



آزمایشگاه شیمی عمومی ۲

(رشته شیمی)

جواد محمدی پور علی مولوی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک‌درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک‌درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید مواد و تجهیزات آموزشی

فهرست

پیشگفتار	نه
مقدمه	ده
فصل اول. مبانی نظری شیمی تجزیه کیفی	۱
۱- ۱ محلول‌های آبی و انحلال‌پذیری مواد معدنی در آب	۲
۱- ۱- ۱ عوامل مؤثر بر انحلال‌پذیری	۴
۲- ۱ سیستم‌های کلونیدی	۵
۳- ۱ ثابت حاصل‌ضرب حلالیت (انحلال‌پذیری) Solubility Product	۹
۱- ۳- ۱ کاربرد رابطه ثابت حاصل‌ضرب حلالیت در شیمی تجزیه کیفی	۱۱
۱- ۳- ۲ تبیین چگونگی انحلال نمک‌های نامحلول اسیدهای ضعیف در اسیدهای ...	۱۴
۱- ۳- ۳ رسوب‌گیری جزء بجزء Fractional Precipitation	۱۵
۴- ۱ حل کردن نمک‌های کم محلول یا نامحلول	۱۷
۵- ۱ روش‌های آزمایشگاهی تجزیه کیفی مواد معدنی	۱۹
۱- ۵- ۱ تجزیه کیفی مواد معدنی به روش خشک	۲۱
۱- ۵- ۲ تجزیه کیفی مواد معدنی به روش تر (مرطوب)	۲۳
۱- ۵- ۳ محاسبه حجم لازم واکنشگرهای رسوب دهنده در تجزیه کیفی	۲۸
۱- ۶ نکات عملی بسیار مهم در تجزیه کیفی به روش نیمه میکرو	۲۹
فصل دوم. تجزیه کیفی کاتیونی	۳۳
۲- ۱ تجزیه کیفی کاتیونی یا کاتیون‌شناسی	۳۴
۲- ۱- ۱ گروه بندی کاتیون‌ها جهت تجزیه کیفی آن‌ها	۳۴
۲- ۱- ۲ روش جداسازی کاتیون‌های هر گروه از یکدیگر و شناسایی آن‌ها	۳۹
۲- ۲ تجزیه کیفی کاتیون‌های گروه اول	۴۱
۲- ۲- ۱ نقره Ag^{+}	۴۱
۲- ۲- ۲ جیوه (Hg^{+}) و ترکیبات جیوه (I)	۴۲
۲- ۲- ۳ سرب Pb^{+}	۴۳

- ۴۴ ۲-۲-۴ مبانی نظری جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه اول
۵۰ ۲-۲-۵ روش کار جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه اول

فصل سوم. تجزیه کیفی کاتیون‌های گروه دوم

- ۵۳ ۳-۱ کاتیون‌های گروه دوم
۵۳ ۳-۱-۱ مس Cu
۵۴ ۳-۱-۲ جیوه Hg
۵۵ ۳-۱-۳ بیسموت Bi
۵۵ ۳-۱-۴ کادمیم Cd
۵۶ ۳-۱-۵ سرب Pb
۵۶ ۳-۱-۶ آرسنیک As
۵۷ ۳-۱-۷ آنتیموان Sb
۵۷ ۳-۱-۸ قلع Sn
۵۸ ۲-۲ مبانی نظری جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه دوم
۶۰ ۳-۳ روش جداسازی کاتیون‌های گروه دوم
۶۱ ۳-۴ مبانی نظری جداسازی کاتیون‌های IIA از IIB
۶۲ ۳-۵ جداسازی کاتیون‌های زیر گروه IIA از یکدیگر
۶۲ ۳-۵-۱ جداسازی جیوه از سایر کاتیون‌های زیر گروه IIA
۶۴ ۳-۵-۲ جداسازی سرب از بقیه کاتیون‌های زیر گروه IIA
۶۵ ۳-۵-۳ جداسازی بیسموت از سایر کاتیون‌های گروه IIA
۶۶ ۳-۵-۴ جداسازی مس از کادمیم
۶۸ ۳-۶ مبانی نظری رسوب‌گیری مجدد کاتیون‌های زیر گروه IIB
۶۸ ۳-۶-۱ روش رسوب‌گیری مجدد کاتیون‌های زیر گروه IIB
۶۹ ۳-۶-۲ جداسازی آرسنیک از بقیه کاتیون‌های زیر گروه IIB
۷۱ ۳-۶-۳ مبانی نظری جداسازی قلع از آنتیموان

فصل چهارم. جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه سوم

- ۸۱ ۴-۱ آشنایی با کاتیون‌های گروه سوم
۸۱ ۴-۱-۱ آلومینیوم
۸۲ ۴-۱-۲ آهن
۸۳ ۴-۱-۳ کبالت
۸۳ ۴-۱-۴ نیکل
۸۴ ۴-۱-۵ کروم
۸۴ ۴-۱-۶ منگنز
۸۵ ۴-۱-۷ روی
۸۵ ۲-۲ مبانی نظری جداسازی کاتیون‌های گروه سوم
۸۷ ۳-۴ جداسازی کاتیون‌های گروه سوم از سایر کاتیون‌ها
۸۸ ۴-۴ جداسازی کاتیون‌های IIB از IIIA
۹۰ ۴-۵ جداسازی کاتیون‌های IIB از یکدیگر

