

بررسی منحنیهای pH متری بعضی از ایوانهای فلزی در حضور فلوئورورهای قلیائی

نوشته:

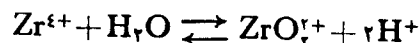
نورالدین حبیبی
دانشکده فنی

چکیده

در این مقاله امکان اندازه گیری و سنجش بعضی از ایوانهای فلزی از قبیل Ce^{4+} , V^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} و غیره در محیط اسید به روش pH متری بررسی گردیده است. اندازه گیری آسان و سریع بوده و دارای دقتی بیش از ۰.۵٪ میباشد و بازیابی نتایج نیز رضایت بخش است.

اندازه گیری بر طبق این روش دارای امکانات و مراحل زیر است:

۱- اندازه گیری اسیدیته کل محلول - بعضی از ایوانهای فلزی دارای خاصیت اسیدی میباشند و پس از انحلال در آب ئیدرولیز میشوند و رسوب میکنند مانند املاح توریم - زیر کونیم - بیسموت انتیموان و غیره.



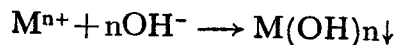
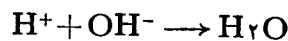
تهیه این قبیل محلولها فقط در محیط اسید قوی امکان پذیر است زیرا فعل و انفعال در حضور مقدار زیاد اسید از راست بچپ و در جهت تشکیل ایون مورد نظر انجام میگردد.

بنابراین اندازه گیری این قبیل محلولها بروش اسیدسنجی شامل اندازه گیری اسید آزاد محلول و

اسیدیته حاصل از ایون فلزی است.

ئیدروکسیدهای فلزی در pH بین ۱ تا ۷ بر حسب کاتیون مربوطه رسوب میکنند.

در جریان تیتراسیون یونهای H^+ آزاد و M^{n+} بر طبق فعل و انفعالات زیر اندازه گیری میشود:



۲- اسید آزاد محلول - مطابق آنچه در مورد اندازه گیری اسید آزاد محلولها (۱) قبلاً بیان شده

است در یک نمونه دیگر از محلول مورد اندازه گیری ایون فلوئورور قلیائی بمقدار اضافی افزوده می شود اغلب

ایونهای فلزی با فلئورور کمپلکسهای پایداری ایجاد میکنند که در مقابل اثر ئیدروکسید مقاوم بوده و در pH کمتر از ۷ رسوب نمیکند در اینحال با افزودن ئیدروکسید قلیائی به محلول میتوان ایون ئیدرژن آزاد محلول را اندازه گیری کرد.

ثبات کمپلکسهای فلئورور فلزی تابعی از pH محلول و مقدار اضافی فلئورور محلول میباشد. در اینحال تنها اسید آزاد محلول اندازه گیری می شود و میتوان با کم کردن حجم سود بکار رفته برای خنثی کردن اسید آزاد از مقدار کل قلیای بکار رفته در اندازه گیری اسید تیه کل مقدار سود لازم برای رسوب دادن ئیدروکسید فلزی را بطور دقیق محاسبه کرد.

مقدمه :

برای اندازه گیری بعضی از کاتیونها از قبیل زیر کونیم تیتان آلومینیم و غیره روشهای مختلف وزن سنجی پیشنهاد شده است که تمام آنها مثل کلیه روشهای گراویمتری دارای این عیب است که احتیاج بزمان طولانی دارد. در روشی که شرح داده می شود برای اندازه گیری این قبیل ایونها از متد pH متری استفاده شده است که بنظر میرسد سریع بوده (۱ تا ۲ دقیقه برای اندازه گیری کانی است) و بقدر کافی دقیق میباشد. ولی دارای این عیب است که کمتر اختصاصی است و جز در مواردیکه pH رسوب ئیدروکسیدها بقدر کافی بایکدیگر اختلاف داشته باشند مناسب برای اندازه گیری مخلوطها نیست از طرف دیگر این روش فقط برای ایونهای مناسب است که میتواند با ایون فلئورور کمپلکسهای باثبات و یا ترکیبات کم محلول ایجاد نماید.

قسمت تجربی

معرفهای لازم : تمام ترکیبات بکار رفته از معرفهای خالص برای تجزیه شیمیائی (p-a) مرک و یا از نوع B. D. H (Analar) میباشد.

محلول ایونهای فلزی: این محلولها با غلظت ۰.۳ M. از حل کردن مقدار لازم یکی از اسلاخ فلز مورد نظر در اسید مناسب تهیه شده است.

غلظت اسید بکار رفته برای تهیه محلول بر حسب نوع ایون فلزی از ۲ ر. تا یک نرمال تغییر می کند. محلول فلئورور سدیم : ۳۶۷۳ گرم NaF خالص شیمیائی را در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل می کنند محلول حاصل ۰.۳ مولار است.

محلول سود استاندارد: برای تهیه سود با غلظت ۰.۷ R. از فیکسانان سود و یا از سود حبه ای شکل و خالص شیمیائی پس از شستشوی کربنات آن استفاده شده است تیترا محلول حاصل بوسیله اسید کلرئیدریک استاندارد تعیین شده است محلولهای NaOH و NaF در ظروف پلی اتیلنی باید نگاهداری شود.

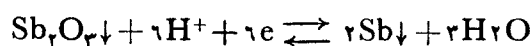
دستگاه و وسایل مورد نیاز:

pH متر - از pH متر بکمن مدل ۷۲ استفاده شده است حساسیت این دستگاه ۰.۳ R. \pm واحد pH است.

الکترودها - اندازه گیری pH در محیط فلئوریدریک بوسیله الکتروده شیشه‌ای کاملاً دقیق نمیباشد زیرا ایون فلئورور با سیلیکاتها تولید فلئوسیلیکات محلول مینماید . بنابراین اندازه گیری pH بوسیله الکترودهای بی اثر و در ظروف پلی اتیلنی باید انجام گیرد .

انتخاب الکتروده برای اندازه گیری : در pH بیش از ۶ میتوان از اثر ایون فلئورور بر روی شیشه صرف نظر کرد و بهمین دلیل در محیط هائیکه فلئورور نداشته و یا محیط قلیائی بوده است از الکتروده دوپل (الکترو شیشه + الکتروکامل) بکمن استفاده شده است . در pH کمتر از ۶ میتوان از الکتروکینیدرون یا الکتروئیدرژن و یا از الکتروآنتیموان استفاده کرد . در عملیات اندازه گیری بدلیل سادگی از الکتروآنتیموان استفاده شده است .

