

جزوه تکمیلی

آزمایشگاه شیمی معدنی ۱

آزمایش شماره ۱

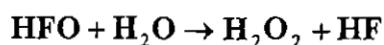
عنوان: اکسواسیدها و نمک‌های ید، قسمت اول

تهیه پتابسیم یدات KIO_3

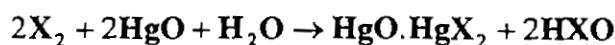
بطور کلی اسیدهای اکسیژن‌دار را اکسواسید می‌گویند و نمک اکسواسیدها، اکسوآنین نامیده می‌شود. در جدول زیر اکسواسیدهای شناخته شده هالوژنها آورده شده‌اند.

ید I	Br برم	Cl کلر	F فلوئور
HIO	HBrO	HClO	HFO
—	HBrO ₂	HClO ₂	—
HIO ₃	HBrO ₃	HClO ₃	—
HIO ₄ + H ₅ IO ₆ + H ₄ I ₂ O ₉	HBrO ₄	HClO ₄	—

در اکسواسیدها درجه اکسیداسیون عنصر مربوطه مثبت می‌باشد. در بین هالوژنها فلوئور فاقد اکسواسید پایدار است و همواره درجه کسیداسیون فلوئور (-1) می‌باشد. تنها اکسواسیدفلوئور HFO است که در محیط آبی ناپایدار بوده و نیمه عمر آن در ۲۵ درجه سانتیگراد کمتر از یک ساعت است و تجزیه می‌شود.



روش عمومی برای تهیه هیپوهالو اسیدها ($X = Cl, Br, I$) (HXO) از اثر هالوژن بر اکسید جیوه (HgO) می‌باشد.



HFO نیز با عبور گاز F_2 از روی یخ بدست می‌آید.

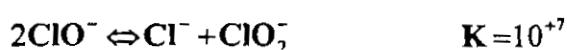
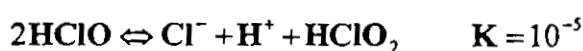
هیپوهالو اسیدها، اسیدهای ضعیفی بوده و ناپایدارند و در محیط قلیایی تسهیم نامتناسب (disproportionate) انجام می‌دهند.



این واکنش در دمای اتاق برای $HClO$ کند، ولی برای $HBrO$ و HIO سریع می‌باشد.

به عنوان مثال وقتی $X = I$ باشد سرعت واکنش به قدری زیاد است که در محیط قلیایی سریعاً IO^-_3 و I^- تولید می‌شود.

دسته دیگر اکسواسیدها و اکسوآنیونها، هالواسیدها HXO_2 و یونهای هالیت XO^-_2 می‌باشند. HIO_2 ظاهرا وجود ندارد و وجود $HBrO_2$ نیز مورد شک است. با اینکه $HClO_2$ از تسهیم نامتناسب $HClO$ حاصل نمی‌شود، اما معلوم نیست به چه علت ثابت تعادل کاملاً مساعدی دارد.



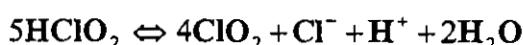
واکنش دوم مطلوب است ولی تسهیم نامتناسب ClO^- به ClO^-_3 و Cl^- مساعدتر است، بطوریکه واکنش اول مشاهده نمی‌شود. تنها هالواسید کاملاً شناخته شده اسیدکلرو است. این اسید به صورت محلول آبی از واکنش باریم کلریت به حالت

معلق با سولفوریک اسید و صاف کردن رسوبات باریم سولفات بدست می‌آید. این اسید نسبتاً ضعیف است ($K_a = 10^{-2}$) و به حالت آزاد نمی‌توان آن را جدا ساخت.

کلریتها ClO_2 از واکنش MClO_2 با محلول بازها بدست می‌آیند.



کلریتها به عنوان مواد رنگ بر بکار میروند در محلول قلیایی، این یون حتی تا نقطه جوش و در تاریکی در ۲۵ درجه سانتیگراد به مدت یک سال پایدار است، در صورتی که در محلولهای اسیدی عمل تجزیه آن به سرعت صورت می‌گیرد و به وسیله یون Cl^- کاتالیز می‌شود:



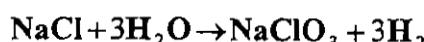
دسته دیگر اکسوسایدها، هالیک اسیدها و نمک‌های آن می‌باشند که به روش‌های زیر تهیه می‌شوند:

الف) تهیه کلریتها: کلراتها به دو روش عمدۀ زیر تهیه می‌شوند:

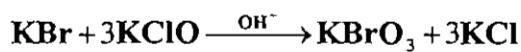
۱- عبور گاز Cl_2 از محلول داغ قلیایی



۲- الکترولیز محلول آبی سدیم کلرید در ۷۰ درجه سانتیگراد



ب) تهیه بروماتها از واکنش نمک برومید با محلول هیپوکلریت قلیایی بدست می‌آیند (واکنش اکسایش - کاهش).

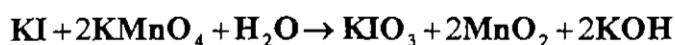


ج) تهیه یداتها: یداتها به دو روش مهم تولید می‌شوند:

۱- از واکنش I_2 با پتاسیم پرمگنات چند قطره نیتریک اسید



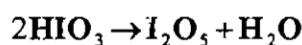
۲- از واکنش پتاسیم یدید با پتاسیم پرمگنات در محیط آبی



درین هالیک اسیدها فقط یدیک اسید به حالت آزاد شناخته شده است. این ترکیب جسمی جامد، سفیدرنگ و پایدار است که از اکسایش ید با هیدروژن پراکسید، اوزن یا سایر اکسیدهای قوی دیگر مثل اسیدنیتریک بدست می‌آید.

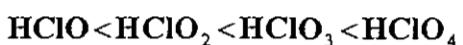


که با عمل آبگیری به I_2O_5 تبدیل می‌گردد.



نمکهایی مانند KHI_2O_6 به حالت جامد وجود دارند که احتمالاً به دلیل مساعد بودن انرژی شبکه و قابلیت احلال کم آنهاست در محلولهای آبی نمونه‌های IO_3^- بیشتر است. کلریک اسید و برمنیک اسید را بهتر است از واکنش باریم هالات با سولفوریک اسید بدست آورد.

کلیه هالیک اسیدها اکسیده و اسیدهای قوی هستند و کلیه یونهای هالات (XO_3^-) هرمی شکل می‌باشند و قدرت اسیدی اکسواسیدها به شرح زیر است:



هر چه عدد اکسایش هالوژن بزرگتر باشد، قدرت اسیدی بیشتر است.

قدرت اسیدی هیپوهالواسیدها به ترتیب زیر است:



هرچه هالوژن الکترونگاتیو تر باشد، خاصیت اسیدی آن بیشتر است. اغلب برای

مقایسه قدرت اسیدی از بار قراردادی استفاده می‌شود.

وسایل لازم: بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری دوعدد - قیف معمولی - قیف بوخنر - کاغذ صافی

مواد لازم: پتاسیم پرمنگنات - پتاسیم یدید - اتیل اکل

روش کار:

روش اول: ۳ گرم پتاسیم پرمنگنات را در ۷۵ میلی‌لیتر آب گرم بطور کامل حل کنید.

پس از انحلال کامل، محلول غلیظی را که از حل کردن ۱/۵ گرم پتاسیم یدید در حداقل

مقدار آب جداگانه تهیه کرده‌اید به آن بیفزایید و خوب بهم بزنید تا یکنواخت گردد.

سپس مخلوط را به مدت ۱۵ دقیقه روی شعله ملایم حرارت دهید تا واکنش کامل

شود. یک قطره از مخلوط را توسط میله شیشه‌ای روی کاغذ صافی بگذارید چنانچه

اطراف رسوب قهوه‌ای روی کاغذ صافی، سبز بود واکنش کامل است. چنانچه اطراف

رسوب قهوه‌ای روی کاغذ صافی بنفش بود نشان دهنده پرمنگنات اضافی است که

بایستی با اضافه نمودن اتیل الکل سبز شود. اگر اطراف رسوب قهوه‌ای بی‌رنگ بود

نشان دهنده KI عمل نکرده است که با استی قطره قطره محلول پرمونگات اضافه نمود تا به رنگ سبز تبدیل شود. پس از سرد نمودن مخلوط ۱۰ میلی لیتر الکل اتیلیک اضافه نمایید تا رنگ سبز از بین برود و سپس مخلوط را صاف کنید محلول زیر صافی را به ملات حرارت دهید تا تبخیر شود و بلورهای سفید رنگ KIO_3 ظاهر گردد. آنگاه مخلوط را سرد کرده و بلورها را صاف کنید و بگذارید خشک شود.

