التعيين الكمي للكبريت في الحديد

الدكتور
عبد العزيز أسعد
جامعة تشرين

إن الطرق المتبعة لتعيين شوائب الكبريت كماً في الفلزات المعدنية تعتمد إما : على أكسدة الكبريت الى كبريتات ومن ثم التعيير بالطرق الوزنيـــة أو بطريقة المعايرة ، وإما على ارجاع الكبريت الى كبريت الهيدروجين الذي يعيير بالطرق الفوتومترية أوبالطريقـــة اليودمترية .

الطريقة المقترحة هي ارجاع الكبريت الى كبريت الهيدروجين ومن ثم يحسب حجم غاز كبريت الهيدروجين الناتج ومنه يحسب وزن الكبريت .

تمتاز الطريقة هذه بالحساسية والدقة والسرعة في الانجاز .

د . عبد العزيز أســـعد

يدخل الكبريت في تركيب مواد عضوية ولا عضوية كثيرة ، اذ لاقت هذه المواد استعمالات واسعة . فالمركبات الكبريتية الداخلة في تركيب النفط تخفض استثماره ولذا فتعيين كمية الكبريت في النواتج النفطية له أهمية عظيمة .

التعيين الكمي لعنصر الكبريت في المركبات العضوية يعتمد ، اما على التخريب التام لهذه المركبات بالمؤكسدات وبوجود وسائط معينة ومن ثم تحويل عنصر الكبريت الى كبريتات (١) ، واالكبريتات الناتجة تعين بالطرق الوزنية (٢) أو بطريقة المعايرة (٣) ، واما على الارجاع التام لعنصر الكبريت ، فيتحول الى كبريت الهدروجين ، من ثم يعين كبريت الهدرجين الناتج بالطريقة اليودومترية (٤) أو بالطريقة الفوتومترية .

$$S \longrightarrow SO_4^{2-}$$

$$S \longrightarrow S^{2-}$$

وما دامت طريقة تحويل عنصر الكبريت الى كبريتات تعطي نتائج جيدة في حال كون المادة المدروسة حاوية على نسبة كبيرة من عنصر الكبريت ، كان استخدام هذه الطريقة محدوداً .

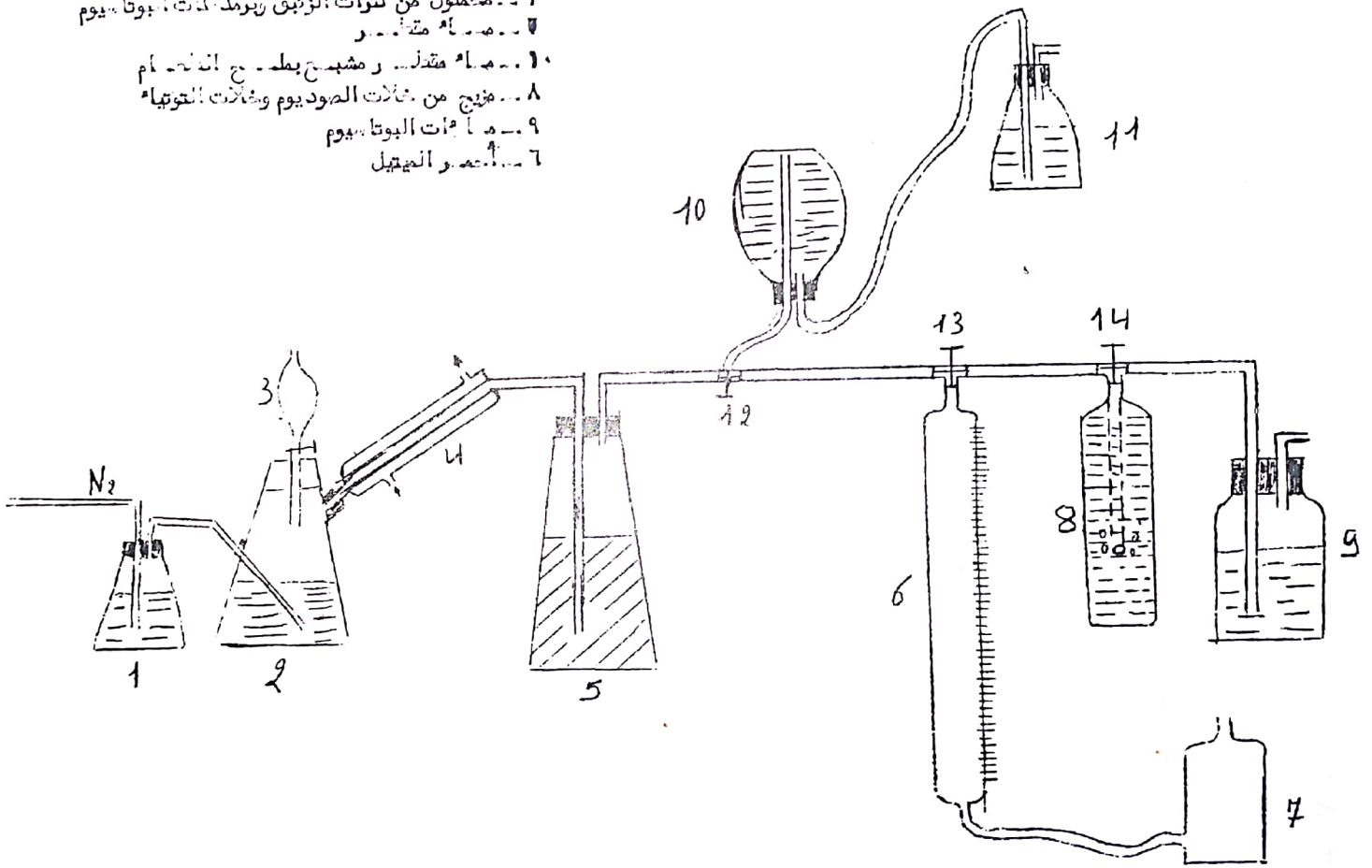
أما الطريقة الثانية (الارجاعية) فتستخدم إذا كانت المادة المدروسة حاوية على نسبة صغيرة من عنصر الكبريت .