مکانیسم فعل و انفعال بر روی سطح این الکتروده را می توان بوسیله رابطه زیر نشان داد:



با

$$E = E_0 - 2.303 \frac{RT}{F} \text{pH} = E_0 - b\text{pH}$$

ضریب b در شرایط کار اندازه گیری شده و مقدار آن برابر ۰.۰۵۲ ر. بدست آمده است در صورتیکه مقدار آن از نظر تئوری ۰.۰۹۲ ر. میباشد .

معادله بالا بین pH تا ۱۱ دارای ارزش می باشد - هنگامیکه pH محلول از ۲ کمتر باشد ایون SbO^+ و برای pH بیشتر از ۱۱ کمپلکس SbO_2^- تشکیل می شود و حضور این دو ایون باعث دگرگونی در pH اندازه گیری می شود .

قبل از آزمایش الکترودها با محلول های مقاوم که pH آنها بین ۲ تا ۹ باشد استاندارد شده است . از طرف دیگر pH داده شده بوسیله الکتروده بکمک رابطه Bates (۲) تصحیح شده است .

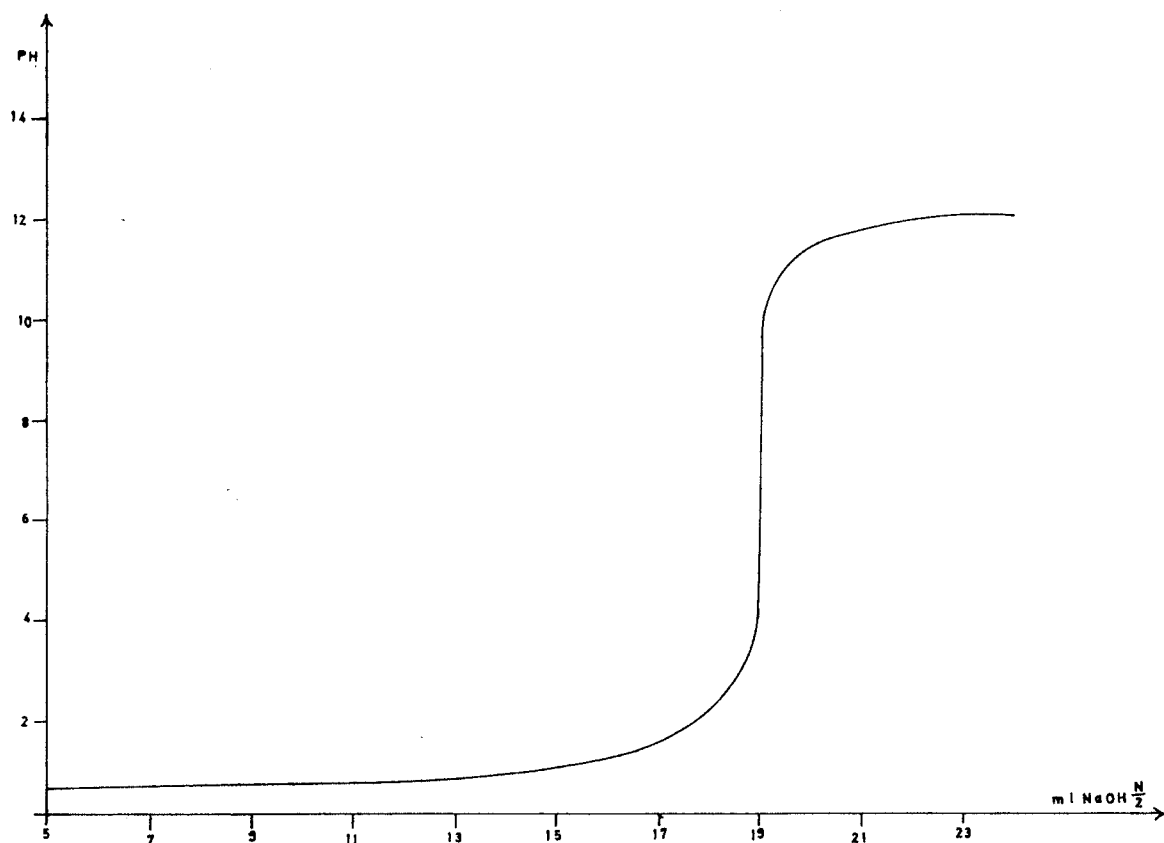
الکتروده فرانس: از الکتروده اشباع کلرورپتاسیم مقاوم در مقابل اثر اسید فلئوریدریک استفاده شده است (الکترو بکمن $N=4040a$)

اساس روش

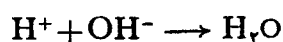
۱- محلول مورد اندازه گیری بوسیله سود ۰.۰۵ نرمال خنثی می شود و هر مرتبه پس از افزودن حجم مشخصی از سود pH محلول یادداشت می گردد . نیدروکسیدهای فلزی بین pH ۷.۰ تا ۶ بر حسب قدرت اسیدی کاتیون مربوطه شروع برسوب می نماید .

در این حالت اسیدتیه کل محلول اندازه گیری می شود یعنی H^+ اسید آزاد و موجود در محلول و (M^{n+}) اسید حاصل از کاتیون موجود .

منحنی تیتراسیون در شکل شماره ۱ نشان داده شده است .



شکل شماره ۱- تتراسیون $TiCl_4$ در محیط اسید کلریدریک بوسیله سود ۰.۱ نرمال روابط اندازه گیری بقرار زهر است:



۲- اندازه گیری اسید آزاد: به یک نمونه دیگر محلول مقدار اضافی فلئوئورور قلیائی اضافه می شود.

یونهای فلزی بوسیله ایون فلئوئورور بصورت کمپلکس فلئوئورور پایدار و یا ترکیب کم محلول درآمده رسوب می کند. در این شرایط تیتراسیون فلزی در حدود pH ۷ تا ۹ برحسب مقدار فلئوئورور اضافه شده و ثبات کمپلکس رسوب خواهد کرد.

در این حالت فقط می توان ایونهای H^+ آزاد محلول که آنرا «اسید آزاد» نامیده ایم اندازه گیری کرد.

تفاوت بین دو اندازه گیری معادل با غلظت ایون فلزی محلول می باشد. از این روش حاتم (Bezier) (۵) برای تیتراسیون ایونهای زیر کونیم در محلولهای رنگی استفاده کرده است.

