Precipitation Titration
التسحيح الترسيبي

The volumetric methods that depend on sparingly soluble precipitate formation are called precipitation titration. It is a good method for the determination of halogens and some metal ions. The most important processes are the use of $AgNO_3$ as titration regent for the halogens.

تسمى الطرائق الحجمية التي تعتمد على تكوين راسب شحيح الذوبان بمعايرة الترسيب او طرائق الترسيب بالتسحيح . إنها من الطرائق الممتازة لتقدير الهالوجينات وبعض الايونات الفلزية. وهي من أهم العمليات الترسيبية ولهذا تسمى بالتفاعلات الفضية لاستخدامها $AgNO_3$ ككاشف معايرة لتقدير الهالوجينات. حيث تتكون املاح الفضة الشحيحة الذوبان ، ومن اهم الايونات التي يتم تقديرها بهذه الطريقة هي ايونات الكلوريد والبروميد .

Titration curves for precipitation reactions
منحنيات التسحيح لتفاعلات الترسيب

Titration curves based on p value are useful for deducing the properties required for an indicator as well as the titration errors that its use is likely to cause. Theoretically curves readily derived from solubility product data and usually show close resemblance to experimentally obtained curves.

تعد منحنيات المعايرة بالتحليل الحجمي وبالاعتماد على قيمة p مفيدة في تحديد الخواص المطلوبة للدليل بالإضافة إلى أخطاء المعايرة بالتحليل الحجمي التي من المحتمل أن تحصل نتيجة استخدامه . المنحنيات من الناحية النظرية مشتقة من معلومات حاصل الاذابة وعادة ما تظهر تشابهًا وثيقًا مع المنحنيات التي تم الحصول عليها تجريبياً.

(تسمى منحنيات الترسيب ايضا بمنحنيات معايرات القياس الفضي) وتعتمد نظرية الترسيب واجراء الحسابات على تطبيق قواعد الاتزان الكيميائي وعلى ثابت حاصل الاذابة .فإذا اتحد ايون موجب أحادي التكافؤ بأيون سالب احادي التكافؤ ليكون ملحا شحيح الذوبان في الماء فإن التفاعل يمكن التعبير عنه بالمعادلة التالية :

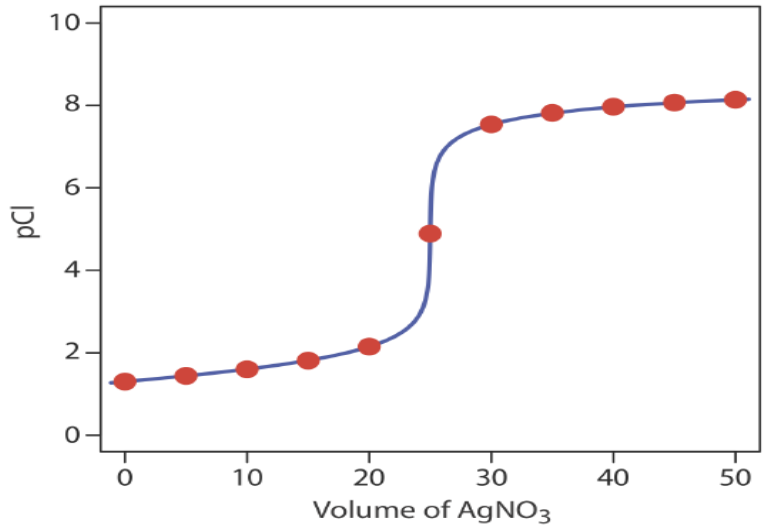
$$A^+ + B^- \rightleftharpoons AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$$

وعند الاتزان

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

[AB]حيث انه عبارة عن تركيز الملح غير المتفكك

$$[A^+][B^-] = K_{SP}\,[AB]$$



Ex.1- Titration of 50mL of 0.1M NaCl with 0.1M $AgNO_3$. A plot of either pAg or pCl with respect to the volume $AgNO_3$ solution added will yield a titration curve for the processes.

يتم الحصول على منحني التسحيح من رسم قيمة **pCl,pAg** التي يتم حسابها من التركيز الابتدائي وثابت حاصل الاذابة مقابل كمية محلول نترات الفضة المضافة . ففي حالة تسحيح ملح كلوريد الصوديوم مع محلول نترات الفضة تحسب القيم على مراحل .

The solubility product Ksp of AgCl is 1.82×10^{-10} $mole^2/liter^2$

$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl(ppt.) + NaNO_3$$

1- Initial concentration of $[Cl^-]$ is 0.1 M (mole/liter).

