوه ای

رنگ سبز Cr(OH)_3 و سفید Al(OH)_3 و رنگ سبز Cr(OH)_3 رنگ سفید Al(OH)_3 را نمیگذارد مشخص شود.

اگر افزایش $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ رسوبی نداد عدم وجود کبالت، نیکل، منگنز و روی است. تولید رسوب سفید احتمال وجود ZnS است. در این حال Mn^{+2} که بصورت MnS گوشتی رنگ است ممکن است موجود نباشد و NiS ، CoS بطور قطع موجود نیستند.

تشکیل رسوب سیاه در اثر افزایش $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ مربوط به تبدیل Fe(OH)_3 به FeS مطابق واکنش زیر است:



اگر NH_4OH و $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ با هم اضافه شود هیدروکسید و سولفید کاتیونها با هم تشکیل میگردند که نمیتوان هیچگونه حدسی راجع به وجود یا عدم وجود هر کدام از کاتیونها زد.

تبصره ۶

محلولی را که از آزمایش گروه مس آرسنیک بدست آمده قبلاً تبخیر کنید تا اینکه H_2S کاملاً از آن خارج شود. در ضمن اگر سولفید فلزات گروه مس آرسنیک موجود است، راسب گردد. سپس محلول را برای آزمایش گروه Al-Ni بکار ببرید اگر H_2S خارج نگردد وقتی NH_4OH اضافه میکنید سولفید و هیدروکسید کاتیونهای گروه Al-Ni با هم تشکیل میگردند. در نتیجه نمیتوان رنگهای مربوط به این گروه را همانطور که در تبصره نوشته شده دید.

تبصره ۷

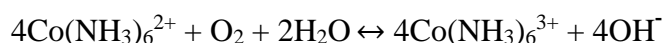
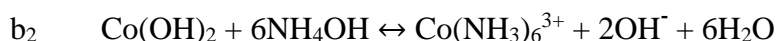
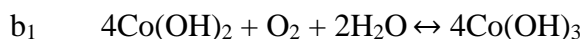
NH_4Cl یک الکترولیت قوی است لذا از کلویید شدن رسوبهای هیدروکسید و سولفید جلوگیری میکند. افزایش $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$ در محلول شستشو نیز به همین منظور است.

تبصره ۸

افزایش زیاد NH_4OH از ته نشین شدن رسوبهای هیدروکسید و سولفید جلوگیری میکند. برای رفع این اشکال باید محلول را یک دقیقه قبل از سانتری فوژ جوشاند.

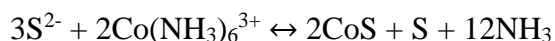
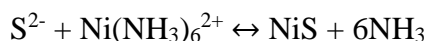
تبصره ۹

کاتیونهای Zn^{+2} ، Ni^{+2} و Co^{+2} با NH_4OH واکنشی مانند NH_4OH با Cu^{+2} و Cd^{+2} دارند (آزمایش ۹ تبصره ۱) هیدروکسید سه فلز اول در زیادی NH_4OH حل میگردند و کمپلکس $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ و $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ میدهند. $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ بیرنگ، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ آبی متمایل به بنفش و $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ آبی سیر است. توجه کنید که Co^{+2} به Co^{+3} اکسید میشود این دلیل بر اینستکه در محیط قلیایی Co^{+2} احیا کننده ضعیفی است و به آهستگی به Co^{+3} تبدیل میشود. فرمول این واکنش را میتوان به یکی از دو حالت زیر نوشت :

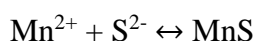


تبصره ۱۰

آمونیم سولفید با $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ ، $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$ و $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+3}$ تشکیل ZnS ، NiS و CoS میدهد.



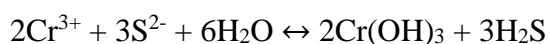
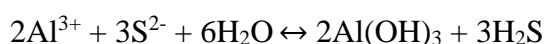
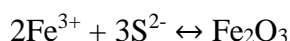
MnS و FeS از تأثیر مستقیم دو یون مربوطه بوجود می آید :



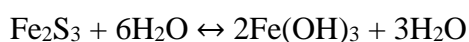
FeS ممکن است از احیا Fe^{+3} مطابق تبصره ۵ بدست آید.

تبصره ۱۱

اگر $(NH_4)_2S$ به محلول سرد و خنثی شامل یونهای Cr ، Al و Fe^{+3} اضافه گردد تولید رسوبهای $Al(OH)_3$ ، $Cr(OH)_3$ و Fe_2S_3 میکند.



در درجه حرارت بالا Fe_2S_3 هیدرولیز میشود و $Fe(OH)_3$ قهوه ای متمایل به قرمز راسب میگردد.



FeS مطابق شرح تبصره ۵ بوجود می آید.

تبصره ۱۲

آمونیم سولفید یک نمک است و کاملاً یونیزه شده و غلظت S^- را بالا میبرد. افزایش غلظت S^- باعث تشکیل رسوب کامل Zn ، Co ، Mn و Fe^{+2} بصورت سولفید است.

جدا کردن گروه Al از گروه Ni

هیدروکسیدهای آلومینیوم، روی و کروم آموتر هستند. در نتیجه در اضافه سود حل میشوند. در حالیکه هیدروکسیدهای آهن، نیکل، کبالت و منگنز در زیادی سود نامحلول اند. بر این اساس میتوان این دو گروه را از یکدیگر جدا کرد.

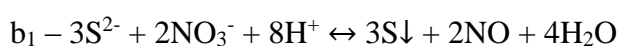
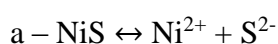
آزمایش ۱۶

به رسوب گروه III که از آزمایش ۱۵ بدست آمده ۱۰ قطره ۱۲M HCl اضافه کنید و بهم بزنید. بمدت ۳۰ ثانیه به آرامی حرارت دهید (روی شعله) در صورت وجود رسوب در محلول ۳ قطره ۱۶M HNO_۳ افزوده حرارت دهید تا تمام رسوب کاملاً حل شود. حال به محلول ۱۰ قطره آب مقطر سرد افزوده اگر تکه رسوب گوگرد در آن بوجود آمده آن را جدا کنید و دور بیاندازید (به رنگ محلول دقت کنید). با ۸M NaOH محلول را کاملاً قلیایی کنید. اگر مقدار رسوب زیاد است بطوریکه بصورت ژله تمام محلول را پر کرده به آن ۱۰-۲۰ قطره آب مقطر اضافه کنید سپس ۲۰ قطره ۳٪ H_۲O_۲ افزوده برای ۲ دقیقه بجوشانید (به رنگ رسوب و محلول توجه کنید) در آن حال با افزایش آب حجم محلول را ثابت نگهدارید. سانتری فوژ و دکانته کنید. محلول را برای آزمایش ۲۱ نگهدارید (رنگ محلول را دقت کنید) رسوب را سه بار با آب مقطر گرم شستشو دهید و مطابق آزمایش ۱۷ تجزیه کنید.

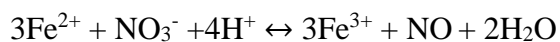
تبصره ۱

اند ولی در تیزاب محلولند (آزمایش ۷ تبصره ۴).

CoS و NiS نامحلول در HCl به آسانی در ZnS و FeS ، MnS ، Cr(OH)_۳ ، Fe(OH)_۳ ، Al(OH)_۳

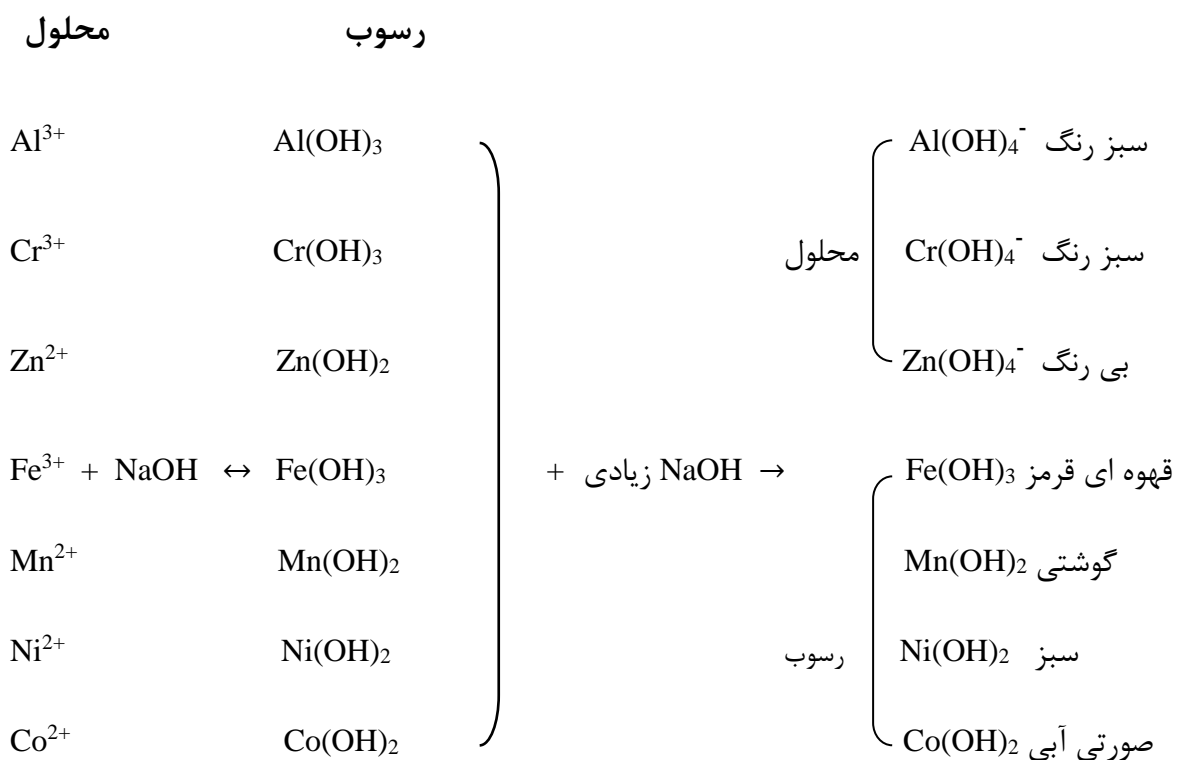


تیزاب اول Fe(II) را به Fe(III) تبدیل میکند.



تبصره ۲

وقتی NaOH به محلول شامل گروه AL - Ni اضافه شود هیدروکسید هفت کاتیون اول راسب میشود. هیدروکسید آلومینیوم، کروم و روی آسفوترند (تبصره ۳ آزمایش ۹) در زیادی سود حل میشوند و تشکیل کمپلکس $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ، $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ و $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ را میدهند. هیدروکسید آهن، منگنز، کبالت و نیکل در زیادی سود نامحلول اند.



تبصره ۳

آب اکسیژنه به منظور اکسید کردن Cr(III) در Cr(OH)_4^- به Cr(VI) در CrO_4^{2-} اضافه می شود. (آزمایش ۲۱ تبصره ۱) فرمول واکنش این فعل و انفعال بصورت زیر است :

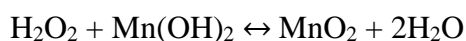


Cr(OH)_4^- سبز رنگ و CrO_4^{2-} زرد رنگ است.

بنابراین اگر محلول در اثر افزایش H_2O_2 از سبز به زرد تغییر کند Cr موجود است.

تبصره ۴

آب اکسیژنه در محیط قلیایی به آسانی Mn(OH)_2 را به MnO_2 و Co(OH)_2 را به Co(OH)_3 تبدیل می کند (جدول ۶)



MnO_2 و Co(OH)_3 سیاه رنگ هستند. بنابراین سیاه شدن رنگ رسوب در نتیجه افزایش H_2O_2 احتمال وجود Mn و Co را زیاد می کند.

تبصره ۵

زیادی H_2O_2 را باید بوسیله حرارت و جوشاندن از بین برد. در غیر این صورت مزاحم آزمایش های بعدی می شود (آزمایش ۲۱ تبصره ۳).

تبصره ۶

توجه دقیق به رنگ محلول و رسوب آزمایش ۱۶ اطلاعات خوبی راجع به وجود یا عدم وجود کاتیونها میدهد.

Al^{+3} بی رنگ – Ni^{+2} سبز – Co^{+2} صورتی – Zn^{+2} بی رنگ – Cr^{+3} سبز سیر – Fe^{+3} قرمز قهوه ای – Mn^{+2}

صورتی بی رنگ – Al(OH)_3 سفید – Cr(OH)_3 سبز سیر – Zn(OH)_2 سفید

رسوب تازه و خالص $Mn(OH)_2$ برنزه یا گوشتی است ولی به سرعت قهوه ای میشود. زیرا در مجاورت هوا تبدیل به MnO_2 و Mn_2O_3 میشود. رسوبیکه از افزایش $NaOH$ به محلول Co^{+2} بوجود می آید ممکن است به رنگ های آبی یا صورتی برنزه و یا قهوه ای روشن باشد. $Co(OH)_2$ به دو رنگ آبی و صورتی موجود است. رسوب فرم آبی ریز و دیگر درشت است. $Co(OH)_2$ آبی در مجاور هوا به $Co(OH)_3$ سیاه رنگ تبدیل می شود. محلول صورتی $CoCl_2$ در اثر جوشاندن با HCl غلیظ و رقیق کردن آبی رنگ میشود. اگر محلول گرم آبی رنگ $CoCl_2$ را سرد کنید مجددا صورتی میشود.

این تغییر رنگ مربوط به تغییر ساختمان یون کمپلکس است رنگ صورتی مربوط به یون کمپلکس $Co(H_2O)_6^{2+}$ و آبی $Co(H_2O)Cl_2^-$ و $CoCl_4^{2-}$ است. باید دانست که ساختمان یونهای کمپلکس تعیین کننده رنگ محلول مربوط میباشد. همین خاصیت برای یونهای دیگر هم موجود است.

تبصره ۷

علت اینکه کبالت و نیکل در گروه مس آرسنیک راسب نمیشوند این است که NiS و CoS در HCl رقیق حل میشود ولی در تجزیه گروه $Ni - Al$ ، CoS و NiS در HCl غلیظ حل نمیشود. دلیل این مغایرت این است که NiS و CoS تازه تشکیل شده در HCl رقیق حل میشوند در حالیکه اگر مدتی بماند در HCl رقیق و غلیظ حل نمیشوند.

