



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

آزمایشگاه معدنی

# دستور کار

## آزمایشگاه شیمی معدنی

(۱)

مدرس : فضیلتی

مهر ۱۴۰۰

دعاى مطالعه

اللَّهُمَّ أَخْرِجْنِي مِنْ ظُلُمَاتِ الْوَهْمِ وَ أَكْرِمْنِي بِنُورِ  
الْفَهْمِ اللَّهُمَّ افْتَحْ عَلَيْنَا أَبْوَابَ رَحْمَتِكَ وَأَنْشُرْ عَلَيْنَا  
خَزَائِنَ عُلُومِكَ بِرَحْمَتِكَ يَا أَرْحَمَ الرَّاحِمِينَ

مقررات کار در آزمایشگاه.....	۴
برگه داده های ایمنی ماده.....	۷
آشنایی با علائم خطر.....	۱۱

عناوین آزمایش ها

اکسو اسیدها و نمک های ید

- ۱- تهیه پتاسیم متاپریداتاز نمک پتاسیم یدات..... ۱۳
- ۲- سنجش و تعیین درصد راندمان پتاسیم متاپریدات سنتزی..... ۱۹

بررسی ترکیبات منگنز

- ۳- تعیین درصد دی اکسید منگنز در سنگ معدن پیرولوزیت و تهیه پتاسیم پرمنگنات..... ۲۴
- ۴- بررسی خواص ترکیبات منگنزدار..... ۲۹

بررسی ترکیبات کروم

- ۵- تهیه (پیگمان)رنگدانه های زردکروم و نارنجی کروم..... ۳۵
- ۶- تعیین درصد خلوص رنگدانه های سنتزی..... ۴۰

بررسی ترکیبات بور

- ۷- تهیه سدیم پراکسوبورات از بور اکس..... ۴۳
- ۸- تعیین محتوای آب اکسیژنه در پربورات..... ۴۹

آشنایی با نقایص بلوری

- ۹- تهیه نمک مضاعف و نمک کمپلکس..... ۵۵
- ۱۰- بررسی خواص نمک های مضاعف و کمپلکس..... ۶۳

## مقررات کار در آزمایشگاه:

در آزمایشگاه شیمی برای حفظ سلامتی و بدست آوردن نتیجه مطلوب باید نکات ایمنی را رعایت کنید. قبل از شروع آزمایش باید بدانید برای انجام آن به چه چیزی نیاز دارید، از خطرات احتمالی آن آگاهی کامل داشته باشید و به نکات زیر توجه نمایید.

۱- حضور به موقع در آزمایشگاه: لازم است برای انجام حضور و غیاب در آزمایشگاه هر جلسه چند دقیقه پیش از موعد مقرر حضور داشته باشید زیرا در اغلب جلسات بلافاصله پس از حضور و غیاب امتحان گرفته می شود.

۲- مطالعه جزوه دستور کار پیش از ورود به آزمایشگاه: به طور معمول از مطالب مربوط به آزمایش قبلی و آزمایش همان روز امتحان گرفته خواهد شد.

۳- رعایت مقررات و رفتار در آزمایشگاه: هنگام کار در آزمایشگاه موظف به رعایت کلیه قوانین اعلام شده هستید. چنانچه دانشجویی سهوا یا عمدا مقررات را نادیده بگیرد از ادامه کار محروم خواهد شد. بجز در موارد اضطراری، دویدن یا فعالیت بیش از حد شتاب زده در آزمایشگاه و همچنین شوخی کردن و رفتارهای غیر مسئولانه ممنوع است. خوردن، آشامیدن در آزمایشگاه ممنوع است.

۴- رعایت نظم و نظافت: عامل عمده در ایمنی آزمایشگاه رعایت نظم و نظافت است؛ آزمایشگاه باید همیشه تمیز و مرتب نگه داشته شود. راه های عبور اطراف و میان میزها و نزدیک درهای خروجی نباید با وسایل اشغال شده باشد. هرگونه آلودگی زمین یا میزها باید فوراً تمیز شود. پس از پایان کار کلیه وسایل و ظروف استفاده شده را تمیز و خشک کنید و در کابینت مربوطه قرار دهید. همچنین میز کار آزمایشگاه را کاملاً تمیز کنید.

۵- حفاظت از خود: هیچ کس در آزمایشگاه بدون روپوش سفید اجازه کار ندارد. رنگ سفید به دلیل اینکه چرک و لکه به خوبی روی آن دیده می شود ارجح است. علاوه بر این همه دانشجویان باید تمام وقت از عینک یا پوشش چشمی ایمنی استفاده کنند. در هر حال، تمامی آزمایش هایی که با واکنشگرها یا حلال های سمی همراه هستند باید زیر هود مناسب انجام گیرند و دستکش های پلاستیکی یک بار مصرف باید به دقت بازرسی شوند تا سوراخ نباشند.

۶- مشخص کردن دور ریختنی ها: مواد دور ریختنی و کاغذ های باطله را در سطل زباله بریزید. هیچ گاه کبریت و یا واکنشگرها را در دستشویی نریزید. زیرا برخی مواد مانند اسید ها و نمک های مس و نقره و جیوه خاصیت خورندگی دارند و باعث از بین رفتن لوله ها به ویژه لوله های سربی می شوند.

۷- رعایت اصول آزمایشگاهی:

- پیش از استفاده از هرگونه ماده شیمیایی ابتدا برچسب روی شیشه را بخوانید و از صحت نوشته ها اطمینان حاصل کنید.
- هرگز نباید اسپاتول ، پیپت ، میله شیشه ای یا فلزی آلوده را وارد ظرف محتوی ماده شیمیایی کنید .
- هیچگاه نباید با مواد شیمیایی تماس مستقیم حاصل کنید . از چشیدن و یا استنشاق خودداری کنید و چنانچه نیاز به تشخیص بوی ماده باشد بخار آنرا به سرعت با دست به طرف بینی ببرید .
- در هنگام کار با مواد بودار و سمی حتما آزمایش را در محفظه مجهز به هود انجام دهید و هرگز اسید های غلیظ و موادی نظیر آمونیاک و مشابه آنرا از زیر هود خارج نکنید .
- پیش از ترک آزمایشگاه شیر آب و گاز را ببندید و در صورتی که از وسایل برقی استفاده شده آن ها را خاموش کنید .
- هیچگاه مواد شیمیایی استفاده شده را به شیشه اصلی بازنگردانید.
- در موقع رقیق کردن اسید ، اسید را وارد آب کنید و از ریختن آب بر روی اسید خودداری کنید زیرا گرمای حاصل در این حالت زیاد بوده و سبب غلیان آب گشته و موجب پاشیدن اسید به خارج می شود .
- از واکنش گر ها به مقدار مورد نیاز بردارید.
- پیپت یا قطره چکان خود را به داخل شیشه های محلول فرو نبرید.
- هیچگاه دهانه ظروفی را که حرارت می دهید مسدود نکنید زیرا احتمال انفجار یا فوران مواد داغ از کناره درپوش زیاد است.
- در صورت تماس بدن با اسیدها، آن موضع را ابتدا با آب زیاد بشویید و سپس با محلول بی کربنات سدیم رقیق آن را شستشو دهید.
- در صورت تماس بدن با مواد قلیایی ابتدا با آب زیاد و سپس با محلول یک درصد اسید استیک آن

موضع را شستشو دهید.

➤ مکان نزدیک ترین پمپ آتش نشانی و جعبه کمک های اولیه آزمایشگاهی را به خاطر داشته باشید.

➤ برای خاموش کردن آتش هیچ گاه از آب استفاده نکنید ، بلکه با استفاده از سیلندر انیدرید کربنیک آن را خاموش کنید.

۸- نوشتن گزارش کار:

➤ تمام نتایج بدست آمده از آزمایش ها از جمله اوزان و حجم مصرفی و بهره واکنش و

سایر نتایج ارقامی و مشاهدات باید در گزارش کار آورده شود .

➤ گزارش کار شامل: کلیه واکنش های موازنه شده روی داده به هنگام انجام آزمایش و

محاسبات و پاسخ به پرسش های مطرح شده در آزمایشگاه به همراه منابع می باشد .

➤ گزارش کار هر آزمایش حداکثر تا یک هفته یعنی در شروع جلسه بعد باید تحویل داده شود.

### Material Safety Data Sheet (MSDS)

### برگه داده های ایمنی ماده

برگه داده های ایمنی ماده ، سندی است معتبر که توسط کارخانه های تولید کننده مواد شیمیایی ارائه می شود و دربردارنده ویژگی های مختلف ماده مورد نظر است. این اطلاعات به صورت کمی و کیفی برای مصرف کنندگان گزارش می شود. آگاهی از محتویات این برگه و به کارگیری آن ها در آزمایشگاه ها ضروری می باشد.

برگه MSDS هر ماده در بر گیرنده موارد زیر است:




۱- نام ماده شیمیایی مطابق با نام روی برچسب ظرف محتوی ماده .

## جدول ۱: ماهیت ماده

نام شیمیایی	محلول هیدروکسید سدیم
نامهای مترادف	سودسوزآور، مایع سوزآور، قلیا، هیدرات سدیم، هیدروکسید دی سدیم، هیدروکسید سدیم
شماره شاخص CAS	۱۳۱۰-۷۳-۲
شماره شاخص EINECS	۲۱۵-۱۸۵-۵
خانواده شیمیایی	هیدروکسید آلكال
وزن مولکولی	۴۰/۰۰
فرمول شیمیایی	NaOH

۲- اطلاعاتی در رابطه با خطر آفرینی ماده برای انسان از قبیل: سرطان زایی، خوردگی، سمی بودن، پرتوزایی، حساسیت زایی و .....

## جدول ۲: اطلاعات عمومی (علائم حفاظتی)

مواد خوردنده	مواد محرک	مواد آتش گیر	مواد سمی	لوزی خطر
				
مواد اکسید کننده	مواد منفجر شونده	خطرناک برای محیط زیست		


۳- نشانه ها و علائم پزشکی تماس با ماده و ورود آن به بدن.

## جدول ۳: هشدارهای حفاظتی

این ماده بسیار خوردنده است. رنج صدمات آن شامل تحریکات شدید چشمی، اسکار تا تاول، متلاشی شدن چشم، اسکارهای شدید و مات شدن دید. تأثیراتی که بر روی دید چشم دارد شبیه گلوکوم و آب مروارید است. در موارد شدید تخریب بافت چشم و نابینایی دائمی چشم اتفاق می افتد.	تماس با چشم
این ماده شدیداً خوردنده است و می تواند سبب سوختگی شدید و عمیق و اسکارهای ماندگار در پوست شود. این ماده می تواند تا لایه های عمقی پوست نفوذ کند و سبب آسیب به لایه های عمقی پوست شود میزان و شدت صدمات آن بستگی به غلظت و مدت زمان تماس دارد.	تماس با پوست
خوردن این ماده در صنعت شایع نمی باشد. خوردن این ماده در موارد غیرصنعتی، سوختگی های شدید بافت دستگاه گوارشی، دردهای شدید، سوختن دهان، گلو، استفراغ، تهوع و اسهال، کما و مرگ را به همراه دارد.	بلعیدن و خوردن
آئروسول های این ماده ممکن است سبب تحریک شدید دستگاه تنفسی شود. در یک مورد صدمات پایدار ریه ها گزارش شده است. این ماده سبب ادم ریه ها میشود.	تنفس
این ماده نمی سوزد.	حریق
-	انفجار
-	اثرات زیست محیطی

۴-داده های مربوط به خطرهای آتش گیری و انفجاری ماده و شرایط احتمال انفجار و یا شعله ور شدن و روش های خاموش کردن آتش.

جدول ۴: اطفاء حریق

<p>محلول هیدروکسیدسدیم قابل احتراق نمی باشد . ولی این ماده با آب و با مواد معمولی واکنش داده و تولید گرمای زیاد می نماید . این ماده می تواند با فلزاتی مثل آلومینیوم، روی واکنش داده و تولید گاز هیدروژن نماید.</p>	<p>خطر آتش گیری</p>	
<p>از مواد اطفاء حریق مناسبی که این نوع حریق را احاطه می کند استفاده شود.</p>	<p>نحوه مناسب اطفاء</p>	

۵-کمک های اولیه و اورژانسی در هنگام بروز حادثه.

جدول ۵: کمک های اولیه

<p>سریعاً چشمها را با آب ولرم به مدت ۶۰ دقیقه شستشو دهید تا آلودگی برطرف شود. پلکها در مدت زمان شستشو باز نگه داشته شود. در صورت امکان محلول نمک طبیعی مؤثر است .سریعاً به پزشک مراجعه شود.</p>	<p>تماس با چشم</p>	
<p>سریعاً موضع آلوده را با آب ولرم به مدت ۶۰ دقیقه شستشو دهید تا آلودگی برطرف تماس با پوست شود .سریعاً به پزشک مراجعه شود.</p>	<p>تماس با پوست</p>	
<p>هرگز به فردی که بیهوش است چیزی نخوراند . در صورت هوشیاری فرد دهان وی را با آب تمیز شستشو داده و فرد را وادار به استفراغ نکنید. به فرد هوشیار ۲۴۰ تا ۳۰۰ میلی لیتر آب بخورانید . در صورت امکان، پس از خوردن آب به فرد شیردهید .اگر استفراغ به صورت طبیعی اتفاق افتاد دوباره به فرد آب داده . به پزشک مراجعه شود.</p>	<p>بلعیدن و خوردن</p>	
<p>منبع مولد آلودگی یا فرد را به هوای آزاد برده . اگر تنفس فرد دچار اشکال شده بود به وی دستگاه اکسیژن پزشکی وصل کنید .سریعاً به پزشک مراجعه شود.</p>	<p>تنفس</p>	
<p>-</p>	<p>اطلاعات پزشکی</p>	


۶-داده های فیزیکی و شیمیایی مانند : نقطه ذوب و جوش ، چگالی ، فشار بخار ، انحلال پذیری، بو، فراریت، نقطه آتش گیری و ویژگی های ظاهری.

### جدول ۶- مشخصات فیزیکی و شیمیایی

حالت فیزیکی	مایع
شکل فیزیکی	غیرفرار، محلول شفاف
رنگ	سفید
بو	بی بو
PH	۱۲ (۰/۰۵)، ۱۳ (۰/۰۵)، ۱۴ (۰/۵)
حلالیت در آب	قابل حل است.
حلالیت در حلالهای آلی	در اتانول، متانول و گلیسرین به نسبت مساوی حل میشود.
وزن مخصوص/دانسیته	۲/۰ در ۱۵/۵ درجه سانتیگراد (محلول ۷۰-۷۳٪)
پایین ترین حد انفجار	اطلاعاتی در دسترس نمی باشد.
دمای خود آتشگیری	اطلاعاتی در دسترس نمی باشد.
نقطه اشتعال (F.P)	این ماده نمی سوزد.
نقطه ذوب (mp)	۶۲ درجه سانتیگراد (۱۴۳/۶ درجه فارنهایت)
نقطه جوش (b.p)	۱۴۰ درجه سانتیگراد (۲۸۴ درجه فارنهایت)
فشار بخار	۱۴ میلی متر جیوه
ویسکوزیته	< ۱


۷- چگونگی محافظت از بدن در برابر مواد شیمیایی.