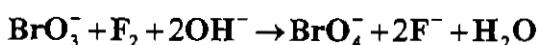
روش دوم:

دریک بالن گردن بلند ۲۵۰ میلی لیتری، مقدار ۱۵ گرم کرات پتابسیم را در ۳۰ میلی لیتر آب گرم حل کنید به این محلول $17/5$ گرم ید پودر شده و یک میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ اضافه کنید. برای جلوگیری از هدر رفتن بخارات ید یک بشر کوچک بطور واژگون بلر روی بدنه بالن قرار دهید. مخلوط

عنوان: تهیه اکسواسیدها و نمکهای ید، قسمت دوم

تهیه پتاسیم پریدات KIO_4

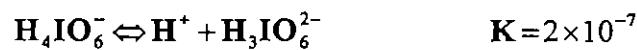
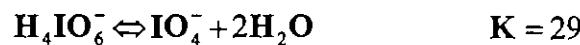
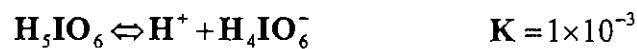
پرهالاتها شامل پرکلراتها ClO^- ، پربروماتها BrO^- و پریداتها IO^- می‌باشند که همگی ساختار چهار وجهی دارند. اگر چه تهیه پرکلراتها در اثر تسهیم نامتناسب از ClO^- از نظر ترمودینامیکی بسیار مساعد است، ولی از نظر سینتیکی این واکنش بسیار کند می‌باشد و روش تهیه مناسبی برای پرکلراتها نیست. پرکلراتها معمولاً از اکسایش الکترولیزی کلراتها به دست می‌آیند. پربروماتها نیز بوسیله اکسایش الکترولیزی BrO_3^- یا بوسیله اثر XeF_2 تهیه می‌شوند. بهترین روش تهیه پربروماتها اکسایش BrO_3^- توسط F_2 در محیط قلیایی است:



پرهالاتها خاصیت اکسیدکنندگی دارند و قدرت اکسید کنندگی آنها به ترتیب زیر است:



پریدیک اسید HIO_4 در محلول به صورت یون چهاروجهی (Td) IO_4^- است و همچنین به چندین شکل آب پوشیده نیز وجود دارد. IO_4^- با جذب دو مولکول آب به H_5IO_6 تبدیل می‌شوند که اسکلت 5IO_6 به صورت هشت وجهی است. برای H_5IO_6 در محیط اسیدی تعادلهای زیر وجود دارند:

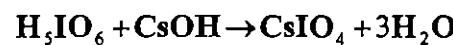


در محلول آبی در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد یون پریدات IO_4^- از همه بیشتر وجود دارد، در محیط اسیدی غلیظ مثل $HClO_4$ ۱۰ مولار یون $(H_6UI_5^+)I(OH)^+$ تشکیل می‌شود.

متداولترین نمکهای پریدیک اسید عبارتند از:



با اضافه کردن $CsOH$ به محلول H_5IO_6 سزیم پریدات $CsIO_4$ رسوب می‌کند.



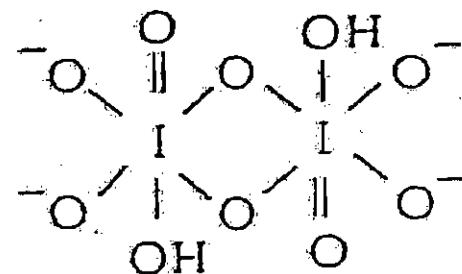
در این عمل اگر $CsOH$ را به مقدار زیاد برداریم، در ۶۰ درجه سانتیگراد برادر حرارت، با از دست دادن آب به سزیم دی مزوپریدات $Cs_4I_2O_9$ تبدیل می‌شود که اسید آن نیز با آبگیری از H_5IO_6 در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به $H_4I_2O_9$ و در ۱۰۰ درجه سانتیگراد به HIO_4 تبدیل می‌شود.



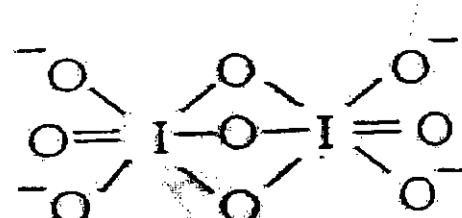
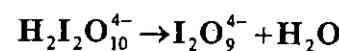
پریدات (IO_4^-) در محیط قلیایی طبق واکنش زیر دیمر می‌شود:



که احتمالاً به صورتی است که یون مجازی $[O_3(OH)IO_2IO_3(OH)]$ در نمک بلورین $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8H_2O$ یافت می‌شود. این یون دارای دو هشت وجهی IO_6 است که در یک یال مشترک می‌باشند.



و در اثر از دست دادن یک مولکول آب به فرم بدون آب آن تبدیل می‌شود.

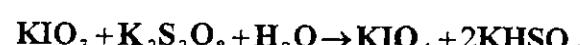


پریدات‌های آب پوشیده را ارتوپریدات گویند.

پتاسیم پریدات (KIO_4) به دوش زیر تهیه می‌شود:

۱- از اثر نیتریک اسید بز: $K_3H_2IO_6 + 2HNO_3 \rightarrow KIO_4 + 2KNO_3 + 2H_2O$

۲- از اثر پتاسیم پراکسوس دی سولفات ($K_2S_2O_8$) بر پتاسیم یدات:



آزمایش شماره ۳

عنوان: واکنشهای منگنز

تئوری: منگنز نسبتاً فراوان است. اگرچه منگنز در قشر زمین توزیع گسترده‌ای دارد. ولی به صورت تعدادی نخایر غنی، مانند اکسیدها و اکسیدهای آبدار یا کربنات یافت می‌شود. از کلیه این ترکیبات یا Mn_3O_4 می‌توان فلز را بوسیله احیاء با آلومینیوم بدست آورد. مهمترین کانی منگنز، پیرولوسیت (Pyrolusite) یا دی‌اکسید منگنز می‌باشد. از کانی‌های مهم دیگر منگنز، هوسمانیت (Mn_3O_4) می‌باشد. منگنز کاملاً الکتروپوزیتیو بوده و به آسانی در اسیدهای غیر اکسید کننده دقیق حل می‌گردد. این فلز، در مقابل غیر فلزات، مخصوصاً در درجه حرارت معمولی غیر فعال است، ولی در درجات حرارت بالا با بسیاری از آنها به شدت ترکیب می‌شود. مثلاً در کلر می‌سوزد و $MnCl_2$ می‌دهد. با حرارت با فلوبئور ترکیب شده و MnF_2 یا MnF_3 می‌باشد. در بالاتر از $1200^{\circ}C$ در نیتروژن سوخته و Mn_3N_2 می‌دهد، و در درجات حرارت بالا، بالکسیژن ترکیب شده، Mn_3O_4 تولید می‌کند. همچنین مستقیماً با بور، کربن، گوگرد، سیلیسیم و فسفر ترکیب می‌شود ولی با هیدروژن ترکیب نمی‌گردد.

مهمترین کاربرد منگنز در صنعت متالوژی است. هنگامیکه آهن را به فولاد تبدیل می‌کنند، افزودن منگنز باعث می‌شود تا گوگرد موجود در آهن به سولفیدهای منگنز تبدیل شده و از طریق تفاله‌ها دفع شود.

وسائیل لازم: بشر ۲۵۰ میلی لیتری - پی پت مدرج ۱۰ میلی لیتری - ارلن ۲۵۰

میلی لیتری - قیف بوخنر - قیف معمولی

مواد لازم: پتاسیم یدات (KIO_3) - نیترات اسید ۱:۱ -

پتاسیم پراکسی دی سولفات

روش کار:

محلولی شامل ۵ گرم پتاسیم یدات و ۵ گرم پتاسیم هیدروکسید در ۵۰ میلی لیتر آب
 مقطیر تهیه نمائید. سپس در حالی که محلول را می جوشانید ۸ گرم پتاسیم
 پراکسی دی سولفات را به محلول فوق اضافه کنید و در حال بهم زدن و جوشیدن ۳
 گرم پتاسیم هیدروکسید جامد را دانه دانه به آن بیفزائید. مخلوط حاصل را به مدت
 ۲۰ دقیقه روی حمام بخار حرارت دهید، سپس ۵۰ میلی لیتر آب مقطیر به آن اضافه
 کرده و آن را در یخ سرد کنید و اگر لازم شد صاف نمائید. سپس محلول زیر صافی
 را با نیتریک اسید ۱:۱ به دقت خنثی نموده و تا زمانی که تولید رسوب سفید KIO_4
 ادامه دارد قطره قطره اسید را به آن اضافه کنید. رسوب حاصل را بوسیله قیف بوخنر
 صاف کرده و با آب مقطیر بشویید و سپس خشک کنید.

