

۱-۱- نکات کلی

رعایت کلیه مقررات ایمنی ذکر شده در دستور کار شیمی عمومی ۱ و نکات زیر در این آزمایشگاه الزامی می‌باشد:

- ۱- قبل از ورود به آزمایشگاه، دستور کار آزمایش مورد نظر دقیقاً باید مطالعه گردد.
- ۲- حتماً به محض ورود به آزمایشگاه از روپوش بلند سفید استفاده شود.
- ۳- تا آنجایی که امکان‌پذیر باشد، آزمایش‌ها زیر هود انجام شود و هنگامی که زیر هود آزمایش انجام می‌شود، موارد زیر باید رعایت گردد:
 - الف- درب هود کاملاً بالا نگه‌داشته شده و وسایل آزمایش را آماده نمایید.
 - ب- هنگام انجام آزمایش سرخود را داخل هود ننمایید.
 - ج- در صورت وجود گازهای سمی در حین انجام آزمایش، درب هود را کاملاً به حالت بسته قرار دهید.
 - د- تا زمانی که مطمئن به خروج تمامی گازها از طریق هواکش هود نشده‌اید، درب هود را باز نکنید.
 - ۴- باقیمانده حلال‌ها و مایعات آتش‌گیر و نیز اسیدها و بازهای قوی را به داخل ظرفشویی نریزید و آن‌ها را در ظرف‌های جداگانه مخصوص بازیافت ضایعات مواد شیمیایی جمع‌آوری کرده و در جای مخصوص قرار دهید.
 - ۵- اگر از عینک‌های طبی استفاده نمی‌کنید، حتماً در آزمایشگاه از عینک‌های ایمنی استفاده نموده و چنانچه با مواد و بخارات سمی کار می‌کنید از ماسک نیز استفاده کنید.
 - ۶- برای شستن وسایل آغشته به مواد سمی از دستکش استفاده کنید.
 - ۷- ظروف شیمیایی را بدون برچسب نگذارید. بهتر است به دو طرف آن برچسب نصب گردد.
 - ۸- برای وزن کردن مواد شیمیایی خشک، مستقیماً از کفه ترازو استفاده نکنید.
 - ۹- رعایت اصول اخلاق و شئون اسلامی، همکاری و انضباط کامل و نیز قرار دادن وسایل و مواد در جای اولیه آن‌ها و همچنین نظافت روی میز و وسایل مورد آزمایش قبل از ترک آزمایشگاه از جمله موارد بسیار با اهمیتی هستند که لازم است رعایت نمایند.



- ۱۰- نوشتن گزارش کار آزمایشگاه و ارائه آن از ضروریات هر آزمایشگاهی می‌باشد. لذا لازم است گزارش کاملی در مورد چگونگی انجام آزمایش و ثبت تمام مشاهدات و نتایج هر آزمایش، تهیه و تحویل مسئول مربوطه شود.
- ۱۱- نمره نهایی هر فرد، براساس حضور به موقع در آزمایشگاه، رعایت نظم فردی، تسلط به دستور کار و انجام آزمایش، آزمون‌های ابتدای هر جلسه (کوئیز)، گزارش‌های ارائه شده و ارائه نتایج نمونه‌های مجهول خواهد بود.
- ۱۲- همیشه توجه داشته باشید زمان، به ویژه جلسات آزمایشگاه، قابل برگشت و تکرار نیست و دستیابی مجدد به امکانات آزمایشگاهی و تکرار آزمایش شاید دیگر امکان‌پذیر نباشد، پس همه چیز را قبل از دست دادن کاملاً قدر بدانید.