نتایج بدست آمده و بحث

کاتیونهایی که مورد مطالعه قرار گرفته اند عبارتست از ریز کونیم (Zr^{4+}) هافنیم (Hf^{4+}) سریم

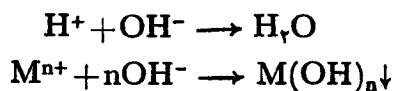
Ce^{4+} توریم (Th^{4+}) Sn^{4+} ، Ti^{4+} ، Ti^{3+} ، Al^{3+} و غیره برای هر عنصر چندین منحنی pH متری رسم شده

است که مربوط به مقادیر مختلف $\frac{F^-}{M^{n+}}$ میباشد.

مطالعه حالت عمومی منحنیهای بدست آمده: قبل از افزودن ایون فلئورور یعنی برای :

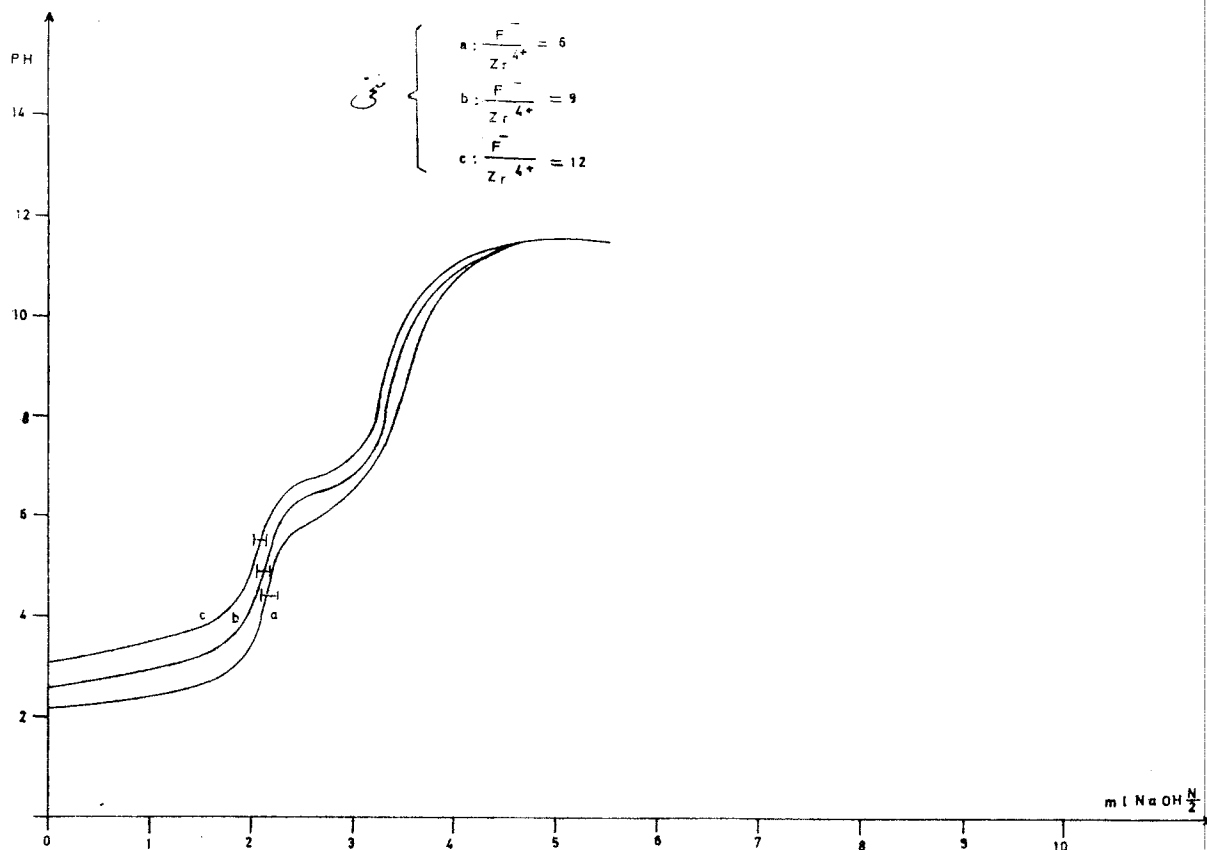
$$\frac{F^-}{M^{n+}} = \dots$$

و در مورد کاتیونهای Zr^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} که دارای قدرت اسیدی قابل ملاحظه‌ای هستند نقطه عطفی قبل از شروع رسوب نیدروکسید دیده نمی‌شود و تغییر سریع pH هنگامی صورت می‌گیرد که فعل و انفعالات



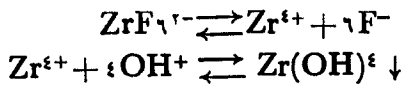
تمام شده باشد. در مورد Zr^{4+} , Hf^{4+} تغییر سریع pH کمی قبل از مقدار لازم سود از نظر تئوری دیده می‌شود و علت آن اینست که رسوب حاصله بطور دقیق فرمول نیدروکسید را ندارد و بدلیل جذب سطحی رسوب مقداری از ایونهای موجود در محلول را جذب می‌کند و ایونهای جذب شده بروش مستقیم داخل فعل و انفعال نمی‌گردند، ولی می‌توان آنرا بروش زیر تصحیح کرد. به محلول مقدار مشخص اضافی سود افزوده و برای چند دقیقه آنرا می‌جوشانند و بعد مقدار اضافی سود را بایک اسیدخنثی می‌نمایند.

منحنی‌های مربوطه در شکل شماره ۲ نشان داده شده است. بکمک منحنی a می‌توان اسید کل محلول یعنی مجموع $(H^+ + M^{n+})$ را تعیین کرد.



شکل ۲ - تیتراسیون $(ZrOCl_2 + HCl)$ در حضور F^- بوسیله سود ه. ر. نرمال

F^- - بمقدار زیاد- در این شرایط کمپلکسهای فلوتورور تشکیل شده پایدار میباشند، هرچه نسبت $\frac{F^-}{M^{n+}}$ بزرگتر شود pH دومین پلکان منحنی بیشتر می شود و این امر بعلمت تعادلی است که در مورد تفکیک کمپلکس در حضور ایون فلوتورور وجود دارد و در مورد ریز کونیم بعنوان مثال می توان آنرا چنین نشان داد.



طول نقطه عطف منحنی برابر میزان اسید آزاد محلول (ایون H^+) می باشد.

