

تحديد الكلوروات بواسطة الطريقة الكهروكيميائية (المعايرة العكسية)

د. مالك سهل عقدة

□ الملخص □

الطريقة المقترحة لتحديد الكلوروات طريقة مبنية على أكسدة محلول اليوديد في وسط من حمض الكبريت ثم معايرة شاردة اليوديد الزائدة عن التفاعل. تمحلول الزئبق الثنائي باستخدام مسرى ملغمة الفضة كمسرى مشعر ومسرى الكالوميل المشبع كمسرى مقارن.

مقدمة:

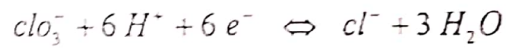
وشاردة الكلورات في وسط حمض الكبريت.
حيث تضاف للعينة التي تتضمن شاردة
الكلورات، كمية زائدة من محلول اليوديد
وقليل من الماء المقطر حوالي (20-25 ml) و
10 ml من حمض الكبريت المركز قطرة قطرة
مع التحريك، يُترك المحلول حوالي خمس دقائق
لإتمام التفاعل ثم تُعاير الزيادة من محلول
اليوديد بواسطة محلول الزئبق الثنائي باستخدام
مسرى ملغمة الفضة كمسرى مشعر ومسرى
الكالوميل كمسرى مقارن.

الكواشف والأجهزة المستخدمة:

1. محلول كلورات البوتاسيوم 0.1032 N
2. محلول ثيوسلفات الصوديوم 0.0997 N
3. محلول كبريتات الحديد الثنائي 0.113 N
4. محلول نترات الزئبق 0.0485 N
5. محلول يوديد البوتاسيوم 0.0975 N
6. مسرى ملغمة الفضة.
7. مسرى البلاتين.
8. مسرى الكالوميل المشبع.
9. محلول كلور البوتاسيوم.
10. سحاحة ميكروية.
11. مقياس الـ P^H

لاقت الأبحاث المستخدمة في
المعايرة الكيمونية لليوديد بواسطة الزئبق الثنائي
يستخدم مسرى ملغمة الفضة كمسرى
مشعر بحالات واسعة، يعود ذلك إلى المجال
الواسع لتقدير الزئبق الثنائي في تراكيز أقل من
 10^{-4} mole/l عند معايرته مع محلول اليوديد
حيث أن معظم الشوارد لا تتبادل مع شوارد
اليوديد.

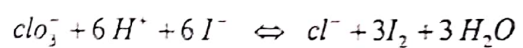
بنيت هذه الطريقة على أساس أن
التفاعلين التاليين للخلية I^2/I^- و ClO_3^-
يجريان تماماً نحو الإكمال.



حيث:

$$E_{I_2/I^-} = 0.53V \quad \text{و} \quad E_{ClO_3^-/Cl^-}^0 = 1.47V$$

يوضح التفاعل أن شاردة الكلورات
تؤكسد شاردة اليود كيميائياً في الوسط
الحمضي:



الطريقة:

تعتمد هذه الطريقة على تحديد شاردة
الكلورات بالطريقة اليودمترية من خلال
تفاعلات أكسدة - إرجاع بين شاردة اليوديد