۲-۱- راهنمای عمومی آزمایشگاهی

از آنجایی که در روش ماکرو علاوه بر مصرف زیاد مواد شیمیایی، عمل صاف کردن و جداسازی بسیار خسته کننده و زمان‌بر می‌باشد و از طرفی روش‌های میکرو نیاز به تکنیک خاص و وسایل کوچک دارد که برای استفاده افراد مبتدی مناسب نمی‌باشد، در این آزمایشگاه از روش نیمه میکرو استفاده می‌شود. روش‌های نیمه میکرو تماماً از مزیت‌های روش‌های ماکرو و میکرو برخوردار بوده و فاقد اشکالات این دو روش می‌باشند. روش نیمه میکرو نسبت به روش ماکرو وقت خیلی کمتری نیاز دارد و مانند روش میکرو احتیاج به وسایل مخصوص ندارد. اندازه‌گیری مایعات در تجزیه نیمه میکرو نسبتاً تقریبی بوده و بیشتر بستگی به حجم یک قطره دارد. اگر چه حجم واقعی قطره با توجه به پی‌پت تغییر می‌کند، لیکن حجم قطره را معمولاً ۰/۰۵ میلی‌لیتر در نظر می‌گیرند.

محلول‌هایی که دائماً مورد استفاده قرار می‌گیرند (اسیدها، بازها و معرف‌ها) روی هر یک از میزهای آزمایشگاه قرار داده می‌شود. محلول‌های هر سری در بطری‌های ۳۰ تا ۲۵۰ میلی‌لیتری که دارای قطره چکان هستند ریخته می‌شود. قبل از مصرف هر معرف، بایستی با دقت برچسب روی آن را مطالعه کرد تا مطمئن شد که معرف لازم در آزمایش برداشته شده است. مصرف معرف به اندازه ذکر شده کافی می‌باشد. دقت شود که افزودن بیش از حد یک معرف، ممکن است غلظت نامطلوبی ایجاد نماید که مانع از انجام واکنش مورد نظر شود. معمولاً برای جلوگیری از تبخیر محلول‌ها باید درب آن‌ها محکم بسته شود. چون در بعضی از محلول‌ها مثل آمونیاک تبخیر باعث می‌شود که غلظت به‌طور موثری تغییر نماید. وسایل آلوده را بایستی وارد ظروف معرف‌های جامد نمود. بهتر است برای برداشتن حجم جامد از یک اسپاتول تمیز استفاده شود. درب ظروف حاوی جسم جامد در مواقع غیر ضروری بایستی کاملاً بسته شود. پرمصرف‌ترین معرف آب مقطر می‌باشد که بایستی در آب‌فشان ریخته شود.

۳-۱- نکات مفید در تجزیه نیمه میکرو

- ۱- هم زدن: وقتی که محلول‌ها به یکدیگر افزوده می‌گردند به سرعت یکنواخت نمی‌شوند. بنابراین اختلاط کامل، مستلزم به هم زدن کافی می‌باشد. لذا ضروری است که کلیه محلول‌ها را پس از اضافه نمودن معرف به شدت هم زد.



۲- **رسوب‌گیری:** در تجزیه نیمه میکرو رسوب‌گیری درون لوله آزمایش انجام می‌شود. برای این منظور دو نوع لوله آزمایش در این آزمایشگاه موجود می‌باشد که شامل لوله‌های آزمایش مخروطی مخصوص سانتریفوژ و لوله‌های آزمایش معمولی است. مزیت لوله آزمایش مخروطی این است که رسوب درون آن بیشتر نشان داده می‌شود. اشکال این لوله آزمایش این است که به‌سختی تمیز می‌شود. برای حصول نتیجه بهتر، لازم است اصول ضروری را در روش رسوب‌گیری در نظر داشت و به آن‌ها توجه نمود:

الف- معرف‌ها را باید به ملایمت اضافه کرد و با محلول به‌خوبی مخلوط کرد.

ب- رسوبی که در گرما تشکیل می‌شود خیلی رضایت‌بخش‌تر از رسوب‌هایی است که در محیط سرد به‌وجود می‌آیند. حرارت، سرعت واکنش را افزایش داده و رسوب بیشتری به‌دست می‌آید.

ج- بیش از حد لزوم نبایستی معرف اضافه شود. زیرا زیادی معرف ممکن است حلالیت رسوب را به‌دلیل تشکیل یون‌های کمپلکس بالا ببرد.

