



## استثمار بعض الأقطاب الانتقالية في تقدير بعض العوامل الكبريتية المختزلة لليود

### بالتقنية الايوديمترية في درجات حرارة مختلفة

إسماعيل خليل الهيتي      نغم خيري كريم

جامعة الانبار-كلية العلوم

#### الخلاصة:

استثمر بنجاح استعمال قطبي السيانيد والكبريتيد في تقدير خمسة من العوامل الكبريتية المختزلة لليود بالتقنية الايوديمترية. إذ تم تقدير الثايوكبريتات -S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>^2- والكبريتيت -SO<sub>3</sub>^2- والكبريتيد -S<sub>2</sub>^2- وثنائي ثايونيت -S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>^2- وثنائي كبريتيت -S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>^2- منفردة وفي مزائج محاليلها بتسحيحها باليود المحضّر في حامض الخليك الثلجي مباشرةً. وقدّر اليوديد المتحرر والمكافئ لصف الكبريت المستعمل بقطبي السيانيد والكبريتيد الانتقائيين مقارنةً بقطب البلاتين المستعمل أيضاً في متابعة هذه التفاعلات الايوديمترية بتسجيل جهود التأكسد والاختزال في درجات حرارة مختلفة، حيث تم الحصول على نتائج طموحة ومشجعه وبدقة وصلت  $\pm 3.5\%$  مع بعض الشواذ تعزى إلى الخطأ التجريبي. كما استخدمت الأقطاب الثلاثة في تقدير الكبريتيد في مياه عيون هيت الكبريتية حيث كانت النتائج مضاهية لنتائج قدرت في بحوث أخرى لغاز كبريتيد الهيدروجين في مثل هذه العيون بما يعزز كفاءة التقنية الايوديمترية باستعمال اليود المذاب في حامض الخليك الثلجي. وقد أكدت قياسات الجهد الموجبة لقطب البلاتين للمركبات الكبريتية الخمسة وحسابات الطاقة الحرة السالبة أن التفاعلات تامة وتسير نحو الكمال تؤكدها قيم الانتروبي الموجبة، أما قيم الانتالبي فكان قسم منها سالباً والقسم الآخر موجباً باختلافات قليلة بما يجعل تأثير درجة الحرارة على هذه التفاعلات قليلاً فخلية التفاعل غير عكسية والتفاعلات تامة تعزرها القيم العالية لثوابت التوازن المحسوبة. أما الجهود السالبة لاستجابة قطبي السيانيد والكبريتيد فقد جعلت قيم الطاقة الحرة موجبة والانتروبي سالبة بما يعزز عدم مرور تيار كهربائي خلال الخلية وأن هذين القطبين الانتقائيين لا يستجيبان لجهود التأكسد والاختزال بسبب المقاومة العالية لعشائي القطبين.

#### معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2009/08/01

تاريخ القبول: 2009/08/25

تاريخ النشر: 2012 / 06 / 14

DOI: 10.37652/juaps.2009.15360

#### الكلمات المفتاحية:

الأقطاب الانتقالية ،  
تقدير ،  
العوامل الكبريتية المختزلة لليود ،  
التقنية الايوديمترية ،  
درجات حرارة مختلفة.

#### المقدمة :

وقد استعمل اليود في وسط قاعدي قوي لتسحيح مزيج الكبريتيد والسيانيد (3) وعند وجود متعدد الكبريتيد والكبريتيت ، والثايوكبريتات مع الكبريتيد فانه من الممكن استعمال كلوريد الزئبق (II) كمادة مسححة لتسحيح هذا المزيج مجهداً .

إن معظم الطرائق المنشورة حول استعمال اليود كعامل مؤكسد كانت غير مباشرة حيث يحرر اليود من المحلول بتفاعل العامل المؤكسد أيودات البوتاسيوم KIO<sub>3</sub> مع أيوديد البوتاسيوم KI في وسط حامضي واليود المتحرر يؤكسد العوامل المختزلة المراد تقديرها مثال ذلك تسحيح هايبوفوسفيت (Hypophosphite) والفوسفيت (Phosphite) (4) وتسحيح ثنائي ثايونيت (Dithionite) وثنائي كبريتيت (Disulphite) (5) وتسحيح الميتول (Metol) والكينول (Quinol) (6) . إن استعمال اليود كعامل مختزل بطريقة غير

استثمرت طرائق التأكسد والاختزال منذ نصف قرن ونيف لتقدير المركبات الكبريتية المختزلة وهي الثايوكبريتات -S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>^2- وثنائي ثايونيت -S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>^2- والكبريتيد -S<sub>2</sub>^2- وثنائي الكبريتيت -S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>^2- والكبريتيت -SO<sub>3</sub>^2- بتسحيحها مع عوامل مؤكسدة ومنها اليود (1) . فقد قدر الثايوكبريتات مجهداً بالتسحيح المباشر مع اليود في وسط قاعدي بتركيز 2-10 مولاري من NaOH باستعمال قطب البلاتين وقطب الكالوميل كخلية تسحيح (2) . واستثمر هذا التسحيح لتقدير الكبريتيت ومتعدد الكبريتيد والثايوكبريتات في المزيج وتقدير الكبريتيت ومتعدد الكبريتيد والثايوكبريتات والكبريتيد في المزيج حيث استعمال كلوريد الزئبق (II) كمادة مسححة.

\* Corresponding author at: Anbar University - College of Science, Iraq;  
ORCID:  
E-mail address:

التسحيح نسبة إلى قطب الكالوميل وهو من شركة EIL الانكليزية 5-  
قطب الزجاج (Glass electrode) : وهو من النوع المتحد مع قطب  
الكالوميل من شركة Mettler- TOLEDO الصينية لقياس pH  
المحاليل خلال عملية المعايرة والتسحيح بدقة تصل  $\pm 0.01$  وحدة  
pH.

6- قطب الكالوميل (Calomel electrode) : وهو قطب المصدر  
من النوع ذي الارتباط المزدوج من شركة Mettler- TOLEDO  
الصينية ، وهو ذو جهد ثابت حيث يملأ محتواه الخارجي بمحلول 1M  
من نترات البوتاسيوم تقادياً لتداخل أيون الكلوريد مع أصناف المواد  
المراد تقديرها .

7- حمام مائي مع منظم لدرجة الحرارة من شركة  
GallenKamb(UK) الانكليزية وذلك لضبط درجة حرارة خلية  
التفاعل بدقة تصل  $\pm 0.1$

8- محرك مغناطيسي من شركة minJank & Kunkel البريطانية  
لرج وتحريك المحاليل أثناء عمليات التسحيح والمعايرة .

9- خلية التسحيح Titration cell : وهي خلية زجاجية ذات غطاء  
ذي ثلاث فتحات ، اثنان لإدخال القطب العامل وقطب المصدر والثالث  
لدخول نهاية السحاحة كما موضح في الشكل (1) . وللخلية فتحتان  
جانبيتان احدهما لدخول الماء الآتي من الحمام المائي والثانية لخروج  
الماء إلى الحمام المائي لضبط درجة حرارة خلية التسحيح بدقة تصل  
 $\pm 0.1$ .

