

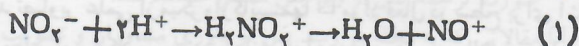
# شیمی در چین باستان و قرون وسطی

قدیمترین نمونه‌های شیمی معدنی کاربردی

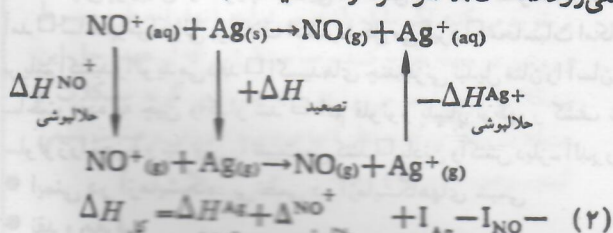
کریستوفر گلایدول

از این فلزات نگردید. حل مشکل در این واقعیت نهفته بود که شیمی‌دانهای قدیمی مواد شیمیایی با خلوص تجزیه‌ای در اختیار نداشتند بلکه موادی که به کار می‌بردند مستقیماً از منابع کانی طبیعی به دست آمده بودند. از این رو بررسی ناخالصیهای متداول موجود در کانیهای طبیعی کلید توجیه این روشهاست. هر کدام آنها به ناخالصی ویژه‌ای بستگی دارد که یا به‌طور مستقیم با مواد شیمیایی به کار برده شده وارد می‌شد یا اینکه ضمن مدت طولانی زمان واکنش، از آن مواد نتیجه می‌شد. مثلاً درحالی که نقره فلزی در نیتریک اسید خالص و رقیق حل نمی‌شود، در صورت وجود یون نیتريت به آسانی قابل حل است؛ البته یون نیتريت می‌تواند به آسانی از راه کاهش نیترات به وسیله مواد آلی در لوله‌های خیزران که به عنوان ظرف واکنش به کار می‌رفت، تولید شود.

یون نیتريت در محیط آبی که به مقدار ضعیفی اسیدی است پروتون‌دار می‌شود و کاتیون نیتروزیوم  $\text{NO}^+$  یا یون نیترو اسیدیوم  $\text{H}_2\text{NO}_2^+$  (که در واقع  $\text{NO}^+$  همراه با یک مولکول حلال است) تولید می‌شود



الکترونخواهی  $\text{NO}^+$  (۹/۲۷ eV) بیشتر از انرژی نخستین یونش  $\text{Ag}$  (۷٫۵۷ eV) است. از این رو با در نظر گرفتن انرژیهای حلالپوشی و تصعید نقره در چرخه ترمودینامیکی زیر، انتظار می‌رود که  $\text{NO}^+$  فلز نقره را اکسید کند.



$\Delta H_{\text{Ag}^+}$

حلالپوشی

موفقیت‌های چین در دوران باستان و قرون وسطی در زمینه‌های شیمی و تکنولوژی شیمیایی چندین قرن از پیشرفتهای مشابه در اروپا جلوتر بوده است و در بین پیشرفتهای چشمگیر آن دوران، توسعه روش تقطیر برای جداسازی مخلوط (نظیر آب و اتانول) و اختراع باروت برای آتشبازی و مهمتر از آن، کاربرد نظامی بوده است.

تعدادی از کتابهای درسی شیمی در چین از نخستین هزاره میلادی برجای مانده که از بین آنها می‌توان *Bao-pu zi* (Manual Master of Solidarity) مربوط به حدود ۳۰۰ میلادی نوشته کوهونگ و *San-shi-liu shui Fa* (سی و شش روش برای حل کردن مواد جامد) مربوط به قرن ششم میلادی را نام برد. در هر دو این کتابها برای انواع تبدیلهای مواد شیمیایی معدنی شرحهای مفصلي وجود دارد که بسیاری از آنها مثل انحلال طلای فلزی به وسیله محلول رقیق آبی اسید برای شیمی‌دان قرن حاضر کاری خارق العاده به نظر می‌رسد. در هر حال، با بررسیهای تجربی اخیر در مورد پارهای از این روشها نشان داده شده که مشاهدات شیمی‌دانهای قدیمی چین قابل اعتماد است و علاوه بر این، توجیه این مشاهدات قدیمی معمولاً یک مقدار شیمی معدنی پایه را، اگرچه کاملاً شناخته شده نیستند، در بر می‌گیرد و در این مقاله به این موضوع می‌پردازیم.

