

۶- تجزیه کاتیون‌های گروه IV

۱-۶- مقدمه: کاتیون‌های گروه IV، یون‌های فلزات قلیایی خاکی شامل Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Sr^{2+} ، Ba^{2+} می‌باشند. اگر چه این کاتیون‌ها با آنیون‌های مختلف، نمک‌های زیادی با حلالیت قابل توجه به وجود می‌آورند، ولی این ۴ کاتیون با آنیون فسفات در محیط آبی تشکیل رسوب رضایت‌بخشی می‌دهند. هرچند در اکثر روش‌ها کاتیون‌های گروه IV را به صورت رسوب کربنات مورد تجزیه قرار می‌دهند. مقایسه مقادیر K_{sp} نمک کربنات و فسفات این کاتیون‌ها (جدول ۱-۶) نشان می‌دهد که حلالیت منیزیم کربنات و منیزیم فسفات در محیط آبی، کمی بیشتر از بقیه است.

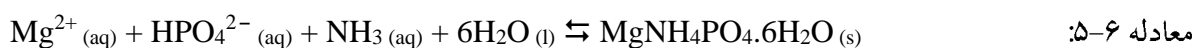
نمک	K_{sp}	نمک	K_{sp}
$MgCO_3$	$6/82 \times 10^{-6}$	$Mg_3(PO_4)_2$	$1/04 \times 10^{-24}$
$CaCO_3$	$3/36 \times 10^{-9}$	$Ca_3(PO_4)_2$	$2/07 \times 10^{-33}$
$SrCO_3$	$5/60 \times 10^{-10}$	$Sr_3(PO_4)_2$	$1/02 \times 10^{-31}$
$BaCO_3$	$2/58 \times 10^{-9}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$3/40 \times 10^{-33}$

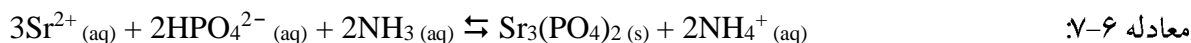
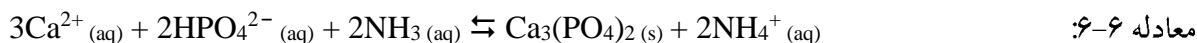
تجزیه این گروه شامل مراحل زیر می‌باشد:

۱-۱-۶- ابتدا کاتیون‌های این گروه از واکنش با محلول آمونیم کربنات بصورت نمک کربنات رسوب داده می‌شوند.

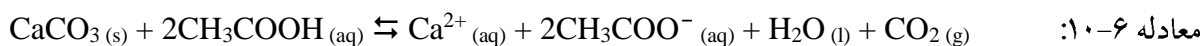
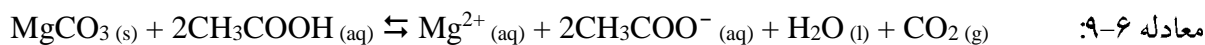


در این مرحله می‌توان از مخلوط آمونیم کربنات و آمونیم هیدروژن فسفات نیز استفاده کرد که در این صورت مخلوطی از رسوب کربنات و فسفات این کاتیون‌ها ایجاد می‌شود.

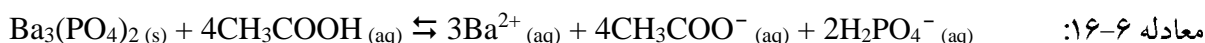
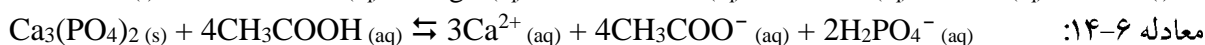
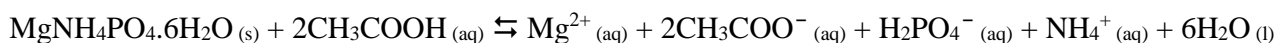




۶-۱-۲- کربنات‌های فلزات قلیایی خاکی به‌راحتی ولی فسفات‌های عناصر گروه IV به آهستگی در استیک اسید غلیظ حل می‌شوند.



