

۵- تجزیه کاتیون‌های گروه III_b

۵-۱- مقدمه: همانگونه که در جدول ۱-۱- مشاهده شد، کاتیون‌های گروه III به دو دسته فرعی III_a و III_b تقسیم می‌شوند. رسوب‌گیری کاتیون‌های گروه III در محلولی که دارای آمونیاک، آمونیوم کلرید و آمونیم سولفید است، انجام می‌شود. لذا رسوب حاصل مخلوطی از سولفیدها و هیدروکسیدهای عناصر این گروه می‌باشد. در این مخلوط پنج کاتیون به صورت سولفید رسوب می‌کنند و دو کاتیون دیگر به صورت هیدروکسید رسوب می‌کنند. غلظت زیاد یون سولفید که برای رسوب‌گیری کاتیون‌های گروه III لازم است، در محیط آمونیاکی به دست می‌آید. این محلول قلیایی قادر است که کاتیون‌های Cr³⁺ و Al³⁺ را به شکل هیدروکسید رسوب دهد. کاتیون‌های گروه III را با اثر دادن مقادیر اضافی یک باز قوی به دو دسته فرعی تقسیم می‌کنند. هیدروکسیدهای Zn²⁺, Cr³⁺, Al³⁺ در KOH حل شده و به صورت محلول در می‌آیند، در حالی که هیدروکسیدهای Co²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ در Ni²⁺ در پتاس حل نشده و نامحلول باقی می‌مانند. در واقع معیار طبقه‌بندی کاتیون‌های گروه III به دو گروه فرعی هم همین واقعیت است.

گروه III_b شامل کاتیون‌های Ni²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Co²⁺ می‌باشد. تجزیه این گروه شامل مراحل زیر می‌باشد:

۵-۱-۱- ابتدا کاتیون‌های این گروه از واکنش با محلول تیواستامید یا آمونیم سولفید بصورت نمک سولفید رسوب

داده می‌شوند.

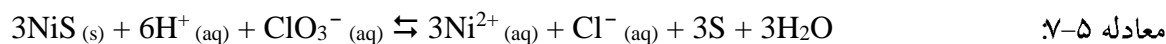


۵-۱-۲- سولفیدهای منگنز و آهن به سهولت در HCl حل می‌شوند. این در حالی است که سولفیدهای نیکل و

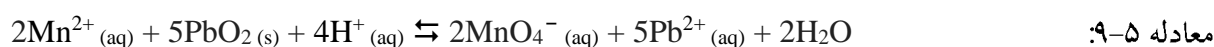
کبالت به کندی در HCl حل می‌شوند. این موضوع می‌تواند مبنای جداسازی کاتیون‌های این گروه به دو دسته شود.



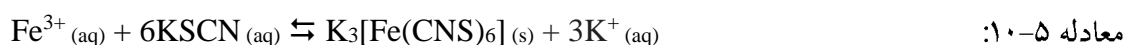
۵-۱-۳- برای انحلال سولفیدهای نیکل و کبالت در محیط اسیدی از KClO_3 استفاده می‌شود.



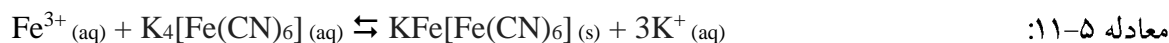
۵-۱-۴- به منظور جداسازی و شناسایی کاتیون Mn^{2+} ، محیط بوسیله HNO_3 غلیظ اسیدی می‌شود و سپس به آن PbO_2 اضافه می‌شود تا طی یک واکنش اکسایش کاهش در محیط اسیدی محلول یون پرمنگنات با رنگ شاخص بنفش ارغوانی ایجاد شود. ایجاد یون پرمنگنات، تایید بر وجود یون منگنز (II) در نمونه اولیه است.



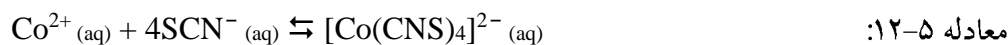
۵-۱-۵- جداسازی و شناسایی یون Fe^{3+} ، از دو روش مختلف امکان پذیر می‌باشد. یک روش استفاده از معرف پتاسیم تیوسیانید است. در اثر واکنش Fe^{3+} با آنیون تیوسیانید، یون کمپلکس $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ با رنگ شاخص قرمز پر رنگ (قرمز خونی) تشکیل می‌شود. ایجاد این آنیون کمپلکس، تایید بر وجود یون آهن (III) در نمونه اولیه است.



