

دانشگاه شهید چمران اهواز

دانشکده علوم

گروه شیمی

جزوه آزمایشگاه شیمی

عمومی (۲)

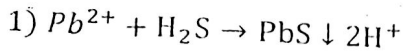
تهیه و تنظیم

دکتر نرگس جوادی

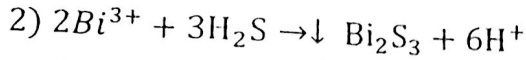
Tel:@saeeddgh

خلاصه جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه ۲

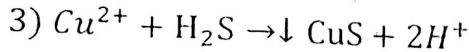
ابتدا تمام محلول شامل کاتیون‌های گروه ۲ تنظیم PH شود. سپس بر روی نصف محلول عمل رسوب‌گیری کاتیون‌ها به صورت سولفور توسط گاز H_2S که در ظرف واکنش و از هیدرولیز تیواستامید در محیط اسیدی ملایم (0.2-0.3M) HCl تولید می‌شود، انجام می‌گردد. واکنش‌های انجام گرفته به صورت زیر هستند.



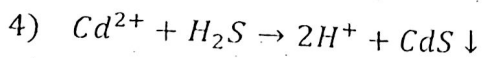
رسوب سیاه



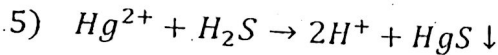
رسوب قهوه ای تیره



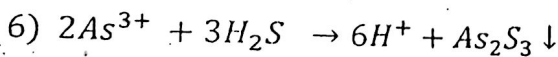
رسوب سیاه



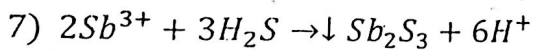
رسوب زرد



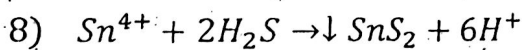
رسوب سیاه



رسوب زرد



رسوب قرمز مایل به نارنجی



رسوب زرد

سولفید کاتیون‌های گروه ۲ بر اساس اختلاف حالیت‌شان در محلول‌های سولفید قلیایی به دو زیر گروه فرعی A و B تقسیم می‌شوند.

(۱) گروه فرعی A (زیر گروه مس) سولفیدهای این گروه عبارتند از: CuS, Bi_2S_3, PbS و CdS که در محلول سولفیدهای

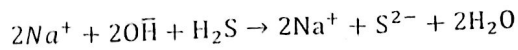
قلیایی حل نمی‌شوند و به گروه فرعی A یا زیر گروه مس معروفند.

(۲) گروه فرعی B (زیر گروه قلع) سولفیدهای این گروه عبارتند از: SnS_2, HgS, As_2S_3 و Sb_2S_3 که در محلول

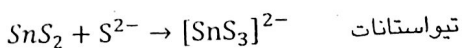
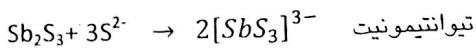
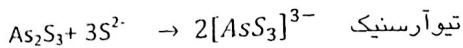
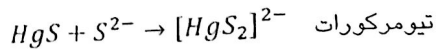
سولفیدهای قلیایی تولید کمپلکس‌های سولفید محلول این عناصر را می‌کنند و به زیر گروه B یا گروه فرعی B

معروفند.

معرف زیر گروه فرعی B در واقع Na_2S است که از واکنش $NaOH$ با H_2S حاصل از هیدرولیز تیواستامید طبق واکنش زیر نتیجه می‌شود.

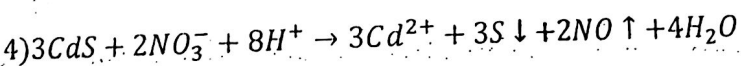
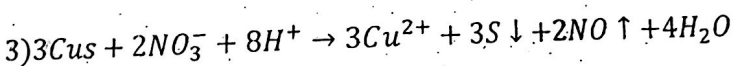
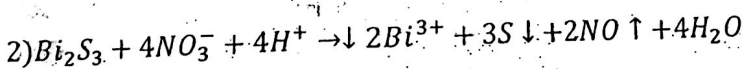
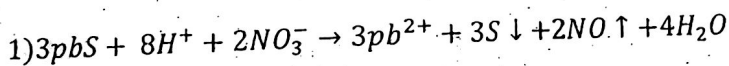
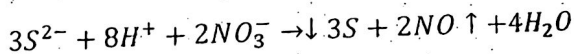


وجود مقدار اضافی یون هیدروکسید حاصل از $NaOH$ در محیط مانع هیدرولیز یون سولفید می‌گردد، در نتیجه غلظت یون سولفید در محیط زیاد می‌گردد که برای انحلال سولفیدهای دسته B مخصوصاً HgS لازم است.