تشخیص آهن - نیکل - کبالت - منگنز

بطور کلی تا این مرحله شناسایی یک کاتیون، از کاتیونهای دیگر بطور جداگانه انجام شد. به استثنای کاتیونهای Ni^{+2} ، Co^{+2} ، Fe^{+3} ، Sb^{+3} و Sn^{+4} که دو به دو در مجاور هم تشخیص داده شدند. در شناسایی Ni^{+2} ، Co^{+2} ، Fe^{+3}

و Mn^{+2} چون هیچ کدام از این کاتیونها مزاحم شناسایی دیگری نیست لذا احتیاجی به جدا کردن تک تک یونها نبود. میتوان این چهار یون را در حضور یکدیگر تشخیص داد.

آزمایش ۱۷

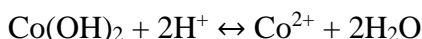
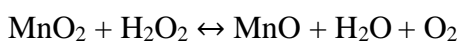
تهیه محلول و شناسایی آهن

به رسوبی که از آزمایش ۱۶ بدست آمده ۲۰ قطره $2M H_2SO_4$ اضافه کنید خوب بهم بزنید و برای یک دقیقه به آرامی بجوشانید، ۵ قطره H_2O_2 ۳٪ افزوده دوباره برای یک دقیقه بجوشانید (حجم محلول را با افزودن $2M H_2SO_4$ ثابت نگهدارید) تا رسوب کاملا حل شود. ۱۰ قطره اب مقطر افزوده بگذارید سرد شود. به رنگ محلول توجه کنید. محلول را بطور مساوی چهار قسمت کنید.

شناسایی آهن: به یک قسمت از محلول بالا ۱-۲ قطره $2/0M KSCN$ بیافزایید. رنگ قرمز خونی مربوط به یون $Fe(SCN)_6^{-3}$ دلیل بر وجود یون Fe^{+3} است.

تبصره ۱

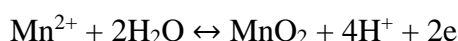
$Fe(OH)_3$ و $Ni(OH)_2$ به آسانی در $2M H_2SO_4$ حل میشوند و تولید یونهای Fe^{+3} و Ni^{+2} میکنند. MnO_2 و $Co(OH)_3$ به آهستگی در $2M H_2SO_4$ حل میشوند. این واکنش را سریع می کند. بدین ترتیب که MnO_2 و $Co(OH)_3$ را به MnO و $Co(OH)_2$ احیا میکند و چون Mn^{+2} و Co^{+2} با ظرفیت پایین خود بیشتر خواص بازی دارند. بنابراین زودتر در $2M H_2SO_4$ حل میشوند. مطابق فرمول شیمیایی زیر:



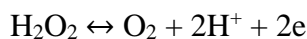
همانطور که قبلا هم گفته شد باید توجه داشته باشید که H_2O_2 در محیط بازی $Co(OH)_2$ و $Mn(OH)_2$ را به $Co(OH)_3$ و MnO_2 اکسید میکند (آزمایش ۱۶ تبصره ۴) در حالیکه در آزمایش ۱۷ در محیط اسیدی H_2O_2 به عنوان ماده احیا کننده مصرف میشود. یعنی اینکه Co^{+3} و MnO_2 را به Co^{+2} و Mn^{+2} احیا میکند. دلیل این اختلاف را میتوان این طور توجیه کرد :

رابطه های ۳۷، ۵۹، ۷۴، ۸۶ در جدول های ۵/۲ و ۶/۲ نشان میدهد که H_2O_2 در محلول های اسیدی و بازی میتوانند ماده احیا کننده (رابطه های ۳۷، ۷۴) و یا اکسید کننده (رابطه های ۵۹، ۸۶) عمل کند. این عمل بستگی به قدرت احیا کنندگی و یا اکسید کنندگی معرف دیگر واکنش دارد. در محلول بازی پتانسیل نیمه واکنش $Mn(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow MnO_2 + H_2O + 2e$ برابر $(0.5/0V)$ فقط کمی کمتر از پتانسیل نیمه واکنش $H_2O_2 + 2OH^- \leftrightarrow O_2 + 2H_2O + 2e$ $(0.76/0V)$ ولی خیلی بیشتر از نیمه واکنش

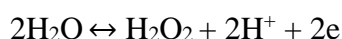
$2OH^- \leftrightarrow H_2O_2 + 2e$ $(0.88/0V)$ است. مطابق واکنش فوق کشش H_2O_2 برای اکسید کردن $Mn(OH)_2$ به MnO_2 خیلی بیشتر از کششی است که H_2O_2 بتواند MnO_2 را به $Mn(OH)_2$ احیا کند. اول این اصل گفته میشود که در محیط بازی قدرت احیا کنندگی $Mn(II)$ نسبت به H_2O_2 زیادتر از قدرت اکسید کنندگی $Mn(IV)$ نسبت به H_2O_2 است. در محیط اسیدی وضعیت برعکس است. اگرچه پتانسیل نیمه واکنش



برابر $V = 1.23$ است مقایسه این رابطه با واکنش

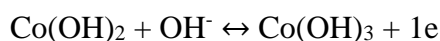


که پتانسیل نیمه واکنش $V = 1.77$ دارد تقریبا همان اختلاف را که با واکنش



دارای پتانسیل $V = 1.77$ دارد. سرعت واکنشی که H_2O_2 در آن مصرف میشود به مقدار قابل ملاحظه ای بیشتر از واکنش اخیر است. در نتیجه کشش H_2O_2 برای احیای MnO_2 به Mn^{+2} بیشتر از کشش اکسیداسیون Mn^{+2} به MnO_2 است.

برای اکسیداسیون و احیای Co(II) و Co(III) هم میتوان همین نظریه و دلیل را آورد. پتانسیل نیمه واکنش $\text{Co}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 1e$ در محیط اسیدی مطابق رابطه ۶۰ جدول ۶/۲ برابر $V = 1.82$ است. یعنی در محیط اسیدی H_2O_2 ، Co^{2+} را به Co^{3+} اکسید نمیکند. اما باید گفته شود که میل احیای Co^{3+} به Co^{2+} زیاد است. در محلول بازی پتانسیل نیمه واکنش



(معادله ۷۸ جدول ۶/۲) برابر $V = 1.07$ است. به همین دلیل کشش H_2O_2 به اکسید شدن Co(II) به Co(III) زیادتر از کشش Co(III) به Co(II) است.

باید متذکر شد که در واکنش های فوق وقتی H_2O_2 مانند یک عامل احیاکننده عمل میکند گاز O_2 خارج می شود. در حقیقت مولکول H_2O_2 یک اتم اکسیژن خارج میکند و این اتم از ترکیب دیگر که عامل اکسیدکننده است یک اتم اکسیژن میگیرد (MnO_2 و Co(OH)_2) و بصورت مولکول در می آید.

تبصره ۲

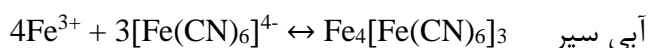
اگرچه میتوان Fe(SCN)_6^{-3} را به عنوان رنگ قرمز خونی معرف آهن III دانست. ولی در محلول امکان وجود کمپلکس های FeSCN^{+2} ، Fe(SCN)_2^+ ، Fe(SCN)_4^- و Fe(SCN)_5^{-2} است. ولی اگر غلظت SCN^- زیاد باشد مثلاً در این آزمایش که محلول $2/0\text{M}$ بکار برده میشود میتوان گفت کمپلکس مربوطه به مقدار زیاد شامل یون Fe(SCN)_6^{-3} است.

تبصره ۳

آهن به مقدار بسیار کم اکثرا به عنوان ناخالصی در تمام ترکیبات تجارتي معدنی موجود است. بنابراین احتمال وجود یون Fe(II) و Fe(III) در اسیدها و بازها و نمک های آزمایشگاه امر عادی است. بنابراین دانشجویان باید متوجه این موضوع که آزمایش مربوط به آهن بسیار دقیق است و ممکن است مقدار آهن را که به عنوان ناخالصی است جواب بدهد (تبصره ۴).

تبصره ۴

برای آزمایش آهن در یک جسم جامد روش زیر را بکار ببرید. مقدار کمی از نمونه را در اسید HCl رقیق حل کنید. محلول را به سه قسمت کنید. یک قسمت را برای Fe(III) مطابق آزمایش ۱۷ انجام دهید. به قسمت دوم چند قطره پتاسیم فروسیانید $K_4Fe(CN)_6$ بیافزایید رنگ آبی سیر $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ (آبی پروس) وجود آهن Fe(III) را ثابت میکند.



به قسمت سوم چند قطره پتاسیم فری سیانید $K_3Fe(CN)_6$ بیافزایید رسوب آبی سیر (Termbull blue) وجود آهن II را ثابت میکند.



توجه داشته باشید که پتاسیم هگزا سیانو فرات II (پتاسیم فروسیانید) $K_4Fe(CN)_6$ رسوب آبی رنگ با Fe^{3+} و پتاسیم هگزا سیانوفران III $K_3Fe(CN)_6$ رسوب آبی سیر با Fe^{2+} میدهد.

آزمایش ۱۸

روش شناسایی کبالت

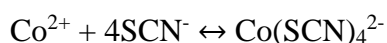
به قسمت دیگر از محلولی که در آزمایش ۱۷ تهیه کرده اید به مقدار لازم NaF جامد (نوک اسپاتول) بیافزایید بطوریکه محلول اشباع از NaF شود. با بهم زدن خوب مخلوط کنید. سپس ۱۰-۲۰ قطره محلول اشباع NH_4SCN در اتیل الکل بیافزایید. تشکیل محلول آبی مربوط به یون Co(SCN)_6^{4-} وجود Co^{2+} را اثبات میکند.

تبصره ۱

تشخیص Fe^{3+} و Co^{2+} در آزمایش ۱۷ و ۱۸ روش مخصوصی است. که میتوان هر دو را با یک یون و تشکیل دو کمپلکس مشابه Fe(SCN)_6^{3-} و Co(SCN)_6^{2-} شناخت. آزمایش برای آهن در محیط اسیدی ضعیف تولید کمپلکس قرمز خونی Fe(SCN)_6^{3-} میکند و خیلی پایدار است. کمپلکس آبی Co(SCN)_6^{2-} در محلول آبی ناپایدار است در نتیجه یون کبالت در آزمایش آهن مداخله نمیکند. آزمایش کبالت در محلول الکلی در حضور یون F^- انجام میگردد. کمپلکس آبی رنگ Co(SCN)_6^{2-} در محیط الکلی پایدار است. یون Fe^{3+} با یون F^- تولید کمپلکس بی رنگ و پایدار FeF_6^{3-} (و یا احتمالاً FeF^+ ، FeF_4^- یا FeF_5^{2-} در نتیجه یون آهن نمیتواند باعث اشکال در شناسایی کبالت گردد.

تبصره ۲

واکنش Co(II) و SCN^- کامل نیست زیرا یون کمپلکس Co(SCN)_6^{2-} ناپایدار است.



زیادی یون SCN^- لازم است زیرا واکنش را به طرف راست هدایت میکند.

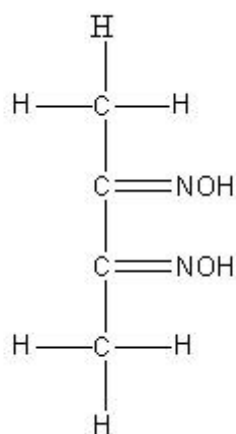
آزمایش ۱۹:

شناسایی نیکل

به قسمت سوم محلولی که از آزمایش ۱۷ بدست آمده ۵ قطره ۵M NH₄OH بیافزایید تا قلیایی شود. اگر رسوب Fe(OH)₃ و Mn(OH)₂ تشکیل شد سانتری فوژ و دکانته کنید. به محلول صاف ۲-۴ قطره معرف دی متیل گلی اکسیم بیافزایید و خوب بهم بزنید و بگذارید یک دقیقه بماند. رسوب قرمز توت فرنگی NiC₈H₁₄N₄O₄ وجود نیکل را ثابت میکند.

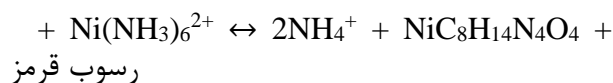
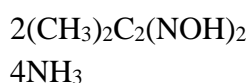
تبصره ۱

دی متیل گلی اکسیم دارای فرمول شیمیایی (CH₃)₂C₂(NOH)₂ و دارای ساختمان زیر است :



تبصره ۲

واکنش شناسایی نیکل به طریق زیر است :



چون ترکیب قرمز به آسانی در اسید حل میشود بنابراین واکنش باید در محیز قلیایی انجام گیرد. Fe(II) با (CH₃)₂C₂(NOH)₂ محلول قرمز میدهد ولی بهر حال تولید رسوب نمیکند.

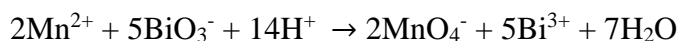
آزمایش ۲۰

شناسایی منگنز

به قسمت چهارم محلولی که از آزمایش ۱۷ بدست آورده اید هم حجم مساوی آن آب مقطر بیافزایید. ۲ قطره $16M HNO_3$ و سپس چند تکه کریستال سدیم بیسموتات ($NaBiO_3$) افزوده خوب تکان دهید و بگذارید یک دقیقه بماند. سانتی فوژ کنید. رنگ بنفش محلول معرف یون پرمنگنات MnO_4^- دلیل بر وجود یون منگنز است.

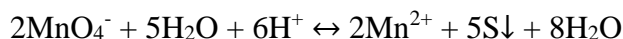
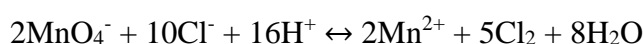
تبصره ۱

اکسیداسیون Mn^{+2} به MnO_4^- بوسیله سدیم بیسموتات $NaBiO_3$ مطابق فرمول زیر است :



تبصره ۲

جسم احیاکننده هر نوع که باشد مانند کلریدها و سولفیدها باعث اشکال در آزمایش شناسایی منگنز می شود. برای اینکه این جسم ها فوراً با MnO_4^- تشکیل شده ترکیب میشوند در نتیجه واکنش های اکسیداسیون و احیا باعث از بین رفتن رنگ MnO_4^- گشته و نمیتوان جواب صحیح برای Mn^{+2} را بدست آورد.



تبصره ۳

بیسموت بطور کلی خاصیت فلزی دارد و درجه اکسیداسیون معمولی آن $+3$ است و ترکیبات آن هم تولید یون Bi^{+3} میکنند. در ترکیب $NaBiO_3$ درجه اکسیداسیون بیسموت $+5$ است و دارای خاصیت غیر فلزی می باشد. در آن بصورت یون BiO_3^- است. این خاصیت بیسموت این قانون را که اگر درجه اکسیداسیون یک عنصر افزایش یابد خاصیت غیر فلزی عنصر هم زیاد می شود تقویت می کند.

