

اندازه گیری کلر در کمپلکسهای کلر دار

نوشته :

نورالدین حبیبی

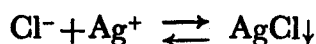
دانشکده فنی

چکیده:

بعضی از ترکیبات معدنی با یون کلرور تولید کمپلکس های کم و بیش پایدار مینمایند که هنگام اندازه گیری کلر در این ترکیبات ممکن است ایجاد اشتباه قابل ملاحظه ای بشود. کمپسهای کلر دار آنتیموان بیسموت - وانادیم - آرسنیک - قلع - سیلیسیم - ژرمنیم سرب که اکثراً در ستونهای a و ea جدول مندلیف قرار دارند در محلولهای آبی بطو کامل تفکیک نمیشوند و هنگام اندازه گیری مقدار کلر بدست آمده بر طبق روشهای مختلف کمتر از مقدار واقعی آن میباشد. در مورد ترکیباتی از قبیل آنتیموان و بیسموت که در محیط کم اسید ایجاد رسوب $SbOCl$ و $BiOCl$ میکنند وضع مشکل تر میباشد بدین معنی که این ترکیبات که در اثر نیدرولیز ایجاد میشوند بصورت ترکیبات کم محلول رسوب میکنند و داخل فعل و انفعال نمیشوند. انحلال آنها نیز یا باید در حضور اسید کلرئیدریک انجام شود که خود برای اندازه گیری کلرور مزاحم است و یا در حضور اسید پر کلریک در غلظتهای بیش از دو نرمال که وجود ناخالصی کلرور در این اسید ممکن است باعث اشتباه گردد. و مصرف زیاد این اسید نیز مقرون بصرفه نمیباشد. بدین جهت تا کنون از اندازه گیری کلر در این قبیل ترکیبات صرف نظر شده است.

روشی که در زیر برای اندازه گیری کلرور ترکیبات ذکر شده عرضه میشود برای ترکیبات آنتیموان و بیسموت نتایج کاملاً رضایت بخش را دارد و اساس آن بر مبنای اندازه گیری هالوژنورها بر طبق روش ولارد (Wolhard) قرار دارد و با تغییراتی که در آن داده شده امکان اندازه گیری دقیق کلرور را میسر میسازد. اساس کار: نمونه کلر دار در حضور مقدار حداقل اسید فلئوریدریک بصورت محلول در میآید و بر روی آن اسید نیتریک و مقدار مشخص و اضافی نیترات نقره افزوده میشود. مازاد نیترات نقره در حضور ایون آلومینیم برای کمپلکس کردن فلئورور آزاد و زاج آهن بعنوان معرف توسط محلول تیوسیانات آلومینیم یا پتاسیم ازه نرمال اندازه گیری میشود.

خلاصه روش - در روش ولارد یون کلر بوسیله نیترات نقره بمقدار اضافی و مشخص و در حضور اسید نیتریک رسوب میکند مازاد کلر در محلول صاف شده و یا در حضور نیتروبنزن بوسیله محلول استاندارد تیوسانات در محیط اسید نیتریک و یون آهن سه ظرفیتی بعنوان معرف اندازه گیری میشود. فعل و انفعال مربوطه بقرار زیر است:



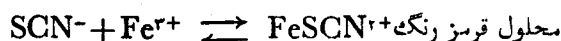
یا حاصل ضرب حلالیت :

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-10}$$



$$[\text{Ag}^+][\text{SCN}^-] = 1 \times 10^{-12}$$

در آخر فعل و انفعال که یون Ag^+ تمام شده است تیوسیانات اضافی با یون Fe^{3+} داخل فعل و انفعال میشود.



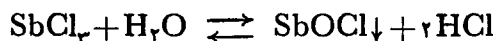
چون تیوسیانات نقره حلالیت کمتری از کلرور نقره دارد بنابراین اندازه گیری نقره اضافی در حضور کلرور نقره در محلول بطور صحیح مقدور نمیشود و بهمین جهت باید قبل از تیتراسیون کلرور نقره را بوسیله صاف کردن رسوب یا افزودن نیتروبنزن از محیط واکنش حذف کرد. افزودن نیتروبنزن بدان جهت است که این جسم توسط کلرور نقره جذب شده وسط رسوب را یک لایه نیتروبنزن میپوشاند و مانع حل شدن آن میگردد. بوی نامطبوع نیتروبنزن استفاده از این روش را محدود میسازد و از روش صاف کردن رسوب بیشتر استفاده میشود. برای اندازه گیری کلرور کمپلکسها و ترکیبات کم محلول آنها مثل BiOCl و SbOCl که یون

کلر بصورت آزاد در محلول وجود ندارد بر روش زیر عمل میشود :

نمونه مورد آزمایش را در اسید فلئوئوریدیک رقیق حل میکنند . اغلب یونهای فلزی این ترکیبات

با فلئورور کمپلکسهای کم و بیش پایدار تولید مینماید .

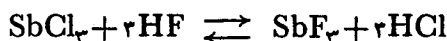
بعنوان مثال : از انحلال کلرور آنتیموان در آب کلرور آنتیمونیل رسوب میکند :



کلرور آنتیمونیل (SbOCl) تشکیل شده در اسید کلرئیدریک بمقدار زیاد محلول است انحلال این جسم در اسید نیتریک قابل ملاحظه نمیشود بنابراین اندازه گیری کلرور در حضور این دو اسید امکان پذیر نیست .

از انحلال این جسم در مجاورت اسید فلئوئوریدریک ایجاد کمپلکس های مختلفی میشود که همگی

محلول میباشند .