۱- گروه فرعی A (زیر گروه مس)

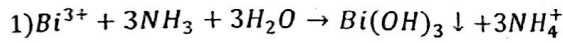
سولفورهای حل نشده گروه فرعی A CdS , CuS , Bi_2S_3 چون کاتیون Pb^{2+} از ابتدا در محلول نبوده لذا فقط سولفورهای مس، بیسموت و کادمیم باید به کمک نیتریک اسید و حرارت حل شوند به همین منظور به رسوب یک سانتیمتر مکعب $HNO_3(4-N)$ افزوده و حرارت داده شود. حرارت دادن تا حل شدن کامل تمام سولفورها ادامه می‌یابد. (تا نزدیک خشک شدن حرارت داده شود). در این واکنش‌ها ابتدا یون سولفید به گوگرد اکسید می‌گردد به همین دلیل غلظت یون سولفید در محیط کم می‌شود تا حدی که از حاصل ضرب غلظت یونها برای تشکیل رسوب کمتر می‌گردد و همین امر سبب حل شدن رسوب سولفیدهای فلزی می‌گردد معادله کلی واکنش‌ها به صورت زیر است:



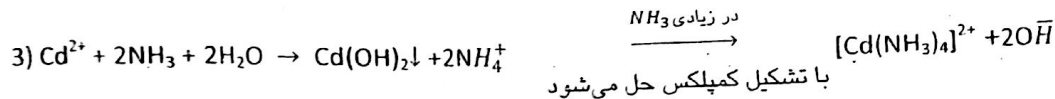
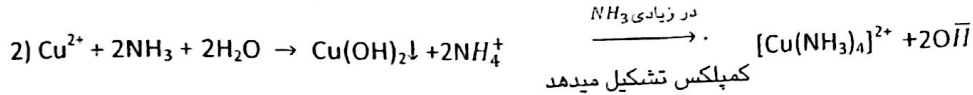
روش جداسازی و شناسایی کاتیون بیسموت از کاتیون‌های مس و کادمیم

اگر به محلول اسیدی حاصل از حل شدن رسوب گروه فرعی A که شامل کاتیون‌های مس، بیسموت و کادمیم است آمونیاک غلیظ اضافه شود، پس از خنثی شدن اسید موجود در محیط و قلیایی شدن محلول، هر سه کاتیون به صورت هیدروکسیدهای مربوطه رسوب می‌کنند. هیدروکسید بیسموت به رنگ سفید بوده و در زیادی آمونیاک حل نمی‌گردد، در حالی که

هیدروکسیدهای مسن و کادمیم حل شده و تشکیل کمپلکس‌های $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ و $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ را می‌دهند و واکنش‌های انجام گرفته به صورت زیر هستند:



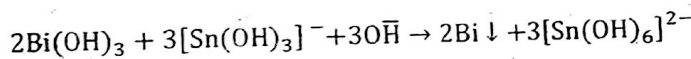
رسوب سفید



با استفاده از سانتیفریوژ محلول از رسوب سفید $Bi(OH)_3$ جدا شود. اگر محلول جدا شده شامل کمپلکس $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ باشد به رنگ آبی تیره است. در صورتی که آبی باشد محلول شامل کاتیون Cu^{2+} می‌باشد. اما اگر رنگ محلول آبی خیلی ضعیف باشد یعنی مقدار مس خیلی جزئی است. تست تاییدیه رسوب سفید $Bi(OH)_3$ طبق واکنش زیر انجام می‌شود.