### جدول ۷: احتیاط‌های شخصی

حفاظت پوست	دستکش، لباس و کفش مقاوم در برابر مواد شیمیایی	
حفاظت چشم	از گوگل های مخصوص مواد شیمیایی استفاده شود در بعضی موارد محافظ صورت ضروری است.	
حفاظت بدن	دستکش، لباس و کفش مقاوم در برابر مواد شیمیایی . دوش و چشم شور ایمنی در محیط های کار با این ماده الزامی است.	
حفاظت تنفسی	از ماسکهای پیشنهادی موسسه ملی ایمنی و بهداشت شغلی <sup>۱</sup> استفاده شود [7]	


۸- نماد خطرات و نشانه های خطر و ایمنی آن ها.

### جدول ۸- اطلاعات نظارتی

[C]	نمادهای خطرات	
[R۳۵]	نشانه های خطر [8]، [9] R-Phrase(s)	
[S:(۱/۳) ۲۶-۳۷/۳۹-۴۵]	نشانه های ایمنی [8]، [9] S-Phrase(s)	

۹- روش های استفاده ، نگهداری و جابجایی ماده.

### جدول ۹- جابجایی و انبار

<p>در صورت امکان از بسته های کوچک در محیط هایی که تهویه مناسب دارند استفاده نمائید . این مواد بسیار خورنده و قابلیت بالایی برای واکنش دارند . قبل از حمل و نقل، اقدامات کنترل مهندسی برای محافظت اپراتور بسیار مهم است . اپراتور می بایست به کلیه تجهیزات ایمنی فردی مورد نیاز، ایمن باشد . افرادی که با این مواد کار میکنند باید طرز کار ایمن و خطرات کار با این مواد را آموزش ببینند.</p>	<p>احتیاطات جابجایی</p>	
<p>در محیط خشک، خنک و باتهویه محیطی مناسب انبار شوند.</p>	<p>شرایط انبارداری</p>	
<p>مواد در بسته های کوچک نگهداری و انبار شوند.</p>	<p>بسته بندی مناسب</p>	

۱۰- داده های مربوط به موادی که با ماده مورد نظر واکنش می دهند.

### جدول ۱۰- پایداری و برهم کنشها

<p>پایداری معمولی . این ماده به سرعت دی اکسید کربن هوا را جذب می کند.</p>	<p>پایداری</p>
<p>آب</p>	<p>محیط های مورد اجتناب</p>
<p>این ماده به شدت با بسیاری از مواد آلی و غیر آلی واکنش داده بعنوان مثال با اسیدهای قوی، نیتروآروماتیک، ترکیبات نیتروپارافین و ارگانوهالوژن، گلیکول و پیرکسیدهای آلی</p>	<p>مواد نا سازگار</p>
<p>فیوم های سمی اکسید سدیم.</p>	<p>خطرات ناشی از تجزیه</p>
<p>به آرامی در هوای اتاق، شیشه را از بین می برد.</p>	<p>سایر اطلاعات</p>

واژه های موجود در برگه اطلاعات ایمنی مواد:

- TLV مخفف عبارت **Threshold Limit Value** به معنای "مقدار حد غلظت"
- TWA مخفف عبارت **Time Weighted Average** به معنای "مقدار میانگین غلظت در زمان"
- LD<sub>50</sub> مخفف عبارت **Lethal Dose 50%** به معنای "۵۰ درصد دوز کشنده"
- LC<sub>50</sub> مخفف عبارت **Lethal concentration 50%** به معنای "۵۰ درصد غلظت کشنده"
- R PHRASES بیانگر برچسب گذاری مخاطرات مواد شیمیایی
- S PHRASES بیانگر برچسب گذاری ایمنی مواد شیمیایی

آشنایی با علائم هشدار دهنده و خطر:



Oxidizing

Oxidizing  
اکسید کننده



Corrosive

Corrosive  
خورنده



Highly flammable

Highly  
Flammable  
قابلیت اشتعال زیاد



Extremely flammable

Extremely  
Flammable  
بشدت قابل اشتعال



Explosive

Explosive  
قابل انفجار



Dangerous for the environment

Dangerous For  
The Environment  
خطرناک برای  
محیط زیست



Irritant

Irritant  
تحریک کننده



Harmful

Harmful  
مضر



Very Toxic

Very Toxic  
خیلی سمی



Toxic

Toxic  
سمی

## عنوان آزمایش : اکسو اسیدها و نمک های ید



### ید

- عدد اتمی: ۵۳
- جرم اتمی: ۱۲۶٫۹۰۴۴۷
- نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$ : ۱۱۳٫۵
- نقطه جوش  $^{\circ}\text{C}$ : ۱۸۵٫۴
- شعاع اتمی  $\text{\AA}$ : ۱٫۳۲
- ظرفیت: ۱٫۵٫۷
- رنگ: بنفش-خاکستری تیره
- شفاف

## عنوان آزمایش جلسه ۱: تهیه پتاسیم متا پریدات از نمک پتاسیم یدات

هدف: هدف از انجام این آزمایش تهیه نمک پتاسیم متا پریدات با استفاده از پتاسیم یدات ، پتاسیم پرسولفات ، پتاسیم هیدروکسید و نیتریک اسید ۱:۱ در جلسه اول و تعیین درجه خلوص آن با استفاده از سنجش مقدار  $I_2$  به وسیله تیوسولفات سدیم با نرمالیتیه مشخص ( تیتراسیون یدومتری) در جلسه دوم می باشد.

تئوری:

ید عنصری جامد و درخشان، به رنگ آبی مایل به سیاه است که در گروه VII A (خانواده هالوژن ها) جدول تناوبی بین برم و استاتین قرار دارد. در اثر تصعید بخاری بنفش رنگ و بد بو تولید می کند. از سایر عناصر گروه هالوژن ها فعالیت کمتری داشته و با بسیاری از عناصر، ترکیباتی را ایجاد می کند. ید تنها به مقدار کمی در آب قابل حل است ولی به راحتی در کلروفرم، تتراکلرید کربن یا دی سولفید کربن حل شده و محلول های ارغوانی رنگی بوجود می آورد. از ویژگی های منحصر به فرد ید تولید رنگ آبی سیر با محلول نشاسته می باشد که در سال ۱۸۱۴ توسط جی.جی کالین کشف گردید.

ترکیبات ید دار

از ترکیبات ید می توان به اکسواسیدهای آن اشاره کرد از قبیل  $HIO$  ،  $HIO_3$  ،  $HIO_4$  ،  $H_5IO_6$  و..... که حالت های اکسایش ید به ترتیب در آن ها برابر است با:  $+۱$  ،  $+۵$  ،  $+۷$  ،  $+۷$ .

به طور کلی به اسیدهای اکسیژن دار اکسواسید می گویند و نمک های اکسو اسیدها اکسو آنیون نامیده می شود. در جدول زیر اکسو اسیدهای گروه هالوژن ها آورده شده است:

فلوئور F	کلر Cl	برم Br	ید I
HFO	HClO	HBrO	HIO
.....	HClO <sub>2</sub>	HBrO <sub>2</sub>	.....
.....	HClO <sub>3</sub>	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
.....	HClO <sub>4</sub>	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub> +H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> +H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> O <sub>9</sub>

درجه اکسیداسیون عناصر در اکسواسیدها مثبت است. البته در بین اکسواسیدها فلئور فاقد ترکیب پایدار است و همواره درجه اکسایش آن ۱- می باشد. تنها اکسو اسید فلئور HFO است که در محیط آبی ناپایدار بوده و نیمه عمر آن در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد کمتر از یک ساعت است و تجزیه می شود.

هیپوهالیداسیدها (HXO) (X= F; Cl ; Br ; I)

هیپواسیدها ، اسیدهای ضعیفی هستند و ناپایدارند و در محیط های قلیایی تسهیم نامتناسب انجام می دهند. روش عمومی برای تهیه آنها اثر هالوژن بر اکسیدجیوه است. این واکنش برای HClO کند ولی برای HBrO و HIO بسیار سریع است.

هالواسیدها (HXO<sub>2</sub>)

HIO<sub>2</sub> ظاهراً وجود ندارد و وجود HBrO<sub>2</sub> نیز مشکوک است ، تنها هالواسید شناخته شده HClO<sub>2</sub> می باشد. این اسید نسبتاً ضعیف است و به حالت آزاد نمی توان آن را جدا کرد.

هالیک اسیدها (HXO<sub>3</sub>)

کلرات ها یا از اثر گاز کلر بر محلول داغ قلیایی به دست می آیند یا از الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد حاصل می شوند. برومات ها از واکنش نمک برومید با محلول هیپوکلریت قلیایی به دست می آیند. یدات ها را می توان به دو روش تهیه نمود :

روش اول: واکنش دادن ید با پتاسیم پرمنگنات در محیط اسیدی

روش دوم : واکنش پتاسیم یدید با پتاسیم پرمنگنات در محیط آبی

در بین هالیک اسیدها تنها یدیک اسید به حالت آزاد شناخته شده است و جسم جامد سفید رنگ می باشد. از اکسایش ید توسط ازون ، هیدروژن پروکسید و سایر اکسنده های قوی تهیه می شود. کلیه هالیک اسیدها اکسنده و اسیدهای قوی می باشند. یون های هالات - XO<sub>3</sub> هر می شکل هستند

هرچه عدد اکسایش هالوژن بزرگتر باشد قدرت اسیدی بیشتری دارد، قدرت اسیدی اکسو اسیدها به شکل زیر است:

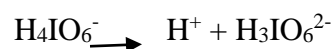


هرچه هالوژن الکترونگاتیوتر باشد ، خاصیت اسیدی آن بیشتر است. به همین جهت قدرت اسیدی هیپوهالید اسیدها به ترتیب زیر است:



پریدات ها را از اکسایش یدات ها به وسیله هیپوکلریت در محلول های غلیظ هیدروکسید سدیم تهیه می کنند. پریدیک اسید HIO<sub>4</sub> در محلول به صورت یون چهاروجهی ( متا ) IO<sub>4</sub><sup>-</sup> وجود دارد. نمونه

های آب پوشیده اصطلاحاً " ارتوپریدات " نامیده می شوند. تعادل های اصلی در محلول های اسیدی عبارتند از:



از ترکیبات ید دار می توان به پتاسیم یدات ( Potassium iodate ) با فرمول شیمیایی  $\text{KIO}_3$  اشاره نمود با جرم مولی  $214/001 \text{ g/mol}$ . این ماده که یک ترکیب شیمیایی یونی است و از یون های  $\text{K}^+$  و  $\text{IO}_3^-$  با نسبت ۱:۱ به صورت پودر بلوری سفید رنگ وجود دارد.

یکی دیگر از مشتقات مهم ید در داروسازی و ضد عفونی کننده ها و صنعت پلیمر پتاسیم یدید می باشد. این ترکیب برخلاف پتاسیم یدات به نور مستقیم و رطوبت حساس بوده و غالباً تحت چنین شرایطی به ید مولکولی اکسید می گردد و رنگ آن از سفید به زرد کم رنگ تغییر می یابد.

وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
ترازو	پتاسیم یدات ( $\text{KIO}_3$ )
بشر $250^\circ \text{C}$	پتاسیم پراکسودی سولفات ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )
هم زن شیشه ای	پتاسیم هیدروکسید ( $\text{KOH}$ )
هیتر	نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) ۱:۱
حمام آب گرم ( بن ماری)	یخ
استوانه مدرج	
پیپت	
قیف بوخزر	
ارلن خلاء	
پیست آب مقطر	
شیشه ساعت	

## شرح آزمایش

### روش کار: تهیه پتاسیم متاپریدات از پتاسیم یدات

۲/۵ گرم پتاسیم یدات را در ۲۵ میلی لیتر آب مقطر در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری حل کنید و روی هیتر برقی بجوشانید. محلول جوشیده را از روی هیتر پایین آورده و سپس به آن سریعا ۴ گرم پتاسیم پراکسودی سولفات اضافه کنید. محلول را با همزن شیشه ای هم زده تا کاملا" حل شود( سرعت عمل در این مرحله بسیار مهم است) ، حال نیمی از ۳ گرم پتاسیم هیدروکسید توزین شده را اضافه کنید و محلول را هم بزنید ، بشر را مجددا" روی هیتر گذاشته و باقی مانده های پتاس را همراه هم زدن اضافه نمایید. آنگاه مخلوط را به مدت ۲۰ دقیقه روی حمام آب گرم ( بن ماری) قرار دهید (هر از چندگاه محلول را هم بزنید). پس از این زمان محلول پتاسیم دی مزوپریدات به همراه رسوب پتاسیم سولفات تشکیل می شود.

۲۵ میلی لیتر آب مقطر به محلول اضافه کرده و محلول را سرد کنید( در محیط آزمایشگاه). رسوب سفید تشکیل شده (پتاسیم سولفات) را به کمک قیف بوخنر صاف کنید. محلول عاری از رسوب زیر صافی را به بشر ۱۰۰ میلی لیتری منتقل کرده ریخته و در حمام یخ قرار دهید.

**نکته:** ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۱:۱ را از اسید نیتریک غلیظ تهیه کنید.

حال به تدریج به محلول درحمام یخ، با قطره چکان نیتریک اسید ۱:۱ تهیه شده را اضافه کنید تا رسوب سفید رنگ (پتاسیم متاپریدات) تشکیل گردد. برای اطمینان از پایان واکنش و تشکیل حداکثر رسوب تست رسوب گیری را انجام دهید. رسوب سفید را به کمک قیف بوخنر جدا کرده ، آن را در دسی کاتور قرار دهید تا در طی یک هفته خشک شود. ( کاغذ صافی را حتما" وزن نمایید).

تست رسوبگیری:

بشر محتوی محلول را از حمام یخ خارج کرده و بر روی سطح صافی گذاشته تا کاملا ته نشین شده و دوفازی گردد، فاز رویی محلول شفاف و فاز زیری رسوب سفید رنگ. حال یک قطره از اسید نیتریک

۱:۱ را اضافه کرده ، اکنون چشم خود را در امتداد بشر قرار داده و حرکت قطره را در فاز شفاف دنبال نمایید . دو حالت روی می دهد . الف) اگر اطراف قطره ریخته شده کدر شد یعنی هنوز رسوب دارید پس ظرف بشر را به حمام یخ برگردانده و آزمایش را ادامه دهید ب) در حالت بعدی اگر اطراف قطره ریخته شده کاملا شفاف و حالت تغلیظی بود ، نشان دهنده این است که رسوب گیری کامل بوده و حداکثر رسوب ایجاد شده است و واکنش را باید خاتمه داد.



نکات ایمنی:



- پتاسیم هیدروکسید به کار رفته در آزمایش خاصیت خوردگی هم روی پوست و هم برای وسایلی مانند ترازو دارد ، به هنگام کار حتما دستکش به دست داشته باشید و اگر روی ترازو ریخته شد بلافاصله با برس ، صفحه ترازو را تمیز نمایید.
- نیتریک اسید ۱:۱ باید از اسید غلیظ تهیه شود ، هنگام برداشتن اسید حتما از پی پت سرنگی استفاده کنید.