منگنز ۲ نقش عمده دیگر نیز در تهیه فولاد دارد:

- ۱- با اکسید آهن و همچنین اکسیژن موجود، ترکیب می‌شود و اکسید منگنز تشکیل می‌دهد که باز از طریق تفاله‌ها خارج می‌گردد و بدین ترتیب فولاد را تمیز می‌کند. این عمل اکسیژن زدائی ضروری است زیرا در هنگام جامد شدن فولاد، از تشکیل حباب جلوگیری می‌کند.
- ۲- افزودن منگنز به فولاد آلیاژ نشده، ارزان ترین راه برای بالابردن سختی آن می‌باشد و فولاد همیشه همراه با منگنز است.

حالتهای اکسایش منگنز

عدد اتمی منگنز ۲۵ است و آرایش الکترونی حالت پایه آن $[Ar]4s^23d^5$ می‌باشد. منگنز در حالتهای اکسایش گوناگونی وجود دارد که عبارتند از:
 $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, 4, +5, +6, +7$

مثالهایی از ترکیبات مختلف که در آنها منگنز حالت‌های اکسایش ذکر شده را دارا است به ترتیب زیر است:

حالتهای اکسایش	آرایش الکترونی	مثال
Mn(-III)	d ¹⁰	$[\text{Mn}(\text{CO})_4]^{3-}$
Mn(-II)	d ⁹	$[\text{Mn}(\text{phthalocyanine})]^{2-}$
Mn(-I)	d ⁸	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$
Mn(0)	d ⁷	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

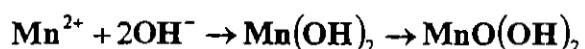
Mn(+ I)	d⁶	[Mn(CN)₆]⁵⁻, [Mn H(CO)₅]
Mn(+ II)	d⁵	MnO, [Mn(OH₂)₆]²⁺, MnCl₂
Mn(+ III)	d⁴	Mn₂O₃, [MnCl₅]³⁻
Mn(+ IV)	d³	MnO₂, [MnF₆]²⁻
Mn(+ V)	d²	[MnO₄]³⁻
Mn(+ VI)	d¹	[MnO₄]²⁻
Mn(+ VII)	d⁰	Mn₂O₇, [MnO₄]⁻

شیمی منکنن و دو ظرفیتی (d⁵):

این حالت اکسایش، مهمترین و معمولاً پایدارترین حالت اکسایش این عنصر است.

با افزودن OH⁻ به محلول Mn²⁺ رسوب ژلاتینی سفید رنگ هیدروکسید تشکیل

می‌شود این هیدروکسید به علت اکسایش در هوای به سرعت تیره می‌شود.



محلول آمونیاک (NH₄OH)، نیز مانند سود و پتاس عمل می‌کند، ولی به علت تشکیل

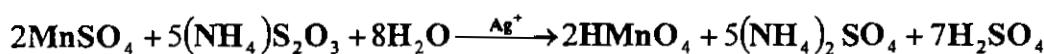
NH₄⁺ رسوب‌گیری کامل نیست.



وجود NH₄⁺ باعث می‌شود که pH از ۱۰/۳ (که برای تکمیل رسوب لازم است)

پائین‌تر باید. اگر NH₄Cl به اندازه کافی اضافه شود از تشکیل رسوب جلوگیری به

عمل می‌آید. البته اگر رسوبی هم تشکیل نشود، محلول Mn^{2+} در محیط آمونیاک بتدريج توسط اکسیژن هوا به $MnO(OH)_2$ تبدیل می‌گردد. کربنات‌های فلزات قلیایی و کربنات آمونیوم با Mn^{2+} ترکیب شده و کربنات منگنز تولید می‌کنند. همچنین Mn^{2+} توسط آمونیوم پراکسوسدی سولفات به MnO_4^- اکسید می‌شود. اين عمل در حضور کاتالیزور Ag^+ انجام می‌گيرد:

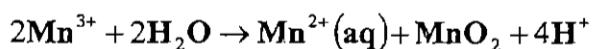


بر اثر اين عمل، رنگ ارغوانی پرمنگنات (MnO_4^-) تشکيل می‌شود. در صورتیکه از Ag^+ استفاده نشود و یا اينکه از مقدار زیادی يون Mn^{2+} در محیط استفاده شود به جای MnO_4^- ، رسوب قهوه‌ای رنگ $MnO(OH)_2$ رسوب می‌کند.

شيمي منگنز (III): (d^4)

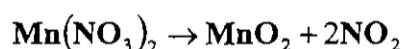
منگنز در اين حالت اکسایش به صورت اکسید مختلط، يون هگزاکوامنگنز (III) و فلوئورید منگنز (III) وجود دارد. هنگامیکه اکسیدی از منگنز تا ۱۰۰۰ درجه سانتيگراد حرارت داده شود ترکيب سياهرنگ Mn_3O_4 تشکيل می‌شود. اين ترکيب ساختمان $Mn^{II}Mn^{III}_2O_4$ دارد که در آن $\frac{2}{3}$ يونهای منگنز در حالت اکسایش $+3$ هستند.

يون $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ در محلولهای آبی فوق العاده ناپایدار است و به سرعت تسهیم نامتناسب انجام می‌دهد:

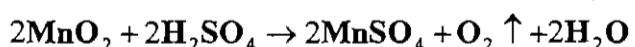


شیمی منگنز (IV): (d^3)

مهمترین ترکیب منگنز چهار ظرفیتی، MnO_2 است. این ترکیب را می‌توان از حرارت دادن نیترات منگنز (II) در 200°C بدست آورد:



دی‌اکسید منگنز در دمای اتاق نسبت به اکثر اسیدها بی‌اثر است اما به وسیلهٔ حرارت، در H_2SO_4 و HCl حل می‌شود.

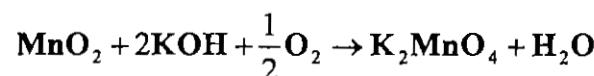


شیمی منگنز (V): (d^2)

تعداد کمی از ترکیبات منگنز + شناخته شده است. یکی از ترکیبات MnO_4^{3-} (هیپومنگنات) است که بوسیلهٔ احیاء MnO_4^- در مجاورت مقدار اضافی SO_3^{2-} به صورت نمکهای آبی روشن بدست می‌آید.

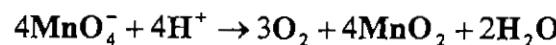
شیمی منگنز (VI) (d¹):

منگنز در این حالت اکسایش به صورت یون منگنات سبزرنگ (MnO_4^-) شناخته شده است. یون منگنات از اکسایش MnO_2 بوسیله نیترات پتابسیم (به عنوان اکسیدکننده) در KOH مذاب تشکیل می‌شود:

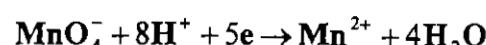


شیمی منگنز (VII) (d⁰):

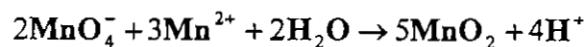
این حالت اکسایش در هپتواکسید منگنز (Mn_2O_7) و نمکهای یون پرمنگنات شناخته شده است. محلول پرمنگنات ناپایدار است و به کندی تجزیه می‌شود ولی تجزیه آن در محلول اسیدی محسوس است:



در محلولهای خنثی و یا مختصر قلیایی در تاریکی تجزیه آن بسیار کند است و لی بوسیله نور کاتالیز می‌شود بطوریکه محلولهای استاندارد پرمنگنات را باید در بطری‌های تیره یا قهوه‌ای رنگ نگهداری کرد. در محلولهای اسیدی و در حضور مقدار اضافی عامل احیاء کننده، پرمنگنات به Mn^{2+} کاهش می‌یابد:

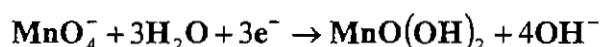


ولی چون MnO_4^- یون Mn^{2+} را اکسید می‌کند، محصول عمل در حضور مقدار اضافی پرمنگنات، MnO_2 است.

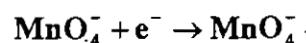


مهمترین واکنش‌های یون پرمنگنات، واکنش‌هایی هستند که در آن، این یون به عنوان یک عامل اکسیدکننده عمل می‌کند. مسیر واکنش به PH محلول بستگی دارد.

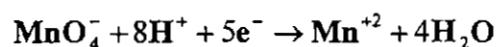
الف) در محلول بازی واکنش زیر صورت می‌گیرد:



ب) در محلول بازی قوی، پرمنگنات به منگنات تبدیل می‌شود:



ج) در محلول اسیدی، یون پرمنگنات به Mn^{2+} تبدیل می‌شود:



دستور کار:

وسایل لازم: تعدادی لوله آزمایش، قطره چکان، استوانه ۱۰ میلی‌لیتری و بشر ۱۰۰

میلی‌لیتری

مواد لازم: ابتدا محلولهای زیر را آماده کنید.