$NaCl \dashrightarrow Na^+ + Cl^-$

0.1 0.1 0.1

$pCl = -\log[Cl^-]$

$= -\log 0.1 = 1$

هنا تركيز الفضة صفرا لأنه لم يضاف محلوله بعد .

$[Ag^+] = 0$

2- After adding 10mL (0.1M) of $AgNO_3$.

عند هذه النقطة تكون كمية ايونات الفضة المضافة قليلة وبعيدة عن مرحلة التكافؤ مع كمية ايونات الكلوريد

$$[Ag^+] + \frac{\text{الحجم المسحح} \times \text{تركيزه} - \text{الحجم المضاف} \times \text{تركيزه}}{\text{الحجم الكلي}} = [Cl^-]$$

$$[Cl^-] = \frac{50\times0.1-10\times0.1}{60} + [Ag^+]$$

هنا تهمل قيمة تركيز الفضة لأنها صغيرة مقارنة بقيمة تركيز الكلور

$$[Cl^-] = \frac{5.0 - 1.0}{60}$$

$[Cl^-] = 0.067$ M (mole/liter)

pCl = -log 0.067 = 1.17

#calculate the con. Of silver حساب تركيز الفضة وكما يلي

$$\mathbf{AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-}$$

$Ksp = [Ag^+][Cl^-]$

$$[Ag^+] = \frac{Ksp}{0.067} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{0.067}$$

$$[Ag^+] = 2.716 \times 10^{-9}\ mole/liter$$

$PAg = -\log (2.716 \times 19^{-9})$

$= 8.57$

3- After addition of 49.95 mL (0.1M) of $AgNO_3$ solution.

عند هذه النقطة تكون كمية ايونات الفضة قريبة من التكافؤ مع كمية ايونات الكلوريد

Total volume = 50 + 49.95 = 99.95 mL

$$[Cl^-] = \frac{50\times0.1-49.95\times0.1}{99.95} + [Ag^+]$$

ان قيمة تركيز ايون الفضة صغيرة مقارنة بقيمة تركيز ايون الكلوريد لذلك يتم اهمالها

$[Cl^-] = 5.003 \times 10^{-5}$ mole/liter

$PCl = -\log (5.003\times10^{-5}) = 4.3$

$$[Ag^+] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{5.003 \times 10^{-5}} = 0.364 \times 10^{-5} mol/L$$

$PAg = -\log (0.364\times10^{-5}) = 5.44$

4- At equivalent point

عند نقطة التكافؤ تتساوى كمية ايونات الفضة المضافة مع كمية ايونات الكلوريد

no. mmole $[Ag^+]$ = no. mmole $[Cl^-]$

$Ksp = [Ag^+][Cl^-]$, $[Ag^+] = [Cl^-]$

$Ksp = x^2$

$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1.82\times10^{-10}} = 1.35\ \ 1\times0^{-5}$ mole/liter

$pAg = PCl = -\log (1.35 \times 10^{-5}) = 4.87$

5.After adding of 52.5 Ml(0.1M) of $AgNO_3$ solution.

عند هذه النقطة تكون كمية ايونات الفضة اكبر من الكمية المكافئة لكمية ايونات الكلوريد

$$[Ag^+] = \frac{52.5 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{102.5} + [Cl^-]$$

ان قيمة كمية الكلوريد $[Cl^-]$ قليلة مقارنة بقيمة تركيز ايون الفضة $[Ag^+]$ لذلك يتم اهمالها من العلاقة اعلاه

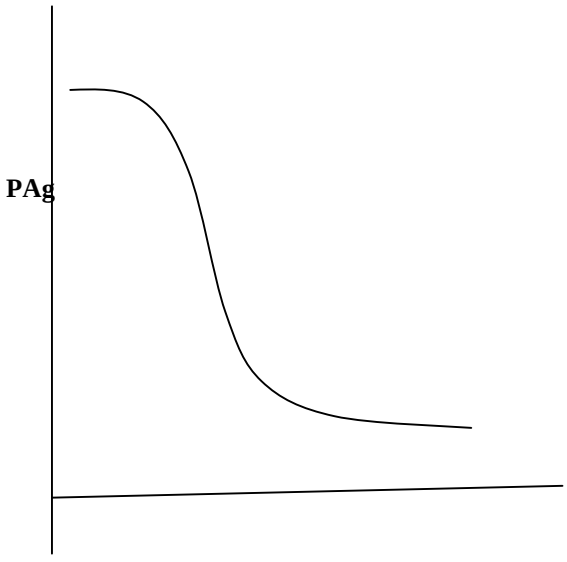
$$[Ag^+] = \frac{52.5 \times 0.1 - 50 \times 0.1}{102.5}$$

$[Ag^+] = 2.439 \times 10^{-3}$ mole/liter , pAg = -log $(2.439 \times 10^{-3}) = 2.613$