## عنوان آزمایش جلسه ۲: تعیین درصد خلوص پتاسیم متاپریدات

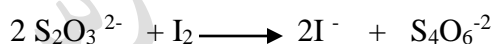
تئوری:

اسید های پریدیک اکسنده های قوی و فعال می باشند. با استفاده از این خاصیت می توان میزان خلوص اسید تهیه شده را تعیین کرد. پریدیک اسید ( $\text{HIO}_4$ ) در محیط اسیدی بر اساس واکنش زیر تجزیه می شود:



در روش غیر مستقیم ید سنجی، یک محلول استاندارد سدیم تیوسولفات یا آرسینک III را برای تیتر کردن یدی که در اثر واکنش یک حجم اکسنده با مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم یدید آزاد می شود، به کار می گیرند. مقدار ید تشکیل شده از لحاظ شیمیایی معادل با مقدار عامل اکسنده است و لذا به عنوان پایه ای برای تجزیه به کار می رود.

در این آزمایش ید آزاد شده در واکنش را می توان با استفاده از محلول سدیم تیوسولفات  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  سنجید. واکنش ید با تیوسولفات را می توان به صورت زیر در نظر گرفت:



یون یدید یک عامل کاهنده ی نسبتاً موثری است که به طور وسیعی برای تجزیه ی اکسنده ها به کار می رود. به طور کلی به واکنش هایی که در آن ید اکسید می گردد، یعنی ید از محلول یدیدها آزاد می گردد "یدومتری" گویند. روش های زیادی بر اساس خواص کاهندگی یون یدید استوارند. ید که محصول واکنش است، معمولاً با محلول استاندارد تیوسولفات تیتر می شود.

شرایط تیتراسیون یدومتری

۱- تیتراسیون در محیط قلیایی انجام نمی شود چون در این صورت ید به هیپو یدات و یدید تبدیل می شود و علاوه بر این غلظت ید هم کمتر می شود و از بین می رود.

۲- ید يك مولکول غیر قطبی است و در حلال های قطبی مثل آب حل نمی شود چون تیتراسیون هایی که انجام می دهد هم در حلال آبی است پس برای حلالیت ید از پتاسیم یدید استفاده می شود که تشکیل کمپلکس تری یدید می دهد. اکثر محلول های تری یدید رنگ زرد قهوه ای دارند.

۳- سرعت انحلال ید در محلول پتاسیم یدید کند است، مخصوصاً هنگامی که غلظت یدید کم باشد. در نتیجه، لازم است که از محلول غلیظ یدید استفاده شود تا کاملاً ید را حل کنند به عبارتی از مقدار سه برابری پتاسیم یدید استفاده می شود.

۴- متداول ترین شناساگری که برای ید سنجی به کار برده می شود يك تعلیق آبی نشاسته است. (چسب نشاسته) که يك رنگ آبی تند به يك محلول محتوی مقداری جزئی از یون تری یدید می دهد.

وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
ارلن ۲۵۰ cc	رسوب سنتزی پتاسیم متا پریدات
همزن شیشه ای	پتاسیم یدید
بورت ۵۰ cc	کلریدریک اسید غلیظ
پیست آب مقطر	محلول تیترازول سدیم تیو سولفات 0/1 N

## شرح آزمایش



### روش کار: تعیین درصد خلوص متاپریدات سنتزی

دقیقاً ۱۰۰ میلی گرم از نمک خشک، پتاسیم متاپریدات ( $KIO_4$ ) سنتزی را وزن کرده و درارلن مایر ۲۵۰ ml در ۱۰۰ ml آب مقطر حل کنید. به آن ۳ گرم پتاسیم یدید ( $KI$ ) افزوده و برای کامل شدن واکنش به این محلول ۱ ml کلریدریک اسید غلیظ اضافه کنید تا یدات با یدید و کلریدریک اسید ترکیب شده و ید آزاد کند. مجموعه را به مدت ۵ دقیقه به حال خود بگذارید. در این مرحله پریدات به ید تبدیل می شود. ید آزاد شده باعث رنگ قرمز - قهوه ای محلول می شود. حال محلول را به وسیله تیترانت سدیم تیوسولفات ( $0/1 N$ ) داخل بورت تیتر کنید. ابتدا محلول زرد شده که باید تا آخرین نشانه رنگ زرد از بین برود تیتر را ادامه دهید. حجم سدیم تیوسولفات ( $v$ ) مصرف شده را یادداشت کنید. با استفاده از حجم محلول سدیم تیوسولفات مصرف شده مقدار پتاسیم متا پریدات را به دست آورید. (برای تیتراسیون از محلول چسب نشاسته به عنوان معرف در صورت لزوم می توانید استفاده کنید).

نکات ایمنی: 

- هنگام برداشتن کلریدریک اسید غلیظ حتما از پی پت سرنگی استفاده کنید.

## نتایج خام:

وزن کاغذ صافی	گرم.....
وزن کاغذ صافی + رسوب	گرم.....
وزن خالص رسوب پتاسیم متاپریدات	گرم.....
حجم سدیم تیوسولفات مصرفی	میلی لیتر.....

### موارد خواسته شده در گزارش کار

- ۱- واکنش تهیه پتاسیم متا پریدات را بنویسید. (واکنش ها باید موازنه باشد)
- ۲- عامل محدود کننده را مشخص نمایید.
- ۳- راندمان ماده سنتزی را محاسبه نمایید.
- ۴- واکنش های روی داده به هنگام آنالیز متاپریدات پتاسیم را بنویسید و موازنه کنید.
- ۵- درصد خلوص پتاسیم متا پریدات را تعیین کنید.

پیوند I-I از پیوندهای Br-Br و Cl-Cl سست تر است. جای تأسف است که مولکولهای دو اتمی این هالوژن‌ها، هر چه بزرگ تر می شوند، ارتباطشان ضعیف تر و پیوندشان سست تر می شود

## بررسی ترکیبات منگنز



### منگنز

عدد اتمی: ۲۵

جرم اتمی:  $54.9380 \text{ g/mol}^{-1}$

نقطه ذوب:  $1246^{\circ}\text{C}$

نقطه جوش:  $2061^{\circ}\text{C}$

شعاع اتمی:  $127 \text{ pm}$

ظرفیت:  $2+$

رنگ: نقره ای

### عنوان آزمایش جلسه ۳: تهیه پرمنگنات پتاسیم از سنگ معدن پیرولوزیت

هدف: هدف از این آزمایش تهیه پتاسیم پرمنگنات از سنگ معدن پیرولوزیت به روش ذوب قلیایی و همچنین تعیین در صد  $MnO_2$  در سنگ معدن مورد استفاده به کمک تیتراسیون می باشد.

#### تئوری:

منگنز بصورت اکسید فلزی (پیرولوزیت  $MnO_2$  و هوسمانیت  $Mn_3O_4$ ) در پوسته زمین فراوان است ترکیبات طبیعی آن به صورت اکسیدهای آبدار و کربنات است. برای استخراج فلز، اکسیدهای آبدار را برشته کرده و سپس به وسیله کربن کاهش می دهند.



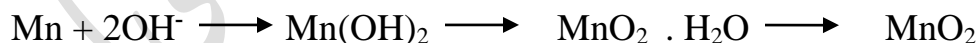
عمل کاهش به وسیله آلومینیوم نیز انجام می گیرد.



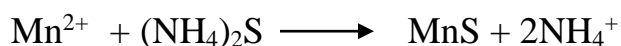
فلز ناخالص را می توان به روش الکترولیز خالص کرد.

از نظر شیمیایی منگنز بسیار واکنش پذیر و فعال است. بطور مستقیم با بیشتر نافلزات مانند: هالوژن ها، اکسیژن، گوگرد، نیتروژن و کربن در گرما ترکیب می شود. منگنز حالت های اکسایش +۲ تا +۷ را دارد ( $Mn^{7+}$ ،  $Mn^{6+}$ ،  $Mn^{4+}$ ،  $Mn^{3+}$ ،  $Mn^{2+}$ ).

❖ نمک های منگنز (II) جزء پایدارترین نمک ها به شمار می آیند. بجز کربنات و فسفات منگنز بقیه نمک های منگنز (II) در آب حل می شوند و محلول میخکی رنگی ایجاد می کنند. منگنز (II) با سدیم هیدروکسید رسوب سفید ژلاتینی  $Mn(OH)_2$  می دهد.



با سولفید آمونیم رسوب صورتی رنگ  $MnS$  می دهد.



❖ نمک های منگنز (III) از اکسایش محلول نمک های منگنز (II) توسط پرسولفات و یا کاهش به وسیله پتاسیم پرمنگنات تهیه می شوند. کاتیون  $Mn^{3+}$  در آب به آسانی کاهش می یابد از این رو نمی توان محلول های غلیظی از آن تهیه کرد. از هالیدهای آن تنها  $MnF_3$  شناخته شده است.

❖ نمک های منگنز (IV)

❖  $MnO_2$  دی اکسید منگنز است که در طبیعت به نام پیرولوزیت نامیده می شود و از آن فلز منگنز استخراج می شود. این ماده از ترکیبات مهم شیمیایی است که کاربردهای گسترده ای دارد از جمله: تهیه الیاز فرو منگنز ، بی رنگ کردن شیشه، ساخت باتری های خشک، ماده خشک کننده در رنگ سازی ، تهیه منگنات و پرمنگنات و.....

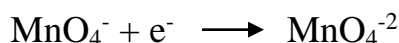
❖ نمک های منگنز (VI)

این حالت اکسایش منگنز تنها به صورت نمک منگنات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی با رنگ سبز تیره شناخته شده اند. تنها در محلول قلیایی پایدار است . محلول آن در محیط اسیدی به پرمنگنات تبدیل می شود.



❖ نمک های منگنز (VII)

پتاسیم منگنات از واکنش دی اکسید منگنز با پتاس یا کربنات پتاسیم در مجاورت هوا و سایر اکسنده ها مانند نیترات پتاسیم به دست می آید. منگنات پتاسیم جامد سبز رنگ است که در آب حل شده و با عبور دی اکسید کربن، کلر یا اوزون از محلول به پرمنگنات تبدیل میشود. بلور پتاسیم پرمنگنات تقریباً سیاه رنگ است و یون آن ارغوانی پر رنگ می باشد. در آب محلول ولی ناپایدار است و در محیط اسیدی به آرامی تجزیه می شود . در محیط های خنثی و قلیایی و در تاریکی تقریباً پایدار است. واکنش پتاسیم پرمنگنات در در محیط های اسیدی ، خنثی و قلیایی به صورت زیر است:



پتاسیم پرمنگنات بر اثر گرمای شدید، به منگنات پتاسیم، دی اکسید منگنز و اکسیژن تبدیل

میشود .



مواد مورد نیاز	وسایل مورد نیاز
سنگ معدن پیرولوزیت	ارلن $250^\circ\text{C}$
سولفات فروی اسید سولفوریکی	همزن شیشه ای
محلول پتاسیم پرمنگنات استاندارد	بورت $50^\circ\text{C}$
آب مقطر	مزور $100^\circ\text{C}$
	حمام بخار آب (بن ماری)
	پیست آب مقطر

### شرح آزمایش

روش کار: تعیین درصد  $\text{MnO}_2$  در سنگ معدن پیرولوزیت

۰/۱ گرم از سنگ معدن پیرولوزیت را در ارلن  $250^\circ\text{C}$  ریخته و به آن ۲۵ میلی لیتر سولفات فروی اسید سولفوریکی ۰/۱ نرمال و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر (ارلن نمونه) بیفزایید در ارلن  $250^\circ\text{C}$  دیگری ۲۵ میلی لیتر سولفات فروی اسید سولفوریکی ۰/۱ نرمال و ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر (ارلن شاهد) ریخته و هر دو ارلن را همزمان روی حمام آب گرم به مدت یک ساعت گرم کنید. در بورت پرمنگنات پتاسیم استاندارد ۰/۱ نرمال ریخته ، ابتدا ارلن شاهد (بلانک) را در مجاورت تیرانت تیترا کنید تا رنگ محلول از بی رنگ به زرد و سپس به صورتی پوست پیازی تغییر رنگ دهد که نشان دهنده نقطه پایان واکنش است. در این حالت حجم مصرفی پرمنگنات را یادداشت کنید. حال محلول نمونه را در مجاورت تیرانت تیترا نمایید تا رنگ صورتی پوست پیازی ایجاد شود. حجم مصرفی پرمنگنات جهت رسیدن به نقطه پایانی را یادداشت نمایید.

اگر مقدار پرمنگنات پتاسیم مصرفی برای سولفات فرو  $V_1$  و برای نمونه  $V_2$  باشد مقدار سولفات فروی مصرفی برای احیای  $MnO_2$  به  $Mn^{+2}$  برابر  $V_1 - V_2$  خواهد شد.

گزارش داده ها:

..... میلی لیتر	حجم مصرفی پتاسیم پرمنگنات ۰/۱ نرمال برای بلانک
..... میلی لیتر	حجم مصرفی پتاسیم پرمنگنات ۰/۱ نرمال برای نمونه

## عنوان آزمایش جلسه ۴: تهیه پتاسیم پرمنگنات و بررسی خواص پتاسیم پرمنگنات

### تئوری:

اکسید منگنز  $MnO_2$  را در حضور يك قليا مانند پتاسیم هیدروکسید یا پتاسیم کلرات حرارت داده تا اکسید شود، ماده حاصل از این اکسیداسیون پتاسیم منگنات ( $K_2MnO_4$ ) است که به رنگ سبز تیره مایل به سیاه خواهد بود؛ رسوب را در آب حل کرده و گاز دی اکسید کربن از آن عبور داده تا تبدیل منگنات به پرمنگنات تسریع شود. به کمک اکسایش اکسید کننده های قوی مثل دی اکسید سرب و سدیم بیسموتات در محیط اسیدی هم می توان یون منگنات را به یون چهاروجهی پرمنگنات ارغوانی تبدیل نمود. پرمنگنات پتاسیم یک عامل اکسیدکننده قوی است که در شیمی تجزیه کاربرد دارد. این یون ناپایدار بوده و در محیط اسیدی به خودی خود طبق واکنش زیر به کندی تجزیه می شود.



پتاسیم پرمنگنات به عنوان عامل اکسید کننده در تولید صنعتی ساخارین و بنزوئیک اسید کاربرد دارد، همچنین برای تصفیه آب و به عنوان ماده ضد عفونی کننده نیز به کار می رود



### شرح کار بخش اول

روش کار: تهیه پرمنگنات پتاسیم به روش ذوب قلیایی (بخش اول)

جهت انجام آزمایش ۲/۸ گرم سنگ معدن پیرولوزیت را داخل بوته استیلی کاملاً خشک ریخته و به آن ۳/۲ گرم پتاس اضافه کنید، این دو ماده را کاملاً باهم مخلوط کنید. حال به کمک گیره

فلزی بوته استیلی را روی مثلث چینی با شعله مستقیم حرارت دهید تا مخلوط ذوب شود. در این حالت بوته را از روی شعله برداشته و به کمک اسپاتول نمونه مذاب را کاملاً به جداره های ظرف بمالید و پخش کنید، این کار را جهت تماس هرچه بیشتر نمونه و اکسیژن هوا انجام می دهید. مجدداً بوته را روی شعله گذاشته و شروع به ماساژ دادن نمونه و خشک کردن آن نمایید. اگر عمل اکسیژن دهی را درست انجام داده باشید نمونه باید سبز رنگ شده باشد، برای اطمینان از تبدیل آن به اندازه نوک اسپاتول از نمونه ته ظرف را برداشته و در ۲ میلی لیتر آب مقطر حل کنید اگر محلول سبز تیره تا ارغوانی شد نشان دهنده اکسید شدن نمونه است در غیر این صورت نمونه سیاه رنگ حاصله نشان دهنده عدم تبدیل نمونه است پس نمونه را با کمی آب مقطر مرطوب کرده و عمل اکسیژن دهی را روی شعله تکرار نمایید. پس از اطمینان از تبدیل نمونه به منگنات سبز رنگ به کمک ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر جوش نمونه را حل کرده و از بوته جدا کنید، محلول حاصله را در بشری ریخته و تحویل مسئول آزمایشگاه دهید.