محلول ۴٪ کلرید منگنز (II)، محلول ۰/۰۲٪ سولفات منگنز (II)، محلول رقیق پرمنگنات پتاسیم، سدیم هیدروکسید ۴ مولار، آمونیوم کلرید، آمونیاک، سدیم کربنات، اسید کلریدریک ۲ مولار و ۴ مولار، آمونیوم پرسولفات، اسید سولفوریک ۴ مولار، پتاسیم یدید ۲٪ و سولفات آهن (II) ٪۲

- ۱- در یک لوله آزمایش، به حدود 2 cm^3 محلول منگنز (II) کلرید، به آهستگی و قطره قطره به مقدار زیاد از محلول سدیم هیدروکسید MOH اضافه کنید. سپس بگذارید لوله برای مدتی بماند. بهتر است لوله را بصورت مورب (کج) نگهدارید، به طوریکه سطح زیادی از مایع در معرض هوا قرار گیرد. مشاهدات خود را تفسیر کنید.
- ۲- مقدار کمی از آمونیم کلرید را در حدود 2 cm^3 آمونیاک NH_3 حل کنید و سپس این محلول را به حدود 2 cm^3 از محلول منگنز (II) کلرید اضافه کنید. بگذارید محتویات لوله برای مدتی بماند. مشاهدات خود را یادداشت نموده و درباره واکنشهایی که اتفاق افتاده‌اند بحث کنید.
- ۳- به حدود 2 cm^3 از محلول منگنز (II) کلرید، محلول سدیم کربنات به مقدار زیاد اضافه کنید. محلول را بجوشانید و اجازه بدھید بماند. با عمل سرریز، رسوب را چندین مرتبه با آب بشوئید و سپس HCl مولار به رسوب اضافه کنید. مشاهدات خود را تفسیر نمائید.
- ۴- به حدود 2 cm^3 از محلول منگنز (II) سولفات را با حدود 2 cm^3 اسید سولفوریک H_2SO_4 اسیدی کنید. حدود 5 g آمونیم پراکسوسدی سولفات به آن اضافه کنید و بجوشانید. سپس یک قطره محلول نیترات نقره به محلول داغ اضافه کنید. درباره واکنش‌هایی که انجام گرفته بحث کنید.
- ۵- حدود 1 g دی‌اکسید منگنز را به حدود 5 cm^3 اسید کلریدریک HCl اضافه کنید و مخلوط حاصل را گرم کنید. مواد حاصل از واکنش را تشخیص دهید.

۶- دو لوله آزمایش بردارید و در هر کدام مواد زیر را بروزیزد:

الف) ۱ میلی‌لیتر پتاسیم پرمگنات + یک یا ۲ قطره اسید سولفوریک $2M$ + سولفات

آهن (II)

(ب) ۱ میلی‌لیتر پتاسیم پرمگنات + یک قطره سود $4M$ + سولفات آهن (II)

مشاهدهات خود را یادداشت و تفسیر کنید. ۲ واکنش فوق را با هم مقایسه کنید.

۷- سه لوله آزمایش بردارید و در هر کدام مواد زیر را اضافه کنید:

الف) ۱ میلی‌لیتر پتاسیم پرمگنات + چند قطره اسید سولفوریک ۲ مولار + پتاسیم

یدید اضافی

(ب) ۱ میلی‌لیتر پتاسیم پرمگنات + یک قطره سود ۴ مولار + پتاسیم یدید اضافی

(ج) ۱ میلی‌لیتر پتاسیم پرمگنات + یک میلی‌لیتر سود ۴ مولار + پتاسیم یدید اضافی

مشاهدهات خود را یادداشت و تفسیر نمائید و سه واکنش را با هم مقایسه کنید.

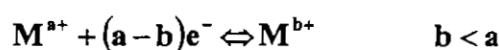
آزمایش شماره ۴

عنوان: پایدار کردن حالت اکسایش مس (I)

تهیه کلرید مس (I)

وقتی که یک عنصر می‌تواند در بیشتر از یک حالت اکسایش در محلول آبی وجود داشته باشد، هر حالت اکسایش یک پایداری ترمودینامیکی مقاومت خواهد داشت. بهتر است که پایداری نسبی ۲ حالت اکسایش در محلول آبی بر حسب پتانسیل الکترود

برای واکنش بیان شود:



پتانسیل الکترود برای محلولی حاوی یونهای M^{a+} و M^{b+} بوسیله معادله زیر داده

می‌شود:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[M^{a+}]}{[M^{b+}]}$$

در اینجا داریم:

Z = تعداد الکترونها برای هر یون که در الکترود منتقل شده است.

$$F = \text{فواراده} = ۹۶۴۸۰ \text{ Cmol}^{-1}$$

E = پتانسیل الکترود محلول

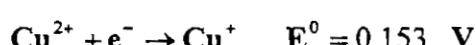
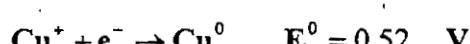
E^0 = پتانسیل استاندارد الکترود

$[M^{a+}]$ = غلظت یا فعالیت یونهای M^{a+} در محلول

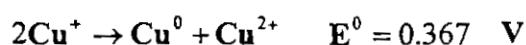
$[M^{b+}]$ = غلظت یا فعالیت یونهای M^{b+} در محلول

بنابراین هرگونه جسمی که به محلول اضافه شود و غلظت هر یک از یون‌های M^{a+} یا M^{b+} و به این ترتیب نسبت $[M^{a+}]/[M^{b+}]$ را تغییر دهد سبب تغییری قابل مشاهده در پتانسیل الکترود خواهد شد. اگر $[M^{a+}]$ کاهش یابد پتانسیل قابل مشاهده کمتر مثبت می‌شود یعنی حالت اکسایش بالاتر، پایدارتر خواهد بود. از طرف دیگر اگر $[M^{b+}]$ کاهش یابد، پتانسیل قابل مشاهده مثبت‌تر خواهد شد و حالت اکسایش پایین‌تر، پایدارتر خواهد شد.

عناصر مس ($3d^{10}4s^1$) و نقره ($4d^{10}5s^1$) دارای آزمایش الکترونی خارجی مشابه هستند، اما در پایداری حالت‌های اکسایشی $+1$ و $+2$ تفاوت دارند. برای مس حالت اکسایش عادی در محلول آبی Cu^{II} است در حالیکه برای نقره Ag^I می‌باشد. در هر حال ترکیباتی که در انها حالت اکسایش Cu^I پایدار شده است می‌توانند در محلول آبی تهیه شوند و ترکیبهای محتوی Ag^{II} را نیز می‌توان تهیه کرد. پتانسیل‌های استاندارد الکترود را برای 2 واکنش زیر در نظر بگیرید:



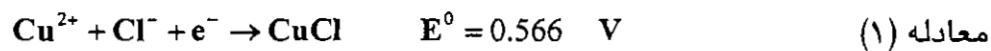
این پتانسیل‌ها نشان می‌دهد که یونهای Cu^+ در محلول آبی با توجه به تسهیم نامتناسب آن به Cu^0 و Cu^{2+} ناپایدارند:



با توجه به معادله فوق، پتانسیل الکترود برای محلولی که شامل یون‌های Cu^+ و Cu^{2+} است توسط رابطه زیر بیان می‌شود:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$$

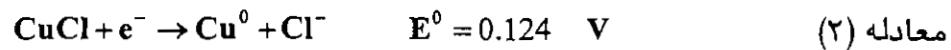
هرگونه جسمی که به محلول اضافه شود و غلظت Cu^+ را کاهش دهد اما غلظت Cu^{2+} را به مقدار کمتری تغییر دهد سبب افزایش در پتانسیل الکترود اندازه‌گیری شده می‌شود. بنابراین اگر به طریقی، غلظت $[Cu^+]$ ، را در محلول کاهش دهیم، پتانسیل الکترود افزایش می‌یابد و مس (I) پایدار می‌شود. برای این کار می‌توان آنیونی را به محلول اضافه کرد که با Cu^+ و (نه با Cu^{2+}) یک نمک نامحلول بدهد. یکی از آنیون‌هایی که برای این منظور کاملاً مناسب است، کلرید (Cl^-) می‌باشد که تشکیل کلرید مس (I) $(CuCl)$ نامحلول می‌دهد. بنابراین مس (I) کلرید در محلول آبی نامحلول است و افزایش در پایداری Cu^+ توسط پتانسیل الکترود داده می‌شود.