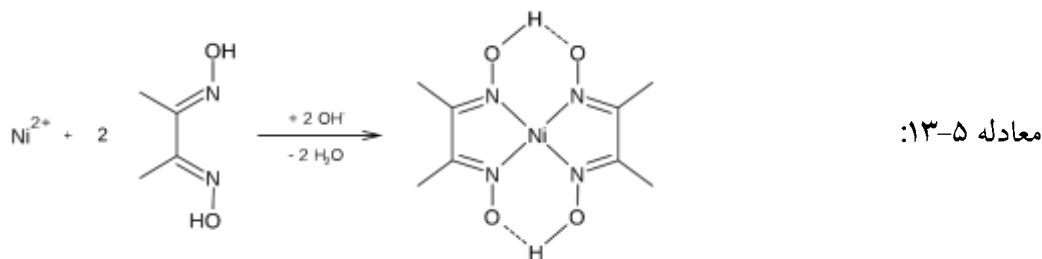
روش دیگر، استفاده از معرف پتاسیم هگزاسیانو فرات (II) است. در اثر واکنش Fe^{3+} با آنیون هگزاسیانو فرات (II)، کمپلکس $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ با رنگ شاخص آبی پر رنگ تشکیل می‌شود. ایجاد این کمپلکس نیز تاییدی بر وجود یون آهن (III) در نمونه اولیه است.



۵-۱-۶- برای جداسازی و شناسایی یون Co^{2+} ، به محلول اسیدی حاوی این کاتیون آمیل الکل (۲-پنتانول) و پتاسیم تیوسیانید اضافه می‌شود. تشکیل آنیون کمپلکس آبی رنگ $[\text{Co}(\text{CNS})_4]^{2-}$ در حد فاصل دو مایع، تاییدی بر وجود یون کبالت (II) در نمونه اولیه است.



۵-۱-۶- برای جداسازی و شناسایی یون Ni^{2+} ، به محلول نسبتاً قلیایی حاوی این کاتیون معرف کیلیت کننده دی-متیل گلی اکسیم اضافه می‌شود. برای ایجاد محیط قلیایی از بافر آمونیاک و آمونیم کلرید استفاده می‌شود. ایجاد رسوب نسبتاً حجیم کمپلکس نیکل دی-متیل گلی اکسیم، تاییدی بر وجود یون نیکل (II) در نمونه اولیه است.



۵-۲- مراحل آزمایش تجزیه کاتیون‌های گروه III_b:



نمودار کلی شناسایی کاتیون‌های گروه IIIb در شکل ۵-۱ آورده شده است. برای شناسایی این کاتیون‌ها مراحل زیر به ترتیب و با دقت انجام شود:

۵-۲-۱- مقدار ۳ میلی‌لیتر از محلول حاوی یک یا تعدادی از کاتیون‌های این گروه (نمونه معلوم یا مجهول) را در یک لوله آزمایش مخصوص سانتریفوژ بریزید. به این محلول ۰/۵ میلی‌لیتر محلول تیواستامید یا آمونیم سولفید اضافه نمایید تا رسوب سولفید کاتیون‌ها تشکیل شود (تست رسوب‌گیری فراموش نشود). مخلوط را سانتریفوژ نموده، محلول روی رسوب را دور ریخته و از رسوب برای مراحل بعدی استفاده نمایید.

۵-۲-۲- مقدار ۳-۲ میلی‌لیتر آب مقطر بر روی رسوب ریخته و سپس به آن ۳-۲ میلی‌لیتر HCl رقیق اضافه نموده و آن را خوب به هم بزنید و مخلوط را سانتریفوژ نمایید.

۵-۲-۳- به رسوب به ترتیب ۱-۲ میلی‌لیتر محلول $KClO_3$ و ۱ میلی‌لیتر محلول HCl غلیظ اضافه نموده و آن را تا شفاف شدن محلول و خروج گاز Cl_2 حرارت دهید. برای شناسایی کاتیون‌های Co^{2+} و Ni^{2+} این محلول را به دو قسمت مساوی تقسیم نمایید.

۵-۲-۴- به یک قسمت از محلول به ترتیب ۱ میلی‌لیتر آب مقطر، ۰/۵ میلی‌لیتر آمیل‌الکل و ۱ میلی‌لیتر محلول پتاسیم تیوسیانید اضافه نموده و آن را به آرامی به هم بزنید. ظاهر شدن رنگ آبی سبز در حد فاصل دو لایه مایع داخل لوله آزمایش، نشان دهنده وجود یون Co^{2+} در نمونه اولیه است. توجه شود که هم‌زدن زیاد یا شدید این مخلوط یا رقیق کردن آن با آب موجب از بین رفتن رنگ آبی می‌شود.

۵-۲-۵- به قسمت دوم محلول تشکیل شده در مرحله ۵-۲-۳، ۳-۱ میلی‌لیتر محلول آمونیاک رقیق و ۴-۶ قطره محلول NH_4Cl اشباع اضافه کرده و پس از به هم زدن، ۳ قطره محلول دی‌متیل گلی‌اکسیم به آن اضافه نمایید. تشکیل رسوب قرمز رنگ نشانگر وجود یون Ni^{2+} در نمونه اولیه است.