#### ادامه کار:

در آزمایش جلسه گذشته دی اکسید منگنز (سنگ معدن پیرولوزیت) با پتاسیم هیدروکسید در مجاورت عامل اکسنده ذوب گردیده و محلول پتاسیم منگنات سبز رنگ تهیه شد. رنگ سبز تیره محلول مربوط به یون منگنات (VI) می باشد. برای تبدیل آن به پرمنگنات به روش زیر عمل می گردد.

#### روش کار: تبدیل پتاسیم منگنات به پتاسیم پر منگنات (بخش دوم)

محلول پتاسیم منگنات سبز رنگ بعد از چند روز به پرمنگنات ارغوانی تغییر رنگ می دهد، در این آزمایش هدف تبدیل منگنات پتاسیم به پرمنگنات پتاسیم می باشد به همین جهت به محلول داخل بشر گاز کربن دی اکسید تزریق کنید این کار را به مدت ۱۰ دقیقه ادامه دهید. محلول داخل ظرف به رنگ ارغوانی تیره در می آید که همان پتاسیم پرمنگنات می باشد. برای خالص سازی پتاسیم پرمنگنات سنتزی محلول را به کمک قیف بوخزر و کاغذ صافی، صاف نمایید. قسمت عمده ناخالصی باقی مانده بر روی کاغذ صافی مربوط به سنگ معدن پیرولوزیت واکنش نداده است. برای انتقال محلول پرمنگنات می توان از آب مقطر استفاده نمود. محلول را داخل بالون ژوزه ۲۵۰ میلی لیتری ریخته و با آب مقطر

به حجم برسانید. رسوب جمع شده بر روی کاغذ صافی را تحویل مسئول آزمایشگاه دهید. حال باید غلظت ماده سنتزی را به دست آورید، جهت این کار روش تیتراسیون را به کار ببرید.

تعیین راندمان پتاسیم پرمنگنات به روش تیتراسیون منگانومتری

برای تعیین غلظت پتاسیم پرمنگنات از اگزالیک اسید با درجه استاندارد اولیه استفاده می شود. ابتدا در محلول های اسیدی پرمنگنات ، اگزالیک اسید اکسید شده و به دی اکسید کربن و آب تبدیل می شود. البته این واکنش سریع نیست و در درجات حرارت بالا باید انجام شود که آن هم باید توسط منگنز (II) کاتالیز گردد. شیمیدان های مختلفی واکنش بین پتاسیم پرمنگنات و اگزالیک اسید را بررسی کرده اند که می توان به نام دو نفر از آن ها اشاره کرد ، مک براید ( Mc Bride ) و فولر و برایت ( Fowler & Bright ) .

**الف) روش مک براید:** در این روش اگزالیک اسید به آرامی در درجه حرارت بین ۶۰-۹۰ درجه با پرمنگنات تیترا می شود تا رنگ ضعیف صورتی پرمنگنات باقی بماند . در این روش ۰/۱ تا ۰/۴ درصد کمتر پرمنگنات مصرف می شود زیرا بخشی از اگزالیک اسید توسط هوا اکسایش می یابد.

**ب) روش فولر و برایت :** در این روش ۹۵-۹۰ درصد پرمنگنات به سرعت به اگزالیک اسید سرد اضافه می شود ، سپس محلول تا درجه حرارت ۶۰-۵۵ درجه حرارت داده شده و تیترا می شود. هر چند در این روش اکسایش اگزالیک اسید توسط هوا به حداقل می رسد و نتایج دقیق تری به دست می آید ، ولی این عیب را دارد که باید نرمالینه تقریبی پرمنگنات مشخص باشد.

در هر حال روش مک براید جواب ها کاملا مناسب برای آزمایش های متداول است.

برای انجام آزمایش بخشی از محلول پتاسیم پرمنگنات به حجم رسانده سنتزی را داخل بورت کاملا تمیز ۵۰ میلی لیتری بریزید . در ظرف ارلن ۱۰ میلی لیتر اگزالیک اسید ۰/۱ نرمال و ۱۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۴ نرمال ریخته و ارلن را به مدت ۱۰ دقیقه بر روی حمام بخار آب با دمای ۶۰ درجه سانتیگراد حرارت دهید. آنگاه ارلن را در مجاورت پتاسیم پرمنگنات داخل بورت تا ظهور رنگ ارغوانی کم رنگ تیترا نمائید. حجم مصرفی پتاسیم پرمنگنات سنتزی را یادداشت نموده و از طریق آن راندمان کار را محاسبه نمائید.



بررسی خواص پرمنگنات پتاسیم:

محلول رقیقی از پرمنگنات ارغوانی رنگ را در ۴ لوله آزمایش ریخته و آن ها را با اسید سولفوریک اسیدی کنید. اکنون:

(الف) به یکی از لوله ها محلولی از سولفات آهن اضافه کنید ، مشاهدات خود را یادداشت نمایید.

(ب) به یکی دیگر از لوله ها محلولی از پتاسیم یدید ۰/۱ مولار اضافه کنید و مشاهدات خود را یادداشت نمایید.

(ج) به لوله آزمایش سوم محلولی از سدیم نیتريت اضافه کرده و مشاهدات خود را بنویسید.

(د) سرانجام به لوله آزمایش چهارم محلولی از کلریدریک اسید غلیظ اضافه کرده و تغییرات حاصله را یادداشت کنید.

نتایج خام:

میلی لیتر.....	حجم پتاسیم منگنات مصرفی برای بلانک
میلی لیتر.....	حجم پتاسیم منگنات مصرفی برای نمونه
میلی لیتر.....	حجم پتاسیم منگنات مصرفی برای نمونه سنتزی

جدول مشاهدات :

مشاهدات تغییر رنگ	ترکیب مورد آزمایش پتاسیم پرمنگنات اسیدی
	با محلول فرو سولفات
	با محلول پتاسیم یدید ۰/۱ مولار
	با محلول سدیم نیتریت
	با محلول کلریدریک اسید غلیظ

موارد خواسته شده در گزارش کار

- ۱- کلیه واکنش های مربوط به تهیه پتاسیم پرمنگنات همراه با موازنه کامل.
- ۲- نیمه واکنش های اکسید و احیا مربوط به تعیین درصد خلوص سنگ معدن پیرولوزیت.
- ۳- محاسبات مربوط به تعیین درصد خلوص سنگ معدن پیرولوزیت.
- ۴- تعیین راندمان پتاسیم پرمنگنات سنتزی.
- ۵- واکنش های روی داده در بررسی خواص پتاسیم پرمنگنات.

بکوش تا درصد خلوص خود را به حد اعلاى خودش  
برسانی ؛  
... زیرا که تو کلمه انسانیت را یدک می کشی  
و این زیباترین کلمه آفرینش است

## ترکیبات کروم



### کروم

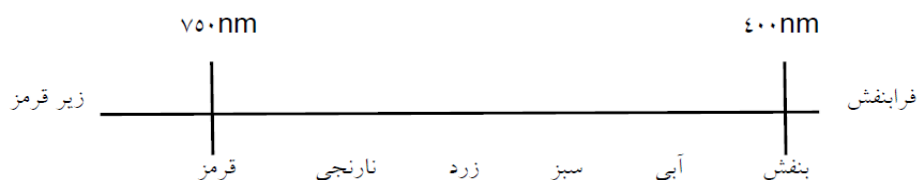
- عدد اتمی: ۲۴
- جرم اتمی: ۵۱٫۹۹
- نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$ : ۱۸۵۷
- نقطه جوش  $^{\circ}\text{C}$ : ۲۶۷۲
- شعاع اتمی  $\text{\AA}$ : ۱٫۸۵
- ظرفیت: ۲ و ۳
- رنگ: نقره - خاکستری براق با جلا فلزی بالا

## عنوان آزمایش جلسه ۵: تهیه رنگدانه های زرد کروم و نارنجی کروم

هدف: هدف از این آزمایش سنتز چند رنگدانه (پیگمان) معدنی و تعیین درصد خلوص آن ها می باشد.

### تئوری رنگ:

نور از جنس امواج الکترومغناطیس است و طیف گسترده ای از طول موج های مختلف را در بر می گیرد. چشم فقط قادر به دیدن نور سفید است که امواجی با طول موج ۴۰۰ تا ۷۵۰ نانومتر را در می گیرد و " طیف نور مرئی " نامیده می شود. ارتباط بین رنگ و طول موج را در شکل زیر مشاهده می کنید.



مواد رنگی به طور کلی به دو گروه رنگ و رنگدانه یا پیگمنت طبقه بندی می شوند:

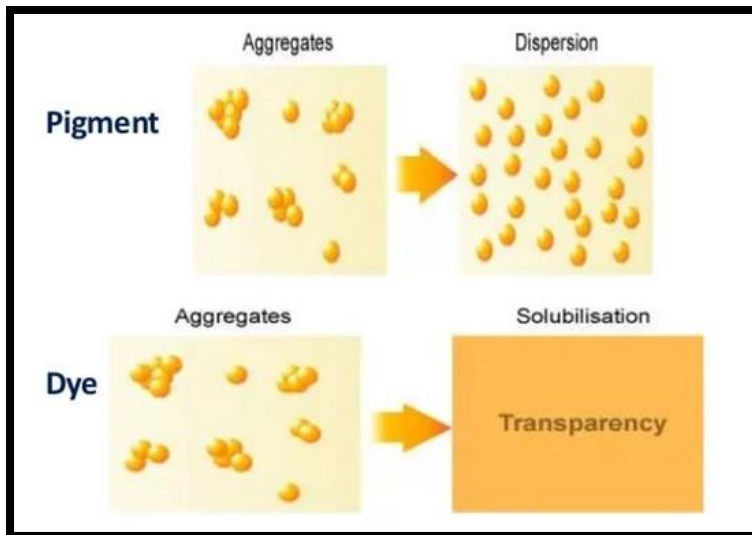
رنگ ها در محدوده طیف نور مرئی قرار دارند. تاثیر نور بر روی اشیاء مختلف می تواند با بروز رنگ سفید ، سیاه و یا رنگ های مختلف همراه باشد.

حالت اول: نور از روی سطح شیء منعکس یا پراکنده می شود در نتیجه به صورت رنگ سفید ظاهر می شود. حالت دوم: حال اگر نور کاملا جذب سطح شیء شود به رنگ سیاه آشکار می گردد.

حالت سوم: وقتی نور به سطح شیء می تابد بعضی از طول موجها ی مشخص را جذب می کند و برخی را منعکس می کند، در نتیجه شیء رنگی به نظر می آید.

رنگدانه ها رنگی را ایجاد می کنند که خودشان نیز به همان رنگ هستند چون آن ها به صورت انتخابی طول موج های معینی از نور مرئی را جذب و منعکس میکنند.

رنگدانه (پیگمنت) ها با رنگ ها متفاوت هستند. رنگدانه ها ،دانه های رنگی بوده که فقط سطح اجسام را رنگی می کنند ، در حالی که رنگ ها باید جذب ماده مورد رنگرزی شوند.



تفاوت نوع پراکندگی رنگ و رنگدانه

### تعریف رنگدانه (پیگمان):

رنگدانه یا پیگمان ذرات جامدی هستند که در رنگ پراکنده شده و ویژگی های خاصی ایجاد می کنند که این ویژگی ها ی خاص عبارتند از : رنگ ظاهری، پوشانندگی، استحکام و محافظت سطوح فلزی در برابر خوردگی. معمولا ترکیباتی به نام رنگدانه یار نیز به صورت نامحلول در رنگپایه وجود دارند که نقش آنها تعدیل کننده و اصلاح خواص رنگ مورد نظر می باشد.

همانطور که اشعه ماوراء بنفش بر روی پیوندهای شیمیایی اثر گذاشته و باعث شکستن برخی پیوندها می شود. در مورد رنگدانه ها هم این اتفاق می افتد و باعث تیرگی و یا زرد شدگی آنها می شود. و به عبارتی آرایش رنگی رنگدانه تغییر می کند. پایداری رنگدانه در مقابل نور به عواملی مانند ، ساختار شیمیایی ، درجه خلوص ، شرایط فیزیکی و..... بستگی دارد.

### دسته بندی رنگدانه ها:

بر اساس خواص شیمیایی رنگدانه ها به دو دسته معدنی و آلی تقسیم می شوند، که هر یک از این دو گروه می توانند بر اساس نوع تولیدشان طبیعی و مصنوعی ( سنتزی) باشند.

**رنگدانه های آلی** از هیدروکربن های آروماتیک تهیه می شوند و شامل گروه های آزو با ایجاد فام های نارنجی و قرمز و زرد و گروه های فتالوسیانین با فام های آبی و سبز هستند و به دلیل مقاومت بالا در برابر عوامل گوناگون رنگدانه ارزشمندی می باشند.

**رنگدانه های معدنی** یا از نوع رنگدانه سفید بوده که یکی از خانواده های مهم آن ، تیتانیوم دی اکسید می باشد یا از خانواده اکسید آهن هستند که فام های زرد ، قرمز، قهوه ای و سیاه ایجاد می کنند ، البته رنگدانه های کروم هم وجود دارند که فام هایی مانند زرد ، نارنجی و سبز کروم ایجاد می کنند. و همینطور رنگدانه معدنی پرکاربرد آبی با نام اولترامارین .

رنگ دانه های طبیعی معمولاً از پوسته زمین استخراج می شوند ولی رنگدانه های مصنوعی پس از فرایندهای شیمیایی از اجزای دیگر ساخته می شوند و به علت شکل بلوری و دانه بندی مطلوب و خلوص بالا از رنگدانه های طبیعی مرغوب تر هستند.

#### تفاوت های رنگدانه های معدنی و آلی

رنگدانه معدنی	رنگدانه آلی
-	درخشنده تر
استحکام بیشتر و پایدارتر	-
مقاوم در برابر خوردگی	-
مقاوم در دماهای بالا	نوب و تجزیه در دماهای پایین
پیوندهای ظرفیتی پایدارتر در برابر UV	ناپایدار در برابر UV
حاوی رنگدانه های سفید و سیاه	-
بیشتر مواقع سمی	سالم و غیر سمی

#### خصوصیات رنگدانه ها:

##### ۱- حلالیت رنگدانه ها:

الف) قابلیت حلالیت رنگدانه ها در آب

اکثر رنگدانه های معدنی و آلی در آب نامحلولند به جز دو یا سه مورد.

ب) قابلیت حلالیت رنگدانه ها در روغن ها ، رزین ها و حلال ها

رنگدانه های معدنی در حلال ها ، روغن ها و رزین ها نامحلول هستند. ولی میزان حلالیت رنگدانه های آلی در این مواد به طبیعت و گروه های استخلافی مولکول های آنها بستگی دارد.