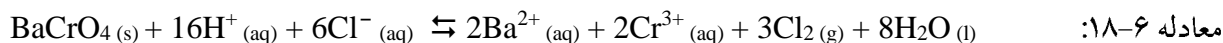
معادله ۶-۱۳:



۶-۱-۳- برای جداسازی یون Ba^{2+} از معرف K_2CrO_4 استفاده می‌شود. کاتیون باریوم در محلول حاوی استیک اسید، توسط آنیون کرومات بصورت رسوب زرد باریوم کرومات رسوب می‌کند.



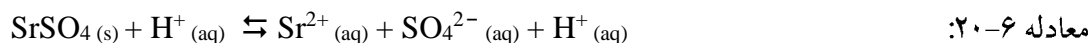
باریم کرومات به اندازه کافی فرار نیست که بتواند برای شناسایی یون باریوم به آزمایش شعله جواب دهد. اما اگر این رسوب با HCl تبخیر شود، کرومات احیا شده و تبدیل به یون کرومیک می‌شود. در این صورت، یون باریوم وارد محلول شده و می‌تواند توسط شعله بررسی شود.



۶-۱-۴- به‌منظور جداسازی و شناسایی کاتیون Sr^{2+} از معرف $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ استفاده می‌شود. کاتیون استرانسیم در محلول حاوی استیک اسید، توسط آنیون سولفات بصورت رسوب سفید استرانسیم سولفات رسوب می‌کند.



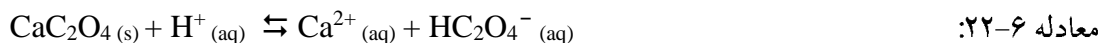
استرانسیم سولفات به‌مقدار کافی در HCl حل می‌شود تا بتواند به آزمایش شعله جواب مثبت بدهد.



۶-۱-۵- برای جداسازی و شناسایی کاتیون Ca^{2+} از معرف $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ استفاده می‌شود. کاتیون کلسیم در محلول حاوی استیک اسید، توسط آنیون اگزالات بصورت رسوب سفید کلسیم اگزالات رسوب می‌کند.



اگر چه کلسیم اگزالات در استیک اسید حل نمی‌شود ولی به مقدار کافی در HCl حل می‌شود تا بتواند به آزمایش شعله جواب مثبت بدهد.



۶-۱-۶- برای جداسازی و شناسایی یون Mg^{2+} ، به محلول حاوی این کاتیون در حضور بافر آمونیاک/آمونیم کلرید، نمک دی سدیم هیدروژن فسفات اضافه می‌شود. تشکیل رسوب سفید رنگ منیزیم هیدروژن فسفات، تاییدی بر وجود یون Mg^{2+} در نمونه اولیه است.



هم‌چنین از اثر پتاسیم هیدروکسید بر روی محلول یون منیزیم، رسوب ژلاتینی منیزیم هیدروکسید تشکیل می‌شود. این رسوب خاصیت جذب رنگ‌های آلی را دارد. یکی از این رنگ‌ها، پارا- نیترو بنزن آزو رزوسینال است که با منیزیم هیدروکسید تشکیل رنگ آبی می‌دهد و از این آزمایش برای تأیید حضور منیزیم می‌توان استفاده نمود.



۶-۲- مراحل آزمایش تجزیه کاتیون‌های گروه IV:

نمودار کلی شناسایی کاتیون‌های گروه IV در شکل ۶-۱ آورده شده است. برای شناسایی این کاتیون‌ها مراحل زیر به ترتیب و با دقت انجام شود:

۶-۲-۱- 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 آمونیم کلرید و ۲ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ اضافه نموده و محلول را خوب به هم بزنید. پس از آن ۱/۵ میلی‌لیتر محلول آمونیم کربنات ۲ مولار به آن اضافه نمایید تا رسوب کربنات 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.