#### تحضير المحاليل :

حضرت محاليل المواد بالتراكيز المطلوبة (0.1 عياري) من أوزانها  
المقابلة وفي حجوم محددة واستعمل الماء المقطر المغلي والمبرد مسبقاً  
لتحضير المحاليل تقادياً لوقوع أكسدة للعوامل الكبريتية المختزلة  
بأوكسجين الهواء المذاب في الماء وحفظت المحاليل المحضرة في قنارٍ  
محكمة السد ، وحضرت أغلبها آتياً لإبعاد احتمال الأكسدة بأوكسجين  
الهواء المذاب في الماء .

#### معايرة محلول ثايوكبريتات الصوديوم: (7)

تمت معايرة محلول ثايوكبريتات الصوديوم المحضر بتسحيحه مع  
محلول  $0.1N KIO_3$  بوجود 10% من محلول KI في وسط حامضي  
من حامض الكبريتيك حتى خف اللون الاصفر لليود وأضيف له 1-  
2مللتراً من النشا واستؤنف التسحيح حتى اختفى اللون الازرق ، أعيد

مباشرة يعزى الى قلة ذوبانية اليود في المحاليل المائية  
(0.335 غم في اللتر في 25 °م ) ، وسهولة تطايره حيث أنه مادة  
متسامية . وقد حلّ هذا الإشكال بإذابة اليود في محلول يحتوي على  
يوديد البوتاسيوم حيث يتفاعل معه ويكوّن الأيون المعقد  $I_3^-$  الذي  
يزيد من ذوبانية اليود ويمسكه ويخفض تطايره .

وقد أجرينا ذوبانية اليود في حامض الخليك الثلجي وكانت عالية  
(25غم في اللتر في 25 °م ) وان تطاير اليود من هذا المحلول قليل  
جداً لذا استقرت خطة البحث على استعمال اليود في حامض الخليك  
الثلجي كمادة مسححة مباشرة لتقدير العوامل المختزلة الكبريتية منفردة و  
في مزائج محاليلها ومتابعة التسحيح باستعمال قطبي السيانيد والكبريتيد  
الانتقائيين ومقارنة نتائجهما بنتائج استعمال قطب البلاطين في متابعة  
جهد التأكسد والاختزال لهذه المركبات منفردة في محاليلها و في المزيج  
في درجات حرارة مختلفة لحساب بعض الثوابت والمتغيرات  
الثيرموداينميكية لهذه المركبات الكبريتية المختزلة لليود .

#### الجزء العملي

##### الأجهزة والأدوات المستعملة :

1- مقياس الجهد : استعمل مقياس الجهد Ion analyzer من  
نوع Digital من شركة Mettler- TOLEDO الصينية لمتابعة  
قراءات فرق الجهد وتسجيلها للأقطاب الانتقائية المستعملة نسبة إلى  
قطب الكالوميل (قطب المرجع) . كما استعمل نفس الجهاز لقياس pH  
المحاليل خلال عملية التسحيح والمعايرة .

2- قطب السيانيد (Cyanide electrode) : لمتابعة قياسات فرق  
الجهد أثناء المعايرة وأثناء التسحيح وبدقة تصل  $\pm 0.1mV$  . وهذا  
القطب من النوع الصلب ويتركب غشاؤه من صلب يوديد الفضة كما  
جاء في كراس الأقطاب الانتقائية المرافقة للجهاز من شركة Mettler-  
TOLEDO الصينية.

3- قطب الكبريتيد (Sulphide electrode) : وهو أيضاً من نوع  
الغشاء الصلب المتكون من كبريتيد الفضة لمتابعة قياسات فرق الجهد  
أثناء عملية التسحيح والمعايرة وبدقة تصل  $\pm 0.1mV$

كما موضح في كراس الأقطاب الانتقائية من شركة Mettler-  
TOLEDO الصينية.

4- قطب البلاطين : وهو على شكل حلقة مرتبطة بسلك توصيل إلى  
مقياس الجهد لمتابعة جهود تفاعلات التأكسد والاختزال في خلية

بالإضافات المتتالية لمحلول اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي بتسجيل الجهد الكهربائي باستخدام قطبي السيانيد والكريتيد نسبة إلى قطب المرجع (قطب الكالوميل) واستخدام أيضاً قطب البلاتين لقياس الجهد الكهربائي (جهد التأكسد والاختزال) . أجري التسحيح مع الرج المستمر باستخدام محرك مغناطيسي حتى تم الحصول على طفرة في الجهد تمثل نقطة التكافؤ . استمر بالتسحيح لبضعة إضافات بعد نقطة التكافؤ للحصول على منحنى تسحيح متكامل . أعيدت الخطوات السابقة للتسحيح المجهادي باستخدام تراكيز مخففة عشر مرات ومائة مرة للمركبات الكبريتية المختزلة مع محلول اليود المخفف عشر مرات ومائة مرة أيضاً وتم الحصول على قفزة في الجهد تمثل نقطة التكافؤ واستمر أيضاً في التسحيح بعد نقطة التكافؤ للحصول على منحنى تسحيح متكامل .

#### معايرة قطب السيانيد مع محلول اليوديد :

تم الحصول على منحنى المعايرة لقطب السيانيد باستخدام سلسلة من محاليل قياسية ذات تراكيز مخففة لمحلول اليوديد ابتداءً من التركيز الأقل  $10^{-5}$  مولاري الى التركيز الأعلى  $10^{-1}$  مولاري . وقد اجريت المعايرة في خلية التسحيح مع رج المحلول بمحرك مغناطيسي أثناء قياسات جهد القطب . ورسمت قياسات الجهد مقابل لوغاريتم التركيز للحصول على منحنى المعايرة . وقد أعيدت معايرة القطب باستخدام نفس سلسلة المحاليل القياسية أعلاه ولكن في محلول 0.1M من  $KNO_3$  لتوحيد القوة الأيونية للمحاليل القياسية المحضرة وأعطت العملية نتائج جيدة . وقد أعيد التسحيح لعدة مرات ولفترات زمنية متباينة واستخرج في كل معايرة الميل ومنه تم إيجاد معدل الميل لمعرفة كفاءة القطب .

#### معايرة قطب الكبريتيد مع محلول اليوديد :

أتبعت نفس الخطوات المذكورة في الفقرة السابقة لمعايرة قطب الكبريتيد مرة باستعمال سلسلة المحاليل القياسية المخففة بدون إضافة محلول 0.1M  $KNO_3$  وأخرى باستعمال سلسلة المحاليل القياسية المحضرة في محلول 0.1M  $KNO_3$  . وأعيد التسحيح لعدة مرات ولفترات زمنية متباينة واستخرج معدل الميل للحصول على كفاءة القطب .

التسحيح عدة مرات واستخرج معدل الحجم ومنه تم استخراج تركيز محلول ثايوكبريتات الصوديوم .