ولأن عنصر الكبريت يدخل في تركيب بعض الفلزات المعدنية ، وجدت طرق عديدة غايتها تأمين الدقة في تعين نسبته ، وأهم هذه الطرق هي الطرق الفوتومترية المعتمدة على تشكيل نواتج ملونة كتحويل الكبريت الى أزرق الميتيل (٦) أو بتسخين عنصر الكبريت مع بعض الكواشف مثل كاشف شونبرغ (٧) بغية الحصول على مركب ملون .

ولأن كانت صفات الحديد الفيزيائية تتعلق بنسبة شوائب الكبريت الداخلة في كانت دراستنا هذه تهدف الى تعميم الطريقة الحجمية أي قياس حجم كبريت الهدرجين الناتج من ارجاع الكبريت بدلا من ادخاله في معقد ملون كما في الطرق الفوتومترية بغية تعيين نسبة شوائب الكبريت الداخلة في تركيب الحديد بحيث تؤمن الدقة الكافية والسهولة في العمل .

شكـــل (١)

١ ـ محلول من نترات الزئبق ويرمز ذات البوتاسيوم
٢ ـ ماء مقطر
١٠ ـ ماء مقطر مشبع بطبوغرافيا الخام
٨ ـ مزيج من خلات الصوديوم وخلات البوتاسيوم
٩ ـ ماء ذات البوتاسيوم
٦ ـ الخضر الميتيل



طريقـــة العمـــل :

توضع عينة الحديد في الحوجلة (٢) من الشكل ١ ، يوصل الجهاز كما في الشكل (١) بحيث ندع الصمامات (١٢ ، ١٣ ، ١٤) مفتوحة باتجاه الحوجلة (٩) (جو خارجي) نمرر تياراً من الآزوت ولمدة ثلاث دقائق لطرد الهواء الموجود في جو الجهاز .

يضاف بطريقةقمع الفصل(٣) محلول ثنائي كلور الكروم (×)ومن بعده محلولحمض كلور الماء بكثافته (١,١٢) . ندع الآزوت يمر بمعدل فقاعة في الثانية . نفتح الصمام (١٣) باتجاه الانبوبة المدرجة (٦) والمملوءة بمحلول أحمر الميتيل ، عندما تمتلىء الانبوبة (٦) بالغاز نقفل الصمام (١٣) وفي الوقت نفسه نفتح الصمام (١٢) باتجاه حوجلة الاحتياط (١٠) .