تست تائید Bi^{3+}

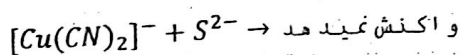
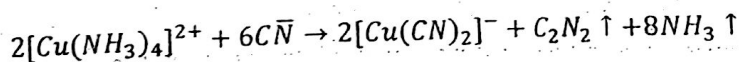
استانیم کلرید $SnCl_2$ در محیط قلیایی به صورت یک احیا کننده قوی عمل کرده و بیسموت سه ظرفیتی را به بیسموت فلزی که به رنگ سیاه است، طبق واکنش زیر احیا می‌کند:



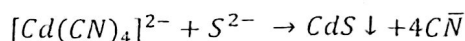
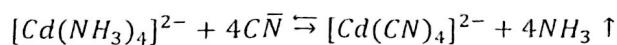
رسوب سیاه

تست شناسایی و تائید کاتیون مس Cu^{2+}

با افزودن تیو استامید به محلول جدا شده توسط سانتیفریوژ چون علاوه بر CdS (زرد رنگ) مس نیز به صورت CuS سیاه رسوب می‌گردد، لذا رنگ زرد رسوب کادمیم سولفید بوسیله سولفور سیاه مس پوشیده شده و مشاهده نمی‌گردد. بهمین دلیل ابتدا یونهای سیانید به محلول حاوی کمپلکس‌های آمونیاکی Cu^{2+} و Cd^{2+} اضافه شود. مس با یون سیانید کمپلکس خیلی پایدار دی سیانید مس (I) را تشکیل می‌دهد در صورتی که با یونهای سولفید واکنش نمی‌دهد داد. در این واکنش یون مس (III) به وسیله یون سیانید طبق واکنش زیر احیاء شده و یون سیانید به سیانوژن (C_2N_2) اکسید می‌گردد.



در حالیکه کادمیم (II) سولفید با یون سیانید کمپلکسی با پایداری خیلی کمتر از مس (I) تشکیل می‌دهد و این کمپلکس با یون سولفید نیز واکنش داده و رسوب زرد CdS را تولید می‌نماید. اما اگر قدرت اسیدی محیط بالا باشد رسوب CdS در اسید قوی حل شده و دیده نمی‌شود ولی رنگ زرد محلول دلیل بر وجود کادمیم در محلول است.



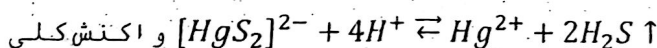
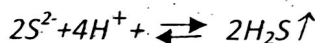
رسوب زرد

شناسایی کادمیم در عدم حضور مس

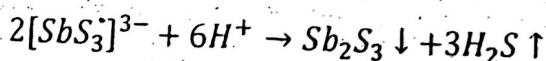
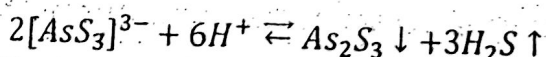
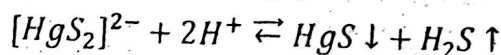
اگر محلول حاصل از حل شدن کاتیون‌های گروه فرعی A به رنگ آبی نباشد کاتیون مس (II) در آن وجود ندارد به این محلول ۸ قطره محلول تیواستامید (۲M) افزوده در بشر آب گرم به مدت ۵ دقیقه قرار داده شود تشکیل رسوب زرد CdS دلیل بر وجود کادمیم است.

رسوب گیری مجدد سولفیدهای دسته فرعی B از گروه کاتیونهای ۲:

برای رسوب دادن مجدد کمپلکس سولفیدهای جیوه، آرسنیک و آنتیموان که در محلول صاف شده حاصل از رسوب سولفورهای غیرمحلول در دستور شماره ۲ به صورت HgS_3^{3-} , AsS_3^{3-} , SbS_3^{3-} وجود دارند. غلظت کاتیونها باید آنقدر زیاد شود که مثلاً برای HgS حاصل ضرب $[Hg^{2+}][S^{2-}] \geq K_{sp}$ گردد. این عمل با زیاد شدن تفکیک یون کمپلکس انجام می‌شود. برای این منظور به محلول حاوی نمک‌های گوگردی این کاتیون‌ها HCl افزوده می‌شود. واکنش انجام شده به صورت زیر می‌باشد:



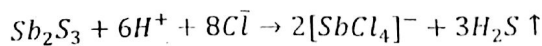
همانطور که معادلات نشان می‌دهند اسید اضافه شده تعادل را به سمتی سوق می‌دهد که غلظت Hg^{2+} زیاد شود زیرا افزایش اسید HCl باعث تشکیل گاز H_2S و فرار این الکترولیت ضعیف و گازی شکل از محیط می‌گردد. در نتیجه غلظت کاتیون تا آن اندازه زیاد می‌شود که حاصل ضرب غلظت یون جیوه (II) (بعنوان مثال) و همینطور سه کاتیون دیگر از ثابت حاصل ضرب حلالت آنها زیادتر شده و مجدداً بصورت سولفید رسوب می‌کنند واکنش‌های کلی رسوب دادن مجدد سولفیدها به صورت زیر است:



۹- رسوب Sb_2S_3 و As_2S_3 ، HgS

الف: جداسازی جیوه و آرسنیک از آنتیموان

برای اینکه Sb_2S_3 حل گردد و HgS و As_2S_3 حل نشده باقی بمانند غلظت کاتیونها و یون سولفید باید چنان باشد که $[Sb^{3+}]^2[S^{2-}]^3 < K_{sp,Sb_2S_3}$ و $[Hg^{2+}][S^{2-}] > K_{sp,HgS}$ باشد. افزایش HCl (6M) غلظت یون سولفید را کاهش می دهد $[S^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2S]$ و همینطور غلظت یونهای آنتیموان نیز کاهش می یابد واکنش کلی به صورت زیر است:

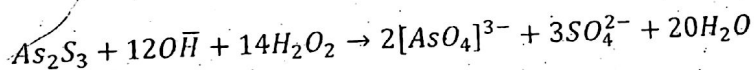


در صورتیکه HgS و As_2S_3 به دلیل خیلی کوچک بودن ثابت حاصل ضرب حلالیت شان در HCl (6M) حل نشده در محیط به صورت رسوب باقی می مانند (دستورالعمل همان بخش ۹ جزوه است)

۱۰- سولفورهای حل نشده HgS و As_2S_3

الف: جداسازی جیوه از آرسنیک

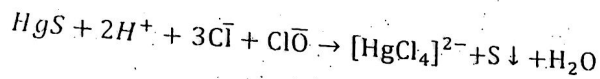
برای حل شدن HgS و As_2S_3 لازم است یا غلظت یون S^{2-} را با اکسیداسیون کاهش داد و یا غلظت کاتیون یا کمپلکس کردن آن کم گردد تا حاصل ضرب غلظت یون سولفید (S^{2-}) در کاتیون جیوه و یا آرسنیک از K_{sp} مربوطه کوچکتر گردد. بهمین دلیل برای جدا کردن آرسنیک از جیوه از محلول آبی مخلوط آمونیاک و هیدروژن پراکسید استفاده می شود. واکنش مربوط به یون هیدروکسید و هیدروژن پراکسید با As_2S_3 به صورت زیر است:



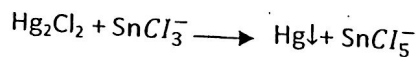
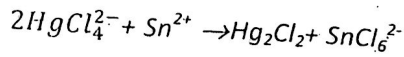
به این ترتیب یون As^{3+} به یون آرسنات $(AsO_4)^{3-}$ و یون سولفید هم به سولفات اکسید می گردد در نتیجه رابطه $[As^{3+}]^2[S^{2-}]^3 < K_{sp,As_2S_3}$ برقرار شده و As_2S_3 حل می گردد. اما سولفید جیوه (III) با این روش حل نمی شود، زیرا غلظت یون سولفید در تعادل $HgS \rightleftharpoons Hg^{2+} + S^{2-}$ بسیار کوچک تر از آن است که مقدار قابل ملاحظه ای از آن بتواند یا هیدروژن پراکسید اکسید شود. محلول آرسنات $[AsO_4]^{3-}$ را به کمک سانتریفیوژ از مخلوط جدا کرده و طبق دستور شماره ۱۲۰ برای شناسایی یون آرسینیت و آرسنات از آن استفاده شود.