۶-۲-۲- با ۲ میلی‌لیتر آب مقطر رسوب را شستشو داده و محلول روی رسوب را دور بریزید. سپس به آن ۰/۵ میلی‌لیتر استیک اسید غلیظ اضافه نموده و آن را خوب به هم بزنید. حجم محلول را با آب مقطر به ۲ میلی‌لیتر رسانده و به آن ۰/۵ میلی‌لیتر پتاسیم کرومات ۱ مولار اضافه نموده و برای مدت ۱ دقیقه خوب به هم بزنید. مخلوط را سانتریفوژ نمایید.

۶-۲-۳- تشکیل رسوب زرد رنگ باریم کرومات نشانگر وجود یون Ba^{2+} در نمونه اولیه است. برای تأیید وجود کاتیون باریم، می‌توانید به این رسوب ۶ قطره HCl غلیظ اضافه نموده، آن را حرارت داده و از تست شعله استفاده نمایید. در صورتی که نمونه حاوی کاتیون Ba^{2+} باشد، شعله رنگ سبز مایل به زرد پیدا می‌کند.

۶-۲-۴- به محلول مرحله ۶-۲-۲، ۶ قطره محلول آمونیم کلرید و ۱/۵ میلی‌لیتر محلول آمونیاک غلیظ اضافه نموده و محلول را خوب به هم بزنید. پس از آن ۰/۵ میلی‌لیتر محلول آمونیم کربنات ۲ مولار به آن اضافه نمایید تا مجدداً رسوب کربنات کاتیون‌ها تشکیل شود (تست رسوب‌گیری فراموش نشود). مخلوط را سانتریفوژ نموده، محلول روی رسوب که حاوی باقیمانده یون کرومات و سایر یون‌های اضافی است را دور ریخته و از رسوب برای مراحل بعدی استفاده نمایید.

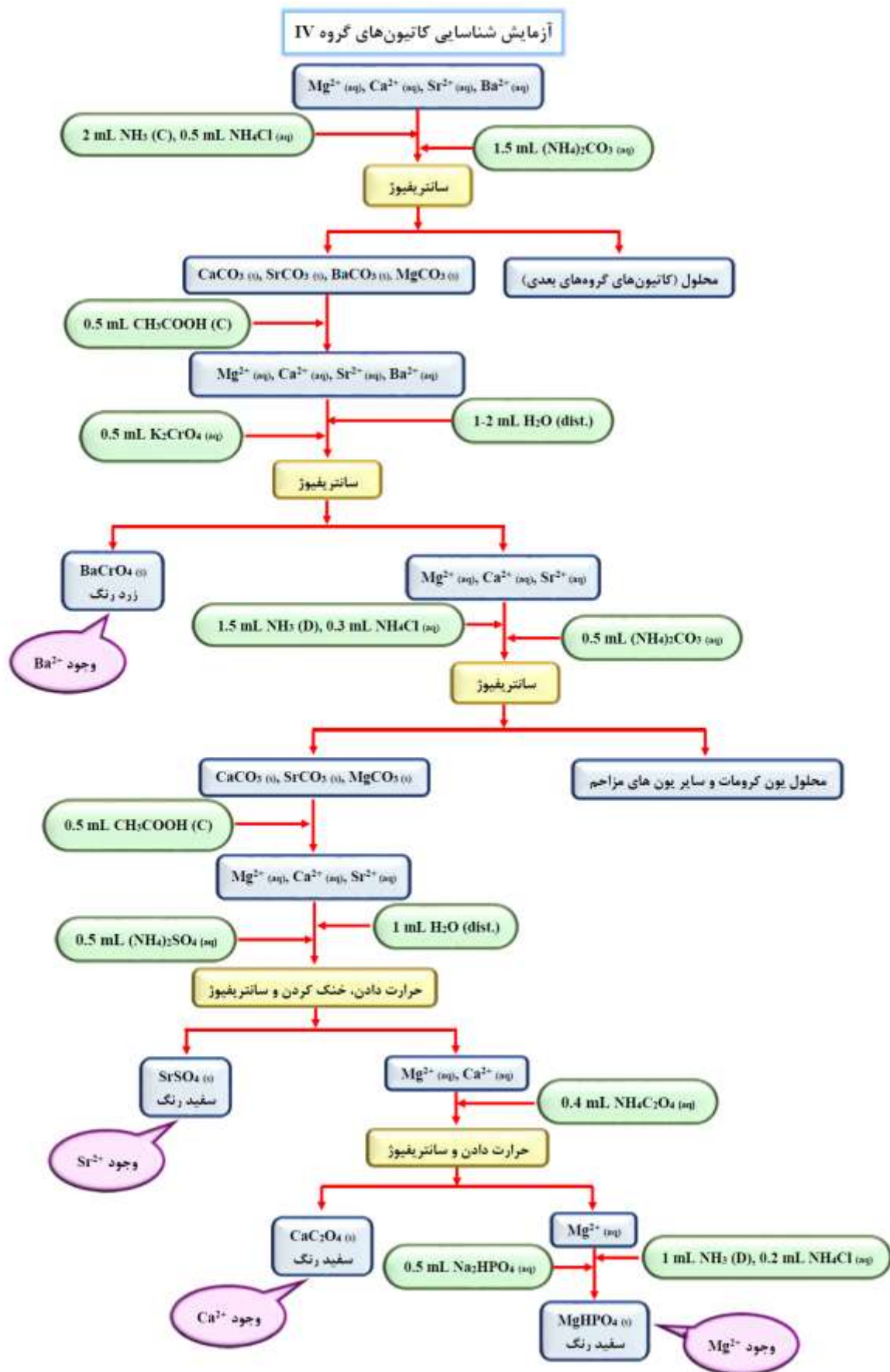
۶-۲-۵- به رسوب ۰/۵ میلی لیتر استیک اسید غلیظ اضافه نموده و آن را خوب به هم بزنید. حجم محلول را با آب مقطر به ۱ میلی لیتر رسانده، به آن ۰/۵ میلی لیتر آمونیم سولفات ۱ مولار اضافه نموده (تست رسوب گیری فراموش نشود) و برای مدت ۱ دقیقه به ملایمت حرارت دهید. پس از خنک شدن، مخلوط را سانتریفوژ نمایید.