۹۰	۴-۵-۱ شناسایی آلومینیوم
۹۱	۴-۵-۲ شناسایی کروم
۹۲	۴-۵-۳ شناسایی روی
۹۲	۴-۶-۱ شناسایی کاتیون‌های IIIA
۹۳	۴-۶-۱ شناسایی یون آهن (III)
۹۳	۴-۶-۲ شناسایی منگنز
۹۳	۴-۶-۳ شناسایی یون کبالت
۹۴	۴-۶-۴ شناسایی یون نیکل (II)

۹۹	فصل پنجم. جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه‌های چهارم و پنجم
۹۹	۵-۱ جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه‌های چهارم
۱۰۰	۵-۲ ویژگی‌های کاتیون‌های گروه‌های چهارم
۱۰۰	۵-۲-۱ یون باریم Ba^{2+}
۱۰۰	۵-۲-۲ یون کلسیم Ca^{2+}
۱۰۰	۵-۲-۳ یون Sr^{2+}
۱۰۰	۵-۳ رسوب‌گیری کاتیون‌های گروه چهارم
۱۰۱	۵-۳-۱ جدا کردن و تشخیص باریم
۱۰۳	۵-۳-۲ جدا کردن استرنسیم از کلسیم و شناسایی آن
۱۰۳	۵-۳-۳ تشخیص یون کلسیم
۱۰۵	۵-۴ جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه پنجم
۱۰۵	۵-۴-۱ یون آمونیوم NH_4^+
۱۰۵	۵-۴-۲ یون سدیم Na^+
۱۰۵	۵-۴-۳ یون پتاسیم K^+
۱۰۶	۵-۴-۴ یون منیزیم، Mg^{2+}
۱۰۶	۵-۵ شناسایی یون آمونیوم
۱۰۶	۵-۵-۱ شناسایی یون سدیم Na^+
۱۰۷	۵-۵-۲ شناسایی یون پتاسیم K^+
۱۰۷	۵-۵-۳ شناسایی یون منیزیم Mg^{2+}
۱۰۹	۵-۶ روش جداسازی و شناسایی کاتیون‌های گروه چهارم (محلول G)

۱۱۵	فصل ششم. تجزیه کیفی آنیون‌ها
۱۱۶	۶-۱ آزمایشات حذفی آنیون‌ها
۱۱۶	۶-۱-۱ آزمایش حذف آنیون‌های تشکیل‌دهنده اسیدهای فرار
۱۱۷	۶-۱-۲ آزمایش حذفی آنیون‌های اکسیدکننده NO_3^- , NO_2^-
۱۱۷	۶-۱-۳ آزمایش حذفی آنیون‌های احیاکننده I^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , S^{2-}
۱۱۸	۶-۱-۴ آزمایش حذفی آنیون‌های فلورید و اکسالات
۱۱۸	۶-۱-۵ آزمایش حذفی آنیون‌های سولفات و سولفیت
۱۱۸	۶-۱-۶ آزمایش حذفی آنیون‌های فسفات و متابورات
۱۱۹	۶-۱-۷ آزمایش حذفی یون سولفید

۱۱۹	۶-۱-۸ آزمایش حذفی یون‌های کلرید، برمید و یدید
۱۲۳	۶-۲-۲ آزمایشات تأییدی (شناسایی) آنیون‌ها
۱۲۳	۶-۲-۱ آزمایش شناسایی یون کربنات
۱۲۴	۶-۲-۲ شناسایی یون‌های سولفات و سولفیت
۱۲۴	۶-۲-۳ آزمایش شناسایی یون سولفید
۱۲۴	۶-۲-۴ آزمایش شناسایی یون نیتريت
۱۲۵	۶-۲-۵ شناسایی یون نیترات در غیاب یون‌های نیتريت، برمید و یدید
۱۲۵	۶-۲-۶ آزمایش شناسایی یون نیترات در حضور نیتريت
۱۲۵	۶-۲-۷ آزمایش شناسایی یون نیترات در حضور Br^- , I^-
۱۲۶	۶-۲-۸ آزمایش شناسایی یون اکسالات $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
۱۲۶	۶-۲-۹ آزمایش شناسایی یون فلورید، F^-
۱۲۶	۶-۲-۱۰ آزمایش شناسایی یون متابورات، BO_2^- و بورات BO_3^{3-}
۱۲۶	۶-۲-۱۱ آزمایش شناسایی کلرید، برمید و یدید در حضور یکدیگر
۱۲۷	۶-۳ روش کار آزمایش‌های حذفی و تأییدی (شناسایی آنیون‌ها)
۱۲۷	۶-۴ روش کار تهیه محلول برای تجزیه آنیون‌ها
۱۲۸	۶-۵ روش کار آزمایش‌های حذفی آنیونی
۱۲۹	۶-۱-۱ شناسایی آنیون‌های SO_4^{2-} و SO_3^{2-}
۱۲۹	۶-۲-۲ شناسایی NO_3^-
۱۲۹	۶-۳-۳ شناسایی $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
۱۳۰	۶-۴-۴ شناسایی یون F^-
۱۳۰	۶-۵-۵ شناسایی CO_3^{2-}
۱۳۰	۶-۶-۶ شناسایی S^{2-}
۱۳۰	۶-۷-۷ شناسایی PO_4^{3-}
۱۳۱	۶-۸-۸ شناسایی BO_2^-
۱۳۱	۶-۹-۹ شناسایی NO_3^-
۱۳۵	جداول و ضمايم
۱۴۰	منابع