#### معايرة محلول اليود : (7)

1- مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم المعايير :-

نقلت 10مللترات من محلول اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي وسححت مع محلول ثايوكبريتات الصوديوم المعايير حتى خف لون اليود الاصفر أضيفت 1-2مللترًا من محلول النشا واستؤنف التسحيح حتى اختفى اللون الازرق ، أعيد التسحيح عدة مرات واستخرج معدل الحجم الذي استعمل في حساب تركيز محلول اليود .

2- مع محلول اوكسيد الزرنيخ :-

نقلت 10مللترات من محلول  $As_2O_3$  المحضر على شكل محلول تركيزه 0.1N بالضبط على شكل  $Na_3AsO_3$  وأضيف إليه 1غم من صلب  $NaHCO_3$  ، رج المحلول جيداً وسحج مع محلول اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي حتى تم الحصول على اللون الازرق الدائم بعد إضافة 1-2مللترًا من محلول النشا . أعيد التسحيح عدة مرات وأخذ معدل الحجم الذي استعمل في حساب تركيز محلول اليود . أجري هذا التسحيح للتأكد من تركيز اليود في الفقرة (1) أعلاه حيث وجد تطابق في التركيز المستخرج بالطريقتين .

#### معايرة محاليل كبريتيت الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وثنائي كبريتيت

الصوديوم وثنائي ثايونيت الصوديوم (8)

نقلت 25مللترًا من محاليل هذه الاملاح المحضرة كل على انفراد إلى ورق مخروطي وأضيفت إليها زيادة من محلول اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي وضبط الحجم المضاف وسححت الزيادة من محلول اليود مع ثايوكبريتات الصوديوم المعايرة بالاستعانة بدليل النشا . أعيد التسحيح عدة مرات وأخذ معدل الحجم ومنها تم ضبط تراكيز محاليل الاملاح المحضرة .

#### خطوات التسحيح المجهادي للعوامل الكبريتية المختزلة مع محلول اليود

نقلت 10مللترات من محاليل الاملاح المحضرة أعلاه إلى خلية التسحيح المبينة في الشكل (1) وخففت إلى 30مللترًا بالماء المقطر مرة وبمحلول  $10^{-4} M I^-$  مرة أخرى ، ربطت خلية التسحيح بحمام مائي وأجري التسحيح في درجات حرارة مختلفة وهي 40,35,30,25 م . أجري التسحيح

3- وبعد تحديد العيون التي تحتوي على أيون الكبريتيد تمّ أكمل الحجم في الدورق الأول إلى العلامة من منبع العين والثاني من وسط العين والثالث من آخرها .

4- تم تقدير الكبريتيد في المحاليل الثلاثة التي حضرت في الدورق الثلاثة باستخدام قطب الكبريتيد مع الرج المستمر بالمحرك المغناطيسي أثناء قياسات الجهد علماً بأنه تمت معايرة قطب الكبريتيد في نفس اليوم الذي قدر من خلال الحصول على الميل المطلوب .

#### تقدير أيون الكبريتيد في مياه عيون هيت الكبريتية بعملية التسحيح

##### المجهادي :

هيئت ثلاث قنن بلاستيكية ذات غطاء محكم نظيفة ومغسولة بحامض النتريك المخفف والماء العادي ومن ثم غسلت بالماء المقطر وجففت واستعملت لأخذ نماذج مياه عيون هيت الكبريتية . أخذت ثلاثة نماذج من كل عين الأول من منبع العين والثاني من وسط مجراها والثالث من نهاية المجرى وعلى أعماق متساوية لغرض المقارنة والدقة . ملئت القناني الثلاث بصورة تامة وأقفلت بإحكام ونقلت إلى مختبر بحوث التحليلية لتقدير تركيز أيون الكبريتيد بالتسحيح المجهادي في نفس اليوم لتلافي عملية فقدان الكبريتيد بالتطاير على شكل  $H_2S$  . أخذ حجم معين من ماء العين 40 مللتراً ووضع في خلية التسحيح لغرض غمر القطبين بشكل كامل وأجري تسحيحها مع اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي وبدرجة حرارة قدرها 25° م .

أجري التسحيح مع الرج المستمر بمحرك مغناطيسي وقيس الجهد الكهربائي باستخدام قطبي السيانيد والكبريتيد الانتقائيين نسبة إلى قطب الكالوميل . كما استخدم قطب البلاتين في متابعة جهد التأكسد والاختزال للمقارنة . واستمر بالتسحيح حتى تمّ الحصول على طفرة في الجهد تمثل نقطة التكافؤ والحصول على منحنى تسحيح متكامل .

#### معايرة قطب الكبريتيد باستخدام سلسلة المحاليل القياسية لأيون

##### الكبريتيد في محلول SAOB<sup>(9)</sup> :

تم الحصول على منحنى المعايرة لقطب الكبريتيد باستخدام سلسلة من المحاليل القياسية ذات تراكيز مخففة من محلول أيون الكبريتيد المحضر في محلول قاعدي وهو المحلول المنظم المضاد لأكسدة الكبريتيد (SAOB) (Sulphide Anti-Oxidant Buffer) المحتوي على محلول هيدروكسيد الصوديوم (IM) و 2% من نترات الصوديوم  $NaNO_2$  . وقد أجريت المعايرة مع الرج المستمر بمحرك مغناطيسي ابتداءً من التركيز الاوطأ  $10^{-6}$  مولاري الى التركيز الأعلى  $10^{-1}$  مولاري ودونت قياسات الجهد الكهربائي ورسمت مقابل لوغاريتم التركيز للحصول على منحنى المعايرة حيث أعطت عملية المعايرة نتائج جيدة تمّ من خلالها الحصول على الميل المطلوب .

##### معايرة قطب الزجاج المتحد :

تمت معايرة قطب الزجاج المتحد مع قطب الكالوميل باستخدام المحلول المنظم pH<sub>4</sub> في الوسط الحامضي والمحلول المنظم pH<sub>9</sub> في الوسط القاعدي وذلك لغرض الاستعانة بهذا القطب لمتابعة التغير في pH المحلول أثناء التسحيح ومعرفة pH المحلول في بداية التسحيح ونهايته .

##### تقدير أيون الكبريتيد في مياه عيون هيت الكبريتية :

1- حضر محلول 2M من هيدروكسيد الصوديوم يحتوي 4% نترتيد الصوديوم في قنينة حجمية سعة 500مللتر وأكمل الحجم بالماء المقطر إلى العلامة .

2- هيئت ثلاثة دوارق حجمية سعة 100مللتر ووضع في كل منها 50مللتر من المحلول المحضّر في الفقرة (1) .

25.10±0.75 واستثمرت هذه المعايير لتقدير الكبريتيد في مياه عيون

هيت الكبريتية ومقارنتها بتسحيحات التقنية الايوديمترية.