##### ۲- ساختار کریستالی

همه رنگدانه ها ، به استثنای موارد نادر ، ساختارهای بلوری ثابتی دارند که نه تنها اندازه و شکل آنها بلکه رنگ آنها را نیز تعیین می کند

##### ۳- شکل ذرات

شکل یک ذره توسط ترکیب شیمیایی و ساختار بلوری آن تعیین می شود. ذرات اولیه معمولاً کروی نیستند اما اشکال مختلفی مانند گره ای ، کروی ، منشوری و استوانه ای دارند.

#### ۴- اندازه ذرات

اندازه ذرات رنگدانه بر رنگ ، روشنایی ، شفافیت و توزیع ذرات و پایداری پراکندگی آن تأثیر می-گذارد. هرچه این ذرات کوچکتر باشند ، انرژی سطح آنها بیشتر خواهد بود و احتمال جمع شدن آنها با هم بیشتر شده و سطح بیشتری را در برابر نور نشان می دهند. و قدرت رنگ آمیزی بیشتری به آنها می بخشد.

#### تأثیر اندازه ذرات در خواص رنگدانه ها:

اندازه ذرات یک رنگدانه بر روی خصوصیات مانند درخشندگی ، قدرت پوشش دهندگی ، ته نشینی و یکنواختی تأثیر گذار است. حداقل اندازه ذرات پیگمان که پخش نور و پوشانندگی عالی نشان می دهد بین  $0/2$  تا  $0/4$  میکرون است یعنی نصف اندازه طول موج نوری که بر آن می تابد. در پایین تر از این محدوده ذرات قابلیت انعکاسی خود را از دست می دهند و در مقادیر بالاتر این محدوده هم با کاهش انعکاس نور قدرت پوشش دهی کم می شود و در نتیجه برای پخش رنگدانه در رنگ به عملیات بیشتری نیاز است.

#### کاربرد رنگدانه ها:

در تهیه لاک ، انواع رنگ های روغنی، رنگ های سلولزی، رنگ های پلاستیکی ، مرکب های چاپ ، رنگرزی کاغذ، حفاظت تاسیسات آهنی و صنایع پوششی و..... به کار می روند.

#### رنگدانه زرد کروم ( سرب کرومات)

این رنگدانه یا به تنهایی کاربرد دارد یا با سایر نمک های سرب مخلوط شده و پیگمان هایی از زرد کم رنگ تا لیمویی و نارنجی ایجاد می کند. با کنترل عواملی مانند مواد خام اولیه ، غلظت واکنش دهنده ها ، دما ، اسیدی یا قلیایی بودن محلول هنگام رسوب گیری ، نوع هم زدن و مخلوط کردن می توان رنگ دلخواه را به دست آورد. رابطه بین سرب کرومات و ترکیبات مختلف با رنگ آنها به صورت جدول زیر است:

ترکیبات شیمیایی	رنگ
سرب کرومات + سرب سولفات + آلومینا	زرد کم رنگ
سرب کرومات + سرب سولفات (مقدار نسبی دو جزء تعیین کننده درجه رنگ است)	لیمویی
سرب کرومات خالص	زرد متوسط
سرب کرومات + سرب هیدروکسید	نارنجی
سرب کرومات + سرب مولیبدات + سرب سولفات	سرخ

سرب کرومات با فرمول شیمیایی  $PbCrO_4$  دارای ساختار بلوری تک محور مورب می باشد . با تغییر نسبت سرب کرومات و مواد افزودنی به هنگام رسوب گیری رنگدانه می توان شدت رنگ رنگدانه را تغییر داد.

#### عمده‌ترین رنگدانه‌های معدنی

- پیگمانهای سفید  $TiO_2$  ,  $ZnS$  ,  $CaCO_3$
- پیگمانهای قرمز سرنج  $HgS$
- شنگرف  $CdS$
- پیگمانهای زرد و نارنجی  $PbCrO_4$  ,  $PbCrO_4.PbO$
- پیگمانهای آبی  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
- پیگمانهای لاجورد یا اولترامارین  $Na_7Al_6Si_6S_2O_{24}$
- پیگمانهای سبز  $Cr_2O_3$

وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
بشر $250^\circ C$	استات سرب
همزن شیشه ای	دی کرومات پتاسیم
مزور $25^\circ C$	سود ۴ نرمال
ارلن خلاء	آب مقطر
قیف بوخزر	
کاغذ صافی	



روش سنتز پیگمان زرد کروم

برای تهیه این رنگدانه باید  $1/3$  گرم سرب استات سه آبه را در  $15 \text{ ml}$  آب مقطر حل کرده و به این محلول  $0/5$  گرم پتاسیم دی کرومات اضافه شود. سپس محلول به مدت  $20$  دقیقه در درجه حرارت  $85-90^\circ \text{C}$  روی

حمام بخار آب (بن ماری) قرار داده شود تا پیگمان تشکیل گردد. سپس رسوب زرد کروم توسط قیف بوخنر و ارلن خلاء صاف گردد و در دسیکاتور یا در صورت استفاده فوری در آون با دمای  $100^\circ \text{C}$  خشک شود. (کاغذ صافی حتما توزین شود)



روش تهیه پیگمان نارنجی کروم

نارنجی کروم از نظر شیمیایی همان سرب کرومات است که محیط آن قلیایی شده است. دامنه تغییرات رنگ پیگمان نارنجی کروم از نارنجی روشن تا نارنجی تیره می باشد که علت این تغییر رنگ مربوط به اندازه ذرات این رنگدانه می باشد. یعنی هرچه قدر ذرات درشت تر باشند رنگ پیگمان تیره تر است ، اندازه ذرات هم به شدت قلیا و مقدار آن بستگی دارد و با افزایش قلیا ذرات درشت تر و مات تری حاصل می شود.

برای تهیه این رنگدانه ابتدا باید  $\frac{1}{3}$  گرم سرب استات سه آبه را در ۱۵ ml آب مقطر حل نمایید و به این محلول ۰/۵ گرم پتاسیم دی کرومات اضافه کنید. سپس محلول را بر روی هات پلیت (هیتر برقی) یا شعله حرارت داده تا به جوش آید، آنگاه به تدریج ۷ ml سود چهار نرمال را با قطره چکان بر روی حرارت اضافه نمایید. حال محلول نارنجی کروم حاصل را به مدت ۲۰ دقیقه در درجه حرارت  $90-85^{\circ}\text{C}$  روی حمام بخار آب (بن ماری) قرار دهید تا پیگمان تشکیل گردد. سپس رسوب توسط قیف بوخنر و ارلن خلاء صاف گردد و در دسیکاتور یا در صورت استفاده فوری در آون با دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شود.

سوالات:

- ۱- مزایا و معایب استفاده از سرب نیترات نسبت به سرب استات در تهیه پیگمان زرد کروم در چیست؟
- ۲- کاربرد رنگدانه زرد کروم چیست؟ یک عیب آن را بنویسید.
- ۳- چرا استفاده از سدیم دی کرومات در تهیه پیگمان زرد کروم به جای پتاسیم دی کرومات توصیه می شود؟
- ۴- معادله واکنش های تهیه رنگدانه زرد کروم و نارنجی کروم را بنویسید (حتما موازنه باشد)
- ۵- راندمان پیگمان زرد کروم و نارنجی کروم را به دست آورید.
- ۶- آیا می توان از کروم (III) به زرد کروم رسید؟ با واکنش نشان دهید.
- ۷- درصد خلوص این دو پیگمان را به دست آورید.

## عنوان آزمایش جلسه ۶: تعیین راندمان پیگمان های سنتزی و تعیین درصد خلوص آن ها

### الف) تعیین راندمان پیگمان های زرد و نارنجی کروم

برای تعیین راندمان ابتدا باید رسوب های سنتزی کاملاً خشک شده را توزین نمود و سپس وزن خالص پیگمان ها را با کم کردن وزن کاغذ صافی به دست آورد. در گزارش کار تحویلی محاسبات مربوط به راندمان را انجام دهید.

### ب) تعیین درصد خلوص پیگمان های زرد و نارنجی کروم

آزمایش های تیتراسیون را می توان به دو نوع کلی تقسیم بندی کرد که عبارتند از:

(۱) تیتراسیون نوع مستقیم

(۲) تیتراسیون نوع برگشتی (معکوس)

می توان از هر يك از این دو نوع روش برای سنجش غلظت محلول ها و درصد خلوص مواد شیمیایی استفاده کرد که البته کاربرد تیتراسیون نوع مستقیم به دلیل صرفه جویی در میزان مواد مصرفی و راحتی کار با آن عمومی تر بوده ولی در شرایطی خاص لازم است که از تیتراسیون برگشتی استفاده شود.

تیتراسیون معکوس یا برگشتی فرایندی است که در آن به هنگام تیتراسیون، مقدار اضافی از محلول استاندارد برای واکنش با آنالیت استفاده می شود، خوب طبیعتاً در انتها همه ی محلول استاندارد در واکنش شرکت نمی کند چون از نظر استوکیومتری بیشتر از محلول تیتر شونده است. در مرحله ی دوم، اضافی محلول استاندارد وارد واکنش نشده، با تیتراسیون توسط یک محلول استاندارد ثانوی (بلانک) اندازه گیری می شود. غالباً، هنگامی که سرعت واکنش بین آنالیت و واکنشگر کند است و یا وقتی که محلول استاندارد فاقد پایداری است، از تیتراسیون معکوس استفاده می شود.

برای تعیین درصد خلوص رنگدانه های زرد کروم و نارنجی کروم از تیتراسیون برگشتی استفاده می شود.

وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
بشر <sup>cc</sup> ۲۵۰	پیگمان های زرد کروم و نارنجی کروم
ارلن <sup>cc</sup> ۱۰۰	سولفات فروی اسیدسولفوریکی ۰/۱ نرمال
پی پت ژوزه <sup>cc</sup> ۱۰	دی کرومات پتاسیم استاندارد ۰/۱ نرمال
بالون ژوزه <sup>cc</sup> ۲۵۰	معرف دی فنیل آمین سولفونات سدیم
بورت <sup>cc</sup> ۵۰	

شرح آزمایش:

ابتدا ۰/۱ گرم از پیگمان را توزین نموده و داخل بشر ۲۵۰ بریزید برای حلالیت پیگمان از اسید سولفوریک ۴ نرمال به میزان ۲۰۰ میلی لیتر استفاده نمایید و پیگمان را به کمک همزن شیشه ای و با سایش بر روی آن کاملاً حل کنید. این نکته را فراموش نکنید که وقتی کرومات پتاسیم (زرد کروم) در اسید حل می شود تبدیل به دی کرومات پتاسیم می گردد.

محلول را به بالون ژوزه ۲۵۰ منتقل نموده و با آب مقطر به حجم برسانید. جهت سنجش پیگمان ۱۰ میلی لیتر از محلول را به کمک پی پت ژوزه برداشته و داخل ارلن ۱۰۰ ریخته و به آن ۲ میلی لیتر سولفات فروی اسیدسولفوریکی ۰/۱ نرمال و سپس ۱۰ - ۸ قطره معرف دی فنیل آمین سولفونات سدیم اضافه کنید. حال محلول را به کمک دی کرومات پتاسیم استاندارد ۰/۱ نرمال که داخل بورت ریخته اید تیتراً نمایید. ابتدا محلول سبز رنگ می شود، با ادامه تیتراسیون محلول تیره تر شده و با یک قطره بنفش بسیار تیره می گردد که نقطه پایان واکنش می باشد. در این مرحله حجم دی کرومات مصرفی یادداشت نمایید.

برای این نوع تیتراسیون (تیتراسیون برگشتی) محلول شاهد (بلانک) را نیز باید تیتراً نمود. جهت این کار ۲ میلی لیتر سولفات فروی اسیدسولفوریکی ۰/۱ نرمال را در ارلن ۱۰۰ ریخته و به آن ۱۰ - ۸ قطره معرف دی فنیل آمین سولفونات سدیم اضافه کنید. تیتراسیون را در مجاورت دی کرومات پتاسیم استاندارد تا ظهور رنگ بنفش تیره ادامه دهید. حجم مصرفی شاهد را هم یادداشت کنید. از روی

اختلاف دو حجم می توان حجم واقعی مصرفی برای نمونه پیگمان را به دست آورد و سپس محاسبات مربوط به آنالیز پیگمان ها را انجام داد.

### موارد خواسته در گزارش کار

- ۱- کلیه معادله نیمه واکنش های سنتز و آنالیز پیگمان ها
- ۲- محاسبه راندمان رنگدانه های زرد کروم و نارنجی کروم
- ۳- محاسبات مربوط به خلوص رنگدانه های زرد کروم و نارنجی کروم
- ۴- پرسش های مطرح شده در آزمایشگاه

**اکسیژن** رفیق نابابی است.  
همنشینی با او سرانجامی جز  
خاکستر و دود شدن در هوا ندارد.

## ترکیبات بور



### بور

- عدد اتمی: ۵
- جرم اتمی: ۱۰٫۸۱
- نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$ : ۲۰۷۶
- نقطه جوش  $^{\circ}\text{C}$ : ۳۹۲۷
- شعاع اتمی  $\text{\AA}$ : ۹۰
- ظرفیت: ۱, ۲, ۳
- رنگ: قهوه ای - سیاه
- حالت استاندارد: جامد ، شبه فلز
- نام گروه: ۳

## عنوان آزمایش جلسه ۷: تهیه پراکسو بورات سدیم در مقیاس نیمه صنعتی

هدف: هدف از این آزمایش سنتز یک ماده رنگ زدا به نام سدیم پربورات از سنگ معدن بور یعنی بوراکس می باشد.

### تئوری:

بور اولین عنصر گروه سوم است که دارای عدد اتمی ۵ می باشد. این عنصر شبه فلز بوده و خاصیت شیمیایی آن با هم گروهی های خود بسیار متفاوت است. نخستین انرژی یونیزاسیون بور نسبتاً بالا بوده، دومین و سومین انرژی یونیزاسیون بسیار بالاست، بنابراین انرژی لازم برای تشکیل یون بور سه مثبت بسیار بیشتر از آن است که توسط انرژی شبکه یا انرژی آب پوشی تأمین گردد. در نتیجه شیمی بور یک شیمی کاملاً کووالانسی بوده و از دست دادن الکترون در آن نقشی ندارد. ترکیبات بور بیشتر از آن که شبیه ترکیبات سایر عناصر هم گروهی خود باشد شبیه به ترکیبات کربن و سیلیسیم است.

بور فراوانی زیادی در طبیعت ندارد، معدن های عمده رسوبات بور بیشتر در مناطق آتشفشانی و چشمه های آب گرم قرار دارند. در ایران در دامنه های دماوند و سبلان و در رشته کوه های البرز و زاگرس معادن بور ناشناخته زیادی وجود دارد.

بوراکس یا بوره  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  یکی از کانی های متداول بور می باشد و گرد سفید رنگی است که مسگرها از آن برای سفید کردن ظروف مسی استفاده می کردند. در تهیه لعاب و شیشه های بسیار سخت، بوروسیلیکات که نام تجاری آن "پیرکس" می باشد، کاربرد دارد. از بوراکس به عنوان یک ضد عفونی کننده ملایم هم استفاده می شود. بوراکس ماده اولیه جهت تهیه سدیم پراکسو بورات می باشد.