يطرد الغاز المجمع في الانبوبة (٦) باتجاه الانبوبة (٨) وذلك بفتح الصمام (١٣ ، ١٤ وبرفع الزجاجة (٧) الى أعلى . يعاد الغاز من جديد بخفض الزجاجة (٧) ثم يطرد ثانية ، حيث يحدث عندها امتصاص غاز كبريت الهدرجين من قبل المحلول الماص الذي يملأ الانبوبة (٨) . يعاد الغاز الى الانبوبة (٦) ، فنقص الحجم الحاصل يمثل حجم كبريت الهدرجين الناتج من ارجاع عنصر الكبريت .

يطرد الغاز من جديد نهائياً الى الحوجلة (٩) برفع الزجاجة (٧) فتمتلىء الانبوبة (٦) من جديد بأحمر الميتيل ، نعيد العمل بأخذ عينة جديدة من الغاز وذلك بفتح الصمام (١٢ ، ١٣) باتجاه الانبوبة (٦) ، نعيد عملية الامتصاص وحساب حجم الغاز الممتص .

نكرر العمل حتى يصبح حجم الغاز الممتص مساوياً الصفر ، عندها نوقف تيار الآزوت ونعيد العمل لحساب حجم كبريت الهدرجين المتجمع في الحوجلة (١٠) . نجمع حجوم غاز كبريت الهدرجين التي حصلنا عليها .

الحســـاب :

من العلاقـــــة :

$$\frac{V_1 \cdot P_1}{T_1} = \frac{V_2 \cdot P_2}{T_2}$$

V — حجم P — ضغط T — درجة الحرارة المطلقة

نحسب حجم الهدرجين في الشروط النظامية ومن ثم وزن كبريت الهدرجين وبالتالي وزن الكبريت في العينة المدروسة على اعتبار أن كل ٢٢,٤ من غاز H_2S يزن ٣٤ غ في الشروط النظامية .

التفاعـــلات الجاريـــة :

$$Cr^{2+} - e^- \longrightarrow Cr^{3+}$$
$$S + 2^- \longrightarrow S^{2-}$$
$$S^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2S$$

مـــلاحظـــة :

– يمكن أن يجري التفاعل بدرجة حرارة الغرفة كما يمكن أن يجري التفاعل على الساخن (٦٠ – ٨٠) مْ .

– زمن التفاعل على الساخن حوالي ٦٠ – ٧٠ دقيقة .

– يحضر $CrCl_2$ من اذابة $CrCl_3$ في حمض كلور الماء كثافته (١,١٢) ومن ثم يضاف معدن التوتياء ، ويخض بشدة حتى يصبح اللون أزرق مخضراً (٨) .

$$2\,Cr^{3+} + Zn \longrightarrow 2\,Cr^{2+} + Zn^{2+}$$

– يمكن أن يستخدم هيبوفوسفيت الصوديوم كمرجع .

النتائج التجريبية لتعيين نسبة الكبريت في الحديد

الخطـــأ	S مـــغ	
مـــغ	القيمـــة التجريبية	القيمـــة النظرية
0.02	0.33	0.35
0.0I	0.34	
0.02	0.37	
0.0I	0.36	
0.00	0.70	0.70
0.03	0.73	
0.0I	0.7I	

استنتاج :

– أهمية هذه الدرسة تكمن في ايجاد طريقة جديدة لتعيين شوائب الكبريت (كمياً) الداخلة في تركيب الحديد بدقة جيدة وبسرعة في الانجاز .

1) Я. Марченко. Фотометрическое определение элементов 1971. стр. 351

2) В А Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений Москва 1975 стр. 64.

3-4) С. И. Обтемперанекар. Анализ органических соединений МГУ. 1975 стр. 49. 56

5) А.К. Бабко, А.Т Пилипенко фото. Анализ. 1974. стр. 190.

6) Академия наук СССР. Хим. анализ Морских осадков. 1975, стр. 106.

7) Ozu H. A; Warren V. P., Williams H. B., Analyst, 82, 189 (1957).

8) Ю. В. Карякин. Чистые химические Вещества. 1974. стр. 390.