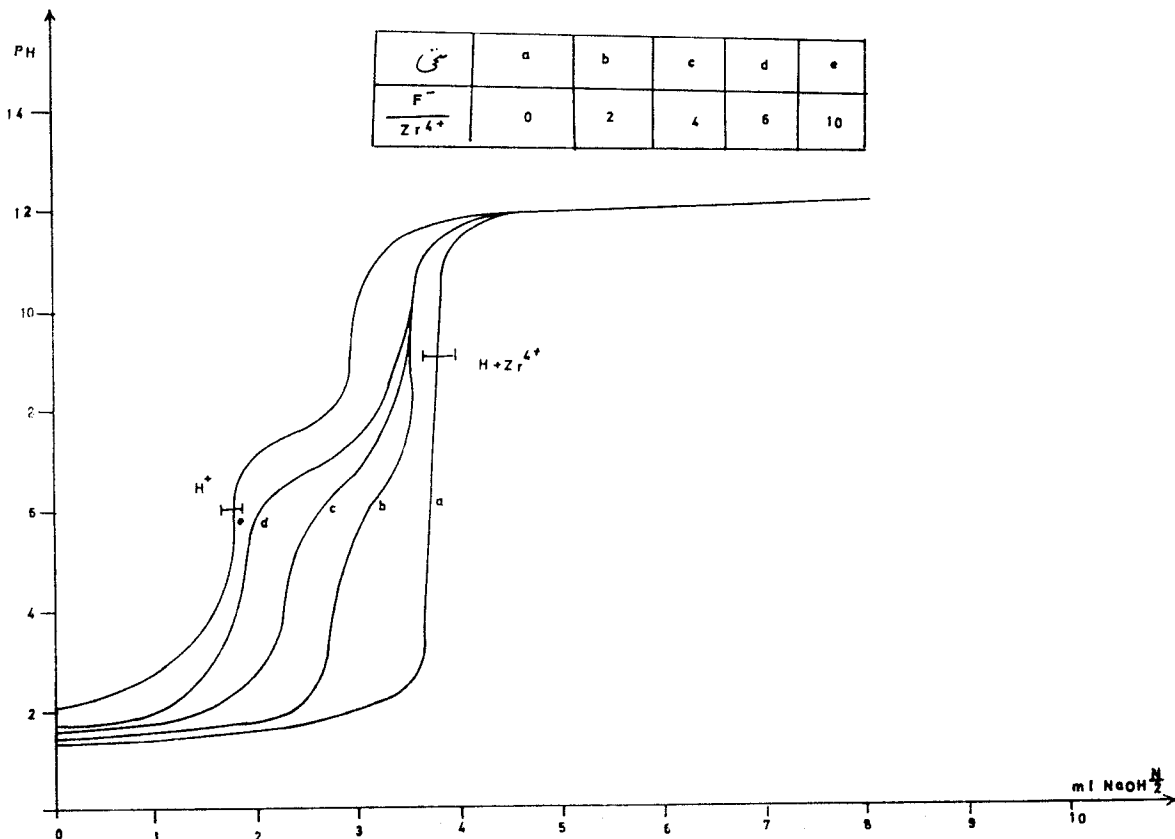
نقطه عطف I برای نسبت های مختلف $\frac{F^-}{M^{n+}}$ برای تمام منحنی ها دارای یک طول می باشد ولی

عرض این نقاط مختلف است. این منحنی ها در شکل ۲ با سه نسبت مختلف $\frac{F^-}{M^{n+}}$ برای زیر کونیم رسم شده است: بکمک این منحنی ها و منحنی a غلظت ایون فلزی اندازه گیری می شود.

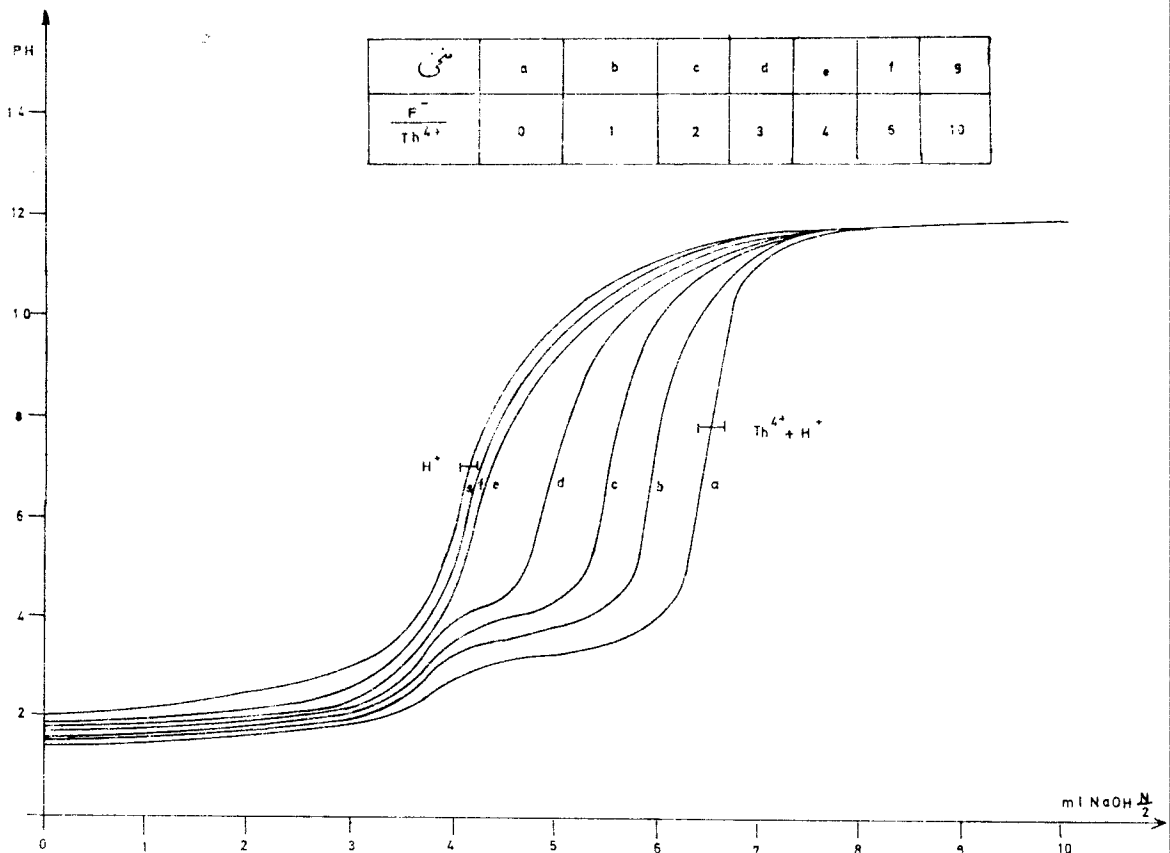
F^- - بمقدار کم: نتیجه گیری از این آزمایش بکمک نظریات موفات (A. J. Moffat) امکان پذیر

و یقیناً زیاده است:

بتدریج که ایون فلوتورور به محلول اضافه می شود مقاومت ایون فلزی در مقابل تشکیل هیدروکسید افزایش پیدا می کند و pH تشکیل رسوب بالا می رود. ابتداء ترکیب منوفلوتوره و هنگامیکه نسبت $\frac{F^-}{M^{n+}}$ زیاد می شود ترکیبات فلوتورور دار بالاتر تشکیل می گردد.