د- همیشه با افزودن یک قطره معرف به محلول روی رسوب، از کامل بودن عمل رسوب‌گیری اطمینان حاصل می‌شود.

ه- غالباً در هنگام رسوب‌گیری، حضور یک الکترولیت در محلول مانع از انتشار ذرات کلوئیدی می‌شود.

۳- **حرارت دادن محلول:** محلول را در لوله آزمایش کوچک نمی‌توان به آسانی و مستقیماً حرارت داد. زیرا تمام یا مقداری از محلول به بیرون پاشیده می‌شود. لذا این مرحله مستلزم دقت زیادی می‌باشد.

۴- **سانتریفوژ:** در روش نیمه میکرو، استفاده از سانتریفوژ جایگزین عمل صاف کردن شده است. موفقیت روش نیمه میکرو در تجزیه کیفی را می‌توان عملاً مدیون حذف کار دشوار صاف کردن دانست. سانتریفوژ وسیله‌ای است که برای جداسازی دو ماده با وزن مخصوص مختلف و استفاده از نیروی گریز از مرکز به کار می‌رود. در سانتریفوژ بایستی لوله آزمایش حاوی محلول را در مقابل لوله آزمایش دیگری که محتوی هم حجم آن مایع می‌باشد، قرار داد تا تعادل برقرار گردد.

۵- **شستشوی رسوب:** پس از جداسازی محلول روی رسوب مقداری از محلول اولیه بر روی رسوب باقی می‌ماند. یون‌های موجود در این محلول ممکن است در تجزیه رسوب تولید مزاحمت نماید. روش متداول این است که این محلول باقیمانده را از طریق شستشو جدا می‌نمایند. حجم محلول شستشو بستگی به مقدار رسوبی که باید شسته شود دارد.

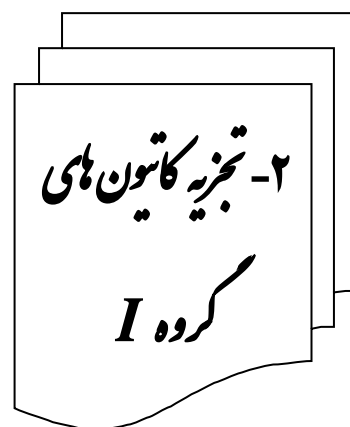
۶- **مجهول:** نمونه برای تجزیه، به صورت محلول و یا جامد در اختیار دانشجویان قرار داده می‌شود. در این راستا در جلسه اول به هر دانشجو شماره‌ای به‌عنوان شماره مجهول تعلق می‌گیرد که تا آخر ترم ثابت می‌باشد. این شماره روی ظروف مجهول دانشجو ثبت گردیده و مسئولیت نگهداری و تمیز کردن آن به عهده وی می‌باشد.

۷- در این آزمایشگاه کاتیون‌های مورد نظر را با توجه به معرف رسوب دهنده به پنج گروه اصلی شامل هفت مجموعه به شرح جدول ۱-۱ تقسیم‌بندی می‌کنند.



جدول ۱-۱: طبقه‌بندی کاتیون‌ها در روش نیمه میکرو

معرف رسوب دهنده	عناصر گروه	نام گروه
HCl رقیق	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	I
H_2S در محیط اسیدی (۰/۳ m)	$Bi^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}$	II _a
H_2S در محیط اسیدی (۰/۳ m)	$As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}$	II _b
NH_4OH و NH_4Cl (pH=۸)	$Zn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$	III _a
H_2S در محیط بازی یا $(NH_4)_2S$	$Co^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}$	III _b
$(NH_4)_2CO_3$ (pH=۸)	$Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$	IV
	NH_4^+, Na^+, K^+	V