### التسحيحات المجهادية للمركبات الكبريتية المختزلة لليود :

#### 1- قطب البلاطين نسبة الى قطب الكالوميل :

أعطى قطب البلاطين طفرة واضحة وكبيرة في نقطة التكافؤ

لجميع العوامل الكبريتية المختزلة لليود المستعملة في البحث

وكان منحنى التسحيح بشكل حرف S واضحاً جداً للمحاليل

المركزة والمخفضة كما في الشكل (2) وتم الحصول على نتائج

جيدة وبدقة مناسبة في المحلولين المائي والمحلول المحتوي

على  $10^{-4} \text{ M } \Gamma$

#### 2- قطب الكبريتيد نسبة لقطب الكالوميل :

تم الحصول على منحنى تسحيح على شكل حرف S لكن لم يكن

الشكل واضحاً كالذي تم الحصول عليه مع قطب البلاطين حيث يلاحظ

من الشكل (3) انحراف استجابة قطب الكبريتيد نحو الجهد السالب

الأكبر نتيجة الزيادة المطردة لتحرر اليوديد الناتج من تفاعل اليود مع

العامل المختزل الكبريتي وفي نقطة التكافؤ تحصل القفزة نحو الجهد

السالب الأقل نتيجة استفاد كل العامل المختزل الكبريتي وتفاعل اليود

المضاف بعد نقطة التكافؤ مع اليوديد المتحرر وتكوين ثلاثي اليوديد

، ولذا ثبت الجهد تقريباً بعد نقطة التكافؤ . وقد أعطى التسحيح طفرة

واضحة وجيدة في الجهد عند نقطة التكافؤ أما نتائج تقدير المركبات

الكبريتية المختزلة فكانت جيدة وطموحة في المحلولين المائي والمحتوي

على  $10^{-4} \text{ M } \Gamma$  ، كذلك كانت النتائج جيدة في المحاليل المخفضة

والتي كادت تكون نفسها أو قريبة من نقطة التكافؤ في المحاليل الأكثر

تركيزاً .

### النتائج والمناقشة :

يلاحظ من الجدول (1)<sup>(10)</sup> تباين جهود اختزال المركبات الكبريتية

مما يعزز إمكانية تقديرها في مزيج أملاحها . وكان جهد اختزال اليود

(0.5535V) أعلى من جهود اختزال المركبات الكبريتية المعنية لذا

استعمل اليود بنجاح لتقدير هذه المركبات الكبريتية بالتقنية الايوديمترية.

### معايرة الأقطاب :

#### Calibration of the electrodes

تمت معايرة قطبي السيانيد والكبريتيد دورياً وذلك للوقوف على كفاءة

القطبين في تقدير المركبات المختزلة لليود بالتقنية الايوديمترية، فأعطت

معايرة القطبين باستعمال سلسلة من المحاليل المائية لليوديد في المدى

$10^{-5}$ - $10^{-1}$  مولاري ميلاً مقداره  $55.20 \pm 0.96 \text{ mV/decade}$

و  $58.00 \pm 0.66 \text{ mV/decade}$  على التوالي<sup>(11)</sup> فكانت استجابة كلا

القطبين جيدة وكانت القراءات غير مبعثرة وأعطت خطأ مستقيماً ضمن

المدى المناسب لتقدير العوامل الكبريتية المختزلة .

أما معايرتهما في محلول  $0.1 \text{ M } \text{KNO}_3$  وفي نفس المدى من سلسلة

المحاليل القياسية لليوديد فقد أعطت ميلين مقدارهما  $\text{mV/decade}$

$50.50 \pm 0.10$  و  $53.54 \pm 0.30 \text{ mV/decade}$  على التوالي وقد

أعطت المعايرة باستخدام المحلول الالكتروليتي أعلاه حالة استقرار

للقطبين واستجابة سريعة أكثر من المحلول المائي لان المحلول

الالكتروليتي يثبت ويوحد القوة الأيونية لجميع المحاليل بالرغم من

انخفاض الميل لكلا القطبين مقارنة بالمحاليل المائية<sup>(12)</sup> .

وأعطت معايرة قطب الكبريتيد الانتقائي لسلسلة المحاليل القياسية لأيون

الكبريتيد في المدى  $10^{-6}$ - $10^{-1}$  مولاري في المحلول المنظم القاعدي

المضاد لأكسدة الكبريتيد (SAOB) ميلاً مقداره  $\text{mV/decade}$

### 3- قطب السيانيد نسبة لقطب الكالوميل :

لوحظ عدم حصول طفرة كبيرة في الجهد عند نقطة التكافؤ كالتى حصلت مع قطبي البلاتين والكبريتيد بل أدى استمرار التسحيح إلى حصول زيادة يعقبها خط مستقيم دليل على الثبات وانتهاء التفاعل الذي يمثل نقطة التكافؤ التي تمّ تشخيصها بامتداد الخط المستقيم بعد نقطة التكافؤ.

وكانت استجابة القطب تتجه نحو الجهد الأكثر ايجابية خلافاً لما حدث مع قطب الكبريتيد . وتمّ الحصول أيضاً على نفس نقطة التكافؤ في المحاليل المخففة والتي تكاد تكون نفسها أو قريبة منها في المحاليل المركزة .

وتبين الجداول (2-4) مدى كفاءة قطبي الكبريتيد والسيانيد مقارنةً بقطب البلاتين لتقدير العوامل الكبريتية المختزلة لليود والمتضمنة حساب كمية المضاف منها والمستخلص مع بيان نسبة الخطأ . وكانت كفاءة قطبي الكبريتيد والسيانيد مساوية أو أفضل من قطب البلاتين الذي يتابع أو يسجل جهود التأكسد والاختزال مقارنة بالجهود المسجلة بقطبي الكبريتيد والسيانيد والتي تستند على الجهد الناتج من التبادل الأيوني على سطح غشاء القطب .

### التسحيحات المجهادية لمزيج المركبات الكبريتية المختزلة لليود :

أمكن تقدير الثايوكبريتات والكبريتيت والكبريتيد في مزيجها الثنائي والثلاثي بشكل جيد ومناسب بتسحيحها مع اليود المحضر في حامض الخليك الثلجي ، باستعمال قطبي البلاتين والكبريتيد حيث أعطى التسحيح نتائج واضحة وجيدة في المحلول المائي والمحلول المحتوي على  $10^{-4} \text{ M } \Gamma$  . ويظهر الشكل (5) تسلسل تأكسد الكبريتيد ثم يليه الكبريتيت ثم الثايوكبريتات وفق تسلسل جهود اختزالها حيث يبدأ الايون ذو جهد الاختزال الأعلى بالتأكسد تتبعه الايونات الأخرى حسب تسلسل

جهدتها الاختزالي . وقد استبعد استعمال ثنائي ثايونات  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$  وبايروكبريتيت  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  في المزيج لكونهما يتحللان مائياً إلى الكبريتيت  $\text{SO}_3^{2-}$  والثايوكبريتات  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ويؤدي ذلك إلى حصول تداخل مع العوامل الكبريتية المختزلة الأخرى . وقدرت كمية المضاف وكمية المستخلص وحسبت نسبة الخطأ لمزيج المركبات الكبريتية المختزلة فكانت كما هي مدونة في الجدول (5) حيث يلاحظ أن نسبة الخطأ مقارنة لما تم الحصول عليه عند تسحيح هذه المركبات بصورة منفردة وكانت نسبة الخطأ ضمن الخطأ التجريبي مما يدل على إمكانية تقدير هذه المركبات بنجاح في المزيج بدون تداخل بينها ، لكن لم ينجح قطب السيانيد في تقدير هذه العوامل المختزلة في مزيجها إذ يعطي أشكالاً لا يمكن تمييزها بسهولة حيث يكون التغير في نقطة التكافؤ تدريجياً وليس فجائياً بما جعل نقاط التكافؤ متداخلة مع بعضها .