تبصره ۴

NaBiO₃ نشان می دهد که بیشتر عناصری که دارای چند درجه اکسیداسیون هستند ترکیب شیمیایی درجه اکسیداسیون بیشتر، می تواند بعنوان ماده اکسیدکننده مصرف شود. ترکیبات دیگری که همین خاصیت را دارند عبارتند از KMnO₄ و K₂Cr₂O₇.

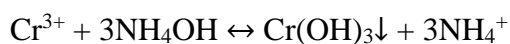
آزمایش ۲۱

جدا کردن و شناسایی

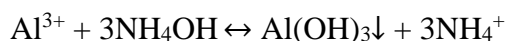
محلولی که از آزمایش ۱۶ بدست آمده را با قطره قطره ۱۶M HNO₃ کمی اسیدی کنید و سپس NH₄OH ۵M بیافزایید تا کاملاً قلیایی شود. پس از یک دقیقه بهم زدن آن را سانتری فوژ و دکانته کنید. محلول را برای آزمایش ۲۲ نگهدارید برای اینکه Al(OH)₃ یک رسوب ژلاتینی با ذرات ریز سفید رنگ است و به آسانی سانتری فوژ نمیشود. بهر حال در ته لوله آزمایش یک رسوب سفید مانند ته نشین خواهد شد. رسوب را سه بار با آب مقطر گرم بشویید و در ۴-۵ قطره ۳M HNO₃ حل کنید (اگر رسوب در HNO₃ حل شد سانتری فوژ کنید و رسوب را دور بریزید) ۲ قطره محلول آلومینون اضافه کنید و محلول را بوسیله ۵M NH₄OH کمی قلیایی کنید، خوب بهم بزیند و سانتری فوژ کنید. رسوب قرمز توت فرنگی که در اثر جذب Al(OH)₃ بوسیله آلومینون بدست می آید معرف وجود یون آلومینیوم است.

تبصره ۱

باید تمام یونهای [Cr(OH)₄]⁻ بطور کامل به CrO₄⁻² (کروم VI) در آزمایش ۱۶ اکسید شود. اگر یون [Cr(OH)₄]⁻ باقیماند در آزمایش مطابق زیر عمل می کند :



این واکنس یون کرومات III مانند واکنش یون آلومینات Al(OH)₄⁻ است که بصورت زیر جدا میگردد. :

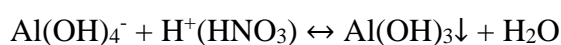


واضح است که اگر $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ به CrO_4^{2-} اکسید نشود Cr(OH)_3 در آزمایش آلومینیوم رسوب خواهد کرد. بنابراین اکسید کردن $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ به CrO_4^{2-} بوسیله H_2O_2 برای جدا کردن کروم از آلومینیوم لازم است. Cr(OH)_3 سبز رنگ است اما در مقدار کم رنگ مشخص نیست و نتیجه با Al(OH)_3 اشتباه می‌گردد. Cr(OH)_3 جذب آلومینون نخواهد شد ولی بمقدار لازم احتمال دارد که جذب گردد. بهر حال رنگ آلومینون-آلومینیوم را خواهد پوشاند و پس اگر مقدار رسوب Cr(OH)_3 با Al(OH)_3 زیاد بود باید دوباره کروم III را به کروم VI تبدیل کرد.

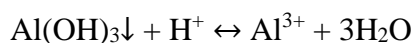
تبصره ۲

در قسمت اول آزمایش ۲۱ وقتی HNO_3 اضافه می‌گردد بعضی اوقات در زمانیکه محلول خنثی می‌گردد تولید رسوب میکند که با افزایش HNO_3 رسوب حل میشود. این رسوب ممکن است Al(OH)_3 و یا Zn(OH)_2 که هر دو سفید هستند باشد. اگر کروم کاملاً اکسید نشده باشد Cr(OH)_3 سبز رنگ هم رسوب میکند. واکنش های مربوطه مطابق زیر است :

(a) وقتی HNO_3 تا زمانیکه محلول خنثی میشود اضافه شود :

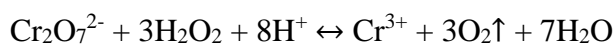
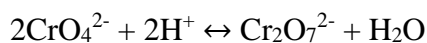


(b) وقتی HNO_3 زیاد اضافه شود :



تبصره ۳

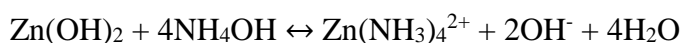
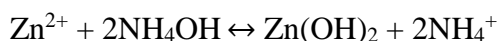
اگر H_2O_2 در محلولی که از آزمایش ۱۶ بدست آمده زیاد باشد مزاحم جدا کردن Al^{+3} و Cr^{+6} میشود. وقتی HNO_3 در قسمت اول آزمایش ۲۱ اضافه میشود واکنش زیر انجام میگردد :



بنابراین یون بی کرمات احیا شده و یون Cr^{+3} مزاحم آزمایش ۲۱ مطابق شرح تبصره ۱ میگردد. مقایسه فرمول شیمیایی فوق و فرمول شیمیایی آزمایش ۱۶ نشان میدهد که H_2O_2 در محیط بازی Cr^{+3} را به $Cr(VI)$ اکسید میکند در حالیکه در محیط اسیدی برعکس است. (به شرح تبصره ۱ آزمایش ۱۷ مراجعه کنید)

تبصره ۴

وقتی NH_4OH در آزمایش ۲۱ اضافه میگردد رسوب سفید بعضی اوقات تشکیل میگردد که در زیادی یون حل میشود. این رسوب مربوط به $Zn(OH)_2$ است و واکنش آن مطابق :



تبصره ۵

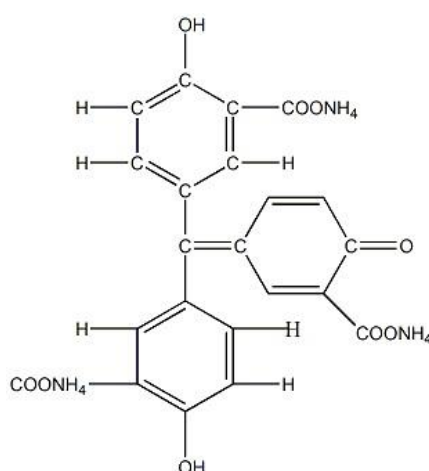
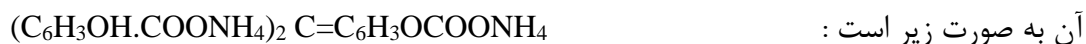
چون ممکن است HCl یون کرمات را به Cr^{+3} تبدیل کند لذا بجای HCl ، HNO_3 استفاده میشود.

تبصره ۶

اگر قلع، سرب و آنتیموان کاملاً در گروه مس- آرسنیک رسوب داده نشده باشند در آزمایش شناسایی آلومینیوم بصورت هیدروکسید یا نمک بازی نامحلول ته نشین خواهند شد. هیدروکسیدهای سرب، قلع و آنتیموان مانند $Al(OH)_3$ آمفوترند و مانند $Al(OH)_3$ در زیادی NH_4OH حل نمیشوند. بهر صورت آنها جذب آلومینون نمیشوند.

تبصره ۷

آلومینون یک رنگینه (dye) آلی است. نمک آمونیوم اورین تری کربوکسیلیک است. فرمول و ساختار فضایی



تبصره ۸

رنگ قرمز وقتی تشکیل می شود که آلومینون جذب رسوب

ژلاتینی شود و فقط جذب $Al(OH)_3$ میشود و تولید رنگ می نماید. این رنگ جذب و یا ترکیب با $Cr(OH)_3$

، $Zn(OH)_2$ و یا هیدروکسیدهای سرب، قلع و آنتیموان نمیشود.

آزمایش ۲۲

جدا کردن و شناسایی کروم و قلع

اگر محلولی که از آزمایش ۲۱ بدست آورده اید بی رنگ است قسمت A را انجام دهید.

اگر محلولی که از آزمایش ۲۱ بدست آورده اید زرد رنگ است قسمت B را انجام دهید.

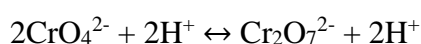
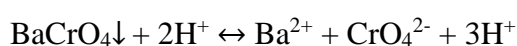
A - محلول بی رنگ است : بنابراین کروم موجود نیست محلول را با ۶M HCl کمی اسیدی کنید. سپس ۳- ۴ قطره ۰.۲M K_۴Fe(CN)_۶ افزوده خوب بهم بزنید محلول باید اسیدی باشد. رسوب خاکستری متمایل به سفید یا آبی سبز Zn_۲K_۲[Fe(CN)_۶]_۲ وجود روی را ثابت میکند.

B - محلول زرد رنگ باشد : کروم موجود است. ۶-۷ قطره ۰.۲M BaCl_۲ افزوده بهم بزنید سانتری فوژ کنید تا محلول بی رنگ شود. (اگر زرد رنگ بود محلول را تا نصف جوشانده ۱۰ قطره دیگر BaCl_۲ اضافه کرده دوباره بجوشانید سپس سرد کنید) دکانته کرده محلول را برای قسمت C نگهدارید. رسوب را (شامل BaCrO_۴ و مقدار کمی BaSO_۴) دوبار با آب گرم بشویید. ۳ قطره ۳M HNO_۳ افزوده به آهستگی حرارت دهید و بگذارید که بشدت بجوشد. یک دقیقه بهم بزنید و ۱۰ قطره آب مقطر سرد افزوده باز بهم بزنید و لوله را سرد کنید. ۱۰ قطره اتر (دی اتیل اتر) و یک قطره H_۲O_۲ بیافزایید خوب بهم بزنید و بگذارید دو فاز شود. رنگ آبی در فاز اتری مربوط به پراکسید کروم CrO_۵ است که وجود کروم را ثابت میکند.

C - محلولی که از قسمت B بدست آمده است با ۶M HCl اسیدی کنید. ۳-۴ قطره ۰.۲M K_۴Fe(CN)_۶ افزوده تکان دهید نتیجه باید اسیدی باشد. رسوب خاکستری متمایل به سفید یا آبی سبز Zn_۲K_۲[Fe(CN)_۶]_۲ وجود روی را ثابت میکند.

تبصره ۱

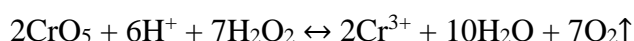
آزمایش آخر جهت شناسایی کروم بستگی به این حقیقت دارد که در محیط اسیدی رقیق Cr_۲O_۷^{-۲} با H_۲O_۲ ترکیب شده تولید CrO_۵ پراکسید کروم آبی رنگ میکند. یون کرومات اول تبدیل به یون بی کرومات نارنجی میشود :



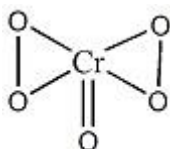
تبدیل یون کرومات به بی کرومات در محیط اسیدی در آزمایش ۲۱ تبصره ۳ به آن اشاره شده است. یون بی کرومات با آب اکسیژنه تبدیل به پراکسید میشود :



ترکیب CrO_5 ناپایدار در اثر ماندن تجزیه شده به یون Cr^{3+} تبدیل میشود. اگر غلظت HNO_3 کم باشد، CrO_5 به آهستگی تجزیه میشود. بهرجهت اگر غلظت HNO_3 بالا باشد سرعت تجزیه میشود. بطوریکه ممکن است اصلا رنگ آن مشاهده نشود. زیرا سرعت با H_2O_2 احیا میگردد. بنابراین در زیادی HNO_3 و H_2O_2 احیا میگردد:



CrO_5 خیلی در اثر محلول است و در HNO_3 نامحلول است. استفاده از اثر باعث میشود که CrO_5 کم کم در لایه اتری حل شده و از HNO_3 جدا گردد در نتیجه پایداری آن هم افزایش می یابد. از طرف دیگر خارج کردن CrO_5 از فاز آبی باعث افزایش غلظت آن هم میشود. ساختمان زیر برای CrO_5 پیشنهاد شده است. درجه اکسیداسیون کروم در این ترکیب ۶ است. مانند CrO_4^{2-} و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



درجه اکسیداسیون CrO_5 را میتوان با محاسبه ۱۰ پیش بینی کرد. از این عدد برای موازنه واکنش بالا استفاده میشود. باید متذکر شد که درجه اکسیداسیون ۱۰ معنی ندارد که ۱۰ الکترون کروم در تشکیل پیوند (اتصال) شرکت دارند.

تبصره ۲

رسوب بدست آمده از افزایش BaCl_2 ممکن است دارای مقادیر مختلفی از BaSO_4 باشد. یون SO_4^{2-} در اثر اکسید شدن ممکن است H_2S و S را بوجود بیاورد. BaSO_4 سفید است درحالیکه BaCrO_4 زرد روشن است. بهرحال چون رسوب BaCrO_4 ریز است امکان دارد که سفید به نظر آید. اگر چه مقدار آن هم زیاد باشد پس

بهتر است که در صورت وجود رسوب آزمایش شناسایی کروم را بهر حال ادامه داده حتی اگر رسوب سفید رنگ هم باشد.

BaCrO_4 نمک اسید ضعیف است (H_2CrO_4 اسید خیلی ضعیف است). بنابراین در HNO_3 محلول است در حالیکه BaSO_4 نمک اسید قوی است و نامحلول در HNO_3 است.

تبصره ۳

$\text{Zn}_3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ نامحلول در HCl در حالیکه $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ و سایر هگزاسیانورات فلزات دیگر محلول در HCl هستند. در نتیجه آزمایش شناسایی روی حتما باید در محیط اسیدی HCl انجام گیرد. $\text{Zn}_3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ خاکستری متمایل به سفید است ولی در اثر وجود ناخالصی مقدار کم آهن به سبز متمایل به آبی میگردد.

تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV (گروه کلسیم – منیزیم)

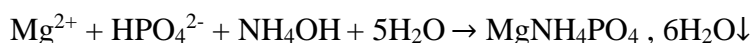
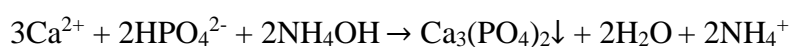
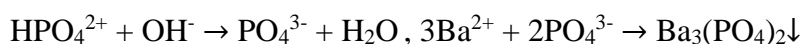
گروه چهارم تشکیل شده است از کاتیونهایی که بعد از جداسازی گروه های I ، II و III در محلول باقی می ماند و آنها را در محیط قلیایی بصورت فسفات های نامحلول رسوب میدهند. عناصر گروه چهارم عبارتند از باریم، استرانسیوم، کلسیم و منیزیم و چون همگی آنها در گروه دوم جدول تناوبی یافت میشوند، از اینرو در خواص و واکنش هایی که شرکت میجویند شباهت به هم دارند.