شکل شماره ۲ - تیتراسیون اکسی کلرور زیر کونیم ۰.۳ M در محیط HCl و در حضور فلوتورور قلیائی ۷۴



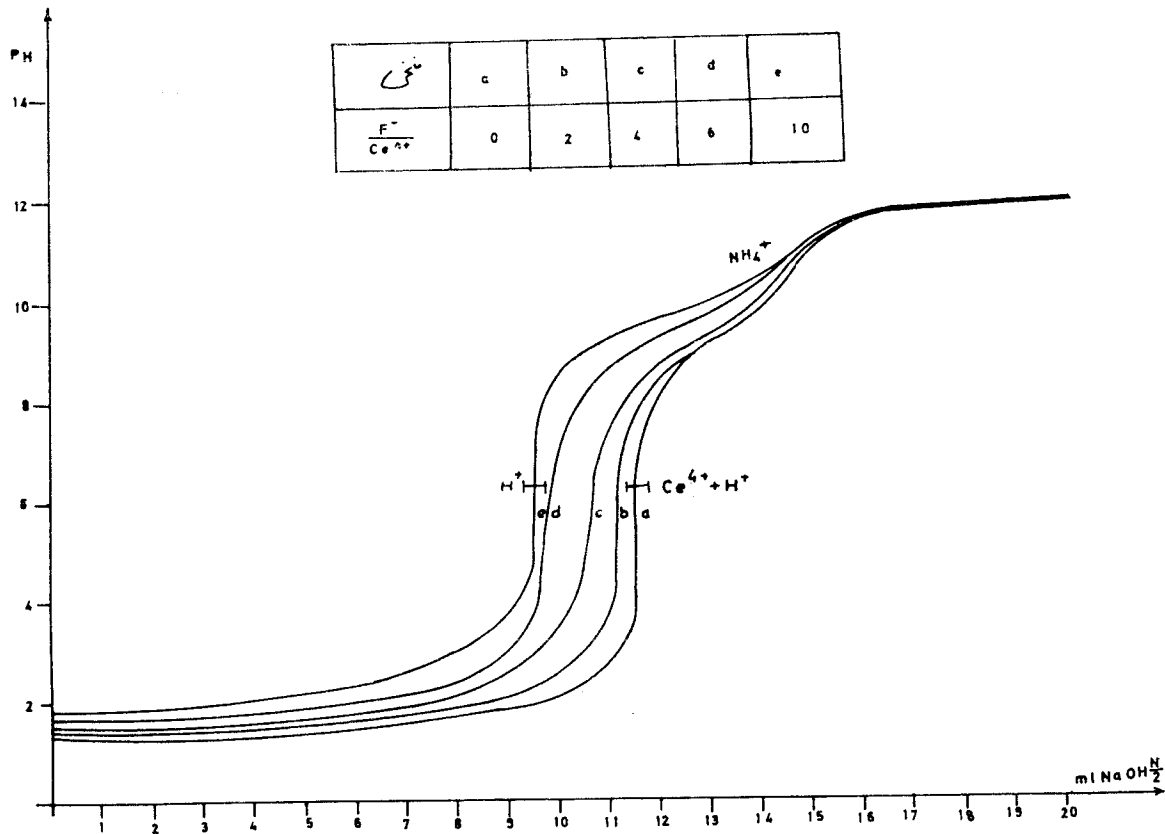
شکل شماره ۴- تتراسیون نیترات توریم ۰.۳ M در محیط HNO_3 و در حضور ایون فلوئورور
بوسیله سود ۰.۱ نرمال

بعنوان مثال در مورد زیر کونیم کمپلکس نهائی که در اثر اضافه کردن فلوئورور سدیم حاصل میشود چنین است ZrF_6^{2-} و $2MaF$ (فلوئور زیر کونات سدیم). تمام این کمپلکسها بالاخره توسط سود تجزیه شده و رسوب ثیدروکسید ته نشین می گردد.

تحقیقات بعضی از دانشمندان (۱۹۴) نشان داده است که فرمول رسوب در مورد زیر کونیم بصورت $Zr(OH)_4 \cdot nKF$ است. منحنیهای مربوط به Ce^{4+} , Th^{4+} , Zr^{4+} برای مقادیر مختلف F^- رسم شده است یعنی برای مقادیر کم F^- و در موقعیکه مقدار فلوئورور از نظر تئوری برای تشکیل کمپلکس کافی است و هنگامی که مقدار فلوئورور بیش از حد لزوم است. در شکل ۳ این منحنی ها برای زیر کونیم (Zr^{4+}) در شکل ۴ برای توریم (Th^{4+}) و در شکل ۵ برای سربیم (Ce^{4+}) رسم شده است. برای کاتیوسهای دیگر فقط منحنی برای مقادیر زیاد F^- رسم شده است.

شکل شماره ۶ مربوط به $Ti^{4+} + HCl$ و شکل شماره ۷ مربوط به $Ti^{3+} + HCl$ است بطوریکه از این منحنی ها برمی آید اندازه گیری مقدار Ti^{3+} در حضور Ti^{4+} بر طبق این روش امکان پذیر بوده و اشتباه اندازه گیری از ۰.۵٪ کمتر است.