اثر مشابهی روی پتانسیل الکترود



در حضور Cl^- به علت رسوب دادن مس (I) کلرید خواهیم داشت:



بنابراین با ترکیب معادله‌های (1) و (2) نتیجه می‌شود که مس (I) کلرید با توجه به تسهیم نامتناسب زیر پایدار است:



توجه داشته باشید که اگر معرفهای کمپلکس دهنده‌ای اضافه کنیم که تمایل بیشتری به ترکیب با Cu^{2+} داشته باشند، در آن صورت پتانسیل الکارود کاهش یافته و مس (II) ترجیح داده می‌شود. برای مثال اتیلن دی‌آمین ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) با در محلول آبی KCl واکنش می‌دهد:



از آنجا که هالیدهای مس (I) بسیار نامحلول هستند، در واکنش فوق KCl اضافه می‌کنند تا حلایت افزایش یابد. CuCl در مجاورت Cl^- اضافی تشکیل کمپلکس‌هایی نظیر CuCl_2^- و CuCl_3^{2-} و CuCl_4^{3-} می‌دهد که باعث بهتر شدن حلایت می‌گردد.

دستور کار:

مواد لازم: مس II کلرید هیدارت - سدیم سولفیت - استیک اسید گلاسیال (بی آب) وسایل لازم: شیشه ساعت - استوانه ۲۵ میلی‌لیتری - بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری دو عدد - بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری - بشر ۳۰۰ میلی‌لیتری - همزن مغناطیسی - قیف بوختر - ارلن بوختر - خرطوم خلاء

مس (I) کلرید، با احیاء یونهای مس (II) توسط گوگرد دی‌اکسید یا یونهای سولفیت در حضور یونهای کلرید، تهیه می‌شود. وقتی یونهای مس (I) تشکیل شدند با یونهای کلرید واکنش داده و تشکیل مس (I) کلرید غیر محلول می‌دهند. ابتدا سه محلول زیر را تهیه کنید.

- الف) ۱۰ گرم سدیم سولفیت را در 50 cm^3 آب مقطر حل کنید.
- ب) ۱۳ گرم مس (II) کلرید را در 25 cm^3 آب مقطر حل کنید.
- ج) با حل کردن یک گرم سدیم سولفیت در یک لیتر آب مقطر و اضافه کردن 12 cm^3 اسید کلریدریک ۲ مولار به آن محلولی از اسید سولفور (H₂SO₄) تهیه کنید.

محلول مس (II) کلرید را در یک بشر حداقل ۳۰۰ میلی‌لیتری که حاوی یک مگنت میباشد بریزید. اکنون ضمن اینکه این محلول را بهم می‌زنید به آرامی محلول سدیم سولفیت را اضافه کنید تا مس (I) کلرید رسوب کند. محلول تعیقی مس (I) کلرید را که به این ترتیب تشکیل شده است با حدود نصف محلول اسید سولفور (تقریباً ۵۰۰ میلی‌لیتر)، رقیق کنید و بگذارید تا رسوب ته نشین شود. بیشتر محلول شناور روی رسوب را آهسته خالی کنید و با قیمانده را توسط قیقبوخر صاف کنید. ته مانده رسوب در بشر را توسط باقی مانده محلول اسید سولفور بداخل قیف بوخر منتقل کنید. در حقیقت با اینکار رسوب روی صافی را بوسیله محلول اسید سولفور شستشو می‌دهید. توجه داشته باشید که مس (I) کلرید همیشه با یک لایه محلول پوشیده شده باشد. اکنون این رسوب را ابتدا با استیک اسید بی آب، سپس با الکل اتیلیک و در انتها با اتر معمولی بشوئید. محصول را به مدت ۱۵ دقیقه در درجه حرارت ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد خشک کنید و بعد آن را وزن کنید.

مس (I) کلرید به آهستگی توسط هوای مرطوب اکسید می‌شود و مس (II) کلرید بازی می‌دهد ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$)، بنابراین آن را باید در ظرهای سربسته نگهداری کرد.

کار تكميلی:

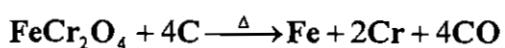
۲ گرم پتاسیم کلرید را در ۲۰ میلی‌لیتر آب حل کنید و برروی آن حدود یک گرم مس (I) کلرید (که در قسمت قبل تهیه کرده‌اید) اضافه نمائید. آنچه اتفاق می‌افتد یادداشت کنید و مشاهدات خود را تفسیر نمائید. اکنون قطره‌ای از اتیلن دی آمین اضافه کنید و رسویی را که به این ترتیب بدست می‌آید تشخیص دهید و تفسیر کنید.

آزمایش شماره ۸

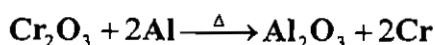
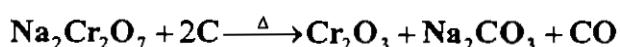
عنوان: واکنشهای کروم

کانی مهم کروم، کرومیت (FeCr_2O_4) است و ساختار آن به صورت اسپیل (Spinel) می‌باشد که در آن Cr^{3+} در محلهای هشت وجهی و Fe^{2+} در محلهای چهاروجهی قرار دارند.

اگر کروم خالص مورد نیاز نباشد مثلا در مورد تهیه آلیاژهای آهن دار، کرومیت را بوسیله کربن در یک کوره احیاء می‌کنند. بدین ترتیب آلیاژ فروکروم که مقداری کربن دارد تهیه می‌شود:



وقتی کروم خالص مورد نیاز باشد، ابتدا کرومیت را با NaOH مذاب و O_2 ترکیب می‌کنند تا Cr^{3+} به CrO_4^{2-} (کرومات) تبدیل شود. آن گاه توده مذاب را در آب حل می‌کنند و دی کرومات سدیم را رسوب می‌دهند و سپس این ماده را بوسیله کربن به اکسید کروم (III) احیاء و سپس اکسید حاصل را بوسیله آلومینیوم احیاء می‌نمایند.



کروم فلزی است سفید، سخت، درخشندۀ و شکننده. این فلز در مقابل خوردگی مقاوم است. به همین دلیل، این فلز به عنوان یک محافظ بر روی فلزات دیگر در آبکاری کاربرد زیادی دارد. این فلز به آسانی در اسیدهای غیر اکسید کننده مانند

اسید نیتریک سرد، چه رقیق و چه غلیظ حل نمی‌گردد.

حالتهای اکسایش کروم:

کروم دارای عدد اتمی ۲۴ و آرایش الکترونی حالت پایه $[Ar]4s^13d^5$ می‌باشد.

بالاترین حالت اکسایش کروم با تعداد کل الکترون‌های $4s, 3d$ مطابقت می‌کند. کروم

(VI) که فقط به صورت ترکیبات اکسی مانند CrO_4^{-2} , CrO_3 , ... وجود دارد از

اکسید کننده‌های قوی می‌باشد. حالتهای اکسایش مختلف کروم در جدول زیر

خلاصه شده است:

Oxidation state	Coordination number	Stereochemistry	Example
-4 (d^{10})	4	Tetrahedral	$[Cr(CO)_4]^{4-}$
-2 (d^8)	5	Trigonal bipyramidal	$[Cr(CO)_5]^{2-}$
-1 (d^7)	6	Octahedral	$[Cr_2(CO)_6]^{2-}$
0 (d^6)	6	Octahedral	$[Cr(bipy)_3]$
+1 (d^5)	6	Tetrahedral	$[Cr(CNR)_6]^{+}$
+2 (d^4)	{ 4 4 6 }	Square Planar Octahedral Tetrahedral	$[CrI_2(Opph)_2]$ $[Cr(acac)_2]$ $[Cr(en)_3]^{2+}$
+3 (d^3)	{ 4 5 6 }	Trigonal bipyramidal Octahedral Octahedral	$[CrCl_4]$ $[CrCl_3(NMe_3)_2]$ $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$
+4 (d^2)	6	Tetrahedral	$[CrF_6]^{2-}$
+5 (d^1)	{ 4 5 6 }	Square planar Octahedral Tetrahedral	$[CrO_4]^{3-}$ $[CrOCl_4]^{-}$ $[CrOCl_5]^{2-}$
+6 (d^0)	{ 4 6 }	octahedral	$[CrO_4]^{2-}$ $[CrF_6]$

اگر چه حالتهای اکسایش V و IV به صورت حد واسطه‌ای موقتی به هنگام احیاء محلولهای Cr(VI) تشکیل می‌شوند، اما این حالتهای اکسایش، جز به صورت کمپلکس‌های پراکسی در محلول آبی، پایدار نیستند. علت ناپایداری آنها این است که به آسانی به Cr(III) و Cr(VI) تجزیه می‌گردند. در هر حال تعدادی ترکیب در این حالات اکسایش به صورت جامد یا گازی وجود دارند.

پایدارترین و مهمترین حالت اکسایش کروم، Cr^{3+} (d³) می‌باشد. ترکیبات کروم در این حالت اکسایش به صورت کمپلکس‌های هشت وجهی هستند. ترکیبات کروم در حالتهای اکسایش پائین‌تر، احیاء کننده‌های قوی می‌باشند.

