مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية ـ المجلد ١٣ (العدد ٣) ١٤١٢هـ ـ ١٩٩١ م

تطبيقات تحليلية بالطريقة الكمونية
المعايرة العكسية

د٠مالك سهل عقدة
أستاذ مساعد في كلية العلوم
جامعة تشرين

الطريقة المقترحة لتقدير الزركونيوم طريقة سريعة دقيقة واختيارية جداً مبنية على فصله كفوق أيودات أو أيودات ثم تقدير مالم يتفاعل من العامل المرسب بعد اضافة زيادة من محلول اليوديد ثم معايرة الزيادة منه بواسطة الزئبق الثنائي ٠ وطبقت الطريقة المقترحة على فوق أيودات أو أيودات الزركونيوم الراسبة لتقدير كمية اليودات أو فوق اليودات المرتبطة مع الزركونيوم بواسطة المعايرة الكمونية العكسية للزيادة من اليوديد بواسطة الزئبق الثنائي ٠

مقدمة

لاقت الأبحاث المستخدمة في المعايرة الكمونية لليوديد بواسطة الزئبق الثنائي باستخدام مسرى ملغمة الفضة كمسرى مشعر استخدامات عديدة. يعود ذلك للمجال الواسع لتقدير الزئبق الثنائي في تراكيز أقل من 10^{-4}mole/1 عند معايرته مع محلول اليوديد حيث إن معظم الشوارد لاتتداخل مع اليوديد ٠ إن هذه الطريقة المقترحة لتقدير الزركونيوم تقوم على أساس أن نصفي الخلية IO_4^- /I^- و I^-/IO_3^- يجريان تماماً نحو الاكتمال ٠ حيث إن الكمية غير المستهلكة لليوديد المتبوعة باضافة كمية معلومة قياسية لليوديد الى كمية معلومة للعامل المؤكسد تحت هذه الظروف الحمضية تجري حسب التفاعل :

$$IO_4^- + 7\ I^- + 8H^+ \rightleftharpoons 4\ I_2 + 4\ H_2O$$

أو

$$IO_3^- + 5\ I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3\ I_2 + 3\ H_2O$$

كما أن

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ_{I_2/2I^-} = 0.54\ Volt$$

$$IO_4^- + 7e^- + 8H^+ \rightleftharpoons \tfrac{1}{2} I_2 + 4H_2O$$

$$E^o_{IO_4^-/\,\frac{1}{2} I_2} = 0.81 \text{ Volt}$$

إذن :

$$E^o_{React.} = 0.27 \text{ Volt}$$

وهكذا فإن

$$E^o = \frac{0.0591}{n \text{ Log } K}$$

وعليه Log K يكون :

$$0.27 = 0.0591 / 7 \text{ Log } K$$

$$\therefore \quad \text{Log } K = 1.89 / 0.0591 = 32$$

وعليه Log a

$$\text{Log } a = \frac{32}{(n_1 + n_2)}$$

$$\text{Log } a = \frac{32}{(7 + 1)} = 4$$

كذلك بالنسبة للتفاعل التالي :

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O \qquad E^o = 1.19 \text{ Volt}$$

$$E^*_{React} = 0.65$$

$$E^o = 0.0591 / n \log K$$

$$\text{Log } K = 66$$

$$\text{Log } a = 66/ (5 + 1) = 11$$

واضح أن هذا التقدير كمي واختياري ودقيق لارتفاع قيمة ثابت توازن التشكيل ودرجة الاكتمال a لليوديد فوق أيودات وأيضا لليوديد ـ أيودات .

الطريقـــــــة :

توخذ حجوم متناسبة من الزركونيوم / 10ml - 3 / في دورق معايرة سعـــــــــــة 150 ml من 20% خلات الصوديوم ويضاف زيادة معلومة من محلول قياسي مـــن فوق اليودات (6-13 ml) ترشح فوق أيودات الزركونيوم بواسطة ورقة ترشيح نمـــــوذج NO.44 • يغسل الراسب عدة مرات حتى يكون خالياً من آثار فوق اليودات الحر. عندئـــــذ نطبق إحدى الطريقتين (IA) أو (IB) .