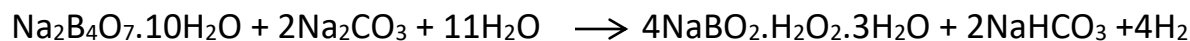
دو روش برای تهیه سدیم پراکسو بورات وجود دارد:

۱- الکترولیز محلول مائی بوراکس در مجاورت کربنات و بی کربنات سدیم

۲- تهیه پربورات سدیم با استفاده از بوراکس و آب اکسیژنه

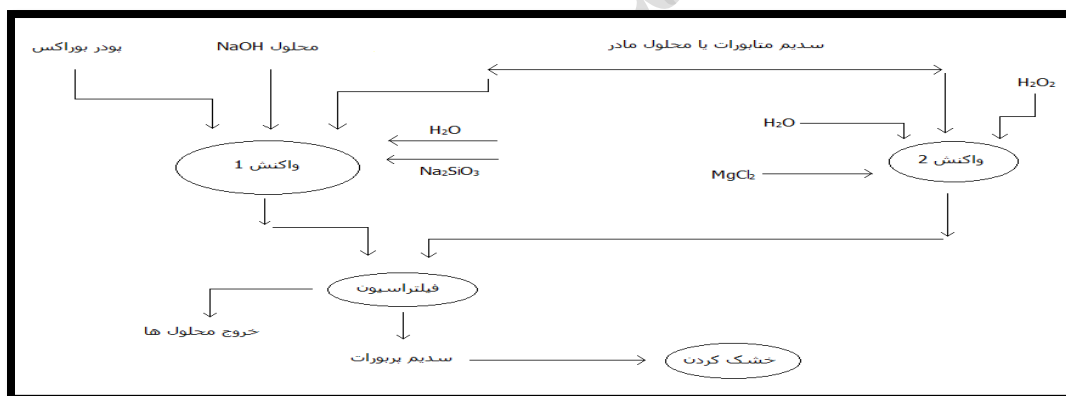
*روش اول: تهیه پربورات سدیم به روش الکترولیز*

در این روش محلول حاوی کربنات و بی کربنات سدیم با نسبت مشخص جرم کربنات ها در آب، به محلول الکترولیز هدایت و سپس بوراکس جامد به محلول اضافه شده که این کار همراه با همزدن شدید است. این عملیات حدود ۱۲ ساعت به طول می انجامد و بوراکس به سدیم پراکسو بورات طبق واکنش زیر تبدیل می شود که به صورت معلق درون محلول قرار دارد. مقداری از کربنات موجود هم به بی-کربنات تبدیل می گردد.



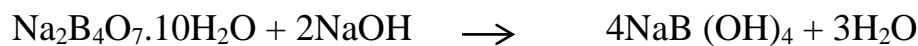
این روش معایب خود را دارد که به شرح زیر است:

- ۱- اتلاف ۳ درصد از اکسیژن فعال طی عمل خنثی‌سازی
  - ۲- مصرف هیدروکسید سدیم در دمای بالا حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد
  - ۳- ورودی ناخالصی‌ها به محلول الکترولیز
  - ۴- مصرف بالای انرژی و هزینه تعمیر و نگهداری
- روش نوم: تهیه پربورات سدیم با استفاده از بوراکس
- سدیم پراکسوبورات ۴آبه اولین بار در سال ۱۸۹۸ توسط تانتار (Tantar) و ملیکوف (Melikoff) و پیسار جوسکی (PissarJewski) از واکنش بین پراکسید هیدروژن با محلول آبی هیدروکسید سدیم و بوراکس  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  تهیه گردید. از اثر بوراکس بر سود ابتدا "سدیم متابورات" حاصل می‌شود. سدیم متابورات با هیدروژن پراکسید واکنش داده و "سدیم پراکسوپربورات" حاصل می‌شود. دیاگرام زیر روش متداول این ماده (پر اکسو بورات سدیم) را نشان می‌دهد.

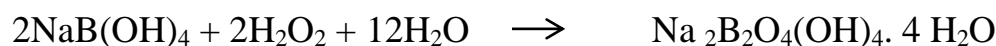


فرایندهایی که جهت تولید سدیم پر اکسو بورات از روش دوم به کار می‌رود به صورت زیر دسته‌بندی می‌شود:

- ۱- فرایند تهیه سدیم متابورات
  - ۲- فرایند تهیه سدیم پر اکسو بورات
  - ۳- فرایند خشک کردن و نگهداری
- در طی واکنش ۱ دیاگرام بوراکس ۱۰آبه توسط سود به متابورات سدیم و آب تبدیل می‌شود.



در مرحله‌ی بعدی سدیم متابورات با آب اکسیژنه واکنش زیر را می‌دهد و به سدیم پراکسو بورات ۴آبه تبدیل می‌شود.



فرایند تولید سدیم متابورات در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد انجام می‌شود ولی در تهیه‌ی سدیم پراکسو بورات ۴آبه به منظور رسوب دهی سدیم پراکسو بورات با توجه به حلالیت کم آن در آب، دما به حدود ۵ درجه سانتی گراد کاهش داده می‌شود. در این حالت سدیم پراکسو بورات ۴آبه به صورت کریستال (بلور) رسوب می‌کند که توسط صافی از محلول جدا می‌شود.

مزایای روش دوم:

۱- استفاده از مواد اولیه قابل دسترس

۲- تجهیزات ارزان

۳- حساسیت کمتر نسبت به مواد تشکیل شده طی فرایند

۴- صرفه جویی در مصرف انرژی

۵- قیمت تعمیر و نگهداری پایین

با ذکر این نکته که در هر دو روش، مرحله خشک کردن یکسان است می‌توان نتیجه گرفت جهت تولید پربورات سدیم استفاده از روش دوم مناسب‌تر است. "سدیم پراکسو پربورات" به عنوان یکی از اجزای مهم در فرمول بندی پودرهای شوینده به دست می‌آید و نقش سفید کنندگی در پودرهای شوینده دارد..

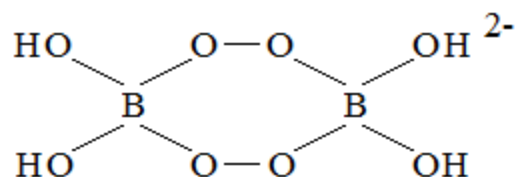
سفیدکننده‌ها به طور گسترده در رنگبری و شستشو مورد استفاده قرار می‌گیرند که می‌توان آنها را به دو دسته تقسیم کرد:

۱- ترکیب های آزادکننده کلر

۲- ترکیب های (پراکسید) آزادکننده اکسیژن

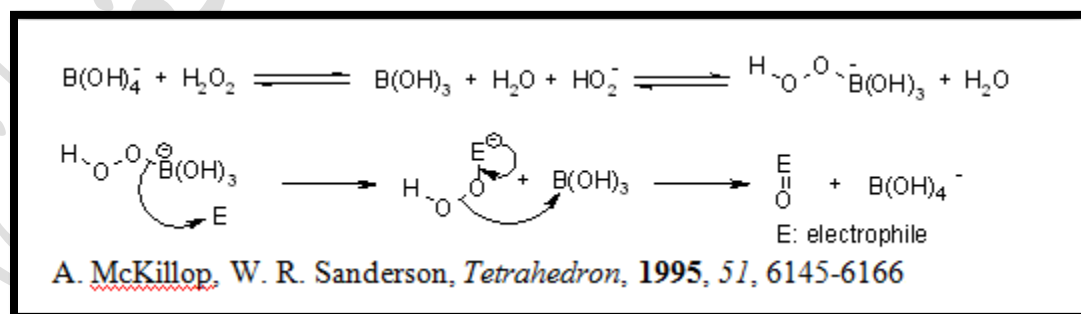
در واکنش تهیه سدیم متابورات، اثر زمان افزایش بوراکس (شدت جریان) نسبت به سود، در مجاورت همزن های متفاوت نقش دارد و نتیجه‌ها نشان می‌دهد کمترین تغییر در ویسکوزیته محلول واکنش با وجود تغییر زمان ریزش بوراکس هنگامی وجود دارد که از همزن لنگری در اختلاط مواد واکنش استفاده شود. نتیجه‌ها همچنین نشان می‌دهد که افزایش (ریزش) محلول سدیم متابورات در مدت زمان طولانی‌تر (شدت جریان کم‌تر) و استفاده از همزن لنگری باعث رسوب بیشتر سدیم پراکسو بورات و در نتیجه افزایش بازده عمل و یکنواختی ابعاد دانه‌ها می‌شود.

سدیم پر اکسوبرات با فرمول  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  به شکل بلورهای سفید رنگ و قابل حل در آب و ماده جامد منبع ایجاد اکسیژن فعال است. سدیم پربرورات در انواع چهار آبه، سه آبه، يك آبه و بدون آب یافت می شود، که نوع چهار آبه و يك آبه آن کاربرد صنعتی بیشتری دارد. به انواع سدیم پربرورات متبلور آبدار "سدیم متابورات پر هیدرات" گفته می شود.

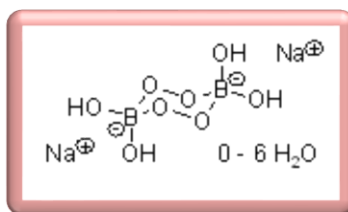


با انحلال پربرورات ها در آب، هیدروژن پراکسید آزاد می شود و به همین دلیل می توان آن را شکل جامد هیدروژن پراکسید دانست. که عامل اکسید کننده بسیار فعالی به ویژه در صنایع شوینده است. در مقایسه با هیدروژن پراکسید، ترکیب های پربرورات سدیم دارای پایداری بیشتر و سهولت حمل و نقل هستند و می توان به راحتی از آنها در فرمول بندی پودرهای شوینده جامد استفاده کرد.

سدیم پراکسو بورات يك آبه در مقایسه با انواع دیگر پربرورات های سدیم متبلور دارای اکسیژن فعال بیشتری است به طوری که اکسیژن فعال آن معادل با اکسیژن فعال محلول ۳۲ درصد هیدروژن پراکسید و ۱/۵ برابر اکسیژن فعال پربرورات چهار آبه هم وزن خود است، این امر باعث می شود که این ماده در صنایع متفاوت کاربرد داشته باشد. در صنایع شوینده از سدیم پربرورات يك آبه به مقدار حداکثر ۱۰ درصد وزنی و از سدیم پربرورات چهار آبه به مقدار حداکثر ۱۵ درصد وزنی استفاده می شود. به دلیل سرعت انحلال بالاتر و پایداری بیشتر سدیم پربرورات يك آبه در دمای بالا، استفاده از آن ترجیح داده می شود.



وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
بشر ۱۰۰ cc	سدیم تترا بورات ده آبه (بوراکس)
همزن شیشه ای	سدیم هیدروکسید ۳/۳٪
اسپاتول	هیدروژن پروکسید ۱۰٪
کاغذ صافی	اتانول
ارلن خلاء	یخ
قیف بوخزر	آب مقطر



### روش کار: تهیه پراکسوبورات سدیم

تهیه این ماده شامل سه فرایند می باشد که به قرار زیر است:

#### ۱- فرایند تهیه متابورات سدیم:

در این فرایند ابتدا بوراکس ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) را توزین کرده و در ظرف بشری ۱۰۰cc ریخته و سپس محلول سود ۳/۳ درصد که از قبل آماده شده به میزان مورد نظر اضافه می‌گردد. در صورت نیاز عمل گرم کردن ظرف محتویات مواد توسط حمام بخار آب انجام می‌شود. در این حالت محلول متابورات سدیم به دست می‌آید.

#### ۲- فرایند تولید پربورات سدیم:

حال جهت تولید پربورات سدیم بشر محتوی متابورات سدیم حاصله را در حمام یخ گذاشته و محلول آب اکسیژنه ۶ درصد تهیه شده به تدریج همراه با همزدن توسط همزن شیشه‌ای ادامه می‌یابد. پس از گذشت زمان مورد نیاز که حدود ۲۰ دقیقه همراه با همزدن است پربورات سدیم سفید رنگ حاصل می‌شود.

#### ۳- فرایند خشک کردن:

در این مرحله با استفاده از سیستم خلاء پربورات سدیم صاف گشته و پودر سفید پراکسو بورات سدیم یک آبه توسط اتانول شستشو داده می‌شود و جهت تبخیر حلال به کار رفته به صورت زمانی در خشک کننده (دسی کاتور) نگهداری می‌گردد.

.....گرم	جرم کاغذ صافی
.....گرم	جرم کاغذ صافی + رسوب
.....گرم	جرم رسوب خالص

### عنوان آزمایش جلسه ۸: تعیین محتوای آب اکسیژنه در پراکسو بورات سنتزی و تعیین راندمان محصول

درصد وزنی آب اکسیژنه موجود در پراکسو بورات را توسط واکنش با یون یدید و تیتراسیون ید آزاد شده به وسیله محلول استاندارد تیوسولفات سدیم می توان سنجید.

روش کار: تعیین راندمان پراکسو بورات سنتزی

ابتدا از خشک بودن کامل نمونه اطمینان حاصل نمایید . حال رسوب خشک شده را توزن کرده و پس از کم کردن وزن کاغذ صافی وزن خالص نمونه را گزارش نمایید. سپس بازده کار را به دست آورید.

روش کار : آنالیز سدیم پراکسو بورات

حدود ۰/۱۶ – ۰/۱۴ گرم از نمونه سدیم پراکسو بورات سنتزی را پس از توزین دقیق در ارلن ریخته و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر بیفزایید . پس از حل شدن نمونه ۲/۵ میلی لیتر اسیدسولفوریک ۹ مولار و سپس ۱ گرم یدید پتاسیم اضافه کنید و محلول را هم بزنیید( مشاهدات را یادداشت کنید) ، حال به مدت ۱۰ دقیقه ارلن را بی حرکت قرار داده تا فعل و انفعالات کامل شود ، محلول قرمز قهوه ای ایجاد می گردد که نشان دهنده آزاد شدن ید می باشد. محتویات ارلن را جهت تیتراسیون در مجاورت سدیم تیوسولفات ۰/۱ نرمال تا بی رنگ شدن کامل محلول تیترا نمایید( در طی تیتراسیون مشاهدات را به دقت یادداشت نمایید) سپس حجم مصرفی سدیم تیوسولفات تیترازول را برای محاسبات یادداشت و گزارش کنید.

نتایج خام:

.....گرم	جرم سدیم پراکسو بورات برداشته
.....میلی لیتر	حجم سدیم تیوسولفات ۰/۱ نرمال

## موارد خواسته شده در گزارش کار

- ۱- معادلات موازنه شده واکنش های انجام گرفته به هنگام تهیه پربورات.
- ۲- واکنش های مرحله آنالیز پربورات.
- ۳- محاسبات راندمان پراکسوبات سنتزی .
- ۴- محاسبات تعیین درصد آب اکسیژنه در پراکسوبات سدیم.

آب با همه‌ی لطافت و نرمی که دارد، سرسخت‌ترین مواد به شمار می‌رود. اگر دستش به بلور نمک برسد، شبکه‌ی سخت آن را چنان درهم می‌شکند که با وجود همه‌ی آن نیروی جاذبه‌ی قوی که میان یونها وجود دارد، هر يك به سویی می‌گریزند و به محاصره مولکول‌های آب درمی‌آیند؛ کاری که از هیچ پتک یا چکشی برنمی‌آید.