یونهای این عناصر بی رنگ بوده و تمایل کمی برای ایجاد کمپلکس از خود نشان میدهند. تمام عناصر گروه IV دارای کربنات و فسفات های نامحلول میباشند. باریم و استرانسیوم، سولفات های نامحلول ایجاد میکنند، سولفات کلسیم اندکی محلول است درحالیکه سولفات منیزیم کاملاً محلول میباشد.

۱. رسوب گیری کاتیون های گروه IV

دو روش برای رسوب گیری کاتیون های گروه IV وجود دارد. بسیاری از مراجع علمی تجزیه ای، استفاده از کربنات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ را بعنوان ماده رسوب دهنده پیشنهاد میکنند ولی به هنگام استفاده از این معرف، فقط کمی از Mg^{2+} در گروه IV بصورت کربنات منیزیم رسوب میکند و مابقی آن به گروه V میرود. در روش بکار گرفته شده در این جزوه، دی آمونیوم هیدروژن فسفات $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ بعنوان ماده رسوب دهنده در محیط قلیایی بکار گرفته می شود که بر اثر جوشیدن آن کلیه کاتیون های گروه IV رسوب مینمایند و کاتیونهای گروه V (NH_4^+ , K^+ , Na^+) در محلول باقی می مانند.

باریم، استرانسیوم و کلسیم بصورت فسفات های معمولی رسوب می کنند در حالیکه منیزیم یک نمک مضاعف نامحلول موسوم به فسفات آمونیوم منیزیم ایجاد مینماید :



رسوب بلوری $MgNH_4PO_4$ در محلول های رقیق به آرامی تشکیل می‌گردد پس باید چند دقیقه صبر کرد.

فسفاتهای کاتیونهای گروه IV، نمک های بسیار نامحلولی میباشند :

$$K_{sp} MgNH_4PO_4 = 2.5 \times 10^{-13}$$

$$K_{sp} Ba_3(PO_4)_2 = 6.03 \times 10^{-34}$$

$$K_{sp} Ca_3(PO_4)_2 = 2.0 \times 10^{-29}$$

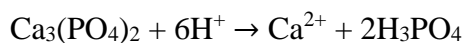
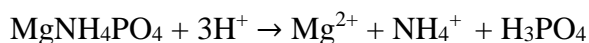
$$K_{sp} Sr_3(PO_4)_2 = 1 \times 10^{-31}$$

لازم به یادآوری است که pH مناسب برای ترسیب $MgNH_4PO_4$ حدود ۹ است و اگر محیط به هنگام رسوب گیری بیش از اندازه قلیایی شود، یعنی در $pH > 10$ بجای رسوب فوق الذکر رسوبی با فرمول $Mg_3(PO_4)_2$ ایجاد می‌گردد.

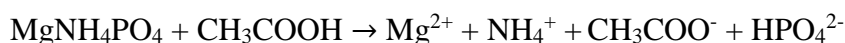
یک نکته قابل ذکر دیگر اینست که اگر دی آمونیوم هیدروژن فسفات را در غیاب هیدروکسیدهای قلیایی (مثل KOH یا NaOH) و نیز محلول آمونیاکی (NH_4OH) به مخلوط کاتیونهای گروه IV اضافه نماییم و یا حتی در شرایطی که غلظت یون HPO_4^{2-} چندان زیاد نباشد، بجای تری فسفات های قلیایی فوق الذکر، نمک های مونوهیدروژنه فسفات این کاتیون ها ایجاد میشوند، مثل $SrHPO_4$ یا $MgHPO_4$. ترکیب آخری $MgHPO_4$ رسوبی بیشکل (Amorphous) است.

۲. انحلال رسوب فسفاتها در اسید استیک

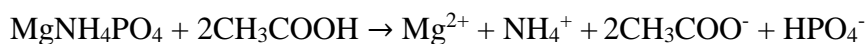
فسفاتهای عناصر IV، در اسیدهای قوی معدنی مثل HCl و HNO_3 به سهولت حل میشوند زیرا مولکولهای غیر یونیزه که در قیاس با اسیدهای قوی، ضعیفتر میباشند حاصل می‌گردد :



فسفاتهای عناصر گروه IV در اسیدهای ضعیف مثل CH_3COOH نیز حل می شوند. در این حالت واکنش بر طبق معادلات زیر پیشرفت می نماید :



$$K_{HPO_4^{2-}} = 4.4 \times 10^{-13}$$



$$K_{H_2PO_4^-} = 6.2 \times 10^{-8}$$

در اینجا بر خلاف حالت اسیدهای قوی، اسید اورتوفسفریک H_3PO_4 ایجاد نمی شود زیرا این اسید در مقایسه با اسید استیک، اسید قوی محسوب میگردد ($K_{H_3PO_4} = 7.6 \times 10^{-3}$). اسید استیک

($K_{CH_3COOH} = 1.74 \times 10^{-5}$) ضعیف تر از اسید اورتوفسفریک بوده، در نتیجه نمی تواند به مقدار کافی در

محلول برای ایجاد مولکول های غیر یونیزه H_3PO_4 ، پروتون H^+ ، تولید نماید. ترکیباتی مانند $BaHPO_4$ ،

$CaHPO_4$ ، $MgHPO_4$ ، $SrHPO_4$ نیز که در صورت خنثی بودن محیط کاتیونهای گروه IV با $(NH_4)_2HPO_4$

حاصل میشوند، در اسید استیک حل میگردند زیرا مولکولهای کم یونیزه $H_2PO_4^-$ بوجود می آیند. ضمناً میزان

حلالیت ترکیبات فوق الذکر در آب بیشتر از فسفات های معمولی این کاتیونها میباشد.

۳. جداسازی و شناسایی Ba^{+2}

محلول حاصل از مرحله قبل دارای کلیه کاتیونهای گروه IV میباشد به اضافه مقداری اسید استیک زیادی.

باریم را می توان با استفاده از کرومات پتاسیم K_2CrO_4 ، بصورت کرومات نامحلول $BaCrO_4$ از منیزیم، کلسیم

و استرانسیوم جدا کرد. در این شرایط کرومات منیزیم، کلسیم و استرانسیوم محلول میباشند.

الف - $MgCrO_4$ کاملاً محلول است (K_{sp} ندارد).

ب - $CaCrO_4$ بسیار محلول است (بخصوص در اسید استیک) ($K_{sp} CaCrO_4 = 7.1 \times 10^{-4}$). محیط را اگر

کمی قلیایی کنیم (در صورتیکه غلظت Ca^{+2} زیاد باشد)، بمقدار جزئی رسوب میکند.

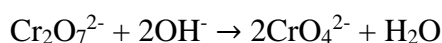
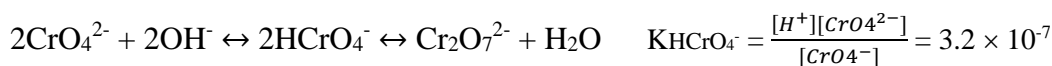
ج - $SrCrO_4$ در محلول رقیق آبی Sr^{+2} رسوب نمیکند ولی در محلول غلیظ رسوب میکند

کرومات استرانسیوم در اسید استیک کاملاً حل میشود. $K_{sp} SrCrO_4 = 3.6 \times 10^{-5}$

د - BaCrO_4 عملاً در آب نامحلول است ($\frac{1}{3}$ میلی گرم در یک لیتر آب، $K_{sp} \text{BaCrO}_4 = 1.2 \times 10^{-10}$). در اسید استیک نیز حل نمی شود (فرق با Ca و Sr) ولی در اسیدهای معدنی حل میشود. واکنش CrO_4^{2-} با Ca^{+2} :



اگر به محلول زرد رنگ کرومات پتاسیم، اسید معدنی و یا اسید استیک اضافه کنیم، رنگ آن بعلت تشکیل یون $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ نارنجی میشود. با قلیایی نمودن محیط رنگ محلول دوباره (به علت تشکیل یون CrO_4^{2-}) به زرد مبدل خواهد شد:



نارنجی

زرد

در $\text{pH} = 5$ (که بوسیله اسید استیک فراهم میشود) قسمت عمده کرومات بصورت $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ و فقط جزئی از آن بصورت CrO_4^{2-} است. اما علت اینکه Ba^{+2} با $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ رسوب BaCrO_4 میدهد نه رسوب $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (چنانچه انتظار میرود) اینست که همین مقدار جزئی غلظت CrO_4^{2-} برای اینکه ثابت حاصل ضرب حلالیت BaCrO_4 قبل از $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ فرا میرسد، کفایت میکند و بهمین دلیل است که رسوب حاصل، BaCrO_4 میباشد. در BaCrO_4 در اسیدهای قوی حل میشود ولی در اسید استیک نامحلول است زیرا غلظت یونهای H^+ حاصل از تفکیک CH_3COOH کافی برای کم کردن غلظت CrO_4^{2-} و در نتیجه حل شدن BaCrO_4 نمی باشد. Ca^{+2} با K_2CrO_4 رسوب نمی دهد حتی اگر غلظت Ca^{+2} زیاد باشد. ولی Sr^{+2} در صورتیکه غلظت آن زیاد باشد، با K_2CrO_4 رسوب زرد رنگ SrCrO_4 ایجاد میکند و فرقی با BaCrO_4 تنها به لحاظ قابلیت انحلال آن در اسید استیک میباشد. یونهای H^+ اسید استیک به آنیونهای CrO_4^{2-} متصل شده و آنها را تبدیل به HCrO_4^- میکنند و غلظت CrO_4^{2-} در محلول آنقدر کاهش می یابد که دیگر حاصل ضرب یونی $[\text{Sr}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$ به K_{sp} کرومات استرانسیوم نمیرسد و در نتیجه رسوب SrCrO_4 ایجاد نمی شود. بالعکس حاصل ضرب یونی نمک کم محلول

BaCrO₄ حتی در حضور CH₃COOH از K_{sp} آن متجاوز است و در نتیجه مزاحمتی از سوی این اسید متوجه عمل ترسیب BaCrO₄ نخواهد شد.

۴. رسوب دادن Sr²⁺، Ca²⁺، Mg²⁺

چون در محلول حاصل از جداسازی Ba²⁺ مقداری کرومات اضافی بصورت Cr₂O₇⁻² وجود دارد که بعلت رنگ روشن آن مزاحم شناسایی Sr²⁺ در مرحله بعد می شود، از اینرو لازم است که با قلیایی کردن محیط توسط (NH₄)₂HPO₄ این کاتیونها را رسوب داد.

محلول حاصل از جداسازی رسوب این کاتیونها دارای مقداری کرومات و فسفات اضافی است که آن را دور میریزیم.

۵. جداسازی و شناسایی Sr²⁺

رسوب حاصله را در CH₃COOH حل می کنیم. اضافه نمودن سولفات آمونیوم (NH₄)₂SO₄ به مخلوط کاتیونهای فوق الذکر، موجب میشود که Sr²⁺ بصورت سولفات نامحلول سفید رنگ رسوب نماید. در این شرایط Ca²⁺ و Mg²⁺ کاملاً در محلول باقی میمانند.

الف - سولفات منیزیم MgSO₄ در آب کاملاً حل میشود (K_{sp} ندارد).

ب - سولفات کلسیم CaSO₄؛ زمانی ایجاد میگردد که غلظت Ca²⁺ نسبتاً زیاد باشد ولی این رسوب در (NH₄)₂SO₄ بعلت تشکیل کمپلکس (NH₄)₂[Ca(SO₄)₂] کاملاً حل میشود.

$$K_{sp} \text{ CaSO}_4 = 9.1 \times 10^{-6}$$

ج - سولفات استرانسیوم SrSO₄، رسوب سفید رنگی است که در صورت کم بودن غلظت Sr²⁺، با تأخیر و بر اثر حرارت ایجاد میگردد $K_{sp} \text{ SrSO}_4 = 3.2 \times 10^{-7}$. این رسوب در اسیدها عملاً نامحلول است.

د - سولفات باریم BaSO₄، نمک کم محلولی از یک اسید قوی است که در اسیدها حل نمی شود.

$K_{sp} \text{BaSO}_4 = 1.1 \times 10^{-10}$ در صورتیکه باریم در مرحله ۳ بطور کامل جداسازی نشده باشد در این مرحله میتواند بوسیله SO_4^{2-} فوراً رسوب ایجاد کند که در نتیجه با SrSO_4 اشتباه خواهد شد.

۶. جداسازی و شناسایی Ca^{+2}

محلول حاصل از جداسازی Sr^{+2} ، دارای کاتیونهای Ca^{+2} ، Mg^{+2} و مقداری اسید استیک و کمی $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ می باشد. اضافه نمودن اگزالات آمونیوم $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ باعث میشود که Ca^{+2} بصورت اگزالات رسوب نماید ولی Mg^{+2} در محلول باقی بماند.

الف - کلسیم اگزالات CaC_2O_4 که خیلی نامحلول است ($K_{sp}\text{CaC}_2\text{O}_4 = 2.3 \times 10^{-4}$) رسوب سفید رنگی است که در اسیدهای معدنی محلول بوده ولی در CH_3COOH حل نمی شود. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ مهم ترین معرف برای شناسایی Ca^{+2} میباشد که با Ba^{+2} ، Sr^{+2} نیز رسوب میدهد

$$K_{sp}\text{SrC}_2\text{O}_4 = 5.6 \times 10^{-8} \quad K_{sp}\text{BaC}_2\text{O}_4 = 1.1 \times 10^{-7}$$

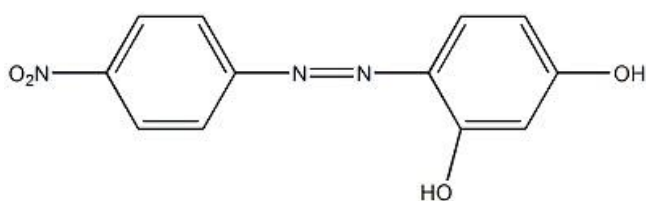
ب - منیزیم اگزالات MgC_2O_4 کاملاً محلول است ($K_{sp}\text{MgC}_2\text{O}_4 = 8.6 \times 10^{-5}$).