### تقدير الكبريتيد في مياه عيون هيت الكبريتية :

يعرض الجدول (6) نتائج تقدير الكبريتيد بطريقة التسحيح الايوديمترية وطريقة منحنى المعايرة المباشرة حيث لوحظ قدرة اليود على أكسدة الكبريتيد الموجود في العيون ومتابعة تركيزه باستخدام قطبي الكبريتيد والسيانيد الانتقائيين وقطب البلاتين ومقارنة نتائجها بطريقة منحنى المعايرة حيث لوحظ ارتفاع قيم تركيز الكبريتيد التي تم الحصول عليها في عمليات التسحيح بالأقطاب الثلاثة على قيمها في الطريقة المباشرة وقد يعزى ذلك إلى احتواء مياه العيون على أيونات أخرى كالكبريتيت والثايوكبريتات تتداخل مع أيون الكبريتيد أدت إلى الحصول على نتائج عالية أعلى من طريقة منحنى المعايرة التي تقتصر استجابة قطب الكبريتيد على أيون الكبريتيد<sup>(13)</sup> لكنها مقارنة لنتائج تم الحصول عليها في بحوث أخرى<sup>(14,15)</sup> . وكانت تراكيز الكبريتيد المقدر باستعمال قطبي الكبريتيد والسيانيد أعلى مما قدر باستعمال قطب

( ماصاً للحرارة ) وبقيم واطئة بما يشير إلى أن هذه التفاعلات تجري تلقائياً ، أما درجة الحرارة فلم يكن لها الدور الكبير في التفاعل حيث أدت إلى تغيير طفيف في الجهد عند نقطة التكافؤ ، ويؤكد تلقائية تفاعلات هذه المركبات المختزلة لليود القيم العالية لتوابت التوازن التي تشير إلى انحراف التفاعل كلياً نحو النواتج وحصول التأكسد التام للعامل الكبريتي المختزل .

أما استجابات قطبي السيانيد والكبريتيد فقد أعطت قيمة موجبة للتغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$  وسالبة لقيم الانتروبي وهي عكس ماتم الحصول عليه في قطب البلاتين . أما قيم  $\Delta H$  فكان معظمها موجبة ، أما قيم ثوابت التوازن المحسوبة فقد كانت ضئيلة جداً وكأنه لم يحصل تفاعل وهذا خلاف ماظهر في نتائج تقدير هذه المركبات الكبريتية المختزلة لليود التي تعزز الانحياز الكلي للتفاعلات نحو النواتج . يستنتج من ذلك أن الأقطاب الانتقائية لاتعبر عما يجري من عمليات التأكسد والاختزال داخل الخلية لأنها لاتستجيب لهذه الجهود (19) . حيث تتميز الأقطاب الانتقائية للأيونات بأنها ذات أغشية سميكة وذات مقاومة عالية لاتسمح بمرور التيار أي أن التيار يكاد يكون صفراً أو كميات ضئيلة جداً والتوصيل أيوني ، أما الجهود المسجلة من قبل قطبي السيانيد والكبريتيد فهي جهود التبادل الأيوني على سطح الغشاء والتي تتناسب طردياً مع لوغاريتم فعالية الأيون أو تركيزه . ويعبر الجدول (7) عن الثوابت والمتغيرات الترموداينميكية التي أمكن حسابها لتفاعلات أيونات الكبريتيت بأكسدها باليود ومتابعة التفاعلات بأقطاب البلاتين والسيانيد والكبريتيد أما بقية المركبات الكبريتية المختزلة لليود فقد أعطت نتائج مماثلة لما تم حسابه بالنسبة لأيون الكبريتيت .

#### المصادر :

1/ Kolthof , I.M. and Belcher (1957), R.Volumetric Analysis , Vol 111 , Interscience , New York , London , 213.

البلاتين الذي اقتصر استجابته على جهد التأكسد والاختزال بينما كانت استجابة القطبين الآخرين على جهد التبادل الأيوني (16) على سطحي غشائي القطبين حيث أعطى القطبان تراكيز متماثلة للكبريتيد في مياه عيون هيت الكبريتية

#### حسابات بعض الثوابت والمتغيرات الترموداينميكية للمركبات الكبريتية

##### المختزلة لليود

أجريت تسحيات المركبات الكبريتية المختزلة لليود في درجات حرارة مختلفة تمتد من 298 إلى 313 كيلفن وتم استخراج جهود الخلايا عند نقطة التكافؤ . ومن معرفة جهود الخلايا تم حساب الكميات الترموداينميكية  $\Delta G$  ,  $\Delta S$  ,  $\Delta H$  من قياسات الجهد . فقد أمكن حساب التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$  من العلاقة الآتية (17) :

$$\Delta G = -n F E$$

حيث  $E$  = جهد الخلية المرافق لمرور  $n$  فراداي من التيار أي  $nF$  كولوم من الكهرباء . وبلاستعانة بمعادلة جيبس - هيلمولتز (18) أمكن حساب التغير في المحتوى الحراري  $\Delta H$  تحت ضغط ثابت من العلاقة:

$$\Delta G = \Delta H + T ( \partial \Delta G / \partial t )$$

أما التغير في الانتروبي لخلية التفاعل فاستخرج من العلاقة

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

كما أمكن حساب ثابت التوازن  $K_{eq}$  لتفاعلات المركبات الكبريتية المختزلة بالاستعانة بقيم التغير في الطاقة الحرة في درجات حرارة مختلفة من العلاقة الآتية:

$$\Delta G = - RT \ln K_{eq}$$

وقد وجدنا بالنسبة لنتائج قطب البلاتين للمواد الكبريتية الخمس أن قيم التغير في الطاقة الحرة كانت سالبة تجعل تفاعل العامل المختزل مع اليود غير عكسي يؤيد ذلك القيم الموجبة للتغير في الانتروبي ، أما قيم التغير في الإنثالبي فكان قسم منها سالباً ( باعناً للحرارة) والآخر موجباً

15/ Al – Hitti , I.K. , Habboush , A.E. and Zaydan , T. A. , (2001) , Sanaa Univ. , Faculty of Science Bulletin , 14, PP. 25-37 .

16/ الزيداني ، فراس فاضل ، " دراسة التلوث البيئي في مياه حوض الفرات من منطقة القائم إلى منطقة هيت " رسالة ماجستير ، كلية العلوم – جامعة الأنبار ، (2003) .

17/ صالح. جلال محمد(1977) ، " الكيمياء الكهربائية" الطبعة الأولى ، جامعة بغداد- كلية العلوم ، ص 122 .