## نقايس بلوري



### مس

- عدد اتمی: ۲۹
- جرم اتمی: ۶۳٫۵۴
- نقطه ذوب  $^{\circ}\text{C}$ : ۱۰۸۴
- نقطه جوش  $^{\circ}\text{C}$ : ۲۵۶۲
- شعاع اتمی  $\text{pm}$ : ۱۲۸
- ظرفیت: ۱, ۲, ۳
- رنگ: قرمز - نارنجی
- فلزی
- حالت استاندارد: جامد
- نام گروه: ۱۱

## عنوان آزمایش جلسه ۹: تهیه نمک مضاعف و نمک کمپلکس

هدف:

هدف از انجام این آزمایش تهیه نمک مضاعف سولفات آمونیم مس(II) و نمک مضاعف سولفات آمونیم نیکل(II) و کمپلکس تترا آمین مس(II) و مقایسه پاره ای از خواص نمک ساده، نمک مضاعف و نمک کمپلکس می باشد.

### تئوری

نمک ها از کاتیون ها و آنیون ها تشکیل شده اند و پیوند در آنها به صورت یونی است، بنابراین بر هم کنش بین کاتیون و آنیون از نوع الکترواستاتیک بوده و در نتیجه نقطه ذوب بالایی دارند و در حالت مذاب و محلول رسانای جریان الکتریکی می باشند و به خوبی در آب محلول اند. تعداد کمی از نمک ها در آب نا محلول بوده یا به سختی حل می شوند، زیرا انرژی شبکه آنها بزرگتر از انرژی آبیوشی آنها می باشد. در واقع شعاع آنیون کوچک بوده و نیروی الکتروستاتیک بین کاتیون- آنیون قوی می باشد.

به طور کلی نمک ها به چهار دسته تقسیم می شوند:

۱- نمک های ساده: در شبکه بلور آنها فقط کاتیون ها و آنیون های نمک مربوطه وجود دارند. این

نمک ها به راحتی در آب حل می شوند و محلول آنها هدایت الکتریکی بالایی دارد. مانند  $KCl$

از نمک های ساده می توان به سولفات مس(II) یا همان کات کبود اشاره کرد که در آبیاری و در در تصفیه آب و همچنین به عنوان قارچ کش جهت محافظت محصولات محصولاتی مانند سیب زمینی و ..... به کار می رود. این نمک ه آبه بوده و دارای ساختار مسطح مربع با چهار مولکول آب در اطراف یون مس(II) می باشد. دو اتم اکسیژن آنیون سولفات در فاصله دورتر ، یک هشت وجهی کشیده فضای کئوردیناسیون مس (II) را تکمیل می کند. مولکول پنجم آب از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی بین یکی از مولکول های آب کئوردینانس شده و یون های سولفات قرار می گیرند. با حرارت دادن این نمک پنتا هیدراته این جسم با از دست دادن آب ابتدا تری هیدراته و سپس منوهیدراته می شود. بالاتر از دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد سولفات مس بی آب که سفید رنگ است حاصل می شود.

۲- نمک های هیدراته: در شبکه بلور آنها یون های هیدراته وجود دارد. در این نمک ها آب به چهار طریق زیر به یون ها متصل می شود:

(الف) مواد بلورین هیدراته که از تبخیر محلول های آبی نمک های آنها بدست می آید: مانند

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  جامد که در واقع به صورت  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  است و یون های  $^{+3}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$  در بلور نمک مذکور قابل تشخیص اند.

(ب) نمک های هیدراته ای که در آنها مولکول آب توسط پیوند هیدروژنی به آنیون ها متصل می باشند. مانند  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  که ۶ مولکول آب به  $\text{Zn}^{2+}$  و هفتمین مولکول آب توسط پیوند هیدروژنی به آنیون سولفات متصل است.

(ج) مولکول های آب بدون اتصال به یون معینی موضع های بخصوصی را در شبکه بلورین اشغال می کنند، در این صورت خارج شدن آب شبکه بلور آن در هم می ریزد مانند:  $(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$

(د) مولکول های آب بین لایه ها یا در حفره های یک شبکه بلورین واقع می شوند (مانند زئولیت ها). خارج شدن آب در این ترکیبات تغییری در ساختار آنها ایجاد نمی کند.

بعضی نمک ها به شکل مضاعف نسبت به نمک های ساده با ثبات تر می باشند. از این سبب این نمک ها در آزمایشگاه زیاد استعمال می شوند.

۳- نمک های مضاعف: مانند  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  که نسبت مولی یون های تشکیل دهنده آنها ثابت است. نمک های مضاعف را می توان یک سیستم سه جزئی به حساب آورد که یک جزء آن آب و دو جزء دیگر دو نمک ساده می باشند که اولاً باید شعاع کاتیون ها، ثانیاً نسبت مولی نمک های ساده یکسان و ثالثاً شکل و سیستم بلوری یکی باشند. بنابراین یک نمک مضاعف با شبکه بلوری مشابه نمک های ساده به کار رفته تشکیل می شود.

نمک های مضاعف از نظر شکل ظاهری دارای انواع گوناگون از جمله ارتورمبیک و منوکلینیک و غیره می باشند که هر یک دارای خصوصیات منحصر به خود هستند. این خصوصیات که شامل طول یال شبکه بلور، شعاع کاتیون و اندازه زوایای وجوه می باشد، توسط پراش اشعه X تعیین می گردند.

تشکیل یک نمک مضاعف باعث به وجود آمدن ساختمان پایدارتری خواهد شد، به طوری که انرژی آزاد تشکیل یک نمک مضاعف متبلور، از مجموع انرژی های آزاد تشکیل نمک های اجزاء سازنده بزرگتر است. یک نمک مضاعف آهن(II)، نمک موهر با فرمول  $6H_2O \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4$  است که در مقابل اکسایش در معرض هوا و از دست دادن آب تبلور کاملاً پایدار است.

۴- نمک های کمپلکس : کمپلکس ها ترکیبات پیچیده ای هستند از یک اسید لوئیس (پذیرنده الکترون) و تعدادی باز لوئیس (دهنده الکترون) تشکیل می شوند. در حقیقت اسید لوئیس همان کاتیون مرکزی و به عبارت دیگر یک فلز واسطه است و بازهای لوئیس لیگاندهایی هستند که در قشر کوئوردیناسیون اتم مرکزی قرار می گیرند. در نمک های کمپلکس پیوند بین فلز و گروه های غیر فلزی دهنده الکترون (لیگاند) از نوع پیوند کوئوردیناسیون می باشد. لیگاندها ممکن است خنثی، مانند  $H_2O$ ،  $NH_3$  و اتیلن دی آمین و... یا باردار مانند:  $Cl^-$ ،  $Br^-$ ،  $NO_2^-$ ،  $SCN^-$  و... باشند. لیگاند ها را بسته به تعداد اتم کوئوردینانس شونده، به لیگاند های یک دندانه، دو دندانه و... تقسیم می کنند. لیگاند های کی لیت دهنده می توانند همزمان از بیش از یک موقعیت به فلز متصل شوند. کی لیت ها کمپلکس هایی پایدارند و حلقه های ۵ و ۶ عضوی آن ها پایدارتر هستند. بعضی از لیگاندها دارای دو سر اتصال هستند، مانند  $NO_2^-$  که هم از طریق N و هم از طریق O به فلز متصل می شود اما در هر لحظه فقط توسط یک سر با فلز پیوند دارد. در کمپلکس، اوربیتال لیگاند انرژی کمتری از اوربیتال فلز دارند، در نتیجه پیوند ها تا حدودی خصلت یونی دارند. اوربیتال های مولکولی پیوندی به اوربیتال های گروه لیگاند شبیه ترند. کمپلکس ها به دو نوع الف) کمپلکس های ورنر (کمپلکس هایی که خصلت یونی بیشتر دارند) و ب) کمپلکس های کربونیل فلز و آلی فلزی (پیوند فلز- کربن و بیشتر خصلت کووالانسی دارند) دسته بندی کرده اند.

همچنین کمپلکس هایی که اتم مرکزی آنها شعاع یونی کوچک دارند، آهسته تر از آنهایی که یون های مرکزی بزرگتری دارند در واکنش شرکت می کنند. یون های کوچک پر بار، پایدارترین کمپلکس ها را تشکیل می دهند. کمپلکس های پایدار آهن اکثراً هشت وجهی هستند؛ مانند  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ،  $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$ ،  $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ . محلول آبی آهن(II) شامل یون هگزاآکوئوا آهن(II) هشت وجهی  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$  است که رنگ آبی روشن متمایل به سبز دارد. علاوه بر موارد ذکر شده، لیگاندها نیز در پایداری کمپلکس ها نقش عمده ای دارند. لیگاندهای چند دندانه ای کمپلکس های پایدارتری از لیگاندهای

تک داندانه ای دارند. همچنین هر اندازه قدرت بازی لیگندی بیشتر باشد گرایش آن لیگند به تشکیل کمپلکس های پایدارتر با فلزاتی چون آهن بیشتر است.

کمپلکس ها دارای ساختمان ای گوناگونی هستند: بطور مثال  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{2-}$  ساختمان مربع مسطح و هیبریداسیون  $sp^2d$  و  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  ساختمان چهار وجهی و هیبریداسیون  $sp^3$  و کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  ساختمان هشت وجهی و هیبریداسیون  $sp^3d_2$  را دارا هستند. بنابراین تشکیل ساختمان خاص برای یک کمپلکس به عوامل مختلفی مانند ماهیت، اندازه و درجه اکسایش یون مرکزی بستگی دارد. ساختمان و رفتار کمپلکس ها توسط سه تئوری زیر که مکمل یکدیگرند بیان می شوند.

۱- تئوری پیوند ظرفیت (Valence Bond Theory (V.B.T)

۲- تئوری میدان بلور (یا لیگاند) (Crystal Field Theory or Ligand...) C.F.T or L.F.T

۳- تئوری اوربیتال مولکولی (Molecular Orbital Theory (M.O.T)

### مقایسه نمک مضاعف و نمک کمپلکس

به طور کلی تفاوت هایی بین نمک مضاعف و نمک کمپلکس وجود دارد. این تفاوت ها شامل موارد زیر می باشند:

۱- نمک های مضاعف در اثر انحلال در آب به یون های تشکیل دهنده خود تبدیل می شوند، در صورتی که کمپلکس ها چنین نیستند. در تهیه کمپلکس ، اگر مقدار لیگاند بیش از مقدار استوکیومتری باشد مشکلی ایجاد نمی شود، در صورتی که در تهیه نمک مضاعف اگر مقدار یکی از دو نمک بیش از نسبت استوکیومتری باشد، محصول ناخالص بدست می آید.

۲- تهیه نمک مضاعف طبق سیستم سه جزئی بررسی می شود. نمک مضاعف یا دوگانه نمکی است که یک بنیان با دو نوع کاتیون در بلور شرکت می کند. به عنوان مثال کربنات مضاعف منیزیم و کلسیم یا دولومیت  $\text{CaCO}_3, \text{MgCO}_3$  یا  $\text{Ca, MgCO}_3$  می باشد، یعنی دو کاتیون با یک آنیون همراه هستند. شکل و سیستم بلوری نمک مضاعف با شکل بلوری دو نمک سازنده یکی است. سولفات مس با سولفات های قلیایی تولید نمک های مضاعف می کند. یک نمک مضاعف استوکیومتری معینی دارد، به این شرط که

نسبت های اولیه ی نمک های مجزا ( ساده) در حدود معنی نگه داشته شوند. در حالی که یک یون کمپلکس از تجمع یون های منفی یا مولکول های قطبی در اطراف یون مثبت مرکزی ایجاد می شود. به این مولکول های قطبی یا یون های منفی عنوان لیگاند می گویند. تعداد مکان های اتصال لیگاندها را در اطراف یک یون مثبت مرکزی در یک کمپلکس، " عدد کوئوردیناسیون " می نامند. عدد کوئوردیناسیون شش و چهار متداول ترین عدد کوئوردیناسیونی است که در کمپلکس ها یافت می شود.

وسایل مورد نیاز	مواد مورد نیاز
شیشه ساعت	مس سولفات ۵ آبه
اسپاتول	آمونیم سولفات
لوله آزمایش	نیکل سولفات ۶ آبه
بشر ۵۰ ml ۳ عدد	اتانول
پیپت	محلول آمونیاک ۶ نرمال
استوانه مدرج	



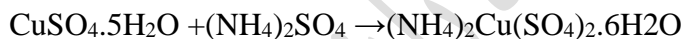
موارد ایمنی:

محلول آمونیاک به هیچوجه از زیر هود خارج نکنید. آزمایشات مربوطه را زیر هود انجام دهید.

## شرح آزمایش:

روش کار: تهیه نمک های مضاعف سولفات آمونیوم مس(II)

۰/۲ گرم سولفات مس (II) ۵آبه را در ۵ ml آب مقطر داغ حل کرده و به آن ۰/۱ گرم سولفات آمونیوم اضافه کنید. آن را با حرارت تغلیظ کرده و روی ظرف را با شیشه ساعت پوشانده و در جای مناسبی نگه دارید.



روش کار: تهیه نمک مضاعف سولفات آمونیوم نیکل(II)

۲/۲۵ گرم سولفات نیکل(II) را در ۱۵ میلی لیتر آب مقطر داغ حل کنید. ۱/۵ گرم سولفات آمونیوم را به آن اضافه کنید محلول را گرم کنید و کاملاً به هم بزنید به طوری که تمام مواد با افزودن مقداری آب مقطر حل شوند. محلول را برای بلور گیری کنار بگذارید.

روش کار: تهیه کمپلکس تتراآمین مس(II) سولفات  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

۲/۵ گرم سولفات مس (II) ۵ آبه را کاملاً سائیده و در یک بشر ۵۰ ml ریخته و به آن ۵ ml آب مقطر اضافه کرده و آن را کاملاً حل نمایید ، سپس به محلول شفاف ۱۰ ml آمونیاک غلیظ بیافزائید تا رسوب  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  تشکیل شود . افزایش آمونیاک را ادامه دهید تا رسوب فیروزه ای  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  کاملاً در آمونیاک حل شود. بشر را در کابینت قرار داده و به آرامی از جداره ظرف ۱۰ ml اتانول به محلول اضافه کرده تا سطح محلول کاملاً با اتانول پوشیده شود. روی بشر را با یک شیشه ساعت بپوشانید و محلول را به مدت یک هفته ثابت قرار دهید. در جلسه بعدی بلورها را صاف کرده و خشک کنید.

## عنوان آزمایش جلسه ۱۰: آشنایی با انواع نقص بلوري و بررسی خواص نمک های مضاعف و کمپلکس

بلور جسم جامدي است که از نظر هندسي داراي ساختماني منظم بوده و از تکرار الگوهاي سه بعدي مشابه در فضا بوجود مي آید. نظم ساختاري بلور باعث شده که بلور از گونه هاي ديگر جامدات بي شکل متمایز شود. هر چنداندازه بلورها به نحوه و محیط بلوري شدن بستگی دارد، ولي ساختمان مولکولي بلور در درجه اهميت بالاتري در تعيين اندازه بلور دارد. هرچه بلور کوچک تر و شکل ظاهري آن منظم تر باشد مطالعه آن توسط اشعه X راحت تر مي باشد. الگويي که نحوه قرار گرفتن مولکول ها و يون ها و اتم ها را در يك بلور بيان مي کند شبکه فضايي نام دارد. شبکه فضايي در تمام جهات بلور تکرار و منتشر ميشود، بنابراین جهت مطالعه ویژگی هاي يك بلور کافي است کوچک ترين قسمت بلور که به آن سلول واحد گفته ميشود مورد بررسی قرار گیرد. ساختار يك بلور از تقارن زيادي برخوردار است. بلورهاي با اين ویژگی معمولاً بلور ایده ال نامیده مي شوند، يعني از نظر ساختار هندسي فاقد هرگونه نقصي مي باشند، چنين بلورهايي در طبيعت بسيار نادرند.