شیمی کروم (II): d⁴

محلول آلی یوم کروم و (Cr^{2+}) که به رنگ آبی آسمانی است از حل کردن فلز کروم تهیه شده از راه الکترولیز در اسیدهای معدنی رقیق تهیه می‌شود. وقتی محلول Cr^{2+} به محلول استات سدیم اضافه شود رسوب قرمز رنگ استات کروم (II)، $[\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ کمپلکس‌هایی است که پل کربوکسیلات با گروههای انتهایی H_2O دارند.

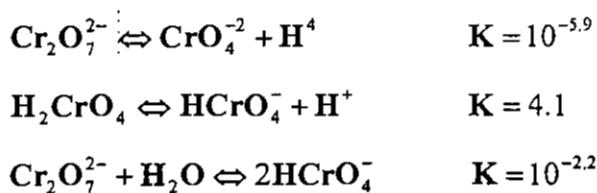
شیمی کروم (III): d³

هزارها نمونه از کمپلکس‌های کروم (III) وجود دارند که اکثراً شش کنور دینانسی هستند. کلرید کروم (III) دارای سه ایزومر است که عبارتند از:
 $\text{trans}-[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بنفش رنگ، $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ سبز تیره و $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ سبز روشن

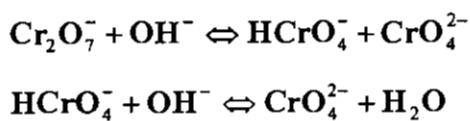
شیمی کروم (VI): d⁰

یونهای کرومات (CrO_4^{2-}) و دی کرومات ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

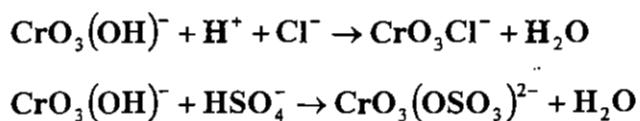
در محلولهای قلیایی با PH بیشتر از ۶، با حل کردن CrO_3 ، یون زرد رنگ چهار وجهی کرومات تشکیل می‌شود. بین $\text{PH} = 2$ و $\text{PH} = 6$ ، یونهای HCrO_4^- و دی کرومات، به رنگ قرمز نارنجی با هم در حال تعادل هستند. در بین PH های پائین‌تر از یک گونه عمدی، H_2CrO_4 است. تعادلات را می‌توان به صورت زیر نوشت:



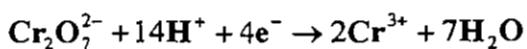
علاوه بر تعادلات بالا، تعادلات مربوط به هیدرولیز بازی وجود دارند:



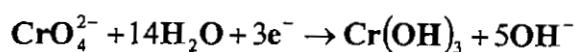
این تعادلات به PH بستگی دارند. اگر کاتیونهایی که کرومات‌های نامحلول تشکیل می‌دهند مانند Ba^{2+} , Pb^{2+} و Ag^+ به محلول اضافه شوند، به جای دی کرومات، کرومات است که رسوب می‌کند. این تعادلات به صورت‌هایی که در بالا ارائه شده‌اند فقط برای زمانی است که اسیدهای مورد استفاده، HNO_3 و HClO_4 هستند. وقتی HCl به کار می‌بریم، اساساً تبدیل کمی به یون کلروکرومات صورت می‌گیرد و با اسید سولفوریک کمپلکس سولفاتو نتیجه می‌شود:



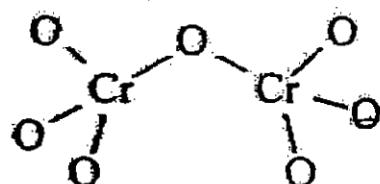
محلول اسیدی دی کرومات یک اکسید کننده قوی است:



در محلول قلیایی، یون کرثومات، قدرت اکسیدکنندگی خیلی کمتری دارد:

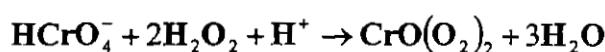


یون CrO_4^{2-} چهاروجی است و $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ساختمانی به صورت زیر دارد:



وقتی به محلول اسیدی دی کرومات، H_2O_2 اضافه می‌کنیم، رنگ آبی تندی به

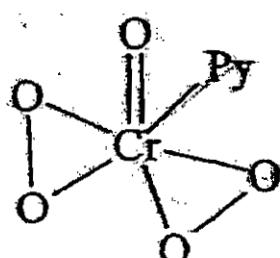
سرعت ظاهر می‌شود:



ترکیب آبی رنگ CrO_5 ، نسبتاً سریع تجزیه می‌شود و Cr^{3+} می‌دهد ولی می‌توان

آنرا با اتر بیرون کشید که در این فاز پایدارتر است. با افزودن پیریدین به محلول

اتری، ترکیب PyCrO_5 بدست می‌آید که ساختار آن به صورت زیر است:



این ترکیب تقریباً به صورت هرم با قاعده پنج ضلعی است که اکسیژن اکسید، در

رأس آن قرار گرفته است.

دستور کار:

محلول‌های زاج کروم و کروم (III) کلرید به کار ببرید. محلول‌های کروم تحت شرایط اکسید-کنندگی قوی، مناسب‌بند در حالیکه در بعضی از واکنشها کروم (III) کلرید ترجیح داده می‌شود زیرا تغییرات رنگ واضح‌تر هستند.

۱- به حدود 2cm^3 محلول زاج کروم به آهستگی مقدار زیادی سود $M\text{ }4$ اضافه کنید. سپس حدود 2cm^3 آب اکسیژن 6% اضافه نموده و گرم نمائید. واکنش‌هایی را که صورت می‌گیرند تفسیر کنید.

۲- مقدار زیادی آمونیاک $M\text{ }4$ را به آهستگی به حدود 2cm^3 محلول زاج کروم اضافه کنید و مشاهدات خود را تفسیر نمائید.

۳- مقدار زیادی محلول سدیم کربنات به حدود 2cm^3 محلول زاج کروم اضافه کنید و نتیجه را با واکنش مرحله اول مقایسه کنید.

۴- حدود 2cm^3 از محلول کروم (III) کلرید را با حدود 2cm^3 اسید کلریدریک $M\text{ }4$ اسیدی کنید. سپس مقدار کمی گرد روی (Zn) اضافه کرده و محلول را تازمانی که باشدت در حال کف کردن است حرارت دهید. هر نوع تغییر رنگ را یادداشت کنید. به سرعت محلول را در یک محلول اشباع شده سدیم استات وارد کنید. واکنش‌هایی را که انجام می‌شوند مورد بحث قرار دهید

۵- به حدود 2cm^3 محلول کروم (III) کلرید، 2cm^3 اسید کلریدریک $M\text{ }4$ اضافه کرده و مقدار کمی گرد روی آن اضافه کنید محلول را گرم کنید تا به شدت بجوشد. محلول

را سرد کنید و لوله را بچرخانید به طوریکه محلول به صورت نازکی روی دیواره آن پهن شود. تغییر رنگی که حاصل می‌شود مورد توجه قراردهید و تفسیر کنید.

۶- به حدود 2 cm^3 محلول زاج کروم، مقدار کمی آمونیوم پراکسوسی دی سولفات جامد اضافه کرده و بجوشانید. مشاهدات خود را تفسیر کنید.

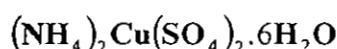
۷- به حدود 2 cm^3 از محلول پتاسیم دی کرومات، 1 cm^3 دی اتیل اثر اضافه کنید. سپس چند قطره از هیدروژن پراکسید ۶٪ اضافه کنید و با اسید سولفوریک $2M$ اسیدی کنید. لوله را تکان دهید و مشاهدات خود را تفسیر نمائید.

۸- محلولی از پتاسیم دی کرومات تهیه کنید و PH آن را با اسید سولفوریک $2M$ در حدود ۴ تنظیم کنید و سپس به آهستگی محلول سدیم هیدروکسید $4M$ به آن اضافه کنید تا اینکه PH حدود ۹ شود. بعد به آرامی اسید سولفوریک $2M$ افزوده تا دوباره PH حدود ۴ می‌شود. تغییرات رنگ را تفسیر کنید.