18/ Atkins , P.W. ,(2001), "Physical Chemistry" 6th ed , Oxford Univ. Press Oxford , p102.

19/ Bailey , P.L. ,(1980) " Analysis with ISES " , 2nd ed. , Hgyden and Son Ltd. , London , pp. 53-60.

2/ Norkus , P. and Shemkyavichute , G., (1971) , Z. Analit. Khim., 26,39.

3/ Kiss , S.A., (1971), Z. Analyt. Chem. , 182,251.

4/ Khalifa , H. , Abed- Ghani , N.J. and Rizk , M.S. , (1984) , Microchem. J. , 29 , 195 .

5/ Rizk , M.S. , Issa , Y.M. , Khalifa , H. and Ali , A.A. , (1985) Egypt - J. Chem. , 28, 99 .

6/ Issa , Y.M. , Rizk , M.S. , Khalifa , H. and Ali , A.A. , (1984) , Egypt . J. Chem. 27 , 593

7/ Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis , Revised by G.H Jeffery , T.Basset , Mendham and R.C Denney , 11th edition , (1998) , English Language Book Society , Longman , England .

8 / Williams , W.J. (1997) , Handbook of Anion Determination ,Butterworths & Co (Publishers) Ltd. , p.500.

9 / Donalolson , E.L. and McMollan , D.C.(1977) , Anal.Lett.All , 39 .

10/ Handbook of Chemistry and Physics , (1986) , Weast , R.C. , Editor in Chief , 67th ed. , CRC Press , Inc .

11/Guide to Ion-selective Measurements (2006) , Instruction Manual , METTLER TOLEDO , GmbH , Analytical , Switzerland .

12/ Pungor , E. and Umezaway , Y. (1983) " Capacitive and Conductive Dynamic Response of ISES" , Anal.Chem. , 55,1432 .

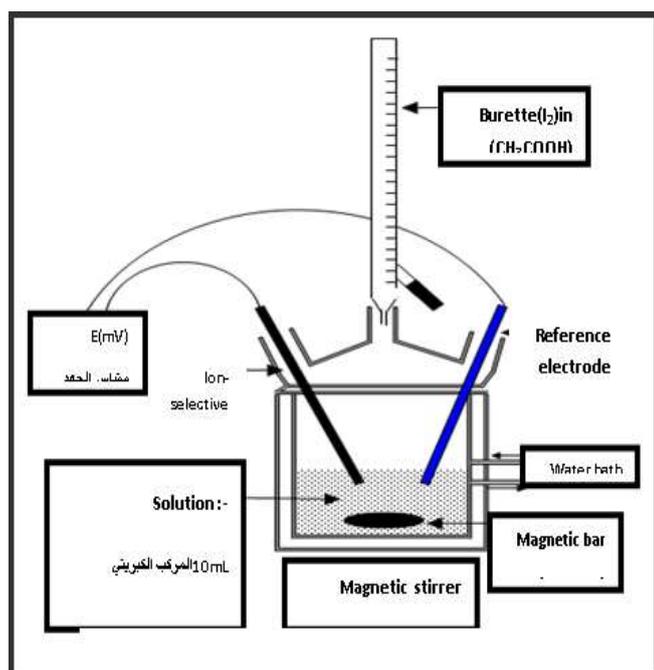
13/ التمر ، مصعب عبد الجبار ، الحياي ، عبدالله إسماعيل ، العناز ،

ليث عبد العليم (2001) " تقنية إزالة الكبريتيد من مياه العيون

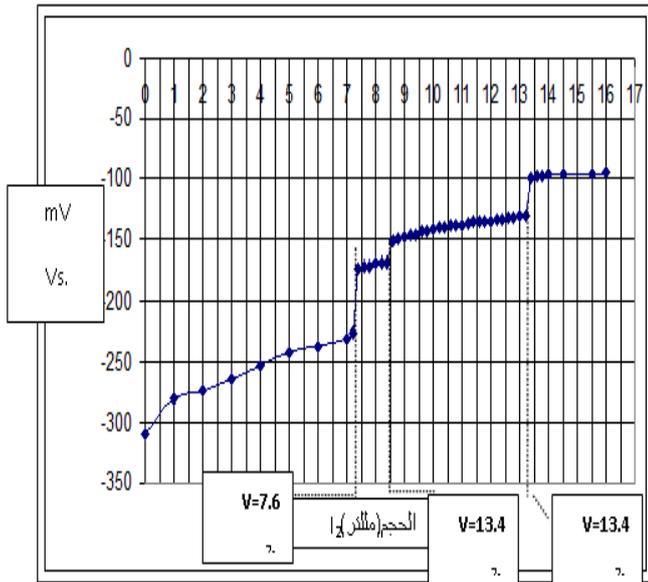
الكبريتية ، آفاق البحث العلمي والتطوير التكنولوجي في الوطن

العربي " 692 - JuF<sub>3</sub> - دمشق ، سوريا .

14/ Al- Hitti , I.K. , and Zaydan , T.A. ,( 1998) , J. of collge of Educ. For Women , 9(1) 131-138.



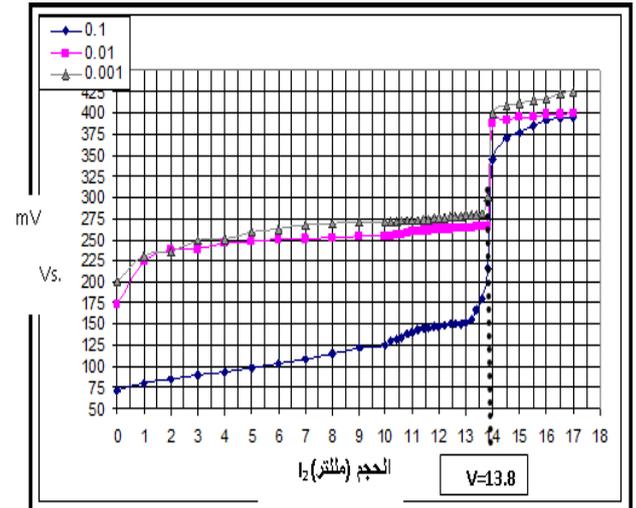
شكل (1) شكل تخطيطي لخلية التسحيح المستعملة في البحث.



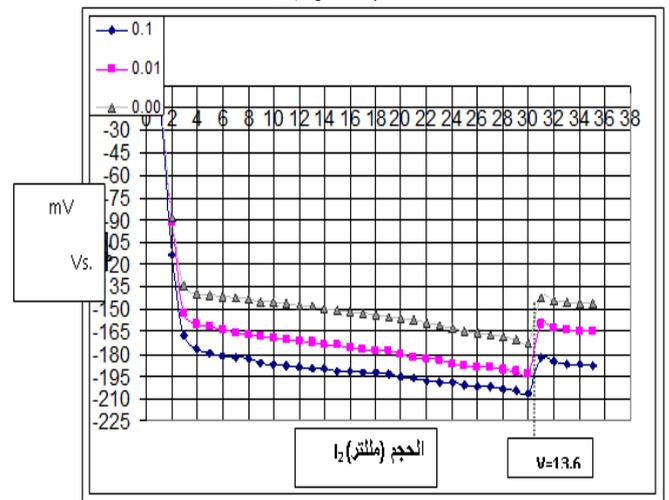
شكل ( 5 ) منحنى تسحيح مزيج كبريتات الصوديوم وكبريتيد الصوديوم وثايوكبريتات الصوديوم مع محلول اليود المعايير في درجة 25م باستخدام قطب الكبريتيد مقابل قطب الكالوميل .