۲-۱- مقدمه: املاح مختلف غالباً قابلیت انحلال متفاوتی در یک حلال خاص (مثلاً حلال قطبی آب) دارند و از این واقعیت می‌توان به‌عنوان امتیازی در آنالیز کیفی یا روش‌های تخلیص استفاده نمود. در تجزیه کیفی از تفاوت حلالیت نمک‌های مختلف استفاده می‌شود. ملاک تفاوت در حلالیت نیز حاصل ضرب انحلال (K_{sp}) نمک‌ها می‌باشد. اگر اختلاف K_{sp} نمک‌های حاصل از کاتیون‌های یک گروه با آنیون خاصی قابل توجه باشد، به‌راحتی می‌توان این کاتیون‌ها را با افزودن آنیون مورد نظر به روش رسوب‌گیری از یکدیگر جدا نمود. همانگونه که در جدول ۱-۱- مشاهده شد، کاتیون‌های گروه I شامل Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} می‌باشند. تجزیه این گروه نسبتاً ساده و شامل سه مرحله کلی می‌باشد. مرحله اول، رسوب دادن کاتیون‌های گروه با کلریدریک اسید رقیق و یا یک محلول حاوی یون کلرید و شستشو با آب سرد برای خارج کردن کاتیون‌های محلول می‌باشد. مرحله دوم جداسازی نسبی سرب (II) کلرید به‌وسیله شستشوی رسوب با آب داغ و مرحله سوم هم جداسازی نقره (I) کلرید و جیوه (I) کلرید توسط آمونیاک است.

K_{sp} نمک‌های $AgCl$, $PbCl_2$ و Hg_2Cl_2 به ترتیب $۲/۰ \times 10^{-5}$ ، $۱/۸ \times 10^{-10}$ و $۱/۶ \times 10^{-18}$ است و با اضافه کردن مقادیر کافی یون کلرید به نمونه، این سه کاتیون بصورت نمک کلرید رسوب می‌کنند. واکنش کاتیون‌های این گروه با یون کلرید (حاصل از کلریدریک اسید) در معادلات ۲-۱، ۲-۲ و ۳-۲ ملاحظه می‌شود.

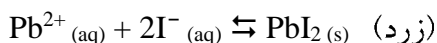


$PbCl_2$ در آب داغ حل می‌شود (اگر محلول سرد شود، مجدداً رسوب سفید $PbCl_2$ ظاهر می‌شود) و از این خاصیت برای جداسازی کاتیون سرب از نقره و جیوه استفاده می‌شود. با توجه به این که K_{sp} نمک $PbCrO_4$ برابر با $۱/۸ \times 10^{-18}$ است، بنابراین برای شناسایی یون Pb^{2+} از یون کرومات استفاده می‌کنند.

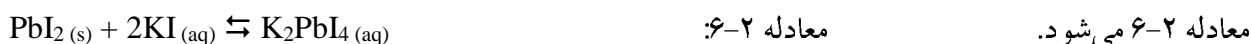




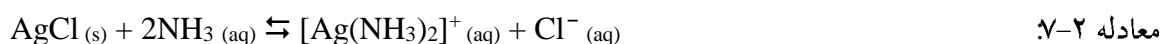
هم‌چنین از آن‌جایی که K_{sp} نمک PbI_2 برابر با $7/9 \times 10^{-9}$ است، لذا برای شناسایی یون Pb^{2+} از یون یدید (نمک پتاسیم یدید) هم استفاده می‌کنند. معادله ۲-۵:



لازم به ذکر است که غلظت بالای پتاسیم یدید موجب انحلال رسوب PbI_2 براساس تشکیل یون کمپلکس مطابق



معادله ۲-۶ می‌شود. برای جداسازی کاتیون‌های نقره و جیوه از محلول آمونیاک استفاده می‌شود. رسوب $AgCl$ در آمونیاک حل شده و کاتیون کمپلکس دی‌آمین نقره (I) محلول در آب می‌دهد.

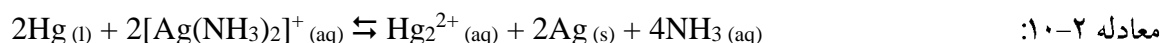


آمونیاک بر روی اکثر رسوب Hg_2Cl_2 اثر کرده و یک واکنش اکسایش کاهش تسهیم نامتناسب مطابق با معادلات زیر انجام می‌شود.