طريقة (IA) يضاف الى الرشاحة زيادة معلومة من محلول اليوديد القياسي ويضاف 10ml من محلول حمض الكبريت 0.05N.نستخدم المعايرة العكسية لتقدير الكمية الزائدة مـــن اليوديد بواسطة الزئبق الثنائي باستخدام مسرى ملغمة الفضة لايجاد عدد الميلليترات :

$$ml\ I^- \equiv \text{Unconsumed periodate} .$$

و

$$ml\ IO_4^- \equiv \text{Zirconium} .$$

طريقة (IB) : في هذه الحالة يضاف للراسب $Zr(IO_4)_4$ زيادة معلومة من حمض الكبريـــت مثلا 0.05N 10ml ، وزيادة معلومة من محلول اليوديد القياسي نعاير الكمية غيرالمستهلكة من اليوديد بالمعايرة العكسية :

لإيجاد :

$$ml\ I^- \equiv IO_4^- \quad \text{React with zirconium} .$$

طريقة (2A) : استخدمت اليودات لتقدير الزركونيوم حيث يضاف الى الرشاحة زيادة معلومة من محلول اليوديد القياسي ويضاف 10ml من محلول حمض الكبريت 0.05N. تستخدم المعايـــرة العكسية لتقدير الكمية غير المستهلكة من اليوديد بواسطة الزئبق الثنائي باستخدام مسرى ملغمة الفضـــة •

$$ml\ I^- \equiv \text{Unconsumed Iodate} .$$

$$ml\ IO_3^- \equiv \text{Zirconium} .$$

طريقة (2B) : يضاف للراسب $Zr(IO_3)_4$ كمية زائدة من حمض الكبريت 0.05N 10ml وزيادة معلومة من محلول اليوديد القياسي.نعاير الكمية غير المستهلكة من اليوديـــــد بالمعايرة العكســـــية •

لإيجـــاد :

$$ml\ I^- \equiv IO_3^- \quad \text{React with zirconium}$$

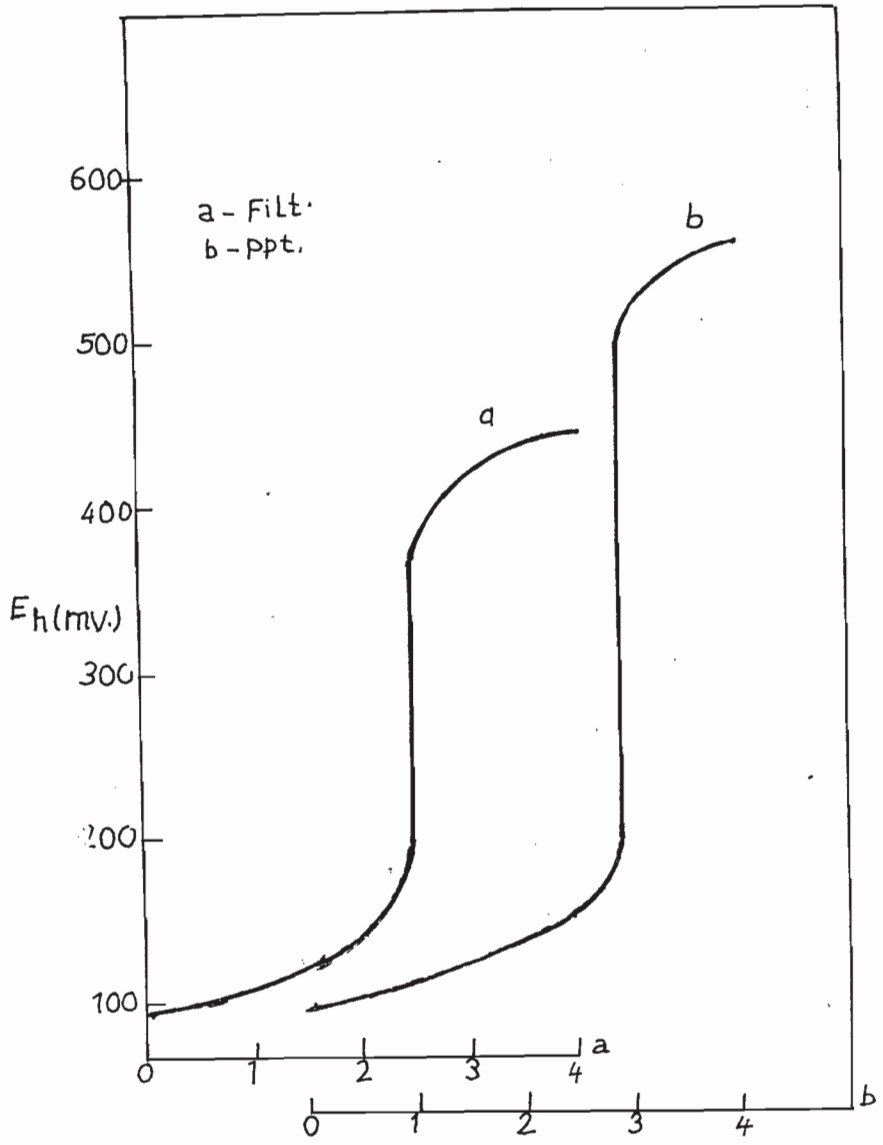
a - Filt.
b - ppt.
600
500
400
300
200
100
Eh (mv.)
a
b
0 1 2 3 4
0 1 2 3 4
a
b
ml titrant