جدول (1) المركبات الكبريتية المختزلة واليود وبعض خواصها الكيميائية والفيزيائية.

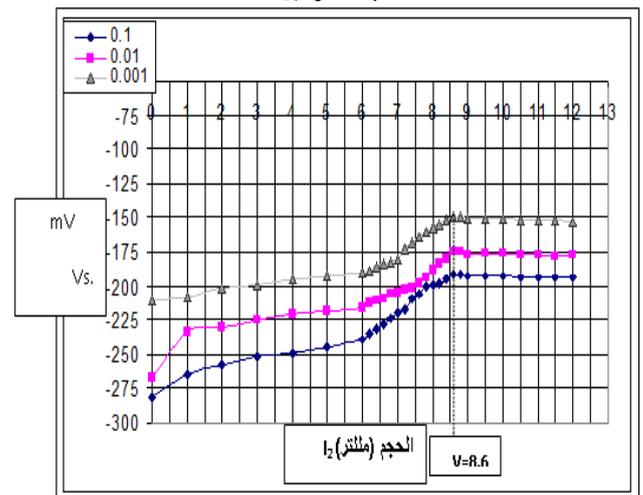
المادة	درجة الانصهار	الذوبانية	جهد الاختزال (V) القياسي في 25م	الكثافة غم/ملتر	النقاوة %
ثايوكبريتات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$d_{48}^{(40-45)}$	S $\rightarrow$ $\text{NH}_3$ , Water Ins $\rightarrow$ Alcohol	0.08	1.729 <sup>17</sup>	99
كبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{SO}_3$	$d_{\text{red heat}}$	S $\rightarrow$ Alcohol, Water ins $\rightarrow$ Liquid $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NH}_3$	0.172	2.633 <sup>15,4</sup>	96
ثنائي كبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	$>d_{150}$	S $\rightarrow$ Alcohol , Glycirene ,Water	0.47	1.4	95
ثايونيت الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}$	$d_{52}$	S $\rightarrow$ Alkali, Water Ins $\rightarrow$ Alcohol	0.42	.....	95
الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{S}_9\text{H}_2$	1180	S $\rightarrow$ Alcohol, Water Ins $\rightarrow$ Ether	0.444	1.856 <sup>14</sup>	98
اليود $\text{I}_2$	113.5	S $\rightarrow$ Alcohol, Benzene, ether Chloroform, Glycirene KI, MeOH, $\text{CS}_2$ , $\text{CCl}_4$	0.5535	4.93	99.5



شكل ( 2 ) منحنى تسحيح محلول ثايوكبريتات الصوديوم مع محلول اليود المعايير في درجة 25م في المحاليل المحضرة باستخدام قطب البلاتين مقابل قطب الكالوميل.



شكل (3) منحنى تسحيح محلول ثايوكبريتات الصوديوم مع محلول اليود المعايير في درجة 25م في المحاليل المحضرة باستخدام قطب الكبريتيد مقابل قطب الكالوميل.



شكل ( 4 ) منحنى تسحيح محلول كبريتات الصوديوم مع محلول اليود المعايير في درجة 25م في المحاليل المحضرة باستخدام قطب السيانيد مقابل قطب الكالوميل.

جدول (2) نتائج تسحيح العوامل الكبريتية المختزلة مع محلول البيود المعايير باستعمال قطب البلاتين بتراكيز مختلفة وفي درجة 25 م.

جدول (3) نتائج تسحيح العوامل الكبريتية المختزلة مع محلول البيود المعايير باستعمال قطب الكبريتيد بتراكيز مختلفة وفي درجة 25 م.

المركب المختزل للبيود الكبريتي	المضاف (ppm)	المستخلص (ppm)	نسبة الخطأ %	التغير في جهد نقطة التكافؤ لكل 0.1 ملترا	pH التسحيح	نهاية pH التسحيح
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	325	312	-4.0	117.0	10.35	4.05
	32	31	-3.1	165.5	10.35	4.05
	3.2	3.1	-3.1	156.0	10.35	4.05
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	52	50	-3.8	85.5	9.43	3.12
	5.2	5.0	-3.8	125.5	9.43	3.12
	0.52	0.50	-3.8	94.5	9.43	3.12
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	86	83	-3.4	65.0	8.61	4.63
	8.6	8.4	-2.3	123.5	8.61	4.63
	0.86	0.84	-2.3	126.0	8.61	4.63
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.3	93.5	+3.5	154.0	11.23	3.46
	9.03	9.35	+3.5	85.5	11.23	3.46
	0.903	0.935	+3.5	50.1	11.23	3.46
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	87.1	89.2	+2.4	204.0	10.67	2.91
	8.71	9.0	+3.4	127.5	10.67	2.91
	0.87	0.90	+3.4	226.5	10.67	2.91

جدول (4) نتائج تسحيح العوامل الكبريتية المختزلة مع محلول البيود المعايير باستعمال قطب السيانيد بتراكيز مختلفة وفي درجة 25 م.

المركب المختزل للبيود الكبريتي	المضاف (ppm)	المستخلص (ppm)	نسبة الخطأ %	التغير في جهد نقطة التكافؤ لكل 0.1 ملترا	pH التسحيح	نهاية pH التسحيح
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	325	315	-3.1	-	10.35	4.05
	32	31	-3.1	-	10.35	4.05
	3.2	3.1	-3.1	-	10.35	4.05
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	52	50	-3.8	-	9.43	3.12
	5.2	5.0	-3.8	-	9.43	3.12
	0.52	0.50	-3.8	-	9.43	3.12
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	86	84	-2.3	-	8.61	4.63
	8.6	8.4	-2.3	-	8.61	4.63
	0.86	0.84	-2.3	-	8.61	4.63
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.3	91.3	+1.11	-	11.23	3.46
	9.03	9.13	+1.11	-	11.23	3.46
	0.91	0.93	+2.2	-	11.23	3.46
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	87.1	87.4	+0.34	-	10.67	2.91
	8.71	8.9	+2.3	-	10.67	2.91
	0.87	0.89	+2.3	-	10.67	2.91

جدول (5) نتائج تسحيح مزيج المركبات الكبريتية المختزلة للبيود مع محلول البيود المعايير باستعمال قطبي البلاتين والكبريتيد بتراكيز مختلفة وفي درجة حرارة الغرفة (25 م)