۷. شناسایی Mg^{+2}

محلول حاصل از جداسازی Ca^{+2} ، دارای یونهای Mg^{+2} به اضافه کمی یونهای NH_4^+ و ... میباشد. Mg^{+2} را میتوان توسط یک سری معرف های آلی شناسایی کرد. اکثر معرف هاییکه برای Mg^{+2} پیشنهاد شده اند بر اساس جذب رنگ (Dye) حاصله از معرف بر $\text{Mg}(\text{OH})_2$ عمل میکنند. کاتیونهای NH_4^+ که در محلول وجود دارند مزاحم ترسیب کامل Mg^{+2} توسط NaOH بصورت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ میشوند. برای حذف NH_4^+ میتوان از NaOH غلیظ توام با جوشاندن محلول استفاده کرد که بر اثر آن تمام NH_4^+ بصورت گاز NH_3 از محلول خارج میشوند.

در تجزیه و شناسایی سیستماتیک کاتیونهای گروه IV، برای شناسایی Mg^{+2} ، طی دو مرحله عمل می کنند. اول تبدیل Mg^{+2} در محیط آمونیاکی بوسیله $(NH_4)_2PO_4$ به رسوب سفید رنگ $MgNH_4PO_4$ دوم انحلال رسوب حاصل در HCl حرارت و سپس جذب در محلول قلیایی بوسیله یک ماده رنگی. ذیلا به مکانیسم و طرز عمل معرف های معروف منیزیم اشاره می کنیم.

الف - پارانیتروبنزن آزو رزورسینول معروف به Nagneson I با ساختمان



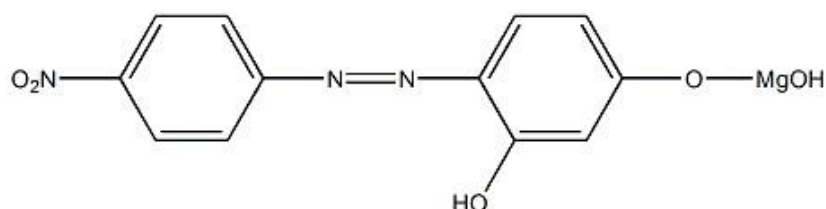
معرف در محیط های قلیایی به رنگ قرمز تا قرمز بنفش است اما هنگامیکه بوسیله $Mg(OH)_2$ جذب گردد، به رنگ آبی تیره در خواهد آمد. روش اجرای تست به این صورت میباشد که به نمونه دارای Mg^{+2} ، محلول قلیایی معرف را اضافه می کنند در نتیجه عمل ترسیب و رنگی شدن $Mg(OH)_2$ در یکزمان صورت میگیرد. اگر مقدار Mg^{+2} حدود $0.25/0 \text{ mg}$ باشد، رسوب آبی رنگ فوراً ایجاد میشود ولی مقادیر کم تر Mg^{+2} ، بعلت تشکیل محیط کلویدی، فقط رنگ آبی ایجاد می کنند.

یونهای Ca^{+2} ، Sr^{+2} ، Ba^{+2} و نیز Mn^{+2} مزاحم نیستند ولی Ni^{+2} ، Co^{+2} ، Cd^{+2} اختلال ایجاد می کنند زیرا هیدروکسیدهای این فلزات بوسیله معرف رنگی میشوند. افزودن CN^- به مقدار زیاد، مزاحمت این عناصر را از بین می برد. آهن، کروم، آلومینیوم و قلع نیز مزاحم هستند و بایستی قبلاً حذف شوند.

کار عملی : به نمونه مجهول به مقدار کافی NaCN، اضافه می کنیم تا فلزات مزاحم را بصورت کمپلکس درآورد. سپس $NaNO_2$ به محلول اضافه کرده و در آب گرم حرارت می دهیم تا هیدروکسیدهای سایر فلزات مزاحم رسوب نمایند، سرد کرده و هرگونه رسوبی را جدا می کنیم. به محلول صاف شده، یک حجم مساوی از

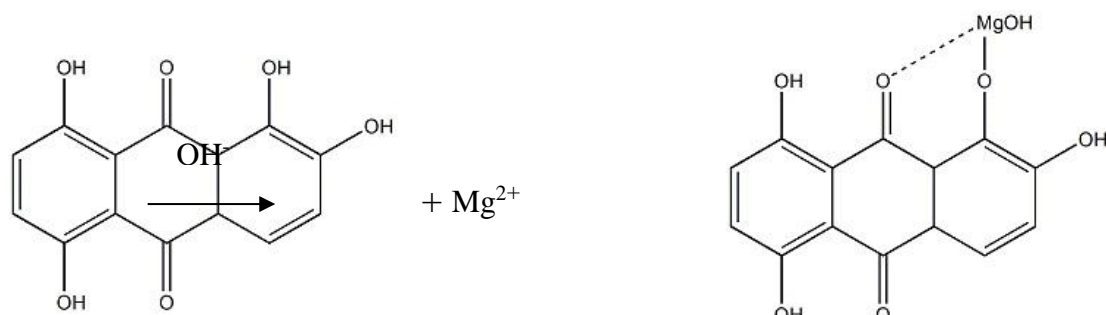
محلول ۱ mg معرف در ۱۰۰ ml ۲N NaOH اضافه می نماییم. بسته به مقدار Mg^{+2} ، رسوب آبی ایجاد خواهد شد و یا تغییر رنگ از قرمز به آبی خواهیم داشت.

حساسیت معرف تا $5/0 \mu g$ است. فرمول ساختمانی کمپلکس جذبی آبی رنگ حاصل بصورت زیر است :

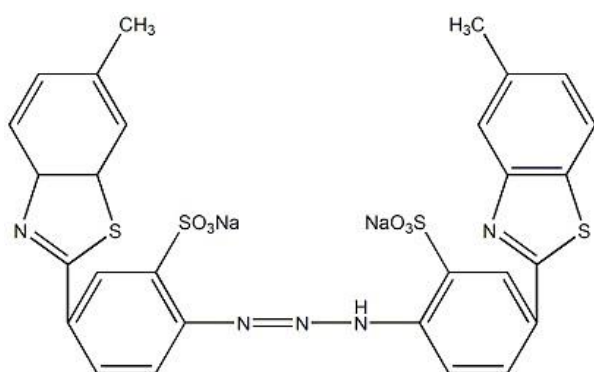


ب - کین آلیزارین یا 1,2,5,8 - Hydroxyanthraquinone

این معرف که بصورت محلول ۰۳/۰ گرم درصد میلی لیتر اتانول بکار میرود، در حضور مقادیر جزئی Mg^{+2} در محلول قلیایی، رنگ آبی میدهد. معرف در محیط های اسیدی به رنگ قرمز مایل به زرد، در محیط های قلیایی به رنگ بنفش و در محلول الکلی به رنگ مایل به آبی است. اگر مقدار Mg^{+2} زیاد باشد، معرف جذب رسوب $Mg(OH)_2$ شده و رسوب آبی ایجاد خواهد شد.



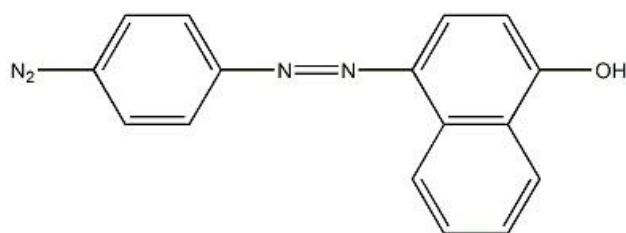
ج - زرد تیتان به فرمول



این معرف با املاح Mg^{+2} در محیط های قلیایی رسوب قرمز رنگ تولید میکند. اگر غلظت Mg^{+2} کم تر از 5ppm باشد، مقدار کمی از سوسپانسیون کلوییدی پایدار منیزیم ایجاد خواهد شد. فلزاتی نظیر Al، Sn و Zn که در NaOH اضافی حل میشوند (هیدروکسیدهای محلول) مزاحم هستند و از شدت رنگ میکاهند. Ni، Cd و Co با تشکیل هیدروکسیدهای نامحلول، نقش مزاحم مثبت دارند زیرا بر روی Lake تولید شده جذب میشوند. Cd^{+2} نیز جدا مزاحم است و رنگ رسوب ایجاد شده را تشدید میکند.

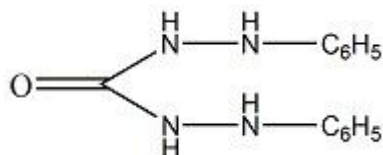
کار عملی: 2/0 میلی لیتر از محلول 1/0 درصد مائی زرد تیتان که به رنگ زرد است را با 1 ml 4N NaOH به 10 ml از نمونه اضافه می کنیم. اگر Mg^{+2} نباشد محلول به رنگ زرد متمایل به قهوه ای در خواهد آمد. در صورت وجود Mg^{+2} تا 5ppm محلول به رنگ قرمز و تا 1ppm محلول به رنگ نارنجی تغییر خواهد کرد. حد تشخیص با این معرف 5/1 μg میباشد. معرف به نور حساس است.

د - پارا نیترو بنزن آزوآلفا نفتول معروف به Magneson II به فرمول



طرز عمل این معرف مانند Magneson I است و رنگ یا رسوب آبی با املاح Mg^{+2} ایجاد میکند ولی حساسیت آن به مراتب بیشتر است. این معرف به صورت محلول 0.1/0 درصد در آب بکار میرود.

ه - دی فنیل کاربازید با فرمول



این معرف که به صورت محلول 0.1٪ در اتانول به کار میرود، در محیط های قلیایی به رنگ قرمز گلی، در محیط های اسیدی قوی بیرنگ اما در اسید استیک به رنگ بنفش در می آید. اگر Mg^{+2} را به صورت $Mg(OH)_2$

رسوب داده، معرف مزبور را بر روی آن بریزیم، $Mg(OH)_2$ رنگ را جذب میکند و رسوب قرمز گلی رنگ ژلاتینی ایجاد میشود که در موقع شستشو با آب گرم رنگ آن به بنفش قرمز تبدیل می شود. Ca^{+2} ، Sr^{+2} ، Ba^{+2} و نیز برخی عناصر گروه II و III (مثل Cd و Hg) مزاحم این فعل و انفعال هستند. لازم به تذکر است که دی فنیل کابازید، معرف اختصاصی برای شناسایی Mg^{+2} نمی باشد.

مختصری درباره طرز عمل معرف های جذبی Adsorption Reagents

رسوب های هیدروکسید Al، Fe، Cr و Mg در موقع تشکیل غالباً به صورت کلوئیدی در می آیند و تشخیص آنها در صورت کم بودن غلظت کاتیون، مشکل است. به همین علت یک جسم رنگی که توسط رسوب جذب میگردد به آن می افزایند تا تشخیص آسانتر گردد. معمولاً این مواد رنگی دارای بار الکتریکی منفی هستند و از این نظر آزمایش در محلول کلوئیدی جزئی اسیدی هیدروکسید که بار مثبت دارد، انجام میگردد. هیدروکسیدهای فوق در محلول جزئی قلیایی دارای بار الکتریکی منفی می باشند. ترکیبات رنگی جذبی حاصل به Lake معروف میباشند. مثلاً $Mg(OH)_2$ با معرف زرد تیتان، لاک رنگی قرمز میدهد. عوامل متعددی از قبیل زمان، درجه حرارت، غلظت، روش کار، pH محیط و غیره روی رنگ حاصله از جذب معرف توسط رسوب موثر میباشند. نتایج حاصله با ماهیت جسم رنگی میتواند تغییر نماید.

جدول مقایسه کاتیون های گروه IV

معرف	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺
(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₄ OH	سفید Ca ₃ (PO ₄) ₂	سفید Sr ₃ (PO ₄) ₂	سفید Ba ₃ (PO ₄) ₂	سفید MgNH ₄ PO ₄
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	سفید CaC ₂ O ₄	سفید SrC ₂ O ₄	سفید SrC ₂ O ₄	واکنش نمیدهد
NaOH*	سفید Ca(OH) ₂	سفید Sr(OH) ₂	سفید Ba(OH) ₂	Mg(OH) ₂ رسوب بیشکل سفید
NH ₄ OH	واکنش نمیدهد	واکنش نمیدهد	واکنش نمیدهد	Mg(OH) ₂ رسوب بیشکل سفید
K ₂ CrO ₄	واکنش نمیدهد	زرد SrCrO ₄ اگر غلظت Sr زیاد باشد	زرد BaCrO ₄	واکنش نمیدهد
H ₂ SO ₄ (رقیق) یا (NH ₄) ₂ SO ₄	واکنش نمیدهد	سفید SrSO ₄	سفید BaSO ₄	واکنش نمیدهد

* کاتیون های Ca²⁺، Sr²⁺ و Ba²⁺ فقط در محلول های غلیظ سود سوز آور رسوب میکنند.

روش کار عملی تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV

اگر محلول مورد آزمایش معلول و یا مجهول و یا فقط گروه IV باشد از آزمایش ۲۳ شروع کنید. در صورتیکه محلول دکانته شده از جداسازی کاتیونهای گروه III باشد، از قسمت زیر شروع نمایید.

تجزیه حرارتی املاح NH₄⁺ و آماده کردن محلول جهت تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV و

V

محلول حاصل از مرحله قبل را در یک بشر ۱۰۰ ml ریخته با افزودن ۲M HCl آن را اسیدی کنید. سپس ۱۵ قطره اسید اضافی نیز به آن اضافه نمایید. محلول را به آرامی حرارت داده تا خشک گردد. روی اجسام متبلور پس از سرد شدن ۲۰ قطره ۱۶M HCl ریخته، دوباره تا خشک حرارت دهید. بالاخره روی اجسام متبلور حاصل ۶ قطره ۲M HCl و ۵ قطره آب مقطر ریخته کمی حرارت دهید تا تمام رسوبات حل گردد. محلول را به یک لوله آزمایش منتقل کنید. بشر را با ۵ قطره آب مقطر شستشو داده وارد لوله آزمایش نمایید. پس از سانتی فوژ، محلول صاف حاصل را جهت تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV و V نگهداری کنید.

آزمایش ۲۳

رسوب گیری کاتیونهای گروه IV

۲ml (حدود ۴۰ قطره) از محلول مجهول با تمامی محلولی که از مرحله قبل برای این منظور باقیمانده است در یک لوله آزمایش ریخته و ۱۰ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ۱M به آن اضافه نمایید. سپس محلول را با افزودن آمونیاک ۱۵M قليایی کنید. بدین ترتیب اگر رسوبی حاصل گردد، جدا نموده جهت تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه IV مورد آزمایش قرار دهید. محلول صاف فوقانی را برای شناسایی کاتیونهای گروه V نگه دارید.