شکل شماره ۸ تتراسیون نیترات اورانیل در حضور HNO_3 و شکل ۹ اندازه گیری آلومینیم را در

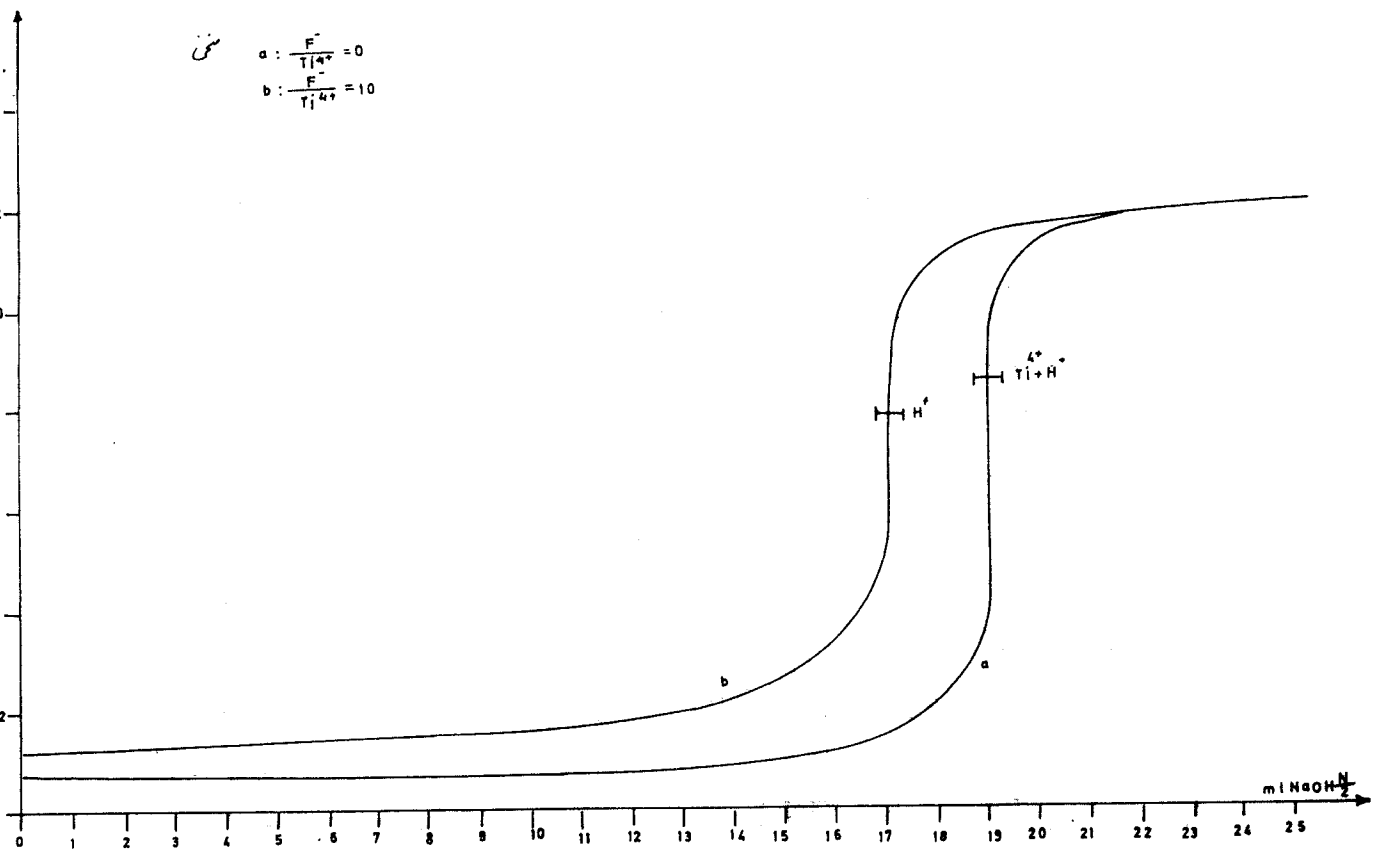


شکل شماره ۵ - تیتراستون سولفات سزاف سریم و آسونیوم در محیط H_2SO_4 و در حضور ایون فلئورور بوسیله سود ه.ر. نرمال