پیشگفتار

شکر و سپاس بیکران خداوند منان را که توفیق تألیف کتاب حاضر را به ما عطا نمود. این کتاب بر اساس سرفصل‌های برنامه درسی آزمایشگاه شیمی عمومی ۲ دوره کارشناسی شیمی نگاشته شده است. هدف کلی در تدوین این کتاب آشنا نمودن دانشجویان با مبانی روش‌های تجزیه کیفی مواد معدنی و به عبارتی کاتیون‌شناسی و آنیون‌شناسی و کسب مهارت در به‌کارگیری این روش‌ها می‌باشد. در فصل اول مبانی نظری شیمی تجزیه کیفی ارائه شده است. در سایر فصل‌ها در ابتدای هر فصل، هدف‌های آموزشی، ویژگی‌های عمومی یون‌های مورد تجزیه، اصول تئوری روش‌های جداسازی و شناسایی آن‌ها و سپس روش‌های عملی به تفصیل و در پایان پرسش‌هایی مطرح شده است. امیدواریم کتاب حاضر در جهت ارتقا سطح علمی دانشجویان عزیز مفید واقع شود.

لازم می‌دانیم مراتب تشکر خود را از جناب آقای دکتر فرهاد زارع که در ویرایش کتاب همکاری صمیمانه‌ای داشته‌اند و همکاران محترم گروه شیمی و دفتر تدوین و آماده‌سازی منابع درسی و مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه پیام نور اعلام نماییم.

مؤلفین

مقدمه

مواد موجود در طبیعت معمولاً به صورت مخلوطی از ترکیبات مختلف هستند و شناسایی کامل هریک از این ترکیبات که به کمک شیمی تجزیه صورت می گیرد مستلزم انجام دو نوع آزمایش های تجزیه ای (کیفی و کمی) است. آزمایش های تجزیه ای کیفی شامل فرایندهای جداسازی، شناسایی و تعیین هویت هر یک از اجزاء مخلوط و آزمایش های تجزیه ای کمی که بعد از آزمایش های تجزیه ای کیفی صورت می گیرند شامل فرایندهای تعیین مقدار، کمیت و درصد هر یک از اجزاء مخلوط مورد آزمایش می باشد.

هر یک از این دو نوع آزمایش های تجزیه ای، روش های گوناگونی دارند که با توجه به تقسیم بندی مواد به گروه های آلی و معدنی می توان با انتخاب روش های تجزیه ای کیفی و کمی مناسب هر یک از اجزاء تشکیل دهنده این دو گروه مواد را بطور کامل شناسایی و تعیین مقدار نمود. انتخاب روش های تجزیه ای با توجه به خواص و ماهیت فیزیکی و شیمیایی مواد مورد آزمایش صورت می گیرد.

در این درس موضوع مورد بحث ما شیمی تجزیه کیفی ترکیبات معدنی است و ترکیبات معدنی هم عمدتاً ترکیبات یونی هستند که در بسیاری از موارد می توانیم آن ها را به صورت مجموعه ای از کاتیون ها و آنیون ها تصور نماییم. با این توضیح برای شناسایی اجزاء تشکیل دهنده یک نمونه معدنی کافی است کاتیون ها و آنیون های آن نمونه را شناسایی کنیم. بنابراین شیمی تجزیه کیفی ترکیبات معدنی را می توان به دو بخش کاتیون شناسی یا تجزیه کاتیونی و آنیون شناسی یا تجزیه آنیونی تقسیم کرد. شیمی تجزیه کیفی در شاخه های گوناگون علوم از قبیل زیست شناسی، زمین شناسی کانی شناسی، فیزیولوژی و میکروبیولوژی، پزشکی، کشاورزی و همچنین صنایع مختلف کاربرد گسترده ای دارد.

در تجزیه کیفی از روش های شیمیایی، فیزیکی و فیزیکوشیمیایی متعددی استفاده می شود که لازم است قبل از ارائه بخش های کاتیون شناسی و آنیون شناسی با مفاهیم اساسی و خلاصه ای از مباحث نظری مربوط به آن ها آشنا شویم. بنابراین فصل اول این کتاب این هدف را دنبال خواهد کرد.