آزمایش ۲۴

انحلال رسوب فسفات ها در CH_3COOH

رسوب حاصل از مرحله قبل را با ۵ قطره آب مقطر و ۱۰ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ۱M شستشو داده سپس ۱۵ قطره CH_3COOH به آن اضافه کنید. محتویات لوله را به خوبی بهم بزنید. پس از آن اگر رسوبی باقی ماند از محیط عمل خارج نمایید.*

آزمایش ۲۵

جداسازی و شناسایی Ba^{+2}

روی محلول صاف فوقانی، ۱ml آب مقطر و ۵ قطره K_2CrO_4 اضافه کنید. محلول به رنگ نارنجی در می آید. پس از یک دقیقه بهم زدن، تشکیل رسوب زرد BaCrO_4 نشانگر حضور Ba^{+2} میباشد. سانتری فوژ کرده، محلول را برای آزمایش ۲۶ نگهداری نمایید.

آزمایش ۲۶

رسوب دادن Sr^{+2} ، Ca^{+2} و Mg^{+2}

روی محلولی که از مرحله قبل باقیمانده، قطره قطره آمونیاک ۱۵M بریزید تا محلول قلیایی شود، سپس ۶- ۸ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ۱M اضافه کنید. رسوب ایجاد شده را جدا کرده و محلول را که شامل کرومات و فسفات اضافی است دور بریزید.

آزمایش ۲۷

جداسازی و شناسایی Sr^{+2}

رسوب را سه بار با مخلوط ۱۰ قطره آب مقطر و ۵ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ۱M شستشو داده، سپس در CH_3COOH حل کنید.* بهم بزنید سپس روی محلول صاف حاصل، ۵ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ۱M ریخته، به مدت یک دقیقه حرارت دهید و رسوب سفید SrSO_4 ، معرف وجود Sr^{+2} است. محلول دکانته شده را برای شناسایی Ca^{+2} و Mg^{+2} نگه دارید.

* رسوب جزئی یا کدورت احتمالی این مرحله مربوط است به وجود ناخالصی های سولفات یا H_2SO_4 در اسید استیک که موجب ایجاد BaSO_4 یا SrSO_4 میشود.

آزمایش ۲۸

جداسازی و شناسایی Ca^{+2}

روی محلول گرم باقیمانده، ۵ قطره $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ۲/۰M ریخته و تکان دهید. به مدت ۱-۲ دقیقه در حمام آب گرم حرارت دهید. تشکیل رسوب سفید CaC_2O_4 وجود Ca^{+2} را اثبات میکند. محلول دکانته شده شامل Mg^{+2} است که طی مرحله بعد شناسایی میشود.

آزمایش ۲۹

شناسایی Mg^{+2}

به محلول شامل Mg^{+2} ، ۸ قطره آمونیاک ۱۵M و ۵ قطره $(NH_4)_2HPO_4$ ۱M اضافه نموده، یک دقیقه بهم بزنید سپس سرد کنید. تشکیل رسوب سفید $MaNH_4PO_4$ نشانگر وجود Mg^{+2} است.

برای اطمینان بیشتر، رسوب را سانتری فوژ کرده و دکانته نمایید. محلول دکانته شده را دور ریخته، رسوب را دوبار با محلول فسفات بشویید و در ۶M HCl حل کنید. Mg^{+2} را میتوان توسط یکی از روش های زیر شناسایی کرد:

الف - به محلول شامل Mg^{+2} ، ۲ قطره معرف دی فنیل کاربازید و ۶ قطره ۸M NaOH اضافه نموده سانتری فوژ کنید ولی دکانته ننمایید. رسوب قرمز دلیل بر وجود Mg^{+2} است. اگر چندین بار این رسوب ژله ای شکل را با آب گرم بشویید و سانتری فوژ نمایید، رسوب به رنگ بنفش درخواهد آمد.

*ب - به محلول شامل Mg^{+2} ، ۱-۲ قطره معرف Magneson II و ۱۰ قطره ۸M NaOH اضافه کنید. در حمام آب گرم برای یک دقیقه حرارت دهید. رسوب آبی پس از سانتری فوژ معرف حضور Mg^{+2} است. انجام تست شاهد ضروری است.

ج - به محلول شامل Mg^{+2} ، ۱-۲ قطره معرف زرد تیتان و ۱۰ قطره ۸M NaOH اضافه کرده، محلول را یک دقیقه در حمام آب گرم حرارت دهید. رسوب قرمز دلیل بر وجود Mg^{+2} است.

سوالات و مسائل

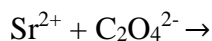
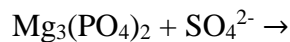
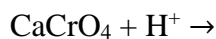
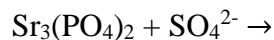
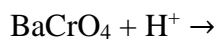
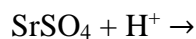
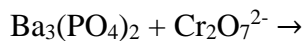
۱- BaCrO_4 و PbCrO_4 هر دو به رنگ زرد و در آب نامحلول میباشند. چگونه میتوان این دو رسوب را جداسازی و شناسایی کرد؟

۲- چرا در بعضی متون تجزیه ای، Mg را در گروه V قرار میدهند؟

۳- چگونه میتوان Ba ، Ca و Sr را به روش تست شعله مورد شناسایی قرار داد؟

۴- یک روش ساده جهت تشخیص نیترات استرانسیوم از نیترات باریوم پیشنهاد نمایید.

۵- واکنش های زیر را تکمیل و موازنه نمایید :



۶- در محلول Sr^{+2} و Ba^{+2} ، با افزودن SO_4^{2-} ، کدامیک زودتر رسوب میکنند؟

۷- حلالیت $\text{Mg}(\text{OH})_2$ را در دمای 25°C بر حسب 100ml/mg آب محاسبه نمایید.

۸- واکنش Na_2CO_3 را با Mg^{+2} بنویسید. اگر بجای Na_2CO_3 از $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ استفاده کنیم، آیا رسوب گیری کامل است چرا؟

۹- آیا میتوان برای رسوب دادن کاتیونهای گروه IV، بجای HPO_4^{2-} از SO_4^{2-} استفاده کرد؟

۱۰- هرگاه 1g رسوب CaCO_3 را با 200ml اگزالات آمونیوم 0.1M شستشو دهیم، چند درصد از رسوب آن حل میشود؟

۱۱- Mg^{+2} در حضور هیدروکسیدهای قلیایی (مثل NaOH) به $Mg(OH)_2$ تبدیل می شود. با محاسبه نشان دهید اگر غلظت Mg^{+2} برابر $1 \times 10^{-2} \text{ g-ion/lit}$ باشد، در $pH \sim 4/10$ عمل ترسیب شروع و در $pH \sim 42/12$ کامل خواهد شد (ترسیب یک یون را موقعی میتوان کامل فرض کرد که غلظت آن در محلول بعد از عمل ترسیب به $10^{-6} \text{ g-ion/lit}$ برسد).

۱۲- ترسیب Mg^{+2} بوسیله NH_4OH کامل نیست. از طریق محاسبه این مسئله را اثبات نمایید. (غلظت Mg^{+2} برابر $1 \times 10^{-2} \text{ g-ion/lit}$ و غلظت NH_4OH را برابر $1/0 \text{ M}$ فرض نمایید). برای محاسبه pH بازهای ضعیف مثل NH_4OH از فرمول زیر استفاده کنید.

$$pH = 14 - 1/2pK_b + 1/2\log C_b$$

معلومات برای حل مسائل :

$$K_{sp}BaSO_4 = 9.2 \times 10^{-11}$$

$$K_{sp}SrSO_4 = 2.8 \times 10^{-7}$$

$$K_{sp}Mg(OH)_2 = 6 \times 10^{-10}, \text{ Mw } Mg(OH)_2 = 58.31$$

$$K_{sp}CaC_2O_4 = 2.6 \times 10^{-9}, \text{ Mw } CaC_2O_4 = 128$$

$$K_{sp}NH_4OH = 1.76 \times 10^{-5}$$

تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه V (گروه سدیم – آمونیوم)

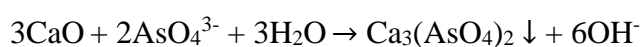
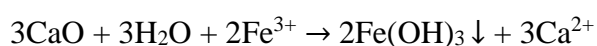
گروه V تشکیل شده است از کاتیونهایی که بعد از حذف و جداسازی گروه های I – IV در محلول باقی می ماند و اغلب از آنها بعنوان "گروه محلول" نام میبرند. یونهای گروه V عبارتند از: سدیم، پتاسیم و آمونیوم. سدیم و پتاسیم فلزاتی هستند نرم، به رنگ نقره ای سفید و بسیار فعال که در رطوبت هوا اکسید می شوند. این عناصر با آب و اسیدها بشدت واکنش داده و گاز H_2 و یونهای یک ظرفیتی ایجاد مینمایند. این عناصر به فلزات قلیایی نیز معروف میباشند زیرا هیدروکسیدهای آنها، بازهای قوی به حساب میآیند. تمامی نمک های مشهور این عناصر در آب محلول هستند. یون آمونیوم NH_4^+ در بسیاری از واکنش ها شبیه پتاسیم است ولی برخلاف فلزات قلیایی، هیدروکسیدی تولید می کند که کمی بازی است. تمام نمک های آمونیوم، بر اثر گرما تا دمایی پایین تر از حرارت سرخ، تجزیه و تبخیر می شوند.

بدین لحاظ، نمک های آمونیوم با پتاسیم و سدیم فرق دارند. از این خاصیت نمک های آمونیوم میتوان جهت حذف مزاحمت هاییکه از سوی NH_4^+ در برخی تست های ویژه (تست شناسایی K^+) ایجاد میشود، استفاده کرد.

۱- آماده سازی محلول جهت تجزیه گروه V

لازم نیست که کاتیونهای گروه V را بصورت یک گروه جداگانه رسوب داد، زیرا تست های شناسایی را میتوان روی هر قسمتی از نمونه مجهول اولیه انجام داد. محلول حاصل از جداسازی کاتیونهای I – IV، برای تجزیه گروه V استفاده چندانی ندارد زیرا برخی کاتیونها مثل NH_4^+ ، در قسمت های قبلی بصورت معرف وارد محلول شده اند. یونهای سدیم نیز ممکن است از طریق حرارت دادن محلول ها در ظروف شیشه ای وارد محلول شده باشند. یونهای فسفات نیز که در قسمتی از جداسازی گروه IV بکار رفته، مزاحم تست های شناسایی K^+ و Na^+ میباشند. در نتیجه برای تجزیه و شناسایی کاتیون های گروه V، بایستی از محلول اولیه استفاده نمود. برای شناسایی یون NH_4^+ میتوان قسمتی از نمونه اولیه را گرفت و بدون هیچگونه آماده سازی، قسمت مربوطه را انجام داد. برای انجام تست سدیم و پتاسیم بایستی کاتیونهای گروه I – III را از محیط عمل خارج کرد. این

عمل معمولاً از طریق افزودن اکسید یا هیدروکسید کلسیم به مقدار کافی به قسمتی از مجهول اولیه صورت میگیرد تا محیط کاملاً بازی شود. محلول را حرارت داده و آنقدر میجوشانند تا نمک های آمونیوم که مزاحم شناسایی پتاسیم هستند، خارج گردند. در این فرآیند تمام یون های مزاحم دیگر نیز بصورت هیدروکسید یا نمک های کلسیم نامحلول، رسوب مینمایند. اضافه کردن زیاد CaO، منجر به کم شدن غلظت یونهای K^+ و Na^+ میشود. یونهای فریک، آرسنات و آمونیوم برای مثال بصورت زیر تجزیه میشوند :



در آزمایش فوق، یونهای K^+ و Na^+ بصورت هیدروکسیدهای محلول باقی میمانند. رسوب اجسام مزاحم را سانتری فوژ کرده دور میریزند و سپس بر روی محلول فوقانی تست های شناسایی K^+ و Na^+ را انجام میدهند. هرگاه یونهای CrO_4^{2-} و MnO_4^- در نمونه اولیه موجود باشند، بایستی قبل از واکنش با CaO احیا شوند.

۲- شناسایی سدیم

سه معرف کم و بیش اختصاصی برای شناسایی و تشخیص شیمیایی سدیم وجود دارد : استات مضاعف اورانیل و روی، استات مضاعف اورانیل و منزیم و DL-متوکسی فنیل استیک اسید. از این معرف ها برای تعیین کمی سدیم هم میتوان استفاده کرد. سایر معرف هایی که گاهی برای تعیین سدیم پیشنهاد میشوند عبارتند از : پتاسیم آنتیمونات $K_2H_7Sb_2O_7$ ، فلوئورو سیلیسیلیک اسید H_2SiF_6 و نیز دیگر استات های اورانیل فلزی، ولی این معرف ها از حساسیت کمتری برخوردارند.

الف – استات مضاعف اورانیل و روی $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$

این معرف که مخلوطی از استات اورانیل $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ و استات روی $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ محلول در اسید استیک میباشد در حضور املاح سدیم Na^+ ، یک نمک سه گانه نامحلول بصورت بلورهای زرد مایل به لیمویی میدهد که در زیر میکروسکوپ به شکل حضور املاح سدیم Na^+ ، یک نمک سه گانه نامحلول بصورت بلورهای زرد مایل به لیمویی میدهد که در زیر میکروسکوپ به شکل چهارگوشه یا هشت گوشه منظم دیده میشود:



یا بصورت یونی:



رسوب زرد مایل به لیمویی

واکنش شناسایی سدیم با این معرف، فوق العاده حساس است (حد رقیق سازی $8/0 \mu\text{g}$ میباشد). به لحاظ تاریخی، استرنج^۱ در سال ۱۸۸۶، اولین کسی بود که از ملح منیزیمی برای تشخیص میکروآنالیز Na^+ استفاده کرد. ولی در سال ۱۹۲۷، والتف^۲ از ملح روی این معرف استفاده کرد و توانست در محلولی که فاقد سایر یونها بود، سدیم را بصورت رسوب زرد رنگ جدا سازد. از آن زمان تاکنون کارهای پژوهشی گسترده ای روی معرف های استات اورانیل انجام شده و روش های رضایت بخشی پیشنهاد و گسترش یافته اند.

رسوب زرد کم رنگ متمایل به سبزی که از بکارگیری معرف در محلول های حاوی Na^+ ، ایجاد میشود به آرامی تشکیل میگردد و بایستی محلول را سرد کرده بهم زد و بشدت خراش داد تا عمل ترسیب شروع شود زیرا غالباً یک محلول فوق اشباع ایجاد میگردد. استات مضاعف اورانیل و روی و سدیم در pH ۴-۵ کم محلول است و حلالیت ترکیب قابل برگشت نمی باشد (در 20°C از هر میلی لیتر محلول، ۱ mg یون سدیم حل میشود) و بهمین دلیل لازم است که رسوب گیری در غلظت زیاد معرف که از استات سه گانه اشباع شده باشد، انجام شود (معمولاً به اندازه ده برابر حجم نمونه مجهول، از معرف اضافه می شود).