القطب المستخدم	المزيج	كمية المضاف (ppm)	كمية المستخلص (ppm)	نسبة الخطأ %
البلاتين	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O+	325	313	-3.6
	Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	86	84	-2.3
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> S.H <sub>2</sub> O	52	50	-3.8
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	86	84	-2.3
		324	312	-4.0

المركب المختزل للبيود الكبريتي	المضاف (ppm)	المستخلص (ppm)	نسبة الخطأ %	التغير في جهد نقطة التكافؤ لكل 0.1 ملترا	pH بداية التسحيح	نهاية pH التسحيح
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	325	315	-3.1	644.5	10.35	4.05
	32	31	-3.1	608.5	10.35	4.05
	3.2	3.1	-3.1	497.5	10.35	4.05
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	52	50	-3.8	649.0	9.43	3.12
	5.2	5.0	-3.8	604.5	9.43	3.12
	0.52	0.50	-3.8	522.0	9.43	3.12
Na <sub>2</sub> S.9H <sub>2</sub> O	85	82	-3.5	390.5	8.61	4.63
	8.6	8.4	-2.3	235.0	8.61	4.63
	0.86	0.84	-2.3	261.5	8.61	4.63
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.3	91.3	+1.14	716.6	11.23	3.46
	9.1	9.4	+3.3	744.3	11.23	3.46
	0.91	0.94	+3.3	689.1	11.23	3.46
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	87.1	87.4	+0.34	596.0	10.67	2.91
	8.71	8.9	+2.3	549.2	10.67	2.91
	0.87	0.89	+2.3	398.5	10.67	2.91

المركب	القطب	درجة الحرارة (K)	الجهد (V)	التغير في الطاقة الحرة $\Delta G(KJ/mol)$	التغير في الانتروبي $\Delta S(KJ/K.mol)$	التغير في الانتالبيية $\Delta H(KJ/mol)$	ثابت التوازن $K_{eq}$
313	308	303	298	308	313	308	308
-157.2×10 <sup>-3</sup>	-166.5×10 <sup>-3</sup>	-173.1×10 <sup>-3</sup>	-181.3×10 <sup>-3</sup>	-154.7×10 <sup>-3</sup>	-160.2×10 <sup>-3</sup>	-160.3×10 <sup>-3</sup>	335.2×10 <sup>-3</sup>
+30.34	+32.13	+33.40	+34.99	+29.85	+30.92	+30.94	-64.69
-0.097	-0.100	-0.110	-0.117	-0.095	-0.102	-0.100	0.210
-0.021	+1.330	+0.070	+0.038	+0.115	+0.014	+0.140	-0.010
8.5×10 <sup>-6</sup>	4.2×10 <sup>-6</sup>	1.7×10 <sup>-6</sup>	0.7×10 <sup>-6</sup>	10.0×10 <sup>-6</sup>	4.6×10 <sup>-6</sup>	6.7×10 <sup>-6</sup>	9.15×10 <sup>10</sup>

المركب	القطب	درجة الحرارة (K)	الجهد (V)	التغير في الطاقة الحرة $\Delta G(KJ/mol)$	التغير في الانتروبي $\Delta S(KJ/K.mol)$	التغير في الانتالبيية $\Delta H(KJ/mol)$	ثابت التوازن $K_{eq}$
303	308	303	298	308	313	308	308
-157.2×10 <sup>-3</sup>	-166.5×10 <sup>-3</sup>	-173.1×10 <sup>-3</sup>	-181.3×10 <sup>-3</sup>	-154.7×10 <sup>-3</sup>	-160.2×10 <sup>-3</sup>	-160.3×10 <sup>-3</sup>	335.2×10 <sup>-3</sup>
+30.34	+32.13	+33.40	+34.99	+29.85	+30.92	+30.94	-64.69
-0.097	-0.100	-0.110	-0.117	-0.095	-0.102	-0.100	0.210
-0.021	+1.330	+0.070	+0.038	+0.115	+0.014	+0.140	-0.010
8.5×10 <sup>-6</sup>	4.2×10 <sup>-6</sup>	1.7×10 <sup>-6</sup>	0.7×10 <sup>-6</sup>	10.0×10 <sup>-6</sup>	4.6×10 <sup>-6</sup>	6.7×10 <sup>-6</sup>	9.15×10 <sup>10</sup>

جدول (6) نتائج تقدير الكبريتيد في عيون هيت بطريقة التسحيح الجهدية ومقارنتها بطريقة منحني المعايرة.

العين الجربية	تركيز الكبريتيد (ppm)			
	طريقة منحنى المعايرة باستعمال قطب الكبريتيد	التسحيح باستعمال قطب البلاتين	التسحيح باستعمال قطب الكبريتيد	التسحيح باستعمال قطب السيانيد
العين الجربية	666.93±0.5 3	853.76±0.2 6	883.2±0.41 31	883.2±0.28 43
عين هيت الغربية	871.63±0.7 5	942.08±0.4 9	1000.96±0. 31	1000.96±0. 43
عين هيت الشرقية	885.73±0.4 4	971.52±0.7 5	1089.3±0.2 3	1089.3±0.1 6

جدول (7) نتائج الحسابات التيرموديناميكية لمركب كبريتيد الصوديوم.

المركب	القطب	درجة الحرارة (K)	الجهد (V)	التغير في الطاقة الحرة $\Delta G(KJ/mol)$	التغير في الانتروبي $\Delta S(KJ/K.mol)$	التغير في الانتالبيية $\Delta H(KJ/mol)$	ثابت التوازن $K_{eq}$
303	308	303	298	308	313	308	308
320.6×10 <sup>-3</sup>	304.8×10 <sup>-3</sup>	-61.87	0.204	-0.058	3.65×10 <sup>10</sup>		

## **UTILIZATION OF SOME ION-SELECTIVE ELECTRODES IN THE DETERMINATION OF SOME SULPHUR REDUCING AGENTS BY IODINE TECHNIQUE.**

**ISMAIL KH. AL-HITTI**

**NAGHAM KH. KAREEM**

### **ABSTRACT :**

Cyanide and Sulphide ion – selective electrodes were successfully exploited in the determination of the : Thiosulphate , Sulphite , Sulphide , Dithionite and Disulphite individually and in their mixtures by direct titration with iodine prepared in glacial acetic acid .The potentials responded by these two electrodes were compared to those recorded by platinum electrode versus Calomel reference electrode at different temperatures . Optimistic and encouraging results were obtained with an accuracy of  $\pm 3.5\%$  attributed to experimental errors . The three electrodes were successfully applied to the monitoring of sulphur in three sulphur springs in Heet City . High concentrations of sulphide were obtained which were matching the results obtained by other studies and assisting the high efficiency of the iodimetric technique using iodine in glacial acetic acid .The positive potential measurements of platinum electrode of the sulphur compounds and their negative free energy have clarified that the iodimetric reactions are irreversible and completely displaced to the products which were insured by positive entropy results .The negative potentials of cyanide and sulphide electrodes have rendered the free energy values to be positive and negative values of entropy which indicated that there is no passage of electrons through the cells and these two ion – selective electrodes do not respond to oxidation – reduction potentials because of the high impedance of their membranes .