## انحلال فلزات

در کتاب «سی و شش روش برای حل کردن مواد جامد» برای انحلال سرب، نقره و طلا روشهایی آورده شده که استفاده از محلول پتاسیم نیترات (شوره) در استیک اسید رقیق (مرکه) را طلب می‌کند. برای انحلال طلا، آهن (II) سولفات (زاج سبز) نیز ذکر شده است. در هر مورد طبق دستور کار باید مخلوط واکنش را در یک لوله سر بسته خیزران (bamboo) برای مدتی بین ۳۰ تا ۱۰۰ روز نگهداری کرد.

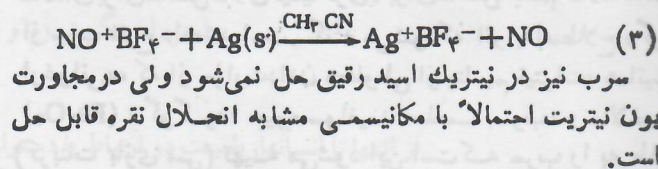
در نگاه اول چنین روشهایی عجیب و غریب به نظر می‌رسید و تکرار این روشها با واکنشگرهای خالص موجب انحلال هیچ يك

با قراردادن مقادیر عددی کمیتها داریم:

$$\Delta H_{\text{کل}} / \text{kJ mol}^{-1} = +2841 + 2715 + 7309 - 8932 - 4753$$

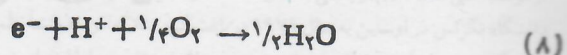
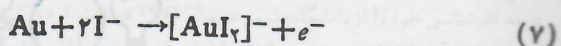
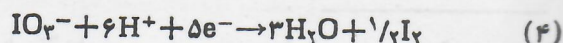
$$\Delta H_{\text{کل}} = -82 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{یا}$$

در ارتباط با این پیشگویی متذکر می‌شود که محلول  $\text{NO} + \text{BF}_4^-$  در استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) یا سولفولان ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ ) به آسانی فلز نقره را اکسید می‌کند.



انحلال طلا در مخلوط رقیق، استیک اسید/ $\text{KNO}_3$  مشکلات بیشتری را مطرح می‌سازد. طلا توسط شیمیدانهای قدیمی چین به علت مقاومت آن در برابر خوردگی به عنوان یکی از کلیدهای دستیابی به جاودانگی تلقی می‌شد. طلای مصنوعی کیمیاگری به عنوان یکی از سازنده‌های اکسیر جاودانگی، نسبت به طلای طبیعی برتر تلقی می‌شد، و چالش این بود که طلای فلزی را به صورت قابل شرب درآورند. طلا در بین عناصر فلزی، یون اکوا که در محلول آبی پایدار باشد، نمی‌دهد و از این رو در محلول آبی در غیاب لیگاندهای کوئوردیناسیون دهنده در هیچ pH ی نمی‌توان طلا را اکسید کرد. برای عملی شدن انحلال طلای فلزی در محیط آبی هم یک عامل اکسنده و هم یک لیگاند کوئوردیناسیون دهنده مناسب برای فلز نقره مثل طلا (از طبقه b) ضروری است. چون نیتريت و استات برای کاتیونهای نرم لیگاندهای فوق‌العاده ضعیفی هستند و عدم انحلال طلا در مخلوط استیک اسید/ $\text{KNO}_3$  جای تعجبی ندارد.

طبق معمول انحلال طلا وجود یک ناخالصی مناسب را طلب می‌کند. بابررسی ناخالصیهای ممکن دریافتیم که فقط یدید است که به عنوان یک ماده افزودنی مؤثر عمل می‌کند. ولی، در ذخایر پتاسیم نیتريت، یدید به عنوان یک ناخالصی عادی نیست، گرچه یدات ( $\text{IO}_3^-$ )، وجود دارد. در حالی که خود یدات برای پیش بردن انحلال طلا کاملاً بی‌اثر است ولی به آسانی به وسیله آهن (II) (سولفات یدید کاهیده می‌شود. ید به نوبه خود در ظرف واکنش خیزران به وسیله ماده آلی به یدید کاهیده می‌شود. پس ذکر آهن (II) سولفات در دستور کار بالا جنبه اختیاری نداشته بلکه یک جزء اساسی در این مخلوط است. به محض کاهش یدات (V) به یدید، هوا به عنوان یک اکسنده برای انحلال طلا در مخلوط استیک اسید/ $\text{KNO}_3$  ناخالص، کفایت می‌کند.



بررسی مقادیر استاندارد emf کاهش برای نیم واکنشهای ۷ و ۸ نشان می‌دهد که اکسایش طلای فلزی به وسیله اکسیژن جو در مجاورت یدید به عنوان لیگاند در هر pH پایتتر از ۸، از نظر ترمودینامیکی امکانپذیر است. پس محیط استیک اسید رقیق دارای یون یدید، برای انحلال طلا به صورت کمپلکس  $[\text{AuI}_2]^-$ ، فقط به هوا نیاز دارد. نقش اصلی پتاسیم نیتريت وارد کردن ناخالصی یدات (V) است.