فصل اول

مبانی نظری شیمی تجزیه کیفی

هدف کلی

آشنا نمودن دانشجویان با مبانی نظری شیمی تجزیه کیفی معدنی.

هدف‌های آموزشی

- ۱ - یادآوری مفاهیمی از قبیل محلول، الکترولیت، انحلال پذیری و ... و غیره.
- ۲ - معرفی پدیده انحلال پذیری به عنوان امری نسبی.
- ۳ - گروه بندی مواد معدنی متداول از نظر انحلال پذیری در آب.
- ۴ - بیان ویژگی های یک سیستم کلوئیدی و معرفی روش های انعقاد ذرات کلوئید.
- ۵ - تأکید بر درک عمیق K_{sp} و اهمیت آن در شیمی تجزیه کیفی مواد معدنی.
- ۶ - آشنایی با پدیده های هم رسوبی و پسرسوبی و توجه به آنها در کارهای عملی تجزیه کیفی.
- ۷ - معرفی رسوب گیری جزء به جزء به عنوان یکی از روش های اساسی جداسازی یون ها، با ذکر مثال ها.
- ۸ - تقسیم بندی کلی روش های تجزیه ای در شیمی.
- ۹ - آشنایی با روش های خشک تجزیه کیفی مواد معدنی.
- ۱۰ - معرفی وسایل اختصاصی تجزیه کیفی معدنی و چگونگی کار با آنها.
- ۱۱ - معرفی نکات عملی اختصاصی تجزیه کیفی معدنی.

۱ - ۱ محلول‌های آبی و انحلال‌پذیری مواد معدنی در آب

واکنش‌هایی که در تجزیه کیفی معدنی رخ می‌دهند معمولاً در محیط آبی انجام می‌شوند، به‌ندرت و در موارد خاص از حلال‌های غیر از آب استفاده می‌شود. بنابراین ضرورت دارد رفتار محلول‌های آبی مواد معدنی را مورد بررسی قرار دهیم. ولی قبل از هر چیز لازم است مفاهیم اولیه مربوط به محلول‌ها را مرور کنیم.

با توجه به تعریف علمی محلول، به هر مخلوط یکنواخت محلول^۱ گفته می‌شود، موقعی که ماده‌ای در حلالی حل می‌شود و مخلوط یکنواختی به وجود می‌آید به آن ماده، حل شده^۲ و به ماده حل‌کننده، حلال^۳ گفته می‌شود. آب از جمله موادی است که به عنوان حلال به کار می‌رود. به موادی که در آب حل می‌شوند و باعث افزایش هدایت الکتریکی محلول حاصل نسبت به هدایت الکتریکی آب (هدایت الکتریکی آب خالص بسیار ناچیز است) می‌شوند، الکترولیت می‌گویند. اسیدهای قوی و بازهای قوی و نمک‌های کاملاً محلول، الکترولیت‌های قوی هستند زیرا در آب به‌طور کامل به یون تبدیل می‌شوند و حضور این یون‌ها باعث افزایش هدایت الکتریکی قابل توجه محلول‌ها نسبت به آب می‌شوند. در مورد الکترولیت‌های ضعیف، شدت عمل کمتر است. به‌عنوان مثال اگر یک اسید ضعیف مثل استیک اسید را در آب حل کنیم تقریباً از هر هزار مولکول اسید یک مولکول آن به یون‌های H^+ و CH_3COO^- تفکیک می‌شود، بنابراین استیک اسید یک الکترولیت ضعیف است. ولی اگر ماده‌ای مولکولی و قطبی مثل گلوکز یا ساکارز یا الکل اتیلیک را در آب حل کنیم، هدایت الکتریکی محلول حاصل تغییر نخواهد کرد، زیرا در اثر حل شدن این مواد در آب هیچ‌گونه یونی ایجاد نمی‌شود و این مواد را غیرالکترولیت می‌گویند. اصولاً انحلال‌پذیری امری نسبی است و مواد معدنی را بر اساس انحلال‌پذیری نسبی آن‌ها در آب به سه دسته تقسیم می‌کنند. مواد انحلال‌پذیر یا محلول، به موادی گفته می‌شود که حداقل ۱۰ گرم از آن‌ها در یک لیتر آب حل می‌شود و به ترکیباتی نامحلول یا انحلال‌ناپذیر گفته می‌شود که حداکثر یک گرم از آن‌ها در یک لیتر آب حل می‌شود و به ترکیباتی که حداکثر بین ۱ تا ۱۰ گرم از آن‌ها در یک لیتر آب حل می‌شود، کم محلول گفته می‌شود. بنابراین اگر فرضاً

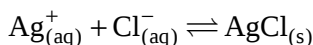
1- Solution.

2- Solute.

3- Solvent.