۹- به حدود 1 cm^3 از محلول اسیدی پتاسیم دی کرومات، چند قطره محلول باریم کلرید اضافه کنید. رسوب حاصل چیست؟

آزمایش شماره ۹

عنوان: تهیه یک نمک کمپلکس و یک نمک مضاعف و مقایسه بعضی خواص آنها
الف) تهیه نمک مضاعف مس (II) آمونیوم سولفات هگزاہیدرات



ب) تهیه نمک کمپلکس تترآمین مس (II) سولفات منوهیدرات
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

تئوری:

نمکها از کاتیونها و آنیونها تشکیل شده‌اند و پیوند در آنها به صورت یونی است. بنابراین برهم کنش بین کاتیون و آنیون از نوع الکترواستاتیک بوده و در نتیجه نقطه ذوب بالایی دارند و در حالت مذاب و محلول رسانای جریان الکتریسیته می‌باشند و به خوبی در آب محلول‌اند. تعداد کمی از نمکها در آب نامحلول بوده و یا به سختی حل می‌شوند، زیرا انرژی شبکه آنها بزرگتر از انرژی هیدارت شدنشان می‌باشد. در واقع شعاع آنیون کوچک بوده و نیروی الکترو استاتیک بین کاتیون و آنیون قوی می‌باشد. بطور کلی نمکها به چهار دسته تقسیم می‌شوند:

۱- نمکهای ساده مانند KCl: در شبکه بلور آنها فقط کاتیونها و آنیونهای نمک مربوطه وجود دارند. این نمکها به راحتی در آب حل می‌شوند و محلول آنها هدایت الکتریکی بالایی دارد.

نمکهای هیدارتہ: در شبکه بلور آنها یونهای هیدراته وجود دارد. در این نمکها آب به چهار طریق زیر به یونها متصل می‌شود:

الف) مواد بلورین هیدارتہ از تبخیر محلولهای آبی نمکهای آنها بدست می‌آید مانند جامد که در واقع به صورت $[Fe(H_2O)_6]^{3+}Cl_3$ است و یونهای $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ در بلور نمک مذکور قابل تشخیص است.

ب) نمکهای هیدارتہ‌ای که در آنها مولکولهای آب توسط پیوند هیدروژنی به آنیونها متصل می‌باشند مانند $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ که ۶ مولکول آب به Zn^{2+} و هفتمین مولکول آب توسط پیوند هیدروژنی به آنیون سولفات متصل است.

ج) مولکولهای آب بدون اتصال به یون معینی موضعهای بخصوصی را در شبکه بلورین اشغال می‌کنند، در این صورت با خارج شدن آب، شبکه بلور آن در هم می‌ریزد (مثل $BaCl_2 \cdot 2H_2O$).

د) مولکولهای آب بین لایه‌ها در حفره‌های یک شبکه بلورین واقع می‌شوند (مانند زئولیتها) خارج شدن آب در این ترکیبات تغییری در آنها ایجاد نمی‌کند.

۳- نمکهای مضاعف: مانند $Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ که نسبت مولی یونهای تشکیل دهنده آنها ثابت است. نمکهای مضاعف را می‌توان یک سیستم سه جزئی به حساب آورد که یک جزء آن آب و دو جزء دیگر دو نمک ساده می‌باشند که باید اولاً شعاع کاتیونها ثانیاً نسبت مولی نمکهای ساده یکسان باشد و ثالثاً شکل و سیستم بلوری

نمکها یکی باشد. بنابراین نمک مضاعف با شبکه بلوری، مشابه نمکهای ساده به کار رفته تشکیل می‌شود.

نمکهای مضاعف از نظر شکل ظاهری دارای انواع گوناگون از جمله ارتورومبیک، منوکلینیک و غیره می‌باشند که هر یک دارای خصوصیات منحصر به خود هستند. این خصوصیات که شامل طول یال شبکه بلور، شعاع کاتیون و اندازه زوایای وجهه می‌باشند، توسط پراش اشعه X تعیین می‌گردند. تشکیل یک نمک مضاعف باعث بوجود آمدن ساختمان پایدارتری خواهد شد بطوری که انرژی آزاد تشکیل یک نمک مضاعف متبلور، از مجموع انرژیهای آزاد تشکیل نمکهای اجزای سازنده بزرگتر است.

چند نمونه از نمکهای مضاعف عبارتند از:

الف) زاجها با فرمول عمومی $M^I N^{III} (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ، مانند سولفات‌مضاعف آمونیوم مس (II) با شش مولکول آب تبلور $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ و سولفات‌مضاعف آمونیوم آهن (III) با شش مولکول آب تبلور $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

ب) کلرید مضاعف پتاسیم منیزیم با شش مولکول آب تبلور $KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$ و ...
۴- نمکهای کمپلکس (بحث مربوط به نمکهای کمپلکس را بطور مفصل در معدنی (II) خواهیم داشت):

کمپلکس‌ها ترکیبات پیچیده‌ای هستند که از یک اسید لوثیس (پذیرنده الکترون) و تعدادی باز لوثیس (دهنده الکترون) تشکیل می‌شوند. در حقیقت اسید لوثیس همان

کاتیون مرکزی و به عبارت دیگر یک فلز واسطه است و بازهای لوئیس لیگاندهایی هستند که در قشر کثوردینانسیون اتم مرکزی قرار می‌گیرند. لیگاندها ممکن است خنثی، مانند O^- , NH_3 , H_2O (اتیلن دی آمین) و ... یا باردار مانند NO_2^- , Br^- , Cl^- , SCN^- و ... می‌باشند. تعدادی از لیگاندها توانایی اتصال همزمان با کاتیون را از چند جهت دارا می‌باشند (۶، ۵، ۴، ۳، ۲، و ...) که به آنها لیگاندهای چند دندانه می‌گویند. بعضی از لیگاندها دارای دو سر اتصال هستند، مانند NO_2^- که هم از طریق N و هم از طریق O به فلز متصل می‌شود ولی در هر لحظه فقط توسط یک سر با فلز پیوند دارد.

کمپلکس‌ها دارای ساختمانهای گوناگونی هستند: بطور مثال $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ساختمان مربع مسطح و هیبریداسیون dsp^2 و $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ساختمان چهار وجهی و هیبریداسیون sp^3 و کمپلکس $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ساختمان هشت وجهی و هیبریداسیون sp^3d^2 را دارا هستند. بتایران تشکیل ساختمان خاص یک کمپلکس به عوامل مختلفی مانند ماهیت لیگاند، اندازه لیگاند و درجه اکسایش یون مرکزی بستگی دارد.

ساختمان و رفتار کمپلکس‌ها توسط سه تئوری زیر که مکمل یکدیگرند بیان می‌شود:

Valence Bond Theory (V.B.T)

۱- تئوری پیوند ظرفیت

Crystal Field Theory (Ligand)

۲- تئوری میدان بلور (یا لیگاند)

Molecular Orbital Theory (M.O.T)

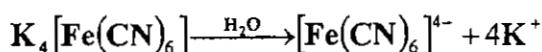
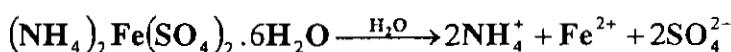
۳- تئوری اربیتال مولکولی

مقایسه نمک مضاعف و نمک کمپلکس:

بطور کلی تفاوت‌هایی بین نمک مضاعف و نمک کمپلکس وجود دارد. این تفاوت‌ها شامل

موارد زیر می‌باشند:

- ۱- نمک‌های مضاعف در اثر اتحال در آب به سونهای تشکیل دهنده تبدیل می‌شوند در صورتی که کمپلکس‌ها چنین نیستند:



- ۲- در تهیه کمپلکس اگر مقدار لیگاند بیش از مقدار استوکیومتری باشد مشکلی ایجاد نمی‌شود در صورتیکه در تهیه نمک مضاعف اگر مقدار یکی از دونمک بیش از نسبت استوکیومتری باشد، محصول ناخالص بدست می‌آید.

وسایل لازم: بشر ۲۵۰ دو عدد - قیف بوخرن - ارلن بوخرن - خرطوم خلاء - ارلن ۲۵۰

- لوله آزمایش ۴ عدد.

مواد لازم: مس (II) سولفات پنتاہیدرات - آمونیوم سولفات - آمونیاک - اتانول -

باریم کلرید - پتاسیم یدید - سدیم تیوسولفات - نشاسته - NH_4SCN

دستور کار:

- الف) تهیه نمک مضاعف مس (II) آمونیوم هگزا هیدرات $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ۴ گرم سولفات مس (II) پنج آبه و ۲ گرم آمونیوم سولفات را در 10 cm^3 آب داغ حل کنید و محلول را سرد کنید و کریستالهای تشکیل شده را صاف کنید. این کریستالها

را بین ۲ کاغذ صافی خشک کنید. سپس محلول زیر صافی را در یک بشر ریخته و تا حجم 5 cm^3 تبخیر کنید. محلول را سرد کرده و صاف کنید و محلول دوم کریستالها را بین ۲ کاغذ صافی خشک نمایند. وزن کل محصول را ثبت کنید اما هر دو نمونه از جدا از هم نگه دارید. درصد بهره محصول را حساب کنید.