### انحلال سولفیدهای انحلال ناپذیر

در همین کتاب «سی و شش روش برای حل کردن مواد جامد»، برای انحلال سولفیدهای جیوه و آرسنیک هم دستور کارهایی وجود دارد. انحلال جیوه (II) سولفید، شنکرف، به وسیله مخلوط سرکه/شوره در مجاورت مس سولفات مورد بررسی قرار گرفته است. در نزد چنینها شنکرف نیز مانند طلا برای دستیابی به جاودانگی، اکسیر حیات به شمار می‌آمد و در این مورد هم مانند طلا، مشکل حل کردن آن بوده است.

جیوه (II) سولفید در آب کاملاً انحلال ناپذیر است و  $K_{\text{sp}}$  آن حدود  $10^{-54} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  است و در استیک اسید یا مخلوط استیک اسید/پتاسیم نیتريت حل نمی‌شود، حتی نیتريك اسید غلیظ و جوشان هم بر آن اثر ندارد. انحلال شنکرف هم به خاطر وجود ناخالصی ویژه‌ای است که در پتاسیم نیتريت وجود دارد و کلید شناسایی این ناخالصی در این مشاهده نهفته است که HgS نه تنها در تیزاب سلطانی (مخلوط حجمی ۳:۱ HCl غلیظ و  $\text{HNO}_3$  غلیظ) بلکه همچنین در نیتريك اسید غلیظ که فقط چند قطره HCl دارد، حل می‌شود.

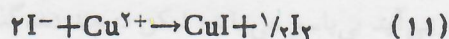
تجربه نشان می‌دهد که یون کلرید (که به صورت HCl یا یک کلرید فلز قلیایی وارد می‌شود) در مخلوط  $\text{KNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$  به کلر اکسید می‌شود و این واکنش به وسیله مس سولفات کاتالیز می‌شود و کلر مولکولی به آسانی HgS را اکسید می‌کند.



و گوگرد نیز به وسیله مخلوط  $\text{KNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$  به  $\text{SO}_4^{2-}$  اکسید شده و مقداری از آن در هوا به  $\text{SO}_4^{2-}$  تبدیل می‌شود. اگرچه یدید، پس از اکسایش جزئی آن به ید، نیز می‌تواند در انحلال HgS با نهایتاً تشکیل  $\text{HgI}_4^{2-}$  مؤثر واقع شود.



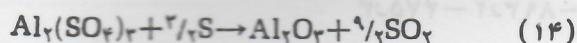
ولی در این دستور کار واکنشگری که یدات (V) طبیعی را به ید یا یدید کاهش دهد وجود ندارد. از طرفی یدید در مجاورت مس سولفات اکسید شده یا اینکه رسوب می‌کند (معادله ۱۱) و از این رو یدیدی



باقی نمی‌ماند که  $\text{HgI}_4^{2-}$  انحلال پذیر تشکیل دهد. HgI<sub>۲</sub> خنثی در آب انحلال ناپذیر است. از این رو نقش یدید را در این دستور کار به عنوان یک ناخالصی مهم باید متفنی دانست.

کلرید در ذخایر شوره یک ناخالصی متداول است و چون نشان داده شده که در انحلال HgS مؤثر است و از طرفی نقش مس سولفات هم به عنوان کاتالیزور نشان داده شده، احتمال می‌رود که تعبیر فوق صحیح باشد.

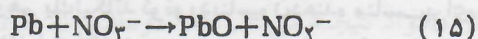
که آلومینیم سولفات، سولفاتهای بازی آلومینیم و زاجها به آسانی با عنصر گوگرد ترکیب می شوند و علاوه بر گوگرد دیوکسید، آلومینیم اکسید خالص می دهند. مثلاً



از این راه می توان گستره وسیعی از کانیهای آلومینیم را گوگردزدایی کرد و محصول خام را برای استخراج آلومینیم مورد بهره برداری قرار داد.

روش دیگری در کتاب *Bao-pu zi* کوهونگ زیر عنوان «روش ساده ای برای ساختن طلای کیمیاگری» برای ساختن جسم طلامانندی از سرب شرح داده شده است. گفته می شود که اثر به اصطلاح «گرد ارغوانی»، که از حرارت دادن مخلوطی از پتاسیم نیترات، هماتیت ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )، گوگرد، جیوه سولفید، ملغمه سرب، و مالاخیت (کربنات بازی مس) تهیه می شود این است که سرب را به طلا «تبدیل می کند». ما دریافتیم که این «گرد ارغوانی» (که به علت رنگ قرمز هماتیت بیشتر به قرمز آجری می ماند تا به رنگ ارغوانی) در واقع یک سطح طلایی درخشانی را بر روی سرب مذاب تولید می کند آن هم به این شرط که قبلاً سرب از مواد آلوده کننده ای مثل اکسیدها پاک شده باشد. در هر حال، توده سرب در زیر لایه سطحی بدون تغییر باقی می ماند.