می‌گوییم سدیم کلرید در آب محلول است. مفهوم آن این نیست که هر مقدار از سدیم کلرید می‌تواند در مقدار معینی از آب حل شود. در این مورد حداکثر حدود ۴۰۰ گرم سدیم کلرید در ۱۰۰۰ گرم آب قابل حل است و اگر سدیم کلرید بیشتری اضافه شود، مقدار اضافی به‌صورت جامد در مخلوط باقی می‌ماند.

از طرفی وقتی می‌گوییم یک ماده نامحلول است مفهوم آن این نیست که هیچ مقدار از آن ماده در حلال مورد نظر حل نمی‌شود. مثلاً اگر مقداری نقره کلرید جامد را در آب بریزیم، مقدار بسیار ناچیزی از آن به یون‌های $Ag^+_{(aq)}$ و $Cl^-_{(aq)}$ تفکیک می‌شود و بقیه آن به‌صورت جامد در ته ظرف ته‌نشین می‌شود و رابطه تعادلی



در این سیستم برقرار می‌شود، ضمناً هدایت الکتریکی این مخلوط از آب خالص نیز بیشتر خواهد شد، زیرا به هر حال مقداری یون در محلول ایجاد شده است. با توجه به توضیحات فوق و تعریف مواد انحلال‌پذیر و انحلال‌ناپذیر در آب، بی‌مناسبت نیست که ترکیبات یونی را که در شیمی متداول‌تر هستند از نظر انحلال‌پذیری مرور کنیم.

الف) مواد محلول. تمام نیترات‌ها، استات‌ها و کلرات‌ها در آب محلول هستند. تمام کلریدها به جز $PbCl_2$ ، $CuCl$ ، Hg_2Cl_2 ، $AgCl$ در آب محلول هستند. تمام برمیدها به جز Hg_2Br_2 ، $AgBr$ ، $CuBr$ ، $PbBr_2$ ، $HgBr_2$ در آب محلول‌اند. تمام یدیدها، به جز AgI ، Hg_2I_2 ، CuI ، PbI_2 ، HgI_2 در آب محلول‌اند. تمام سولفات‌ها به جز Ag_2SO_4 ، Hg_2SO_4 ، $PbSO_4$ ، $BaSO_4$ ، $SrSO_4$ ، $CaSO_4$ در آب محلول‌اند.

ب) مواد نامحلول. تمام سولفیدها در آب غیرقابل حل هستند به جز سولفیدهای عناصر گروه IA، IIA و $(NH_4)_3S$. تمام کربنات‌ها به جز کربنات‌های عناصر IA و $(NH_4)_2CO_3$ در آب غیرقابل حل هستند. تمام فسفات‌ها در آب غیرقابل حل هستند به جز فسفات‌های عناصر گروه IA و $(NH_4)_3PO_4$.

* انحلال‌پذیری در آب جوش بیشتر است.

تمام هیدروکسیدها در آب غیرقابل حل هستند به جزء هیدروکسیدهای عناصر گروه IA و Ba(OH)_2 ، Sr(OH)_2 و Ca(OH)_2 .

در بررسی فوق ترکیبات کاتیونهای زیر در نظر گرفته شده‌اند:

کاتیونهای گروه IA، IIA و NH_4^+ ، Ag^+ ، Cd^{2+} ، Co^{2+} ، Cr^{3+} ، Cu^+ ، Cu^{2+} ، Fe^{2+} ، Fe^{3+} ، Hg^{2+} ، Mn^{2+} ، Pb^{2+} ، Sn^{2+} ، Zn^{2+} .

تمرین.

۱. در اثر اختلاط مقادیر کافی از هر جفت از محلولهای داده شده در ذیل، چه رسوبی به وجود می‌آید؟

الف) محلول سدیم کلرید با محلول نقره نیترات.

ب) محلول سدیم سولفید با محلول پتاسیم کربنات.

ج) محلول سدیم هیدروکسید با محلول مس II نیترات.

د) محلول سدیم کربنات با محلول باریم نیترات.

ه) محلول سدیم استات با آمونیوم سولفید.

۲. اگر به محلولی حاوی یونهای Na^+ ، Fe^{2+} ، Mg^{2+} و Cu^{2+} مقدار کافی یون S^{2-} اضافه کنیم، احتمال رسوب کدام کاتیونها وجود دارد؟

۳. با افزایش مقدار کافی از کدام محلول داده شده زیر امکان رسوب دادن تمام کاتیونهای Ba^{2+} ، Al^{3+} ، Cu^{2+} و Ag^+ وجود دارد؟

الف) سدیم نیترات ب) آمونیوم سولفید

ج) سدیم هیدروکسید د) آمونیوم کربنات

۱-۱-۱ عوامل مؤثر بر انحلال پذیری

سه عامل مهم مؤثر بر انحلال پذیری عبارتند از: دما، فشار و ماهیت حل شونده و حلال، فشار معمولاً در انحلال مواد گازی در حلالهای مایع تأثیرگذار است و در انحلال مایعات در مایعات و یا جامدات در مایعات تأثیر قابل ملاحظه‌ای ندارد. دما بر انحلال پذیری مواد معمولاً تأثیر دارد. اگر انحلال یک ماده در آب با ایجاد گرما همراه باشد، به عبارتی گرمازا باشد، با افزایش دما انحلال پذیری آن ماده در آب کاهش می‌یابد و اگر انحلال یک ماده در یک حلال گرماگیر باشد با افزایش دما انحلال پذیری