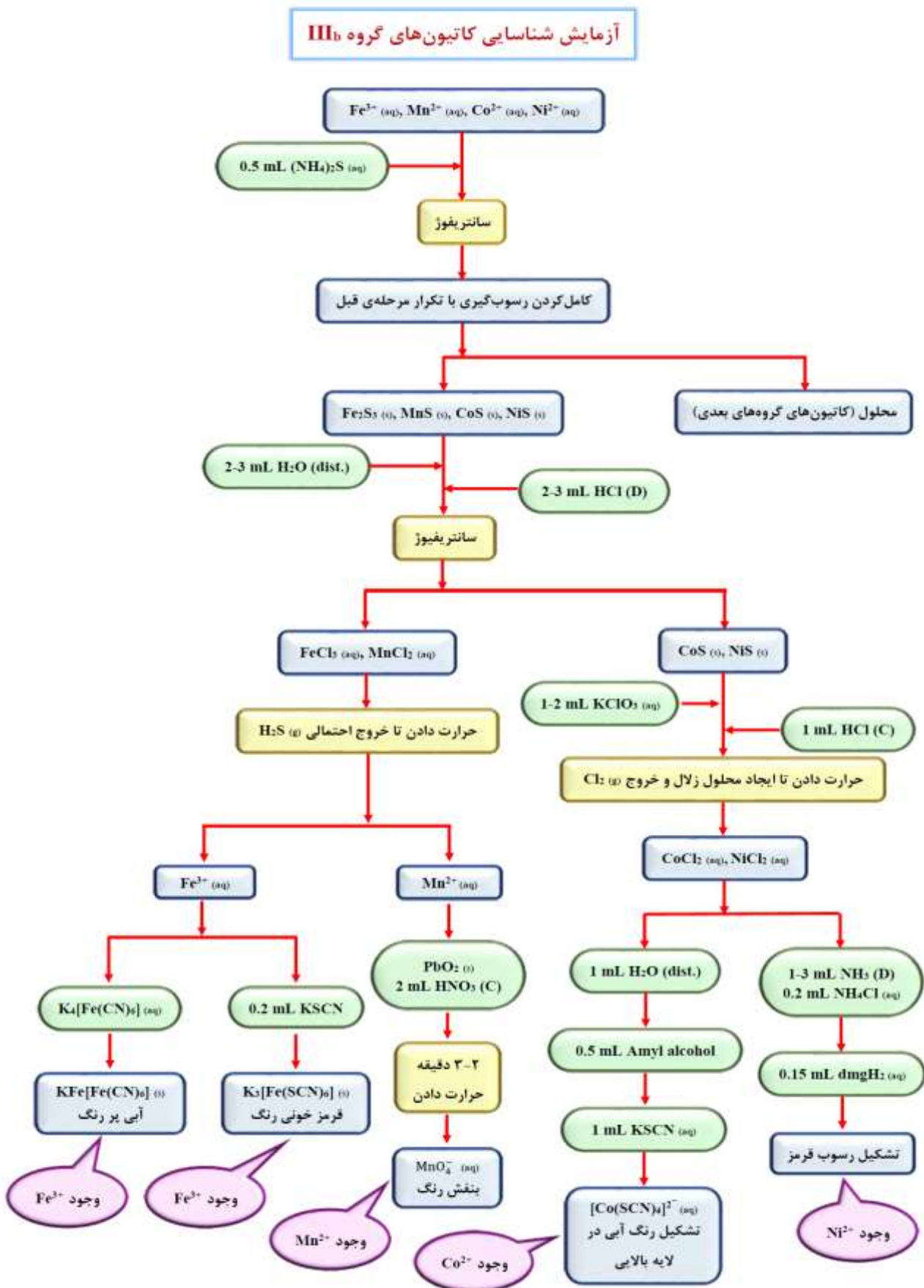
۵-۲-۶- محلول روی رسوب مرحله ۵-۲-۳ را حدود ۲ دقیقه حرارت دهید تا H_2S احتمالی موجود در آن خارج شود و این محلول را به دو قسمت مساوی تقسیم نمایید.

۵-۲-۷- به یک قسمت از محلول یک نوک اسپاتول PbO_2 جامد و ۲ میلی‌لیتر HNO_3 غلیظ اضافه نموده و آن را به مدت ۳-۲ دقیقه حرارت داده و کمی صبر نمایید تا رسوب احتمالی ته نشین شود. وجود رنگ بنفش ارغوانی در محلول روی رسوب نشانگر وجود یون Mn^{2+} در نمونه اولیه است.

۵-۲-۸- برای شناسایی یون Fe^{3+} از دو روش می‌توانید استفاده نمایید. بدین منظور، قسمت دوم محلول تشکیل شده در مرحله ۵-۲-۶ را به دو قسمت مساوی تقسیم نمایید (شناسایی به یکی از روش‌ها کافی است).

۵-۲-۹- الف- به یک قسمت از محلول فوق ۴-۵ قطره پتاسیم تیوسیانید اضافه نموده و آن را خوب به هم بزنید. ظاهر شدن رنگ قرمز پررنگ (قرمز خونی) نشانگر وجود یون Fe^{3+} در نمونه اولیه است.

۵-۲-۹- ب- به قسمت دوم محلول فوق ۴-۵ قطره پتاسیم فروسیانید اضافه نموده و آن را خوب به هم بزنید. ظاهر شدن رنگ آبی پررنگ نشانگر وجود یون Fe^{3+} در نمونه اولیه است.

شکل ۵-۱: نمودار تجزیه کاتیون‌های گروه III_b