۱۱- سولفور جیوه HgS

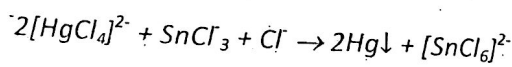
برای حل شدن جیوه (III) سولفید (HgS) که خیلی کم محلول است لازم است غلظت یونهای جیوه (III) و سولفید را آن اندازه کاهش داد تا $[Hg^{2+}][S^{2-}] < K_{sp,HgS}$ کمتر از حاصل ضرب حلالیت HgS شود اینکار را می توان بوسیله تشکیل کمپلکس $[HgCl_4]^{2-}$ به انجام رساند. یونهای هیپوکلریت در محلول اسیدی یونهای سولفید را به گوگرد اکسید می کنند معادله واکنش به صورت زیر است:



سپس محلول باید جوشانده شود تا زیادی یونهای هیپوکلریت تجزیه شوند در غیراینصورت هیپوکلریت باقیمانده هنگام انجام آزمایش تأییدیه جیوه که در آن جیوه (III) باید قلع دو ظرفیتی را به قلع چهارظرفیتی اکسید کند مزاحمت ایجاد کرده قلع را اکسید می‌کند، در نتیجه جیوه احیا نمی‌گردد و شناسایی جیوه با اشکال مواجه می‌شود زیرا قدرت احیای کنندگی قلع (III) را یون هیپوکلریت از بین برده است. تجزیه یون هیپوکلریت مطابق واکنش زیر انجام می‌شود:

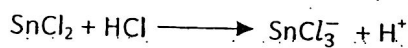


رسوب سیاه



وجود جیوه در محلول با احیاء $[HgCl_4]^{2-}$ به رسوب سفید کالومل Hg_2Cl_2 و سپس احیای جیوه (I) به Hg فلزی سیاه به وسیله یون احیا کننده $[SnCl_3]^-$ تأیید می‌شود.

یون تری کلرواستانات (III)، $[SnCl_3]^-$ وقتی که قلع (III) کلرید به محلول هیدروکلریک اسید افزوده شود تشکیل می‌گردد.



۱۲- شناسایی یون ارسنیت و ارسنات

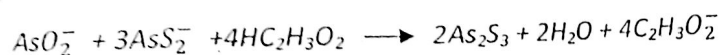
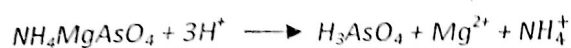
۱۲-۱- شناسایی یون آرسنات (AsO_4^{3-})

۱۲-الف) به محلول حاصل از دستور شماره ۱۰ ابتدا طبق دستورالعمل داده شده در جدول آمونیاک غلیظ (15-N) و سپس به مقدار لازم محلول مخلوط نمک منیزیم و آمونیم افزوده شود. تشکیل رسوب سفید بلورین NH_4MgAsO_4 وجود یون AsO_4^{3-}

را در محلول تأیید میکند. پس از حرارت دادن لوله آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آبجوش رسوب را به کمک سانتریفیوژ جدا کرده و محلول در صورت لزوم برای شناسایی ارسنیت کنار گذاشته شود (محلول A) در غیر این صورت دور ریخته شود. به رسوب در لوله آزمایش به مقدار لازم محلول آمونیم مولیبدات افزوده و سپس محلول $HNO_3(4-N)$ و به مقدار کم NH_4NO_3 افزوده و با میله همزن شیشه ای کاملاً مخلوط شوند. با استفاده از سانتریفیوژ محلول را از مخلوط جدا کرده و برای ادامه آزمایش نگه داشته شود. با حرارت دادن این محلول در حمام آبجوش به مدت ۱۰ دقیقه تشکیل رسوب زرد $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12MoO_3$ مویید وجود یون آرسینک در محلول است.

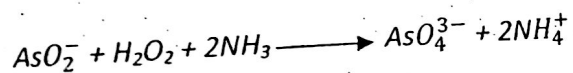
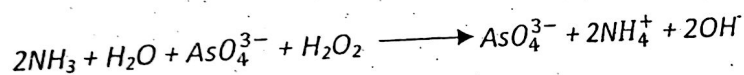
۱۲-ب) به محلول قلیایی اولیه شامل یون AsO_4^{3-} ابتدا هیدروکلریک اسید (12-M) افزوده تا محلول اسیدی شود. سپس به کمک آمونیاک (3-M) محلول را قلیایی نموده و ۲ قطره اضافی آمونیاک (3-M) به محلول افزوده شود. حال به محلول حاصل ۸ قطره آمونیم نیترات (2-M) افزوده کاملاً مخلوط شود. سپس ۸ قطره منیزیم نیترات (0.5-M) اضافه کرده سپس لوله آزمایش به مدت ۲ دقیقه همزده شود تا رسوب سفید NH_4MgAsO_4 در محلول ایجاد شود.