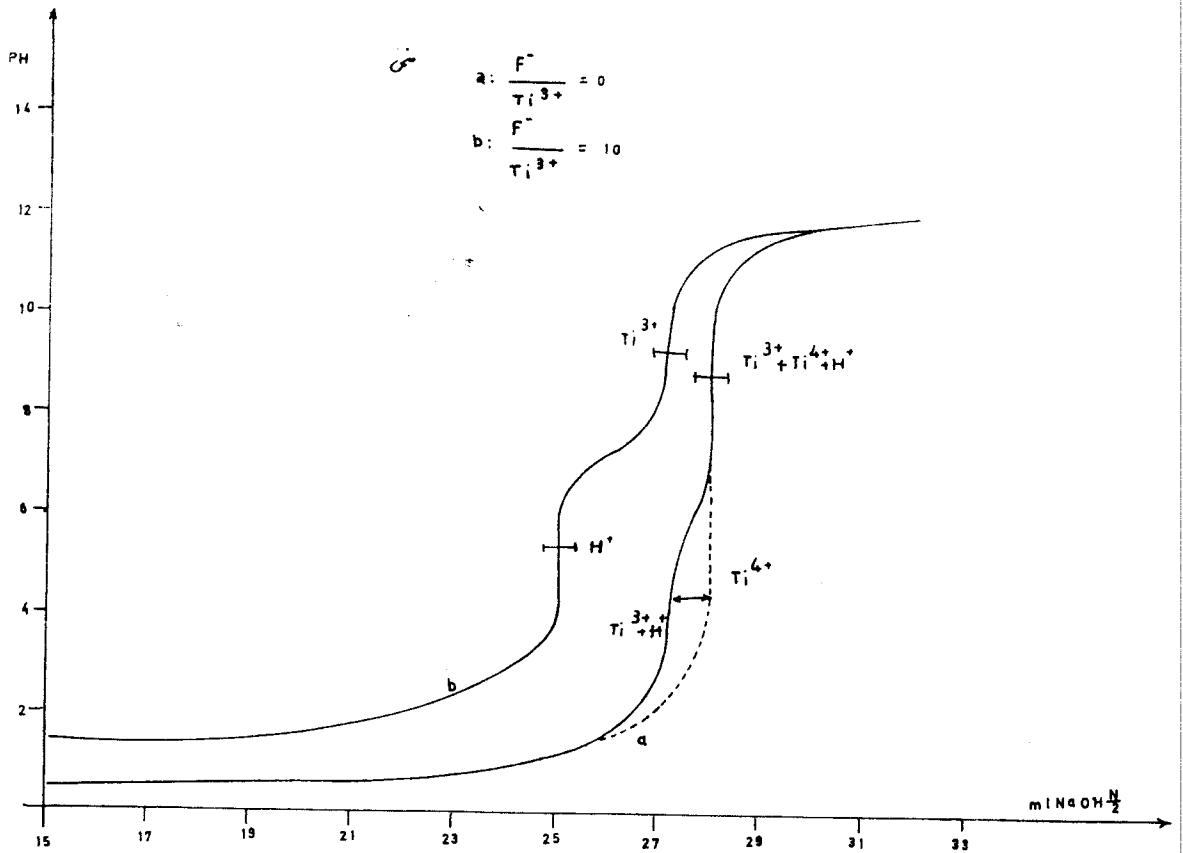
نقطه

a : $\frac{F^-}{Ti^{4+}} = 0$

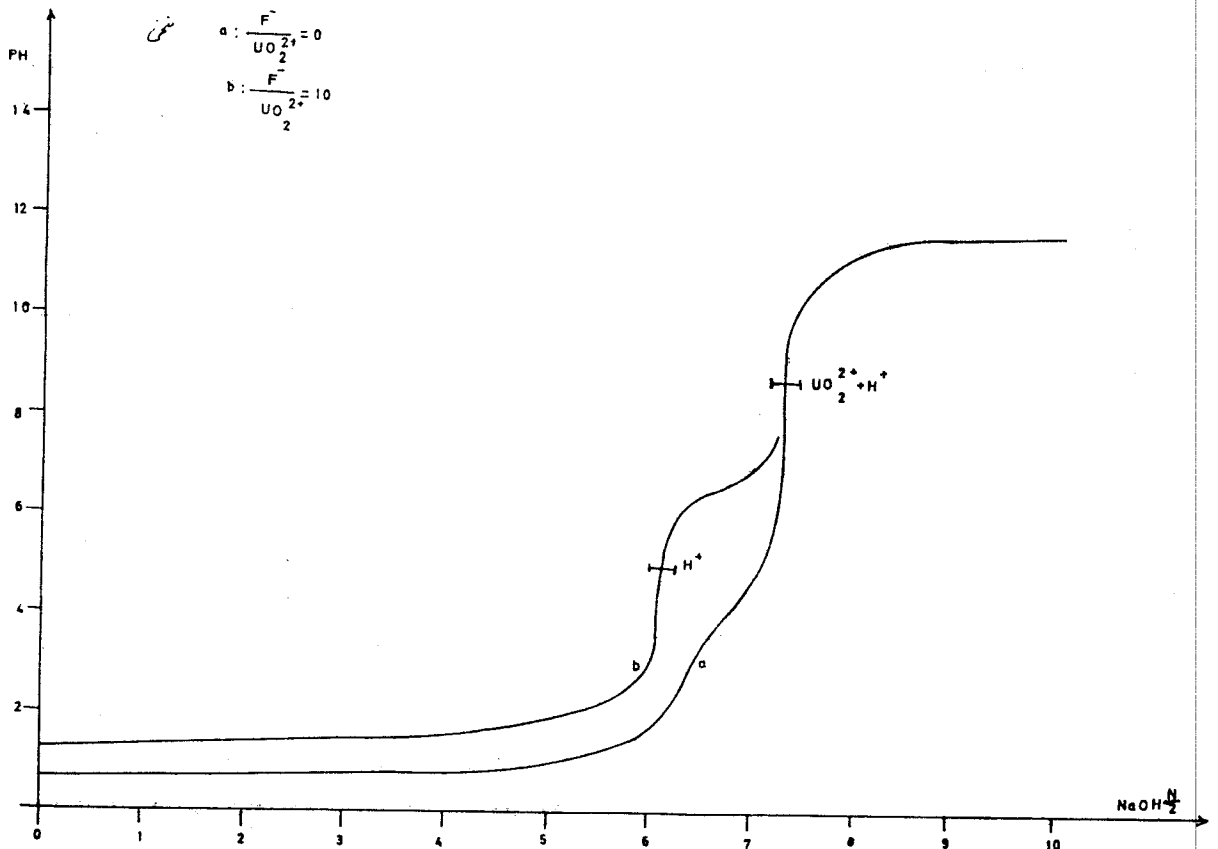
b : $\frac{F^-}{Ti^{4+}} = 10$



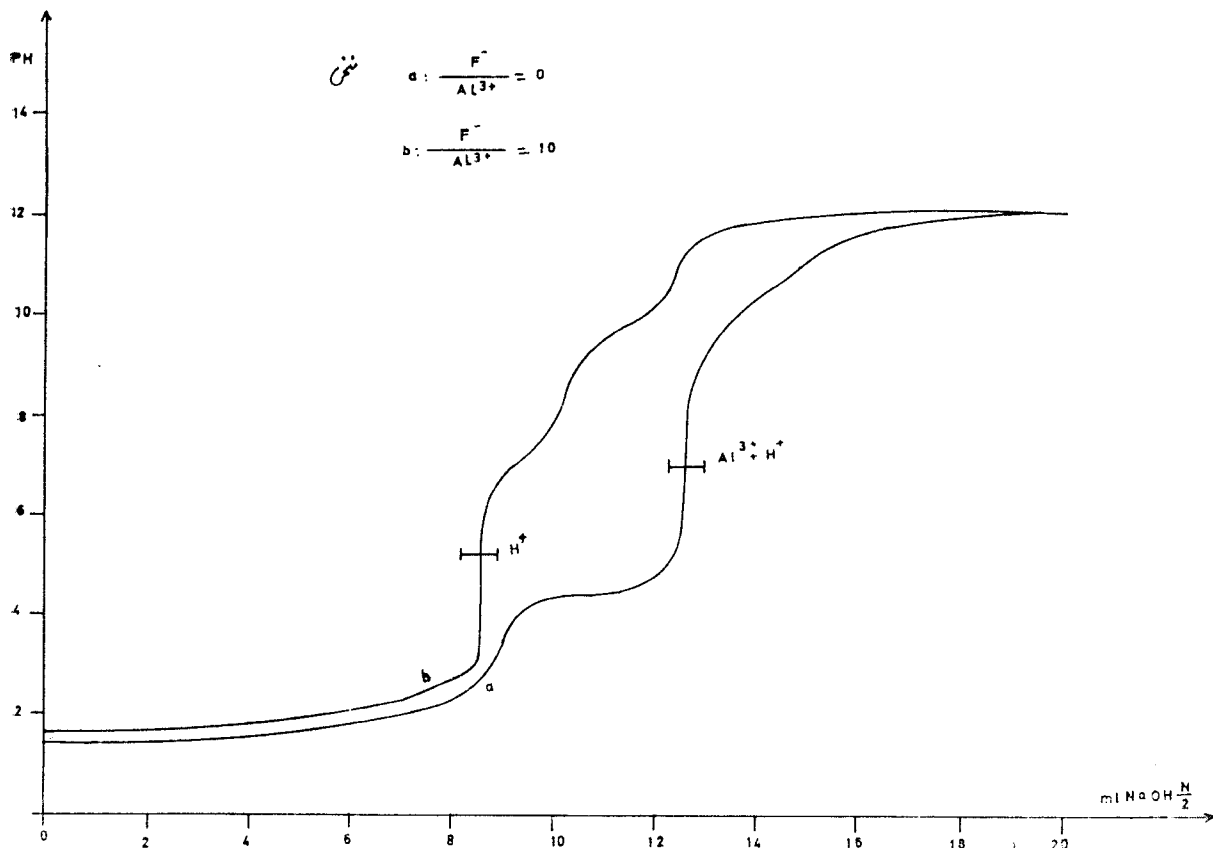
شکل شماره ۶ - تیتراسیون $TiCl_4 + HCl$ در حضور ایون فلئورور بوسیله سود ه.ر. نرمال