Fig (1)

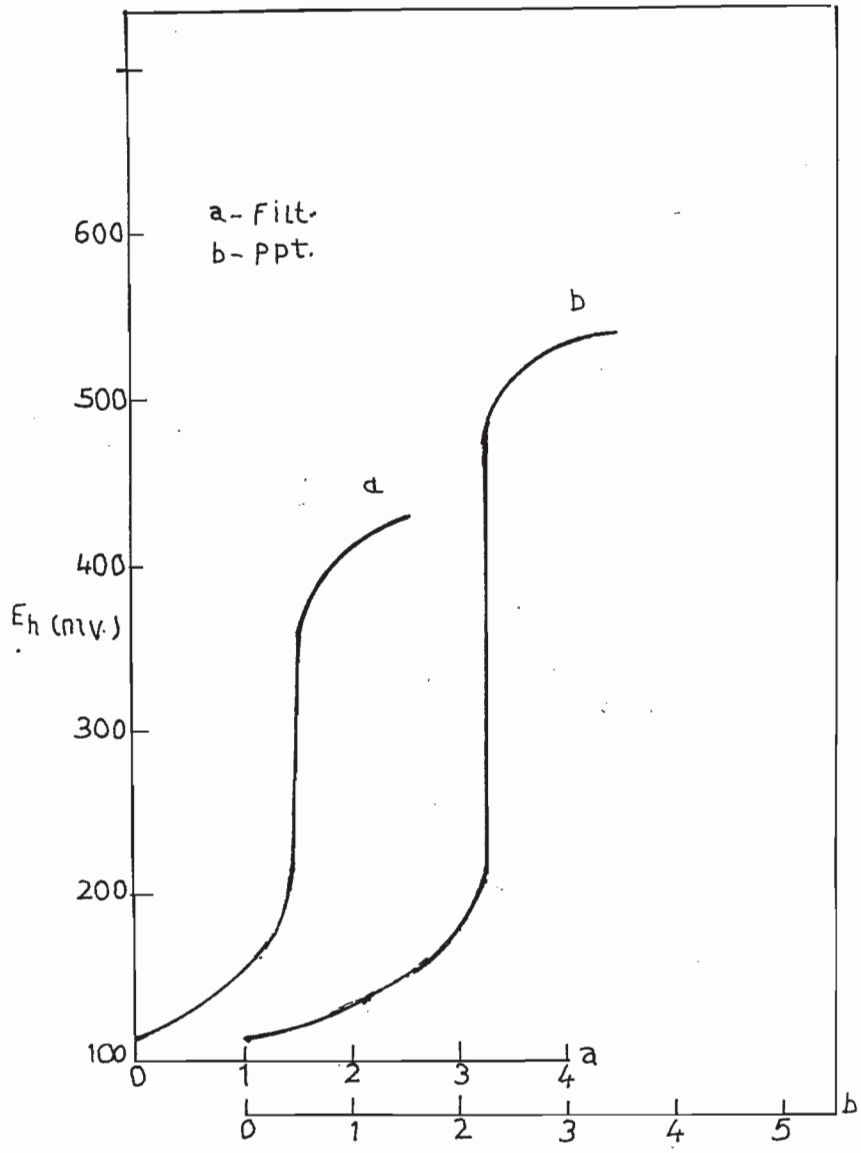
a - Filt.
b - ppt.
600
500
400
300
200
100
Eh (mv.)
a
b
0 1 2 3 4
0 1 2 3 4 5
a
b
ml titrant