¹ Strange

² Woltoff

هرگاه محلول بسیار رقیق باشد و یا اسیدهای قوی در محلول وجود داشته باشند، رسوب ایجاد نخواهد شد. فسفات‌ها، آرسنات‌ها و اگزالات‌ها مزاحم هستند زیرا با معرف تولید ترکیبات نامحلول اورانیوم میکنند. این یونها در جریان حرارت دادن نمونه مجهول با CaO، بصورت نمک‌های کلسیمی نامحلول رسوب مینمایند. محلول مورد آزمایش برای شناسایی Na^+ ، بایستی تا حد امکان به نقطه خنثی نزدیک باشد. محلول‌های اسیدی را قبلاً با آمونیاک ZnO یا CaO خنثی می‌کنند. اضافی این ترکیبات را با عمل سانتری فوژ جدا کرده و محلول را با اسید استیک، کمی اسیدی میکنند و سپس تست سدیم را انجام میدهند.

مولیبدات‌ها، سولفات‌ها (در صورت وجود K^+ در محلول)، Li^+ (در مقادیر بیش از 1 mg/ml، زیرا مانند سدیم رسوب میکند) و K^+ (بیش از 50 mg/ml) مزاحم هستند. در صورتیکه در محلول سولفات وجود نداشته باشد، Ca^{+2} و Ba^{+2} مزاحم نمی‌باشند.

Li^+ را میتوان توسط F^- و Mo^{+6} را از طریق کمپلکس کردن با تارتارات‌ها و سیترات‌ها حذف کرد.

K^+ اگر از حد مجاز فوق بیشتر باشد، کریستال‌های سوزنی شکل $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ تشکیل میگردد، بنابراین در چنین حالت (در صورتیکه مقدار زیادی رسوب در تست K^+ ایجاد شده باشد)، محلول را بایستی با آب تا ۳ برابر حجم اولیه رقیق کرد، سپس بر روی یک قطره آن، استات اورانیل و روی را آزمایش نمود. NH_4^+ ، Mg^{+2} ، Ca^{+2} ، Sr^{+2} ، Ba^{+2} ، Al^{+3} ، Fe^{+3} ، Mn^{+3} ، Zn^{+2} ، Co^{+2} ، Ni^{+2} ، Cd^{+2} ، Bi^{+3} ، Cu^{+2} ، Pb^{+2} و Hg^{+2} تا مقادیر بیست برابر، مزاحم شناسایی سدیم نمی‌باشند و به همین علت است که استات مضاعف اورانیل و روی، گاهی اوقات برای تشخیص ناخالصی Na^+ در نمک‌های روی، منگنز، آهن، سرب و مس و غیره بکار میرود. نحوه مزاحمت Mg^{+2} ، Co^{+2} ، Ni^{+2} و Mn^{+2} به این صورت است که میتوانند جانشین Zn^{+2} در معرف شوند. بقیه کاتیونها بصورت هیدروکسید فلزی رسوب میکنند. استات اورانیل $(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_6$ به تنهایی با Na^+ رسوب میدهد ولی اضافه کردن استات روی به معرف، برای بالا بردن حساسیت است. رسوب $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در اتانول ۵۰٪ کم محلول تر است تا در آب و بنابراین حد تشخیص در محیط اتانول بهتر از آب میباشد ولی حد مزاحمت پتاسیم در چنین حالتی از ۵۰۰ mg/ml به ۵ mg/ml

میرسد. حد تشخیص Na^+ با معرف استات مضاعف اورانیل و روی یک در ۲۰۰۰۰ قسمت آب و یک در ۵۰۰۰۰ قسمت اتانول ۰.۵٪ میباشد.

استات مضاعف اورانیل و منیزیم $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ نیز با Na^+ رسوب میدهد ولی حساسیت آن کمتر از ملح روی این معرف است.

روش کار عملی: ۱۰۰ گرم استات اورانیل، ۳۰ گرم استات روی و ۳۰ ml اسید استیک گلاسیال را در یک لیتر آب حل می کنیم. چند mg کلرید کلسیم به آن اضافه کرده، برای ۲۴ ساعت میگذاریم بماند. سپس صاف می کنیم. به نمونه مجهولی که بهتر است حجمی کمتر از ۵ ml داشته باشد، ۸ برابر حجم آن از معرف اضافه نموده، اجازه می دهیم ۳۰ دقیقه در گوشه ای بماند. تشکیل رسوب زرد متمایل به سبز، نشانگر حضور Na^+ در نمونه مجهول است. میتوان برای افزایش حساسیت آزمایش، بجای آب از اتانول ۰.۵٪ برای درست کردن معرف استفاده کرد.

ب - DL - متوکسی فنیل استیک اسید $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$

این معرف با املاح Na^+ ، نمکی به فرمول $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COONa}$ ایجاد میکند که بمقدار جزئی در آب حل میشود. این معرف انتخابی ترین معرف جهت شناسایی مقادیر میکرو Na^+ میباشد. Li^+ بصورت کلورور یا نیترات تا ۳۰ mg/ml مزاحم نمی باشد.

روش کار عملی: ۳/۱۳۳g معرف را با ۲۷۸ ml محلول آبی ۰.۸/۱N تترامتیل آمونیوم هیدروکسید در یک لیتر اتانول مطلق حل می کنیم. برای ۱۲ ساعت میگذاریم در دمای 0°C بماند، سپس صاف می کنیم. به یک میلی لیتر از نمونه مجهول دارای Na^+ ، به اندازه ۳ ml از معرف اضافه کرده در حمام آب گرم 15°C قرار می دهیم. رسوب نمک سدیمی ظرف ۱۵ دقیقه تا حدود ۶/۰ mg سدیم ایجاد میشود؛ مقادیر بیشتر ظرف یک دقیقه رسوب میکند.

۳ - شناسایی پتاسیم

برای شناسایی و تشخیص K^+ ، معرف های شیمیایی مختلفی وجود دارد که عبارتند از: سدیم تترا فنیل بور
 $Na[(C_6H_5)_4B]$ ، اسید کلروپلاتینیک H_2PtCl_6 ، سدیم هگزانیتروکبالتات (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ، اسید
 پیکریل آمین و اسید تارتاریک $H_2C_4H_4O_6$ ، دی پیکریل آمین و اسید تارتاریک $H_2C_4H_4O_6$ ، دیلا به معرف های مهم و حساس پتاسیم
 اشاره میشود:

الف - سدیم تترافنیل بور $Na[(C_6H_5)_4B]$

املاح K^+ با این معرف در محلول های قلیایی، خنثی و جزئی اسیدی، رسوب سفید رنگ به فرمول
 $K[(C_6H_5)_4B]$ ایجاد میکنند. فعل و انفعال فوق العاده حساس است. یونهای NH_4^+ و Ag^+ مزاحم هستند ولی
 به سادگی قابل حذف میباشند.

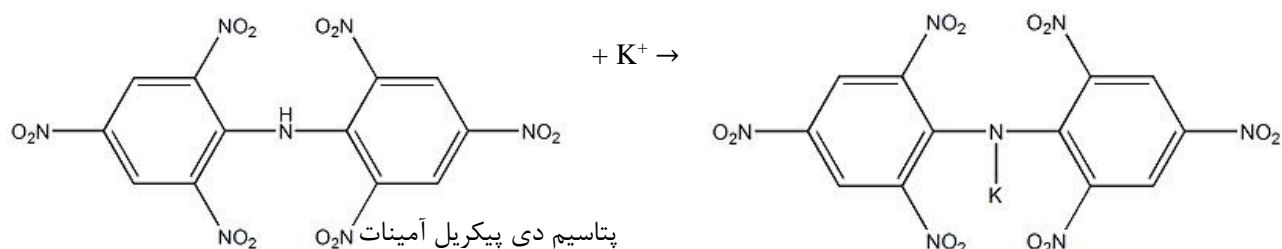
روبیدیم Rb^+ ، سزیم Cs^+ و تالیوم Tl^+ نیز مزاحم هستند ولی Na^+ ، Li^+ و Mg^{+2} مزاحمتی ایجاد نمی کنند.

روش کار عملی: به ۵۰۰ ml یا کمتر از نمونه مجهول، یک قطره محلول آبی ۰.۳٪ سدیم تترا فنیل بور اضافه
 می کنیم. pH را حدود ۴/۵ تثبیت کرده (با استفاده از بافر سدیم استات - استیک اسید)، تشکیل رسوب
 سفید نشانگر وجود K^+ در نمونه مجهول است. حد تشخیص K^+ با استفاده از این معرف یک قسمت در
 $۱۰^{-5} \times ۵/۳$ است. حساسیت با کاهش pH، نقصان می یابد.

ب - دی پیکریل آمین $[C_6H_7(NO_2)_3]_2NH$

این معرف با املاح K^+ ، رسوب کریستالی نارنجی - قرمز ایجاد میکند که به پتاسیم دی پیکریل آمینات معروف
 میباشد. واکنش در سال ۱۹۳۳ توسط Poluektoff کشف شد. Na^+ و Li^+ تا ۱۰۸ برابر، مزاحم نیستند ولی
 کاتیونهای قلیایی خاکی باید حذف شوند زیرا محلول معرف که در آزمایشگاه درست میشود، دارای کربنات
 سدیم است و با اینها رسوب میدهد. Cs^+ ، Rb^+ ، Tl^+ و Pb^{+2} و جیوه نیز با این معرف سوب میدهند.

روش کار عملی: ۲/۰ گرم دی پیکریل آمین را در ۲۰۰ ml آب و ۲ ml محلول نرمال کربنات سدیم حل می کنیم. بعد از سرد کردن صاف می نماییم. به حدود ۱ ml از نمونه مجهول که کاملاً سرد شده باشد و کمی هم نسبت به تیمول بلو، قلیایی، یک میلی لیتر از محلول معرف اضافه می کنیم. حد تشخیص حدود ۱/۰ μg است.



ج - اسید پرکلریک اسید $HClO_4$

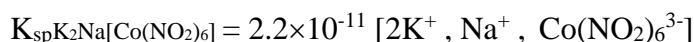
این اسید با املاح K^+ ، رسوب سفید بلوری به فرمول $KClO_4$

رسوب پتاسیم پرکلرات $KClO_4$ ، در آب سرد نسبتاً نامحلول است (در $10^\circ C$ و $20^\circ C$ حلالیت به ترتیب برابر $0.5/1g$ و $80/1g$ به ازای 100 گرم آب میباشد) ولی در اتانول و اتیل استات حلالیت آن بسیار کمتر است (در $25^\circ C$ حلالیت $KClO_4$ به ترتیب در اتانول و اتیل استات برابر $12mg$ و $5/1mg$ به ازای 100 گرم حلال میباشد). مقادیر متوسطی از Li^+ ، Na^+ و NH_4^+ مزاحم نیستند زیرا حلالیت پرکلرات این عناصر در آب بسیار زیاد است؛ به عنوان مثال حلالیت $NaClO_4$ و NH_4ClO_4 در دمای $20^\circ C$ به ترتیب برابر $181g$ و $85/20g$ به ازای 100 گرم حلال میباشد. ولی Rb^+ و Cs^+ با این اسید، پرکلرات های نامحلول ایجاد میکند. توسط اسید پرکلریک میتوان یک قسمت K^+ را در 1400 قسمت آب و 30000 قسمت اتانول و 200000 قسمت اتیل استات شناسایی کرد.

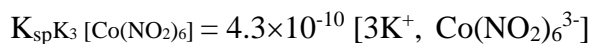
د - سدیم هگزا نیتروکبالتات (III) یا سدیم کبالتی نیتريت $Na_7[Co(NO_2)_6]$

قبل از توسعه شعله سنجی (flame photometry) و معرفی سدیم تترافنیل بور، بعنوان یک معرف برای شناسایی پتاسیم، از این معرف بطور گسترده ای برای تعیین کیفی و کمی پتاسیم استفاده می‌شده است؛ ولی در حال حاضر بیشترین ارزش این معرف برای تشخیص کیفی املاح K^+ میباشد.

این معرف که در حالت جامد، بصورت کریستال های پودری شکل به رنگ نارنجی میباشد، یک نمک کمپلکس کبالت (III) است که در آب کاملا محلول بوده و بصورت یونهای Na^+ و $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ تفکیک می شود. یونهای حاصل با یونهای K^+ ترکیب شده و نمک زرد رنگ نامحلول بنام پتاسیم سدیم کبالتی نیتريت ایجاد مینمایند^۱:

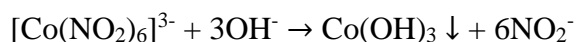


هرگاه یون K^+ در نمونه مجهول بسیار زیاد باشد، نمک معمولی $K_3[Co(NO_2)_6]$ رسوب میکند:



محلول آبی سدیم کبالتی نیتريت، بر اثر ماندن بوسیله اکسیژن هوا اکسید شده و رنگ آن از قهوه ای که مشخصه Co^{+3} است به صورتی (یون Co^{+2}) تغییر می یابد و دیگر با یون K^+ رسوب نمیدهد. در صورت اضافه کردن چند قطره اسید استیک به محلول معرف، میتوان تا ۳ ماه آنرا نگهداری کرد (با احتیاط).

معرف را در محیط های قلیایی ($pH > 7$) نباید بکار برد زیرا در این شرایط معرف تجزیه شده و رسوب قهوه ای سیاه $Co(OH)_3$ ایجاد میشود:



^۱ مضافا در مواقعیکه مقدار معرف افزوده شده، زیاد باشد این رسوب ایجاد میشود.

عمل رسوب گیری باید در محلول اسید استیک انجام گیرد زیرا اسیدهای قوی یون نیتريت را تجزیه می کند

:



pH مناسب برای رسوبگیری املاح K^+ توسط این معرف، در فاصله ۵-۷ میباشد. علت اینکه رسوب حاصله در

اسید استیک حل نمی شود این است که این اسید ضعیف تر از اسید نیتروی موجود در ترکیب^{-۳}

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ میباشد :



کمپلکس^{-۳} $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ بقدر کافی پایدار بوده و تعداد یونهای NO_2^- که از طریق این کمپلکس وارد محلول

میشوند، بسیار ناچیز است. مقادیر ناچیز یونهای H^+ حاصل از تفکیک CH_3COOH ، برای تشکیل یک اسید

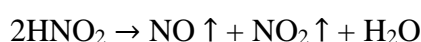
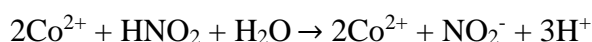
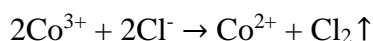
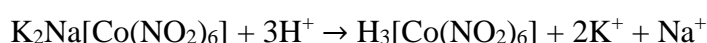
قوی تر مثل HNO_2 ناکافی بوده و به همین دلیل رسوب حاصله از اثر معرف بر K^+ ، در اسید استیک نمی

تواند حل شود.