ب) تهیه کمپلکس تترا آمین مس (II) سولفات منوهیدرات $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

۱ گرم سولفات مس (II) پنج آبه را در حدود ۵ میلی لیتر آب حل کنید. اکنون حدود ۵ قطره محلول آمونیاک به آهستگی به آن اضافه کنید تا محلول کمپلکس شفاف شود. مشاهدات خود را مجدداً یادداشت و تفسیر نمایید. نیمی از ان محلول را در یک ظرف در بسته برای کار تکمیلی نگه دارید (نام این قسمت را محلول کمپلکس بگذارید) به نیم دیگر به آهستگی حدود ۱۵ میلی لیتر (یا بیشتر) اتانول اضافه کنید. توجه کنید که هر بار حدود یک میلی لیتر اتانول اضافه نمایید و چند دقیقه صبر کنید تا کریستالها تشکیل شوند. سپس کریستالها را صاف کنید و بین کاغذ صافی خشک نمایید.

کارهای تکمیلی:

۱- مقداری از کریستالهای کمپلکس تترا آمین مس (II) سولفات را بین ۲ کاغذ صافی بسائید و سپس آن را بوکنید. بوی چه گازی را احساس می کنید؟ آیا کریستالهای نمک مضاعف هم بوی خاصی می دهند یا خیر؟

۲- چهار لوله آزمایش بترتیب زیر در نظر بگیرید:

لوله آزمایش اول: مقدار کمی از قسمت اول کریستالهای نمک مضاعف $2 + 2$ میلی لیتر

آب مقطر + چند قطره سود

لوله آزمایش دوم: مقدار کمی از قسمت دوم کریستالهای نمک مضاعف $2 + 2$ میلی لیتر

آب مقطر + چند قطره سود

لوله آزمایش سوم: یک میلی لیتر محلول کمپلکس $2 + 2$ میلی لیتر آب مقطر + چند قطره

سود

لوله آزمایش چهارم: مقدار کمی سولفات مس (II) $2 + 2$ میلی لیتر آب مقطر + چند قطره

سود مشاهدات خود را یادداشت و تفسیر نمایید.

۳- چهار محلول همانند آزمایش دوم تهیه کنید و تنها به جای سود، چند قطره باریم

کلرید اضافه کنید. مشاهدات خود را یادداشت و تفسیر نمائید.

۴- چهار محلول همانند آزمایش دوم تهیه کنید و به هر کدام به جای سود، محلول KI

اضافه کنید. مشاهدات خود را یادداشت و تفسیر نمائید.

۵- مقدار کمی از کریستالهای کمپلکس تترا آمین مس (II) سولفات خشک شده را در

آب حل کنید و آزمایشهای فوق را (ترکیب با سود، محلول باریم کلرید و KI) روی

آن انجام دهید. اگرnon این آزمایش را تکرار کنید. منتهی این بار قبل از افزودن سود،

محلول باریم کلرید و KI، کمی محلول آمونیاک اضافه کنید. کلیه نتایج بدست آمده از

این آزمایش را یادداشت و تفسیر کنید.

تهیه اسید بوریک از بوراکس

۳،۶ گرم بوراکس را وزن کرده و ۱۲ میلی لیتر آب جوش و ۶ میلی لیتر سولفوریک اسید غلیظ به آن اضافه کرده و مخلوط آنها را خوب هم بزنید. بدون سرد کردن پس از ۱۰ دقیقه بوریک اسید ته نشین میشود. سپس آن را با قیف بوخر صاف کنید و در آون ۶۰ تا ۷۰ درجه به مدت ۱۰ دقیقه خشک وسپس وزن نمایید. با استفاده از وزن محصول، بازده عمل را نسبت به بوراکس به کار برده شده تعیین کنید.

سنجد بوریک اسید توسط سود ۱٪ نرمال:

۵،۲۵ گرم بوریک اسید کاملاً خشک را وزن کرده سپس در ۲۵ میلی لیتر آب م قطر جوش حل کنید محلول حاصل را به بالن ژوژه ۵ میلی لیتری منتقل کنید و به حجم برسانید.

۱۰ میلی لیتر از محلول بالا برداشته و به آن ۳۰ میلی لیتر گلیسرین ۱ مولار اضافه کرده و در مجاورت فنل فناالئین با سود ۱٪ نرمال تیتر کنید و درصد خلوص بوریک اسید را محاسبه نمایید. یکبار دیگر این عمل را تکرار کنید و به جای گلیسرین ۱ مولار از گلیسرین ۱٪ مولار استفاده نمایید و نتایج را با قبل مقایسه کنید.

تعیین درصد خلوص بوراکس :

۹۵ گرم از بوراکس را توزین کرده و در آب گرم حل کنید و در بالن ژوژه ۵ میلی لیتری به حجم برسانید. ۲۵ میلی لیتر از آن را در ارلن مایر ریخته و در مجاورت نارنجی متیل بوسیله HCl دسی نرمال بسنجدید و با استفاده از حجم مصرفی درصد خلوص بوراکس را محاسبه کنید.

پرسش :

۱- نقش گلیسرین در تیتر کردن و فرمول کمپلکس آن را بنویسید

۲- چرا بوریک اسید یک اسید یک ظرفیتی است؟

۳- واکنش تهیه بوریک اسید از بوراکس را بنویسید

۴- فرمول گستردۀ بوریک اسید و بوراکس را رسم کنید آیا اسیدی به فرمول $H_2B_4O_7$ وجود دارد؟

۵- اختلاف درصد خلوص بوریک اسید را هنگام سنجش با گلیسرین ۱ مولار و ۱٪ مولار را توجیه کنید

۶- تفاوت بور با عناصر هم گروهش در چیست؟

۷- آیا بوریک اسید به جز H_3BO_3 دارای فرمول دیگری نیز هست؟

تهیه آب اکسیژن و بررسی خواص آن:

در یک اrlen مایر ۲۵ میلی لیتر سولفوریک اسید ۲۰٪ ریخته و پس از سرد کردن آن به تدریج ۵ گرم BaO_2 به آن اضافه کنید. برای بهتر سرد شدن گهگاهی به آن قطعات کوچک یخ اضافه کنید در این مرحله BaSO_4 ته نشین میشود سپس به آن ۰،۵ گرم BaCO_3 اضافه کرده و رسوب را صاف نمایید محلول زیر صافی آب اکسیژن است.

کار تکمیلی :

خواص آب اکسیژن را بر اساس آزمایشات زیر بررسی کنید و در تمام موارد مشاهدات و فرمول واکنش ها را بنویسید.

۱- تجزیه کاتالیزوری:

در یک لوله آزمایش حدود ۵ میلی گرم پودر اکسید منگنز MnO_2 بریزید و چند قطره از محلول آب اکسیژن به آن اضافه کنید مشاهدات خود را یادداشت کنید و فرمول واکنش را بنویسید.

۲- خاصیت کاهش:

در یک لوله آزمایش به یک میلی لیتر پتابسیم پر منگنات ۱۰۰ نرمال چند قطره اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه کنید. سپس به آن قطره محلول آب اکسیژن بیفزایید. مشاهدات خود را یادداشت کنید و فرمول واکنش را بنویسید.

۳- خاصیت اکسایش :

الف) در یک لوله آزمایش حاوی چند قطره محلول یدید پتابسیم ۱۰٪ چند قطره کلریدریک اسید ۲ نرمال و چند قطره محلول آب اکسیژن اضافه کنید. سپس چند قطره چسب نشاسته به محلول بیفزایید. مشاهدات خود را یادداشت کنید و فرمول واکنش را بنویسید.

ب) کمی محلول سولفات آهن II را در لوله آزمایش ریخته به آن چند قطره سولفوریک اسید ۲ نرمال و چند قطره محلول آب اکسیژن اضافه کنید. محتویات ظرف را پس از مخلوط کردن به دو قسمت تقسیم کرده بر روی یک قسمت محلول پتابسیم هگزا سیانوفرات II و بر روی قسمت دیگر محلول تیوسیانات پتابسیم اضافه کنید. در هر دو مورد مشاهدات و فرمول واکنش ها را بنویسید.

ج) به چند میلی لیتر آب اکسیژنه که به سود سوز آور (به مقدار زیاد) قلیایی شده چند قطره محلول منگنز سولفات اضافه کنید. رسوب به دست آمده را با ذکر فرمول واکنش را بنویسید.

۴- تعیین ارزش حجمی آب اکسیژنه :

۱۰ میلی لیتر آب اکسیژنه را به ۲۰ میلی لیتر اسید سولفوریک ۴ نرمال اضافه کنید. آنگاه به وسیله پتابسیم پرمنگنات ۱،۰ نرمال آن را بسنجد. در پایان عمل، رنگ صورتی پرمنگنات باقی می ماند. از روی حجم پرمنگنات مصرفی ارزش حجمی آب اکسیژنه را بدست آورید.