Fig (2)

جدول / 1 /

يوضح المعايرة الكمونية العكسية للزركونيوم بتطبيق حالة (IA) و (IB)

$5ml\ Zr^{4+} + 7ml\ IO_4^- + 7ml\ I^-$ against Hg (II)

ml Hg(II)	E_h
0.00	104
1.00	134
1.50	146
1.70	151
2.00	164
2.14	217
2.18	438
2.20	500
2.50	541
3.00	568
3.50	574

$3ml\ Zr^{4+}\ 6mL\ IO_4^- + 7ml\ I^-$ against Hg (II)

ml Hg(II)	E_h
0.00	104
1.00	128
1.50	141
1.90	154
2.00	161
2.40	216
2.42	385
2.44	476
2.46	509
2.48	523
2.50	530
3.00	540
3.50	563

جـــــدول (2)

يوضـــح المعـايـرة الكمونيـــة العكسيـــة للزركونيوم بتطبيق حالة (2A) و (2B)

$5ml\ Zr^{4+} + 8ml IO_3^- + 6ml\ I^-$ against Hg II		$3ml\ Zr^{4+} + 6ml\ IO_3^- + 6\ ml\ I^-$ against Hg(II)	
ml Hg(II)	E_h	ml Hg(II)	E_h
0.00	109	0.00	107
1.00	147	1.00	132
1.50	161	1.50	147
1.70	177	1.90	173
1.90	238	2.00	198
1.92	416	2.02	206
1.94	506	2.06	234
1.96	521	2.08	416
1.98	530	2.10	472
2.00	538	2.20	521
2.10	545	2.30	532
2.50	564	2.50	544
3.00	570	3.00	559
3.50	580	3.50	571

جدول / 3 /

يوضح عدد الميلـغرامـات من الزركونيوم في حالة (2A) و (2B)

No.	Zr (mg)		° % error	mV / 0.1 mL
	Taken	Found		
1	14.68	14.66	0.13	297
2	12.58	12.64	0.47	277
3	10.49	10.51	0.19	238
4	8,39	8.40	0.18	219
5	6.29	6.34	0.79	301
6	6.01	6.03	0.29	299
7	5.01	5.02	0.21	312
8	4.01	4.02	0.19	243
9	14.68	14.75	0.44	300
10	12.58	12.63	0.80	289
11	10.49	10.53	0.40	310
12	8.39	8.41	0.29	288
13	6.29	6.28	0.15	305