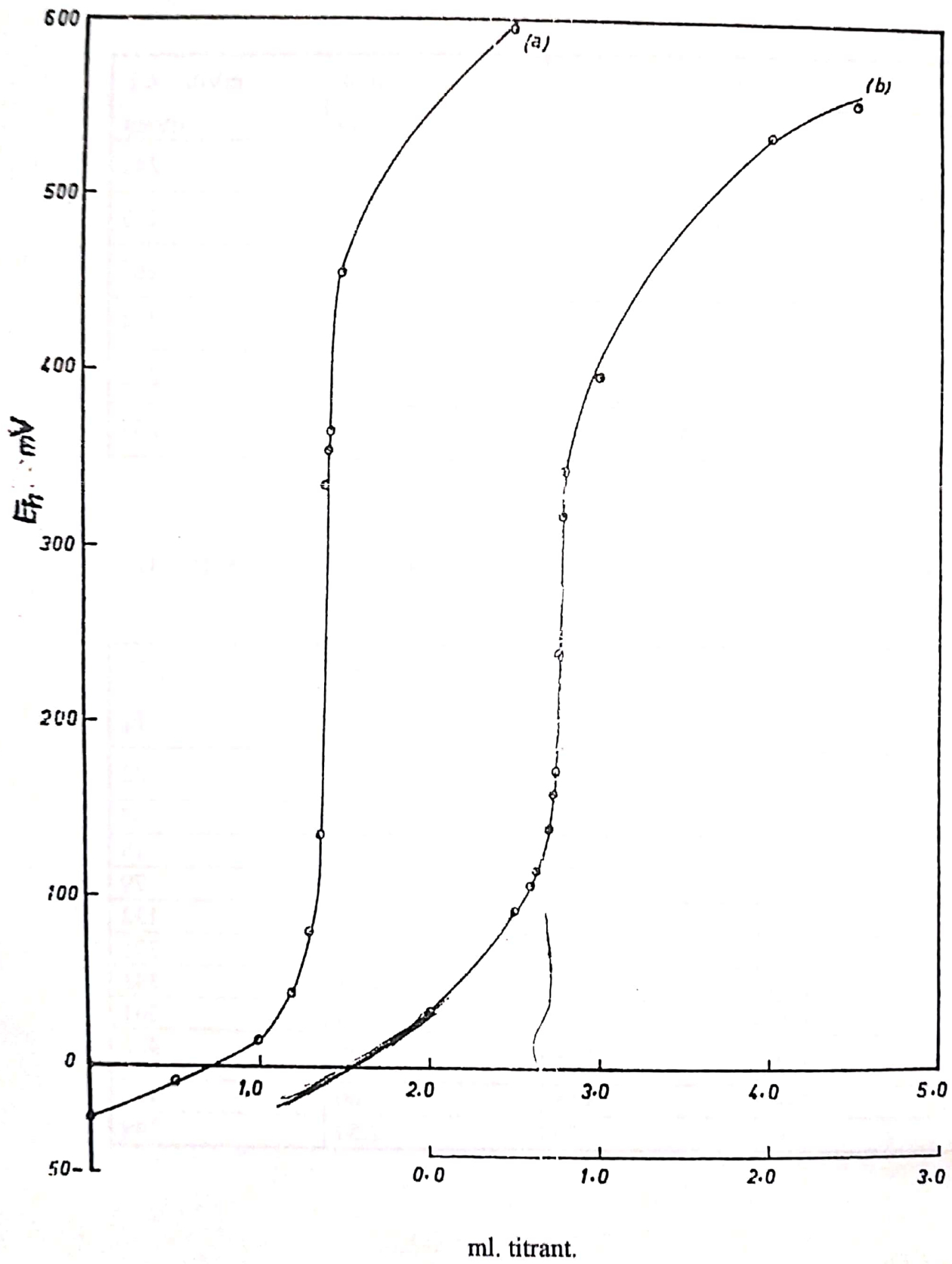


Fig (1) Titration of 0.1032 N KClO₃

جدول (1)
تعيين الكلورات.

mg chlorate		error % (±)	mV/0.1 mL titrant
Taken	found		
43.149	43.022	0.29	240
19.989	19.864	0.13	273
17.255	17.295	0.40	287
7.995	8.012	0.20	394
3.998	4.006	0.20	212
0.6468	0.6484	0.24	257

جدول (2)

2ml 0.1032 Kclo₃ + 5 ml 0.0975 N KI +10 ml concn. H₂SO₄ >> 0.0985 M Hg (II)

الحجم ml	الكمون E _h	ml	الكمون E _h
0.00	-10	0.00	-22
0.5	4	0.5	-7
1.00	21	1.00	15
1.3	71	1.30	79
1.34	129	1.34	132
1.36	325	1.36	321
1.38	347	1.38	341
1.40	357	1.40	361
1.50	441	1.50	436
2.00	465	2.00	475
2.50	586	2.50	549

جدول (3)

حساب الانحراف المعياري لدى تقدير clo_3

mg chlorate		$(X - \bar{X})$	$(X - \bar{X})^2$
التركيز المأخوذ	التركيز المحدد		
7.995	8.012	-0.014	0.00196
7.995	8.012	-0.014	0.00196
7.995	8.095	+0.069	0.004761
7.995	8.012	-0.014	0.00196
7.995	8.012	-0.014	0.00196
7.995	8.012	-0.014	0.00196

حادة تقع في مجال: 0-1/ 210 - 321 mV/
 ml من محلول الزئبق الثنائي المتراكمة بعد
 نقطة نهاية المعايرة إلى وجود شاردة الكلوريد
 التي ترتبط مع شاردة الزئبق الثنائي المتراكمة
 بعد نقطة نهاية المعايرة في معقد ثابت من
 رباعي كلور الزئبق الثنائي من أجل Log K
 (16.22) كان الانحراف المعياري مساوياً
 .0.0349

$$\sum x = 48.155$$

$$\bar{x} = 8.026$$

$$S = \left[\sum \frac{(x - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

$$S = 0.0349$$

$$\% \text{ error} = \frac{0.0349}{7.995} \times 100 = 0.43$$

مناقشة النتائج:

أوضحت نتائج تحديد شاردة
 الكلورات أن نقطة نهاية المعايرة تتميز بقفزة

Abstract

A rapid and reliable procedure is developed for the determination of chlorate based on the oxidation of iodide with chlorate in H_2SO_4 Acid medium. A known excess of a standard iodide solution is added to a measured volume of chlorate and the excess of iodide solution is added to a measured volume $Hg(II)$ potentiometrically with a standard calomel electrode. A series of experiments were performed covering a wide range of concentration to test the reproducibility of the suggested procedure. The results are quite satisfactory and the end points are well defined with very sharp potential breaks.

REFERENCES

1. Welcher, J. F. "Analytical uses of EDTA" third edition P. 207 , 209.
2. Kolthoff, I. M. and Verzijle, E. J. A, Trav. chem, 42, 1056 (1923).
3. Khalifa, H. and Korty, M. F. Microchem. J. 13, 705 (1968).
4. Tolstikov, V. P. , Zh. obshch. Khim 36(6), 987-94 (1966).
5. Vogel, J. I. "Quantitative Inorganic analysis including elementary Instrument analysis", P. 304, 313,350 third edition (1961).
6. Eross, K., Buzass, I. and Erdey, L. , Fresenius Z. anal. chem. 1971, 255 (4).
7. Kostromin A. I. , BADRETDINOVA G. Z. , Abdullin I. F. (1984). 39 (7).
8. Downs A. J. and ADAMS C. J., 1975. New York.
9. Yasuhisa Ikeda, Tsung - fei Tang, and Gilbert Gordon. Anal. chem. (1984), 56. 71-73.