آن افزایش می‌یابد. انحلال ترکیبات متعددی از قبیل انحلال $K_2Cr_2O_7$ ، $CaCl_2$ ، KI و ... با جذب گرما از محیط همراه است؛ بنابراین با افزایش دما انحلال‌پذیری آن‌ها زیاده‌تر می‌شود. انحلال‌پذیری گازها در مایعات با افزایش دما کاهش می‌یابد.

در مورد تأثیر ماهیت حل‌شونده و حلال بر انحلال‌پذیری باید گفت که ترکیبات یونی و قطبی در حلال‌های قطبی و ترکیبات غیرقطبی در حلال‌های غیرقطبی حل می‌شوند. به بیان ساده همجنس در همجنس حل می‌شود.

نظر به اینکه در عمل انحلال پیوند بین ذرات حلال و پیوند بین ذرات حل‌شونده شکسته می‌شود و ما بین ذرات حلال و حل‌شونده پیوند ایجاد می‌شود، عمل انحلال می‌تواند گرمازا و یا گرماگیر باشد. برای شکستن هر پیوند انرژی لازم است و در ضمن ایجاد هر پیوند انرژی آزاد می‌شود. در اثر انحلال یک ماده (جامد یا مایع) در یک مایع آنتروپی سیستم نیز افزایش می‌یابد. این عامل نیز موجب تسریع انحلال می‌گردد.

یکی از ویژگی‌های فیزیکی محلول‌های مایع شفافیت آن‌هاست، یعنی این محلول‌ها نور را به طور کامل از خود عبور می‌دهند و هیچ نوری را پخش نمی‌کنند، البته ممکن است قسمتی از نور تابیده شده به آن‌ها جذب شود. در بسیاری از موارد محلول‌های مایع می‌توانند رنگی و در ضمن شفاف نیز باشند. توجه به این ویژگی محلول‌ها می‌تواند عاملی برای تمیز آن‌ها از سایر مخلوط‌ها باشد.

۱-۲ سیستم‌های کلوئیدی

از واکنش آرسینو اکسید (As_2O_3) با گاز هیدروژن سولفید (H_2S)، آرسینو سولفید (As_2S_3) بدست می‌آید که در آب نامحلول است. ولی اگر عملاً گاز هیدروژن سولفید را وارد محلول سردی از آرسینو اکسید کنیم و به مخلوط حاصل نگاه کنیم، رسوبی مشاهده نخواهیم کرد، ولی محلول را به رنگ زرد پررنگ خواهیم دید. اگر نور به این محلول تابیده شود، کدر به نظر خواهد رسید و مقداری از نور تابیده را منعکس یا پخش خواهد کرد (اثر تندال) در اینجا واکنش بین آرسینو اکسید و هیدروژن سولفید انجام شده و آرسینو سولفید تشکیل شده است ولی ذرات رسوب آنقدر ریز هستند که به صورت رسوب قابل مشاهده نیستند، در این مورد گفته می‌شود که آن‌ها در حالت

کلوئیدی هستند و یک سیستم کلوئیدی داریم. در موارد دیگر نیز ممکن است با چنین سیستم‌های کلوئیدی مواجه شویم. مثلاً در هنگام رسوب دادن، آهن، کروم و نیکل به صورت هیدروکسید و همچنین مس (II)، منگنز و نیکل به صورت سولفید، و یا نقره به صورت کلرید سیستم‌های کلوئیدی خواهند بود. اگر خواسته باشیم یک سیستم کلوئیدی را صاف کنیم، ذرات رسوب از کاغذ صافی عبور می‌کنند، اگر آن را برای مدت طولانی کنار بگذاریم باز هم مقدار قابل ملاحظه‌ای از آن ته‌نشین نمی‌شود، در این موارد اگر یک الکترولیت مثلاً محلول سولفات آلومینیوم به کلوئید اضافه کنیم بلافاصله شاهد تشکیل رسوب و ته‌نشین شدن آن خواهیم بود. باید توجه داشته باشیم که بین یون‌های SO_4^{2-} و Al^{3+} یون‌های موجود در محلول کلوئیدی هیچگونه واکنشی انجام نمی‌شود. با افزایش KCl نیز می‌توان تشکیل رسوب را عملی ساخت ولی باید مقدار خیلی بیشتری از آن اضافه کرد. هر الکترولیتی می‌تواند سبب انعقاد و ته‌نشین شدن رسوب در سیستم کلوئیدی شود. علت پایداری کلوئیدها وجود بار الکتریکی است که بر روی سطح ذرات کلوئید جذب شده و در نتیجه ذرات کلوئیدی به علت بارهای همنام (مثبت یا منفی) یکدیگر را دفع می‌کنند. افزایش یک الکترولیت باعث خنثی شدن این بارها، و در نتیجه تجمع ذرات و ته‌نشین شدن^۱ آن‌ها می‌شود.