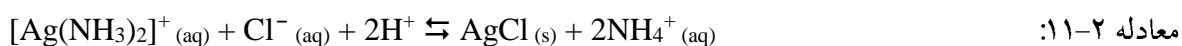


$HgNH_2Cl$ سفید رنگ ولی Hg_2O و Hg سیاه رنگ هستند و چون رنگ سفید در زمینه رنگ تیره دیده نمی‌شود، بنابراین رسوب حاصله سیاه رنگ (خاکستری تیره) می‌باشد.

لازم به ذکر است که اگر محلول آمونیاک برای مدت زمان زیادی با محلول کمپلکس نقره در تماس باشد، ممکن است این کمپلکس با جیوه فلزی واکنش زیر را بدهد.



برای تبدیل $[Ag(NH_3)_2]Cl (aq)$ به $AgCl$ محیط باید اسیدی باشد تا یون کمپلکس نقره شکسته شده و مجدداً رسوب سفید رنگ تشکیل شود. به همین دلیل از نیتریک اسید استفاده می‌شود.



۲-۲- مراحل آزمایش تجزیه کاتیون‌های گروه I:

نمودار کلی شناسایی کاتیون‌های گروه I در شکل ۲-۱ آورده شده است. برای شناسایی این کاتیون‌ها مراحل زیر به ترتیب و با دقت انجام شود:

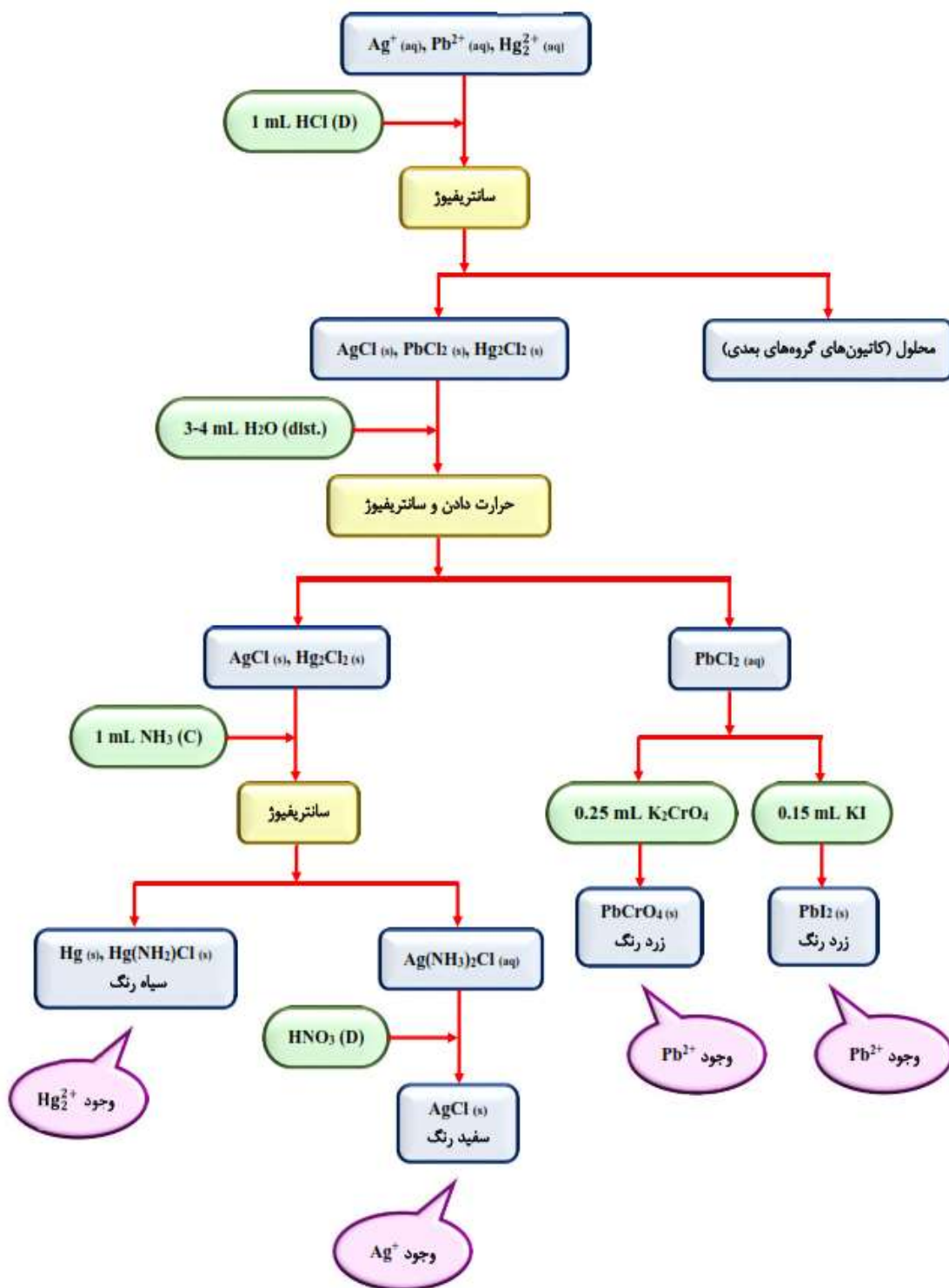
۱- سه میلی‌لیتر از محلول حاوی یک یا تعدادی از کاتیون‌های این گروه (نمونه معلوم یا مجهول) را در یک لوله آزمایش مخصوص سانتریفوژ بریزید.