نقص بلوري عبارت است از بي نظمي اتم ها و يون ها در شبکه بلوري مواد. اين بي نظمي به صورت فقدان اتم و يون در محل و موقعیت خود يا به صورت قرار گرفتن در مكاني غير از محل اصلي خود ديده مي شود.

در اکثر بلورها نقص ساختاري يا نقص در ترکیب ديده ميشود. نقايس بلوري بر روي خواص فيزيكي و مكانيكي برخي مواد تاثير مي گذارند و باعث استحکام فلزات، هدايت الكتريكي نيمه رسانا، مغناطيس هاي دائم، هدايت الكتريكي فوق رسانا، افزايش استحکام در برابر حرارت هاي بالا، هدايت حرارتي مواد سراميكي و ..... ميشود.

نقص بلوري را مي توان بر اساس محل قرار گيري نقص (روي نقطه، خط، صفحه، حجم) در چهار دسته قرار داد:

۱- نقص نقطه اي

۲- نقص خطي

۳- نقص سطحي (صفحه اي)

۴- نقص حجمي

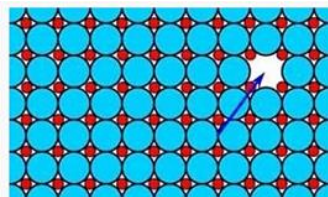
### ۱) نقص نقطه اي (point defects)

اين نقص باعث بي نظمي بلوري در يك يا دو موقعیت اتم مي شود. بدون بعد است يعني در هيچ جهت مختصات منتشر نمي شوند. نقص نقطه اي مرکز در بلورهاي يوني نامیده مي شود.

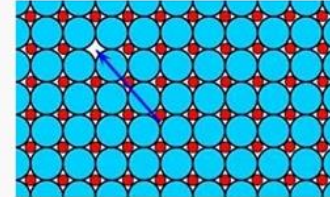
الف) نقص نقطه اي جاي خالي (Vacancy defects)

ساده ترين و مهمترين نوع نقص نقطه اي است به اين معني که يك اتم در محل خود در ساختار بلوري حضور ندارد. اين نقص در موقع انجماد يا تغيير شکل دادن با انرژی زياد در دماهاي بالا به وجود مي آید. به دليل خالي شدن محل يك اتم، اتم هاي مجاور به هم نزديك شده و نظم اتمي کمی به هم مي ريزد و آنتروپي بلور افزايش مي يابد.

نمايي از نقص جاي خالي آنيوني

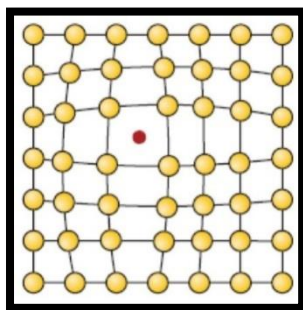


نمايي از نقص جاي خالي کاتيوني

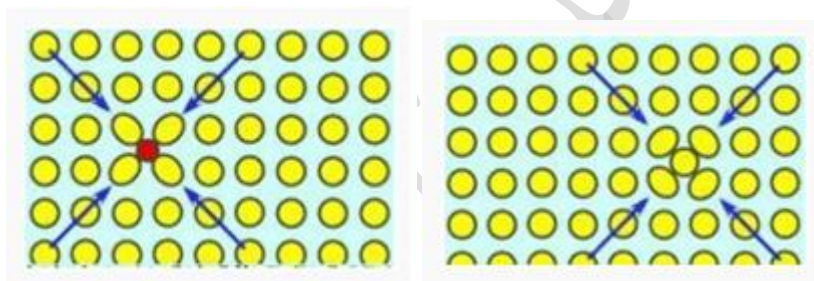


(ب) نقص نقطه ای بین نشینی (Interstitial defects)

اگر یک اتم بلوری در یک حفره کوچک که در شرایط معمولی اشغال نشده (مکان بین نشینی) قرار بگیرد این نقص را بوجود می آورد. شرط اولیه برای ایجاد این نقص این است که شعاع اتمی آن اتم که در حفره قرار می گیرد از شعاع اتم های اصلی کمتر باشد. در فلزات، این نقص باعث ایجاد تنش فشاری شدید در مکان نقص می گردد، زیرا اندازه این اتم متفاوت از اندازه حفره ای است که در آن قرار گرفته ، این تنش انرژی محرکی نفوذ را افزایش می دهد. این نقص در غلظت های بسیار کمی وجود دارد که بسیار کمتر از نقص جای خالی است. کاربرد مهم این نقص در آلیاژ سازی است مانند آلیاژ فولاد.



نمایش نقص نقطه ای بین نشینی

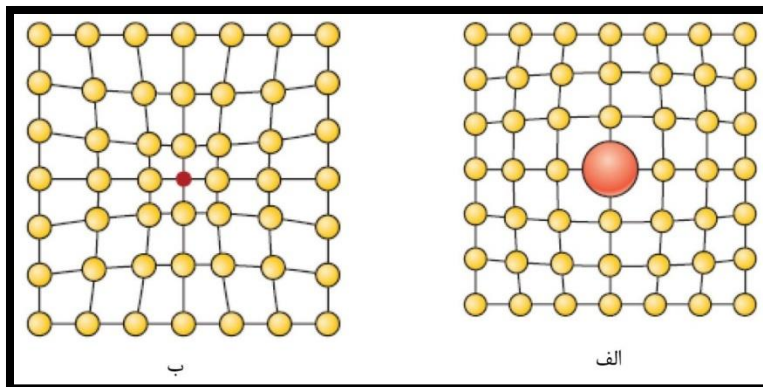


نمایی از نقص بین نشینی اتم های غریبه

نمایی از نقص بین نشینی اتم های خودی

(ج) نقص جانشینی (Substitutional defects)

اگر اتم های ناخالص یا حل شونده، جایگزین اتم های میزبان شوند به دلیل اختلاف بین اندازه های اتمی اخلاقی در شبکه بلوری ایجاد می شود و باعث به ریختن نظم اتمی می گردد که به نقص جانشینی معروف است. با توجه به سایز اتم جایگزین شده دو نوع تنش بوجود می آید. تنش فشاری و تنش کششی. اگر اندازه اتمی جایگزین شده بزرگتر از اندازه اتمی اتم حلال باشد تنش فشاری ایجاد می شود و اگر اندازه اتمی جایگزین شده کوچکتر از اندازه اتمی اتم حلال باشد، تنش کششی ایجاد می شود. در این حالت انرژی محرکه نفوذ اتم جایگزین شده افزایش می یابد یعنی حرکت اتم جایگزین شده راحت تر می شود. این نقص در آلیاژ سازی مانند برنج (روی + مس) کاربرد دارد.



اتم جانشین شونده در دو حالت الف) بزرگتر از اتم بلوري شبکه میزبان ب) کوچکتر از اتم بلوري میزبان

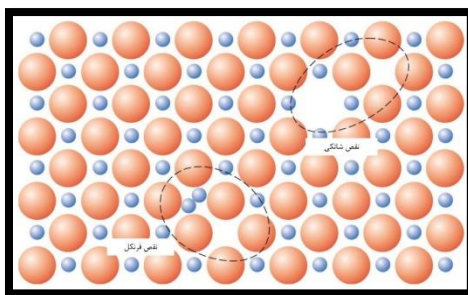
در دهه ۱۹۳۰ دو فیزیکدان مواد جامد "شاتکی" از آلمان و "فرانکل" از روسیه با استفاده از دانشیته و هدایت انواع مخصوصی از نقص های نقطه ای را شناسایی کردند.

۱) نقص نقطه ای شاتکی (اسکاتکی) (Schottky defect): این نقص در اثر حرکت يك کاتیون و آنیون از داخل بلور و سپس قرار گرفتن هردوي آنها در يك سطح خارجي بوجود می آید به این ترتیب برخی از نقاط شبکه فضایی بلور کاملاً خالی و فاقد آنیون و یا کاتیون می شود.

۲) نقص نقطه ای فرانکل (Frenkel defect): هنگامی که يك کاتیون موقعیت عادي خود را ترك کند و به يك مکان حفره خالی برود این نقص ایجاد می شود. به دلیل بزرگ بودن حجم آنیون مکان انتقال آنیون به مکان حفره وجود ندارد.

ساختارهای بلوري با نقایص جای خالی شاتکی بیشتری نسبت به نقایص بین نشینی فرنکل دارد زیرا برای انتقال اتم های جدید به درون محل های جدید انرژی زیادتری لازم است و همچنین تعداد تعادلی نقایص فرانکل و شاتکی به دما وابسته بوده و با آن افزایش می یابد که این افزایش شبیه به افزایش تعداد جاهای خالی در فلزات است.

نقایص فرنکل و شاتکی نقش به سزایی در ایجاد مواد با کاربردهای گسترده الکترونیکی ایفا می کنند؛ مثلاً با افزایش این نقایص رسانایی الکتریکی نیز افزایش می یابد. بدین صورت که می توان با افزودن موادی (مانند فسفر یا آلومینیوم) و ورود آن ها به ساختار بلوري این سرامیک ها و جای گیری مناسب آن ها در حفرات و فضاهای خالی ناشی از نقایص فرنکل و شاتکی در ساخت ترانزیستورها و نیمه هادی ها از آن ها بهره برد



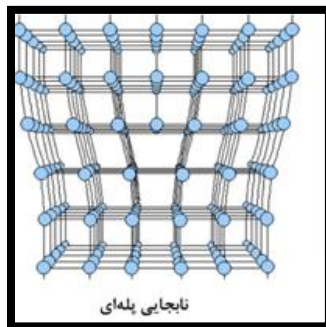
نمایش نقص شاتکی و فرانکل

## ۲) نقص خطی (Line defects)

این نوع نقص باعث اختلال در نظم بلوری در یک مسیر شده و تک بعدی است. نابجایی (Dislocations) یک نقص بلوری خطی است که اتم های اطراف آن به صورت ناموزون آرایش میگیرند. این نقص میتواند به حالت های مختلف وجود داشته باشد

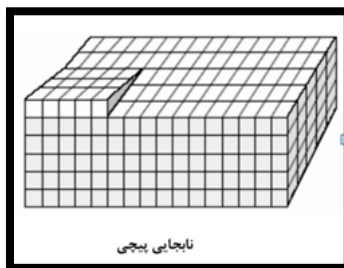
الف) نابجایی لبه ای (Edge Dislocation)

این نقص به صورت یک بخش اضافی یا یک نیم صفحه از اتم ها که لبه آن در بلور خاتمه یافته ، یا به عبارتی انتهای یک نیم صفحه اتمی اضافی که بین دو صفحه اتمی از یک شبکه قرار گرفته، دیده می شود.



ب) نابجایی پیچی (Screw Dislocation)

در نقص نابجایی پیچی دو قسمت از یک شبکه کریستالی در جهت مخالف بر روی یکدیگر لغزیده اند به طوری که این لغزش تنها بر روی یک صفحه در جهت موازی خط نابجایی به اندازه یک فاصله اتمی انجام می گیرد



ج) نابجایی مختلط (Mixed Dislocation)

بسیاری از نابجایی های موجود در مواد بلوری به صورت کاملاً لبه ای یا پیچی نبوده و رفتار مختلطی از هر دو نوع نابجایی را به نمایش می گذارند که به این نوع نابجایی ها، نابجایی های مختلط می گویند. واقعیت آن است که تمامی مواد بلوری حاوی تعدادی نابجایی هستند که در حین انجماد تغییر شکل پلاستیکی یا در اثر تنش های حرارتی ناشی از سرمایش سریع ایجاد شده اند. نابجایی به هنگام تغییر شکل پلاستیکی مواد بلوری در فلزات و سرامیک تولید می شوند نابجایی ها در مواد پلی مری هم دیده شده است

در این جلسه بعد از ته نشینی بلورهای نمک مضاعف ، مایع بالای را به آرامی سر ریز کرده و در نهایت بلورها را جدا کنید.

بلورها نمک کمپلکس را صاف کرده با کمی الکل شستشو دهید. بعد آن ها را روی کاغذ صافی خشک کنید.

## شرح آزمایش

مقایسه برخی از خواص نمک ساده، نمک مضاعف و نمک کمپلکس

- ۱- ۵۰۰ میلی گرم سولفات مس ۵ آبه (نمک ساده) را در یک لوله آزمایش حرارت دهید (رنگ سفید) سپس ۲-۳ قطره آب به آن افزوده و تغییر رنگ را مشاهده کنید. سپس ۵ میلی لیتر آمونیاک ۶ مولار به آن افزوده و تغییرات را مشاهده نمایید.
- ۲- دو لوله آزمایش برداشته و به اندازه سر اسپاتول در یکی نمک مضاعف و در دیگری نمک کمپلکس بریزید و با حداقل حلال (آب) آن ها را حل کنید و تغییر رنگ را مشاهده نمایید. سپس حدود ۱۰ میلی لیتر دیگر آب به آن بیفزایید و تغییرات را مشاهده نمایید.
- ۳- مقدار کمی از نمک ها را جداگانه در لوله آزمایش ریخته و به ملایمت حرارت دهید. تغییرات رنگ را مشاهده نمایید. گازی که از آن ها خارج می شود را به کمک کاغذ تورنسل شناسایی کنید.
- ۴- به اندازه نوک اسپاتول از نمک مضاعف را برداشته و داخل لوله آزمایش تمیزی ریخته و چند قطره محلول پتاسیم یدید ۰/۱ مولار به آن بیفزایید. مشاهدات خود را یادداشت نمایید.
- ۵- مجدداً به اندازه نوک اسپاتول از نمک مضاعف را برداشته و داخل لوله آزمایش ریخته و چند قطره محلول باریم کلرید ۰/۱ مولار به آن بیفزایید و مشاهدات خود را یادداشت نمایید.
- ۶- به اندازه نوک اسپاتول از نمک مضاعف را داخل لوله آزمایش ریخته و چند قطره محلول سود ۰/۱ مولار به آن بیفزایید و مشاهدات خود را یادداشت نمایید.
- ۷- همین آزمایش ها (شماره های ۴ و ۵ و ۶) را نیز بر روی نمک مضاعف نیکل و نمک کمپلکس انجام دهید.

جدول مشاهدات:

تغییر رنگ	ترکیب آزمایش	تست حرارت	تست حلالیت	تست آمونیاک	تست محلول سود ۰/۱ مولار	تست محلول پتاسیم یدید ۰/۱ مولار	تست محلول باریم کلرید ۰/۱ مولار
نمک مس	مضاعف						
نمک نیکل	مضاعف						
نمک مس	کمپلکس						

موارد خواسته در گزارش کار

- ۱- فرمول های شیمیایی مربوط به تهیه این ترکیبات را نوشته و موازنه کنید؟
- ۲- دلیل استفاده از اتانول در این آزمایش چیست؟
- ۳- حلالیت نمک ها را با هم مقایسه نمایید.
- ۴- واکنش هریک از مواد سنتزی را با سود ، پتاسیم یدید و باریم کلرید بنویسید و رنگ های تولید شده را توجیه کنید.