شکل شماره ۷- تیتراسیون $(TiCl_3 + HCl)$ در حضور F^- بوسیله سود ه. ر. نرمال



شکل شماره ۸- تیتراسیون $(UO_2(NO_3)_2 + (HNO_3))$ در حضور یون F^- بوسیله سود ه. ر. نرمال



شکل شماره ۹- تیتراسیون $(Al_2(SO_4)_3, K_2(SO_4 + H_2SO_4))$ در حضور F^- بوسیله سود ه.ر. نرمال

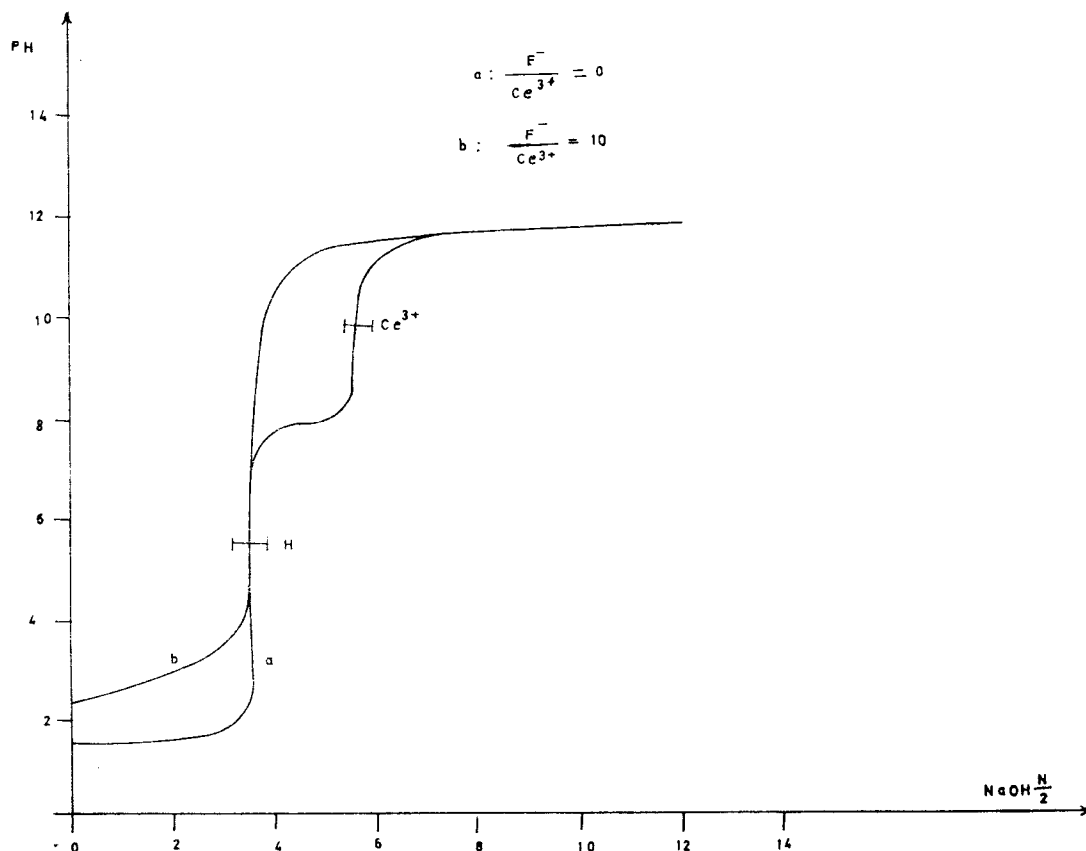
محیط اسید نشان می‌دهد. اندازه‌گیری اسید آزاد در حضور آلومینیم در محیط فلئوئوریدریک بکمک معرفهای رنگی قبلاً انجام شده است.

شکل ۱. منحنی pH متری ایون Ce^{2+} را نشان می‌دهد چون Ce^{2+} یک اسید ضعیف است بنابراین اندازه‌گیری این ایون بوسیله یک منحنی تیتراسیون امکان پذیر می‌باشد در ضمن آنکه ثبات کمپلکس فلئوئورآن در محیط قلیائی قابل پیش بینی است.

دوباره یابی نتایج برای تمام آزمایشات انجام شده خوب و اشتباهات نسبی ناشی از آن از ۰.۵٪ کمتر است
نتیجه کلی - اغلب کاتیونها در محلولهای آبی اسید و بعضی از آنها اسید قوی می‌باشند مثل $Zr^{4+}, Hf^{4+}, Sn^{4+}, Ce^{4+}$ و غیره. ئیدروکسید این ایونها در محیط خنثی و یا کمی اسیدته نشین می‌گردد و بهمین علت بایستی محلول آنها را در محیط اسیدهای قوی تهیه کرد.

برای اندازه‌گیری این ایونها معمولاً از روش گراویمتری استفاده می‌شود که احتیاج زیاد به زمان دارد. این روش بما امکان می‌دهد که با استفاده از منحنیهای pH متری ایون فلزی و غلظت اسید آزاد محلول را با رسم دو منحنی اندازه گرفت.

باید در نظر داشت که هرچه کمپلکس فلئوئور پایداتر باشد و یا حلالیت رسوب فلئوئور کمتر باشد اندازه‌گیری دارای دقت بیشتری خواهد بود.



شکل شماره ۱۰ - تیتراسیون $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 + \text{HNO}_3$ در حضور F^- بوسیله سور ۰٫۰ نرمال

منابع

- ۱- نورالدین حبیبی - نشریه دانشکده فنی دیماه ۱۳۴۹
- ۲- R. Bates J. electroanal chem 2, 93 - 100 (1961)
- ۳- J. Moffat, Philips Petrol - cie U.S.A. Energie Comm I.D.O. 14517. (1960)
- ۴- I. A. Sheka, Lastrochkina, Zur Neorg Kheim 74, 863, (1961)
- ۵- S. Bezier, Chimi Analytique 36. 175 (1954).
- ۶- T. J. I., Craig J. soc. Chem. Jnd. 20, 184, (1911)