گرم کردن سیستم‌های کلوئیدی نیز موجب انعقاد آن‌ها می‌شود. در شیمی تجزیه کیفی معدنی باید حتی الامکان از ایجاد سیستم‌های کلوئیدی جلوگیری کرد زیرا این سیستم‌ها در کار جداسازی و شناسایی یون‌ها مزاحمت ایجاد می‌کنند. کاغذ صافی‌های معمولی ذراتی را که اندازه آن‌ها ۱۰ تا ۳۰ میکرون به بالا باشد، نگه می‌دارند و از خود عبور نمی‌دهند. بنابراین ذرات کلوئیدی از کاغذ صافی‌ها عبور می‌کنند. محلول‌های کلوئیدی، محلول‌های واقعی نیستند، مشاهده دقیق آن‌ها با اولترا میکروسکوپ‌ها حاکمی از آن است که سیستم‌های کلوئیدی مخلوط یکنواختی نیستند بلکه در این سیستم‌ها ذرات جامد یا مایع در مایعات معلق هستند. چنین مخلوط‌هایی را سیستم پراکنده^۲، مایع را محیط پراکندگی^۳ و ماده کلوئیدی را فاز پراکنده^۴ می‌گویند.

1- Coagulation

2- Disperse phase

3- Disperstion medium

4- Disperse phase

نسبت سطح ذرات ماده کلئیدی به حجم ذرات نشان دهنده اندازه ذرات کلئیدی است، هر چه این نسبت بیشتر باشد، ذرات ریزتر و جذب سطحی آن‌ها بیشتر خواهد بود. به سیستم کلئیدی که محیط پراکندگی آن مایع باشد سول (Sol) گفته می‌شود. برای متمایز کردن این سیستم‌ها از محلول‌ها حقیقی، پسوند سول به نام مایع اضافه می‌شود. مثلاً می‌توان به الکوسل‌ها^۱ که مایع آن‌ها الکل و آکوسول‌ها^۲ که مایع آن‌ها آب است اشاره کرد.

ماده جامدی که در اثر انعقاد یا تجمع یک سول به وجود می‌آید، ژل (Jel) نامیده می‌شود، ولی در حال حاضر ژل به حالت نیمه جامدی گفته می‌شود که هیچگونه مایعی روی آن نیز قرار ندارد. محلول‌های کلئیدی را می‌توان به دو دسته اصلی حلال گریز^۳ و حلال دوست^۴ تقسیم کرد. اگر حلال آب باشد، واژه‌های آب گریز و آب دوست بکار می‌رود.

البته بعضی از سیستم‌های کلئیدی، خصوصاً هیدروکسیدهای فلزی خواص حد واسط دو دسته فوق را دارند. لازم به ذکر است که سول‌های فلزات، گوگرد، سولفیدهای فلزی، اسید سیلیسیک، اسید استانیک، هالیدهای نقره، صمغ، نشاسته و مقداری از مواد اولیه رنگ‌های اسیدی کلئیدهای با بار منفی هستند، درحالی‌که سول‌های هیدروکسیدهای فلزی و مواد اولیه رنگ‌های بازی، کلئیدهای با بار مثبت هستند. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد علت پایداری محلول‌های کلئیدی، بار الکتریکی واقع در سطح ذرات آن‌هاست. بنابراین اگر سول آرسینو سولفید در محلولی از آرسینو اکسید در محیط کمی اسیدی در اثر عبور هیدروژن سولفید تشکیل شود، یون‌های سولفید جذب سطح ذرات رسوب خواهند شد (زیرا هر رسوب تمایل به جذب یون‌های خود را دارد) و به منظور خنثی شدن محلول به همان میزان یون هیدروژن در مرحله بعد جذب خواهد شد. این یون‌های هیدروژن یا سایر یون‌های مثبت جذب شده، یون‌های با بار مخالف (Counter Ion) نامیده می‌شوند. بنابراین مابین ذرات کلئیدی و محلول یک لایه الکتریکی دوگانه‌ای برقرار می‌شود. اگر این لایه به نحوی تخریب شود، سول دیگر پایدار نخواهد بود و ذرات مجتمع شده و رسوب

1- Alcosols
2- Aquasols
3- Iyophobic
4- Iyophilic

خواهند کرد.