No. 1-8 : applying method 2A

9-13: = = 2B

1-5 and 9-13 : 0.023M Zr(IV)and 0.118M IO_4^-

5-8 : 0.011 M Zr(IV) and 0.118 M IO_4^-

جدول/ 4 /

يوضح عدد الميلغرامات من الزركونيوم في حالة وجود تراكيز مختلفة الشوارد

No	Zr (mg)		± % error	mV/0.1 mL
	Taken	Found		
1	18.88	18.73	0.80	285
2	16.78	16.68	0.60	266
3	14.68	14.59	0.62	300
4	14.68	14.57	0.75	291
5	12.58	12.47	0.88	274
6	12.58	12.51	0.56	289
7	10.49	10.40	0.86	271
8	8.39	8.31	0.96	263
9	8.39	8.34	0.60	294
10	6.29	6.26	0.48	276
11	6.29	6.24	0.80	303
12	6.29	6.26	0.48	280

No: 1 - 5 : In presence of 20 fold of K,Na,Co,Ni and Zn

6 - 10: in presence of 10 fold of Ca,Mg , La, Sr and Ba

11- 12 : in presence of 2.0 fold of SC and Y .

مناقشـــة النتائـــج :

تبين نتائج التقدير للزركونيوم بمفرده أو بوجود شوارد أخرى عند تطبيق الطرائـــق (1A), (1B)، (2A)، (2A) و (2B) .

إن نقطة النهاية تتميز بقفزة حادة تقع بين :

219 - 312 mV per 0.1 ml of 0.053 M Hg (II)

حالة (2A)

243 - 310 mV per 0.1 ml of 0.053 M Hg (II)

حالة (2B)

كما أوضحت الدراسة المقترحة أن راســـــب فوق أيودات الزركونيوم أو راسب يـودات الزركونيوم لاتتأثر بوجود كميات من شوارد البوتاسيوم ، الصوديوم ، الكوبالت ، النيكـــل والزنك تصل الى عشرين ضعفاً . ولا تتداخل هذه الطريقة بوجود عشرة أضعاف التركيز مـــــن شوارد الكالسيوم والمغنزيوم ، اللانثانيوم السترانسيوم والباريوم وكذلك بوجود ضعفـــــي التركيز من شوارد السكانديوم والاتيربوم والرصاص .

النتيجـــــة :

١- تطوير طريقة جديدة للتحديد الميكروئي لمركبات الزركونيوم بالطريقة الكمونية **للمعايرة** العكســـــية باستخدام مسرى ملغمة الفضة كمسرى مشعر .

٢- كانت دقة التقدير لهذه الطريقة عالية جداً عند إجراء عشرة قياسات وقيمة الانحراف المعياري هي (0.060) لأجل (8.38 mg) من الزركونيوم .

SUMMARY

Alitrature survey on each of the potentiometric titration of iodide with mercurie ions using the silver amalgam as the indicator electrode and the determination of zirconium is given . Arapid accurate and highly selective method has been developed for estimation of zirconium base on separationg as the slightly soluble periodate or iodate determining unconsumed reagent or that combined with zirconium after adding an excess of iodide to the Filtrate by potentiometric titration of unreacted iodide with mercury (II). ALSO the selective method of dissoliving the precipitate and determining the combined iodate or periodate potentio metrically has been used .

1 - Tserkovn Tskaya, I.A.,and Brorovaya, N.S. Vestn.Leningrad. Univ.Fiz.Khim.71-4 (1971) (Russ).

2- Gupta,Shyam Lal ; and Raghavan , P.S.,Indian J.Chem., 8,1033-4 (1970)(Eng.)

3- Ivanova,Z.I., Kovalenko,P.N. Sazhneva, T.V,and Gorbatkova.T. Ya , Metody Khim . Anal . Stokov vod predr Khim. Prom., 163 - 8 (1971) (RUSS)

4- Kozlika, Maria., chem.Anal., (Warsaw), 13 ; 1117 - 24 (POL.) (1968) .

5- Pushino , Yu.V., Cherkesov, A.I., Zedumina, E.A., and Arzamastseva , S.F., Zh . Anal . Khim., 189 -93 (1970) C.A.76, 121157 j (1972) .

6- Khlifa,H, Y.M.ISSa ., and M.S. OKDEH The Indian Textile Journal 1984 .