۲- به‌منظور تشکیل رسوب کلرید این کاتیون‌ها، یک میلی‌لیتر HCl رقیق به این محلول اضافه کنید و آن را خوب بهم زده و سپس به‌منظور جداشدن رسوب از مخلوط، آن را سانتریفوژ نمایید. با افزودن یک قطره HCl رقیق دیگر به محلول روی رسوب، کامل شدن رسوب‌گیری را امتحان کنید و در صورت لزوم مجدداً سانتریفوژ نمایید.



- ۳- محلول روی رسوب را دور ریخته و به رسوب سفید حاصل چهار میلی‌لیتر آب مقطر افزوده و در حالی که آن را به هم می‌زنید مدت سه دقیقه آن را بجوشانید.
- ۴- مخلوط حاصل از مرحله ۳ را سانتریفوژ نموده، محلول رویی را جهت شناسایی سرب از رسوب جدا سازید. این محلول را دو قسمت کرده به یک قسمت آن پنج قطره پتاسیم کرومات بیفزایید. تشکیل رسوب زرد حضور یون سرب را تایید می‌کند. به قسمت دوم نیز سه قطره پتاسیم یدید اضافه کنید. تشکیل رسوب زرد تایید مجددی بر وجود سرب است.
- ۵- رسوب مرحله ۴ ممکن است شامل AgCl و Hg_2Cl_2 باشد. به این رسوب یک میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ بیفزایید، خوب مخلوط نموده و سانتریفوژ نمایید.
- ۶- محلول روی رسوب ممکن است شامل یون کمپلکس $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ باشد. به آن قطره قطره نیتریک اسید رقیق بیفزایید و به هم بزنید تا محلول کاملاً اسیدی شود. (به وسیله کاغذ تورنسل امتحان کنید). تشکیل رسوب سفید نشان دهنده وجود یون نقره است.
- ۷- رسوب حاصل از مرحله ۶ ممکن است شامل Hg ، HgO و HgNH_2Cl باشد. این مخلوط سیاه رنگ می‌باشد که وجود یون جیوه را تایید می‌کند.

آزمایش شناسایی کاتیون‌های گروه I



شکل ۲-۱: نمودار تجزیه کاتیون‌های گروه I