آنچه ظاهراً در این واکنش رخ می دهد این است که سطح مایع تمیز سرب به وسیله نیترات اکسید شده و یک لایه سطحی از  $\text{PbO}$  مکعب مستطیلی زرد رنگ می دهد (شکل آشنای  $\text{PbO}$  چهار گوشه ای و قرمز رنگ است).



نقش سایر اجزاء در این «گرد ارغوانی» (اگر نقشی داشته باشند) بر ما مجهول است. این نکته روشن نیست که چرا جیوه سولفید باید وجود داشته باشد، در شرایطی که گوگرد و جیوه به طور جداگانه وجود دارند. در هر حال، ارزش واقعی این دستور کار این است که برای نخستین بار گوگرد و پتاسیم نیترات را در کنار هم آورده و این اولین گام (حدود ۳۰۰ میلادی) در راه توسعه باروت و تکنولوژی شیمیایی جدید بوده است.

ترجمه منصور عابدینی

• Ancient and Medieval Chinese Protochemistry  
Christopher Glidewell  
Journal of Chemical Education, August 1989

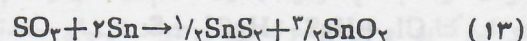
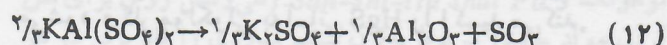
همان طور که در مورد آهن (II) سولفات دیدیم، ذکر مس (II) سولفات هم در این دستور کار بدون هدف نبوده و یک سازنده مهم در این مخلوط به شمار می آید. در هر مورد، این کشف که سولفاتهای مذکور ضروری بوده اند باید از یک تلاش تجربی طولانی توسط چینیها نتیجه شده باشد. چنین تلاشی مسلماً بر اساس آزمایش و دوری از خطا بوده و دربرگیرنده مشاهده ای دقیق و کاملاً درست بوده است.

### کیمیاگری: قلع (IV) سولفید و طلای کیمیاگری

همان طور که قبلاً اشاره شد طلا در نزد شیمیدانهای قدیمی چین در دوران باستان و قرون وسطی به عنوان یکی از کلیدهای دستیابی به جاودانگی تلقی می شد. علاوه بر این، شیمیدان قدیمی کوهونگ در کتاب *Bao-pu zi* مربوط به حدود ۳۰۰ میلادی به این نکته اشاره می کند که طلای مصنوعی کیمیاگری به عنوان جزئی از اکسیر جاودانگی، نسبت به طلای طبیعی برتر تلقی می شد و از این رو تلاش زیادی به خرج می دادند تا اینکه مواد دیگر را به طلا تبدیل کنند.

کوهونگ روشی را برای تولید یک ماده طلا مانند از قلع شرح می دهد. در اساس قلع را باید با زاج (پتاسیم آلومینیم سولفات  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ) و آمونیوم کلرید به مدت ۳۰ روز حرارت دهند تا «خوشه هایی از خرده های طلا» به دست آید. آزمایشهای ما نشان داد که چنین مخلوطی وقتی به مدت ۵ روز در  $500^\circ\text{C}$  در یک بمب آهنی سر بسته قرار داده شود در واقع بلورهای طلایی زیبایی می دهد که قلع (IV) سولفید  $\text{SnS}_4$  است.

تنها منبع گوگرد در این روش تهیه خود زاج است. یون سولفات نسبت به قلع به صورت عامل اکسنده عمل می کند



گوگرد از حالت اکسایش (VI) به حالت اکسایش (II) کاهش می یابد. نقش آمونیوم کلرید در اینجا روشن نیست. اگرچه  $\text{SnS}_4$  را می توان از ذرات قلع و زاج بدون حضور آمونیوم کلرید تهیه کرد ولی وجود آن مطمئناً بلورینگی و جلای  $\text{SnS}_4$  را بهبود می بخشد. احتمالاً آمونیوم کلرید به صورت یک شار عمل می کند.

بررسی ترموشیمیایی زاج آلومینیم نشان داده است که یون سولفات در  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  یا در  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$  این توانایی را دارد که غیر از قلع، گستره وسیعی از عناصر را اکسید کند. به خصوص معلوم شده است