بنابراین اگر به سول آرسینو سولفید محلول باریم کلرید اضافه شود، ترجیحاً یون‌های باریم به وسیله ذرات کلونید جذب خواهند شد. آرایش مستقر در سطح ذرات مختل و بار الکتریکی ناپدید و ذرات مجتمع می‌گردند و محیط اسیدی می‌شود زیرا یونهای هیدروژن آزاد می‌شوند. ملاحظه می‌شود که برای انعقاد ذرات کلونیدی، یونهایی با بار مخالف یونهای اولیه جذب شده لازم است. حداقل مقدار الکترولیت لازم برای انعقاد ذرات کلونید، ظرفیت انعقادی^۱ آن کلونید نام دارد. هر چه بار یون بیشتر باشد مقدار ظرفیت انعقادی آن کمتر خواهد بود. ماهیت یون نیز تا حدودی بر عمل تجمع در رسوب شدن تأثیر دارد اگر دو سول با بار مختلف (مثلاً آهن III هیدروکسید و آرسنیک (III) سولفید) با یکدیگر مخلوط شوند، انعقاد متقابل به علت خنثی شدن بار آنها انجام می‌شود. آنچه گفته شد در مورد سول‌های هیدروفلوئیک (آب گریز) صادق است زیرا سول‌های آب دوست (هیدروفلیک) به سختی منعقد می‌شوند.

هنگام انعقاد یک کلونید بایک الکترولیت هر چه باریون بیشتر باشد، یون با بار مخالف با نیروی بیشتری توسط ذره کلونیدی جذب می‌شود ولی در تمام موارد رسوب به وسیله الکترولیت آلوده می‌شود و با شستشوی رسوب با آب خالص قسمتی از یون‌های جذب شده در سطح ذرات کلونیدی برداشته می‌شود و ممکن است مقدار الکترولیت از مقدار لازم کمتر شود و رسوب مجدداً به حالت کلونیدی درآید. به این پدیده پپتیزاسیون^۲ اطلاق می‌شود. برای جلوگیری از این کار توصیه می‌شود، شستشو با محلول محتوی الکترولیت انجام گیرد. خاصیت جذب سطحی کلونیدها کاربردهایی نیز دارد.

بلورهای رسوبات به دست آمده در محلول‌های اسیدی معمولاً بسیار ریز هستند و صاف کردن آنها مشکل است ولی اگر قبل از صاف کردن مدتی آنها را در تماس با مایع محیط آنها قرار دهیم قابل صاف کردن خواهند شد، و در صورتی که حلالیت آنها تغییر نکند، بهتر است آنها را تا دمای جوش نیز گرم کنیم. برای صاف کردن اینگونه رسوبات می‌توان مقداری پرز کاغذ صافی نیز اضافه نمود. این روش برای صاف کردن رسوبات کلونیدی نیز مفید می‌باشد.

1- Coagulation value

2- Peptization.

۱ - ۳ ثابت حاصل ضرب حلالیت (انحلال پذیری) Solubility Product

به تجربه معلوم شده است که حاصل ضرب غلظت مولاری یون‌های حاصل از نمک‌های دوتایی کم محلول در دمای ثابت مقداری ثابت است. نرنست در سال ۱۸۸۹ اصل حاصل ضرب حلالیت را به صورت زیر بیان کرد:

در محلول اشباع هر الکترولیت کم محلول، حاصل ضرب غلظت مولاری یون‌ها به توان ضریب آن‌ها (در معادله تفکیک الکترولیت) در دمای ثابت مقداری ثابت است، مثلاً برای الکترولیت فرضی A_pB_q که به یون‌های $pA^{+...}$ و $qB^{-...}$ تفکیک می‌شود.

$$A_pB_q \rightleftharpoons pA^{+...} + qB^{-...}$$

$$K_{spA_pB_q} = [A^{+...}]^p \times [B^{-...}]^q$$

باید توجه داشت که رابطه حاصل ضرب حلالیت فقط در مورد محلول‌های اشباع الکترولیت‌های کم محلول و در صورتی که غلظت کل نمک‌ها در آن از $0/2 - 0/3$ مولار بیشتر نباشد، مصداق دارد. زیرا در محلول‌هایی که غلظت نمک‌ها زیاد است، قدرت یونی محلول و به تبع آن ضریب فعالیت یون‌ها تغییر خواهد کرد.

بیشترین اهمیت و کاربرد ثابت حاصل ضرب حلالیت، در موقع رسوب دادن ترکیبات در محلول‌هاست که در واقع مبنای عملی تجزیه کیفی است.

موقعی که یک نمک خیلی کم محلول جامد در تعادل با یون‌های تشکیل دهنده خود در محلول قرار می‌گیرد، حاصل ضرب غلظت این یون‌ها بر حسب مول در لیتر برابر با K_{sp} یا حاصل ضرب حلالیت است. حال اگر شرایط طوری تغییر کند که حاصل ضرب غلظت یون‌ها با ثابت حاصل ضرب انحلال‌پذیری برابر نباشد، چون K_{sp} در دمای ثابت، مقداری ثابت است بنابراین سیستم در جهتی پیش خواهد رفت که با تغییر در غلظت یون‌ها ثابت حاصل ضرب حلالیت و حاصل ضرب غلظت یون‌ها برابر شود (بر اساس اصل لوشاتلیه). به طور مثال در تعادل باریم سولفات جامد $BaSO_4$ ، با یون‌های مربوطه K_{sp} باریم سولفات به شرح زیر خواهد بود.