۶-۲-۶- تشکیل رسوب سفید رنگ استرانسیم سولفات نشانگر وجود یون Sr^{2+} در نمونه اولیه است. برای تایید وجود کاتیون استرانسیم، می توانید به این رسوب ۴ قطره HCl غلیظ اضافه نموده، آن را حرارت داده و از تست شعله استفاده نمایید. در صورتی که نمونه حاوی کاتیون Sr^{2+} باشد، شعله رنگ قرمز لاکی پیدا می کند.

۶-۲-۷- به محلول مرحله ۶-۲-۵، ۸ قطره محلول آمونیم اگزالات ۰/۲۵ مولار اضافه نموده (تست رسوب گیری فراموش نشود) و برای مدت ۱ دقیقه به ملایمت حرارت دهید. پس از خنک شدن، مخلوط را سانتریفوژ نمایید.

۶-۲-۸- تشکیل رسوب سفید رنگ کلسیم اگزالات نشانگر وجود یون Ca^{2+} در نمونه اولیه است. برای تایید وجود کاتیون کلسیم، می توانید به این رسوب ۳ قطره HCl غلیظ اضافه نموده، آن را حرارت داده و از تست شعله استفاده نمایید. در صورتی که نمونه حاوی کاتیون Ca^{2+} باشد، شعله رنگ قرمز آجری پیدا می کند.

۶-۲-۹- به محلول مرحله قبل ۴ قطره محلول آمونیم کلرید و ۱ میلی لیتر محلول آمونیاک غلیظ اضافه نموده و محلول را خوب به هم بزنید. پس از آن ۰/۵ میلی لیتر محلول دی سدیم هیدروژن فسفات ۲ مولار به آن اضافه نمایید. در صورت وجود کاتیون Mg^{2+} در این نمونه، رسوب سفید رنگ منیزیم هیدروژن فسفات تشکیل می شود.



شکل ۶-۱: نمودار تجزیه کاتیون‌های گروه IV