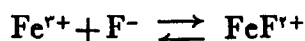


کمپلکس های فلور و آنتیموان از کمپلکس های کلرور آن پایدارتر میباشد و در مقابل آب و بخصوص در حضور مقدار اضافی اسید فلئوئوریدریک ثیدرولیز نشده و رسوب نمیکند و کلرور نیز بطور کامل آزاد میگردد رسوب دادن کلرور در این محلول با افزودن اسید نیتریک و نیترات نقره بطور کمی امکان پذیر است و حضور F^- مزاحمتی در ایجاد رسوب ندارد (فلئور و نقره محلول است) .

پس از صاف کردن کلرور نقره جدا کردن آن چون در محلول یون فلئورور وجود دارد اندازه گیری

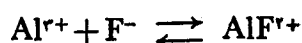
Ag^+ بوسیله تیوسیانات در حضور Fe^{3+} دقیق نیست زیرا یون Fe^{3+} با فلئورور تولید کمپلکس نسبتاً پایدار

و بیرنگی میکند :



برای تشخیص رنگ در نقطه پایان فعل و انفعال باید مزاحمت فلئورور آزاد موجود در محلول را از بین برد

که تیوسیانات بتواند با آهن داخل فعل وانفعال شود. برای این منظور میتوان از یون‌های مختلف مانند آلومینیم - بر، استفاده کرد و در آزمایش‌های انجام شده توسط نویسنده از ترکیبات آلومینیم استفاده شده است. آلومینیم با فلئورور کمپلکسهای پایدار ایجاد میکند:



و در صورتیکه فلئورور زیاد باشد کمپلکس چنین است:



بدین ترتیب یون Fe^{2+} در محلول آزاد شده و تغییر رنگ نقطه انتهایی عمل کاملاً مشخص میگردد. دقت اندازه‌گیری با آزمایش‌های متعدد که بر روی ترکیبات مختلفه کلردار آنتیموان و بیسموت انجام شده قابل توجه و اشتباه اندازه‌گیری بیش از روش ولارد نیست (حدود ۱ ر. درصد).

یادآوری- استفاده از الکترودهای مختلف در محیط اسید فلئوریدریک مناسب نیست زیرا در PH اندازه‌گیری ظروف و وسایل شیشه‌ای شدیداً تحت تأثیر قرار میگیرد.

روش کار- برحسب مقدار کلر موجود در جسم مورد آزمایش ۲ ر. الی ۳ ر. گرم آنرا با دقت 0,0001 گرم توزین کرده و در یک ظرف پلی اتیلنی در مقدار حداقل لازم HF حل کرده و آنرا با آب مقطر تا حدود ۵ میلی لیتر رقیق میکنند. محلول حاصل را بیک بالن ژوژه ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کرده و آن ۵۰ سیسی اسید نیتریک غلیظ و برحسب مقدار کلرور ۵ الی ۱۰۰ میلی لیتر محلول نیترات نقره ۱ ر. نرمال که فاکتور آن دقیقاً مشخص شده است اضافه میکنند. محلول حاصل را تکان میدهند تا رسوب نیترات نقره ته نشین گردد و با آب مقطر بالن ژوژه را بحجم میرسانند. پس از یکنواخت شدن محلول و ته نشین شدن رسوب آنرا با استفاده از یک کاغذ خشک و قیف خشک صاف کرده و از ۲ میلی لیتر محلول صاف شده اولیه برای شستشوی ظرفی که محلول در آن صاف میشود و پی پت استفاده کرده و بعد دور میریزند. بکمک پی پت ۵ میلی لیتر از صاف شده بقیه را برداشته در یک ارلن مایر تمیز ریخته و برای کمپلکس کردن فلئورور آزاد بان ۱ میلی لیتر محلول ۱٪ نیترات یا سولفات آلومینیم و ۵ میلی لیتر اسید نیتریک (۱+۱) و ۲ میلی لیتر محلول زاج آهن اشباع افزوده و این محلول را با محلول از نرمال تیوسیانات آمونیوم تیتراسیون میکنند. در جریان اضافه کردن تیوسیانات محلول را تکان میدهند. خاتمه عمل هنگامی است که با افزودن یک قطره اضافی تیوسیانات رنگ محلول زرد کم رنگ شود.

با تیتراسیون مقدار اضافی نیترات نقره مقدار کلرور اندازه‌گیری و محاسبه میشود.

محاسبه: مقدار کلر موجود در جسم برحسب درصد از رابطه زیر محاسبه میشود:

$$\frac{\left(V - v \times \frac{\text{حجم بالن ژوژه}}{\text{حجم آزمایش شده}} \right) \times 3546 \times 100}{m \times 1000} = \% \text{Cl}^{-}$$

در این رابطه:

$V =$ حجم نیترات نقره اضافه شده

v = حجم تیومیانات مصرف شده در تیتراسیون
 m = وزن حجم ۲ گرم
 1000 = فاکتور تبدیل میلی گرم به گرم است.

منابع

- 1 – G. CHARLOT, Anal. Quantitative, Masson et cie 1971.
- 2 – L. M. Kolthoff, J. J. Lingane. J. Am. Chem. Soc 57. 2126. 1935.
- 3 – A. L. Vogel. Quantitative Inorganic Analysis Longmans 1970.
- 4 – HAMILTON and SIMPSON. Calculation of Analytical chemistry Mc. Graw-Hill 1960.
- 5 – N. H. Furman, Scott's. Standard Methods of chemical Analysis vol ome. D. VAN NOSTRAND Company - Jnc 1963.