اگر این رسوب تشکیل نشود، در محلول AsO_4^{3-} وجود ندارد. به رسوب یک قطره آمونیاک (3-M) و ۸ قطره آب مقطر افزوده سپس با سانتیفریوژ آن را صاف کرده و محلول شستشو دور ریخته شود. به رسوب ۵ قطره آب مقطر و ۵ قطره هیدروکلریک اسید (12-M) افزوده به مدت سه دقیقه در حمام آبجوش قرار داده شود. سپس ۶ قطره از محلول تیواستامید (1.2-M) به آن افزوده شود و برای مدت (۵-۸) دقیقه در حمام آبجوش قرار گیرد. رسوب زرد As_2S_3 تشکیل می شود. تیواستامید AsO_4^{3-} را به As^{3+} احیا کرده است. مخلوط را سانتیفریوژ کرده سپس به رسوب ۱۰ قطره آب مقطر و ۷ قطره آمونیاک (15-N) افزوده و به شدت همزده شود. سپس به مدت ۳ دقیقه در حمام آبجوش قرار داده شود تا رسوب کاملاً حل شود. اگر رسوب کامل حل نشد مخلوط را سانتیفریوژ کرده و محلول به درون لوله آزمایش دیگر منتقل شود و به کمک اسید استیک (4-M) اسیدی گردد در این حالت رسوب زرد As_2S_3 تشکیل می گردد که نشان دهنده وجود AsO_4^{3-} در محلول اولیه است و واکنش های انجام شده به صورت زیر هستند:



۱۲-۲- شناسایی یون آرسنیت (AsO_2^-)

به محلول شفاف A ۱۰ قطره آب اکسیژنه ۲ درصد افزوده لوله آزمایش به مدت یک دقیقه در حمام آبجوش قرار داده شود. در صورت تشکیل رسوب آنرا با استفاده از سانتیفریوژ جدا کرده و رسوب را مانند قسمت ارسنات ابتدا در هیدروکلریک اسید (12-M) حل کرده به محلول حاصل ۶ قطره تیواستامید (1.2-M) اضافه شود. تشکیل رسوب زرد دلیل بر وجود یون آرسنیت در محلول اولیه است.



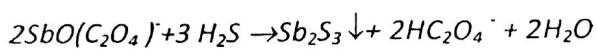
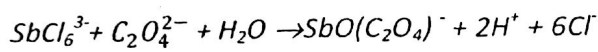
۱۳- محلول اسید کلریدریکی حاصل از دستور ۹ شامل $SbCl_6^{2-}$, $SbCl_4^{2-}$

برای از بین بردن H_2S محلول تا نزدیک خشک شدن (حجم آن ۵ یا ۶ قطره بشود) بطور ملایم حرارت داده شود. به محلول باقیمانده ۲ قطره $HCl(6N)$ و دو سانتی متر مکعب آب مقطر افزوده و به دو قسمت تقسیم شود یک قسمت برای شناسایی قلع و بخش دیگر برای شناسایی آنتیموان استفاده شود. باید توجه کرد که Sb_2S_3 در هیدروکلریک اسید غلیظ حل شده و تولید $SbCl_3$ طبق واکنش زیر می کند.



۱۴-ب- شناسایی آنتیموان Sb^{3+}

۱- ۱۴- به یک قسمت از محلول اسید کلریدریکی حاصل از دستور ۹ که شامل $SbCl_4^-$ است به مقدار لازم که در دستورالعمل آمده است از محلول آمونیم اگزالات و تیواستامید افزوده و پس از مخلوط نمودن کامل آنها در آب جوش حرارت داده شوند. تشکیل رسوب نارنجی مایل به قرمز وجود آنتیموان را اثبات می‌کند واکنش‌های انجام شده به صورت زیر هستند:



قرمز مایل به نارنجی

۱۴-۲- اگر نمک مورد آزمایش به صورت Sb^{3+} باشد محلول پرمنگنات را بی‌رنگ می‌کند و خودش به Sb^{5+} اکسید می‌شود