همانگونه که قبلا گفته شد، رسوب $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ در اسیدهای قوی حل شده و تولید HNO_2 ناپایدار میکند

که به سهولت تجزیه میشود؛ ضمناً $\text{Co}^{+۳}$ به $\text{Co}^{+۲}$ کاهش میدهد. این فرآیندها را میتوان توسط معادلات زیر

نشان داد :



واکنش های فوق را میتوان به سهولت از طریق مقایسه و ارجاع پتانسیل های اکسایش- کاهش جفت های

ردوکس مربوطه مدلل ساخت :

$$E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.84\text{V}$$

$$E^0_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 0.94\text{V} \quad E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1.38\text{V}$$

بدین ترتیب، Co^{3+} اکسیدان قویتری نسبت به Cl_2 و HNO_3 میباشد و در نتیجه Cl^- به Cl_2 و HNO_2 به HNO_3 اکسید می شوند. عوامل مزاحم در شناسایی K^+ توسط این معرف عبارتند از: عوامل اکسیدان مانند MnO_4^- و CrO_4^{2-} که میتوانند یون نیتريت را به نیترات تبدیل کنند و باید قبل از حرارت دادن محلول با CaO کاهیده شوند.

از کاتیونها، جیوه و باریم در مقادیر بسیار زیاد مزاحم هستند ولی Rb^+ ، Cs^+ ، Tl^+ ، Pb^{2+} و NH_4^+ حتی در مقادیر جزئی، بسیار مزاحم میباشند و همگی با این معرف، رسوب زرد رنگ تولید میکنند. دو کاتیون آخری در جریان حرارت دادن نمونه مجهول با CaO کاملاً حذف میشوند. رسوب حاصل از اثر معرف بر NH_4^+ نامحلول است ولی بر اثر حرارت تجزیه میشود (تفاوت با رسوب پتاسیمی):

$$K_{\text{sp}}(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] = 7.6 \times 10^{-6} [3\text{NH}_4^+ , \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}]$$

روش کار عملی: ۵/۰ گرم سدیم کبالتی نیتريت را در ۳ml آب سرد حل کرده و محلول را به نمونه تغلیظ شده دارای K^+ که میتواند یک کلور، سولفات یا نیترات باشد، می افزاییم. هرگونه اسید معدنی را با NaOH قبل از افزودن معرف، خنثی میکنیم و سپس با اسید استیک، اسیدی می نماییم. ایجاد رسوب زرد، نشانه K^+ است.

۴ - شناسایی آمونیوم

در تجزیه سیستماتیک کاتیونها، تست شناسایی NH_4^+ همواره بر روی نمونه مجهول اولیه صورت میگیرد. NH_4^+ را به دو روش زیر مورد شناسایی قرار می دهیم:

الف - تبدیل NH_4^+ به NH_3 و شناسایی این گاز با معرف های مناسب

هیدروکسیدهای قلیایی مثل NaOH و KOH، محلول های غلیظ نمک های NH_4^+ را بر اثر حرارت تجزیه کرده و گاز NH_3 آزاد میشود؛ تنها یون مزاحم، یون MnO_4^- است که میتواند NH_4^+ را به N_2 آزاد اکسید نماید



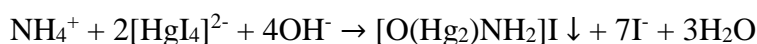
گاز NH_3 را میتوان از طرق مختلف مانند بوی آن، آبی شدن کاغذ تورنسل قرمز مرطوب، تشکیل مه سفید غلیظ کلرور آمونیوم در نوک هم زن شیشه ای آغشته به HCl غلیظ و بالاخره سیاه کردن کاغذ آغشته به



رسوب سیاه رسوب سفید

ب - معرف نسلر (Nessler Reagent)

این معرف که محلولی از کمپلکس نمک $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ در KOH میباشد، در حضور نمک های NH_4^+ ، رسوب واضح قهوه ای مایل به قرمز ایجاد میکند؛ مقادیر جزئی NH_4^+ ، رسوب نارنجی زرد رنگ تولید مینماید :



مقدار معرف را باید در مقایسه با NH_4^+ ، زیادتر انتخاب کرد زیرا رسوب ایجاد شده (قهوه ای مایل به قرمز)، در نمک اضافی محلول است. معرف نسلر نسبت به نور حساس است و باید در ظروف قهوه ای نگهداری شود.

کاتیونهایی مانند K^+ یا Na^+ مزاحم نیستند ولی بسیاری از کاتیونهای دیگر Hg^{+2} ، Hg^{+2} ، Cu^{+2} ، Fe^{+3} و ... چون با KOH موجود در معرف، رسوبات رنگی (حتی سیاه) تولید می کنند مزاحم بوده و لذا قبلا با اضافه کردن NaOH یا KOH غلیظ به مقدار زیادی، از نمونه مجهول قابل جداسازی میباشند. کاتیونهای آفوتر که از طریق قلیایی کردن محیط، قابل جداسازی نمی باشند، برخی مانند Al^{+3} مزاحم نیستند ولی بعضی مانند Sb^{+3} و Sn^{+2} بسیار مزاحم میباشند زیرا اساسا با خود معرف، رسوبات سیاه رنگ تولید می کنند. Pb^{+2} نیز با

معرف نسلر، رسوب زرد روشن ایجاد میکند. با توجه به اینکه معرف نسلر، در حضور NH_4^+ ، نخست با کاتیونهای فوق الذکر وارد واکنش میشود بنابراین یک روش ساده جهت حذف مزاحمت این کاتیونها این است که یکبار با اضافه کردن معرف نسلر، آنها را رسوب داد. سپس بر روی محلول صاف شده، معرف نسلر را جهت شناسایی NH_4^+ ، تست کرد. در این مرحله نباید رسوب زرد و یا سیاه تولید شود بلکه در صورت وجود NH_4^+ در نمونه مجهول، رسوب قهوه ای مایل به قرمز ایجاد خواهد شد. با رعایت دقیق دستورکار عملی، میتوان در حضور هر نوع کاتیونی، NH_4^+ را با معرف نسلر مورد شناسایی قرار داد. معرف نسلر مهم ترین معرف جهت شناسایی مقادیر فوق العاده جزئی NH_4^+ در یک محلول میباشد.

معرف	NH_4^+	Na^+	K^+
اسیدپرکلریک HClO_4	سفید NH_4Cl	واکنش نمیدهد	سفید KClO_4
$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ اسیدتارتاریک	سفید $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	واکنش نمیدهد	سفید $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
زرد $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ زرد	$(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ زرد	زرد $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
H_2PtCl_6 اسیدکلروپلاتینیک	زرد $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	* واکنش نمیدهد	زرد K_2PtCl_6
استات اورانیل و روی	واکنش نمیدهد	** رسوب زرد لیمویی	واکنش نمیدهد

* مگر اینکه غلظت Na^+ زیاد باشد.

** فرمول این رسوب $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{AC}_9.6\text{H}_2\text{O}$ میباشد.

روش کار عملی تجزیه و شناسایی کاتیونهای گروه V

آزمایش ۳۰

شناسایی آمونیوم NH_4^+

یکی از این دو آزمایش را انجام دهید :

الف - ۵ قطره از نمونه مجهول اولیه را در یک لوله آزمایش ریخته و ۵ قطره ۸M NaOH به آن اضافه کنید. در لوله آزمایش را بپوشانید. سپس مخلوط را به آهستگی حرارت دهید ولی نجوشانید. متصاعد شدن گاز NH_3 را از روی تغییر رنگ کاغذ آغشته به فنل فتالین (از بیرنگ به قرمز) میتوان تشخیص داد.

ب - ۱۰ قطره از نمونه مجهول اولیه را با مقدار اضافی ۸M NaOH مخلوط کرده، در صورت تشکیل رسوب آنرا سانتری فوژ نمایید. بر روی محلول صاف شده، ۴ قطره معرف نسلر اضافه نموده، ایجاد رسوب قهوه ای مایل به قرمز نشانگر حضور NH_4^+ است.

هرگاه رسوب سیاه رنگی حاصل شد (به علت حضور Sb^{+3} و Zn^{+2} در محلول است)، آن را جدا کرده و بر روی محلول صاف شده، ۶ قطره معرف نسلر اضافه کنید، رسوب قهوه ای مایل به قرمز حضور NH_4^+ را در نمونه مجهول اولیه می‌رساند.

آزمایش ۳۱

آماده سازی محلول جهت شناسایی سدیم و پتاسیم

۲ml (حدود ۴۰ قطره) از نمونه مجهول اولیه را در یک بشر کوچک ریخته و به آن کمی CaO جامد اضافه کنید. بهم بزنید بطوریکه محیط بازی شود و فقط مقدار کمی CaO در ته ظرف باقی بماند. محلول را فقط تا خشک حرارت دهید (دقت کنید)، بگذارید سرد شود. سپس ۳ml آب مقطر به آن اضافه نموده و در حالی که بهم می‌زنید، بر روی حمام آب گرم تا مرحله جوش، حرارت دهید. مخلوط حاصل را به یک لوله آزمایش منتقل کرده و سانتری فوژ نمایید. رسوب را دور بریزید و بر روی محلول کاملاً صاف شده، آنقدر از اسید استیک ۵M اضافه کنید تا محیط اسیدی شود.

هرگاه در این مرحله رسوبی ایجاد شد، سانتری فوژ کرده دور بریزید. محلول شفاف حاصل را دو قسمت کرده، برای شناسایی سدیم و پتاسیم نگهداری نمایید.

آزمایش ۳۲

شناسایی سدیم

بر روی ۴ قطره* از محلولی که برای شناسایی سدیم کنار گذاشته اید، ۱۰ قطره معرف استات اورانیل و روی اضافه نموده، به شدت تکان دهید، سپس بگذارید چند دقیقه در کناری بماند. تشکیل رسوب زرد لیمویی، نشانگر Na^+ در مجهول اولیه می باشد.

* روش استاندارد در تجزیه سیستماتیک Na^+ این است که بر روی تمامی محلولی که برای شناسایی Na^+ ، نگاهداری کرده اید، به مقدار ۲ml از معرف استات اورانیل و روی اضافه شود؛ ولی در اینجا برای صرفه جویی در مصرف معرف، ۴ قطره از محلول دارای Na^+ ، انتخاب شده است.

آزمایش ۳۳

شناسایی پتاسیم

بر روی محلولی که برای شناسایی پتاسیم آماده کرده اید، به اندازه نوک اسپاتول از معرف جامد سدیم کبالتی نیتريت اضافه کرده تکان دهید. رسوب زرد $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ معرف حضور K^+ در نمونه مجهول است.

سوالات

- ۱- بجز حرارت، سه روش جهت حذف نمک های آمونیوم، ذکر نمایید (با فرمول).
- ۲- در تست شناسایی پتاسیم بوسیله $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ، چرا باید نمک های NH_4^+ ، کاملا حذف شوند؟ از چه طریق؟
- ۳- چگونه میتوان معرف $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ را در آزمایشگاه تهیه کرد (با ذکر فرمولهای مربوطه)؟
- ۴- طرز ساختن معرف نسلر در آزمایشگاه چگونه است (با ذکر فرمول)؟
- ۵- چگونه میتوان املاح K^+ و Na^+ را بوسیله تست شعله مورد شناسایی قرار داد؟
- ۶- یک محلول اسیدی که دارای NH_4^+ و مقدار زیادی Cu^{2+} بوده، نسبت به تست معمولی شناسایی NH_4^+ بوسیله NaOH ، جواب منفی داده است. علت چیست؟
- ۷- آیا میتوان بر روی محلول باقیمانده از جداسازی کاتیونهای گروه IV، مستقیما تست شناسایی سدیم توسط استات اورانیل و روی را انجام داد؟ عامل مزاحم چیست؟
- ۸- بر روی یک محلول دارای K^+ ، که $\text{pH} \sim 3$ داشته، مقداری از محلول معرف $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ که مدتی در معرض هوای آزمایشگاه قرار داشته است، ریخته ایم و رسوبی حاصل نشد. علت ها را ذکر کنید.
- ۹- بر روی یک محلول حاوی NH_4^+ که کاتیونهای دیگر هم در آن بوده اند، چند قطره معرف نسلر ریخته ایم. رسوب سیاه رنگی حاصل شد. علت چیست؟ چگونه میتوانستیم مزاحمت کاتیونها را حذف نماییم؟
- ۱۰- بر روی ۱ ml از یک نمونه محلول که فقط محتوی Na^+ بوده، ۲ قطره معرف استات اورانیل و روی اضافه کرده ایم. رسوبی فوراً ایجاد نشد. اشکال کار عملی در کجاست؟

منابع نوشتاری کاتیونهای گروه های IV و V :

1. Qualitative Chemical Semimicro Analysis , V.N.Alexeyev , Mir Publishers Moscow, 1975
2. Inorganic Qualitative Analysis
3. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Snell Etre , Volumes 15, 17, 18, 1972
4. Handbook of Analytical Chemistry, Jue. Lurie , Mir Publishers Moscow, 1978
5. Merck Index , Merck and Co. , Inc. , 1976

۶- شیمی آنالیتیک (تجزیه کیفی)، دکتر حسین زاد مرد، دانشگاه تهران، ۱۳۵۲

۷- جزوه کاتیون شناسی، دکتر گلایی و دکتر پورنقی آذر، دانشکده علوم دانشگاه تبریز، خرداد ۱۳۵۱

۸- شیمی تجزیه کیفی (نیمه میکروکاتیونها و آنیونها)، دکتر حسین زاد مرد، دانشگاه تهران، ۱۳۴۹

۹- شیمی عمومی (تجسس کاتیونها و آنیونها)، دکتر فضل اله شیروانی، دانشگاه تهران، ۱۳۴۵

۱۰- تجزیه شیمیایی مواد و محصولات معدنی، دکتر حسین زاد مرد و دکتر نورالدین حبیبی، دانشگاه تهران، ۱۳۵۸

۱۱- روش شیمی تجزیه، دکتر رستم مقصودی و دکتر غلامحسین ثنایی، دانشگاه تهران، ۱۳۴۹