Ksp= $[Ag^+]$ $[Cl^-]$

$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{2.439 \times 10^{-3}} = 7.462 \times \frac{10^{-8} mol}{L}$, pCl = -log $(7.462 \times 10^{-8}) = 7.127$

Volume of 0.1F $AgNO_3$ added (ml)	PAg	PCl
0	0	1.0
10	8.57	1.17
20	8.37	1.37
30	8.14	1.60
40	7.79	1.95
45	7.46	2.28
47.5	7.15	2.59
49	6.76	2.98
49.9	5.44	4.30
50	4.87	4.87
50.1	4.0	5.74
51	3.0	6.74
52.5	2.62	7.12
55	2.32	7.42



End point detection
الكشف عن نقطة الانتهاء

There are many methods can be utilized for the detection of the end point of precipitation reactions:

هناك العديد من الطرق التي يمكن استخدامها للكشف عن نقطة النهاية لتفاعلات الترسيب واهمها:

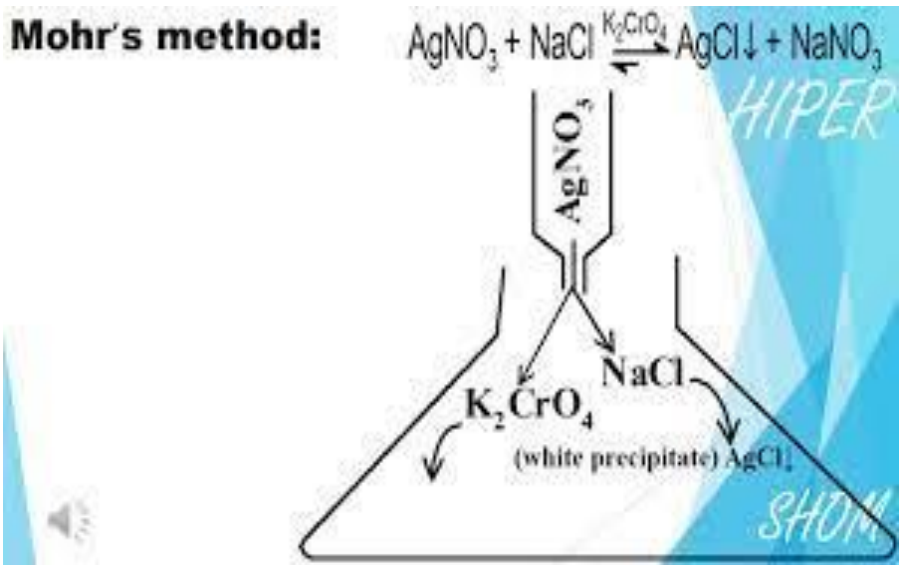
1. Mohr method:

It depend on the formation of second precipitate of different color differ from the color of the original precipitate. The indicator here is the chromate ion which give a red color of silver chromate.

The solution should be neutral to perform good titration without interferences.

طريقة مور:

تعتمد هذه الطريقة على تكوين راسب ثاني ذو لون يختلف عن لون الراسب الأصلي للاستدلال على نقطة الانتهاء. وهذه الطريقة شائعة الاستعمال لتقدير ايونات الكلوريد والبروميد بالتسحيح مع محلول نترات الفضة القياسي والدليل المستعمل هنا هو أيون الكرومات الذي يعطي اللون الأحمر لكرومات الفضة. ان ذوبانية كرومات الفضة وهي اكثر ذوبانا من هاليد الفضة ولهذا يتكون هاليد الفضة اولا وبتغيير تركيز الكرومات الى قيمة معينة يمكن استبعاد تكوين كرومات الفضة عند الاضافات الاولى لنترات الفضة الى حين وصول ايون الفضة الى تركيز بقيمة مكافئة لنقطة التكافؤ النظرية ويظهر اللون الاحمر بعد اضافة اية زيادة من ايونات الفضة فوق تركيز التكافؤ. المحلول يجب ان يكون متعادل لإجراء معايرة جيدة دون أي تداخلات .



$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl(\text{First ppt.}) + NaNO_3$$

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow Ag_2CrO_4(\text{Second ppt.}) + 2KNO_3$$

أن الحامضية تؤدي الى انحراف التفاعل نحو اليمين مكون دايكرومات الفضة التي هي اكثر ذوبانا من كرومات الفضة .

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{-2} + H_2O$$

يجب أن تكون المحاليل متعادلة لأنه في حالة المحلول قاعدي تترسب الفضة على شكل اوكسيد الفضة طبقاً للمعادلات الآتية

$$2Ag^+ + 2OH^- \rightleftharpoons 2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$$

2. Volhard method:

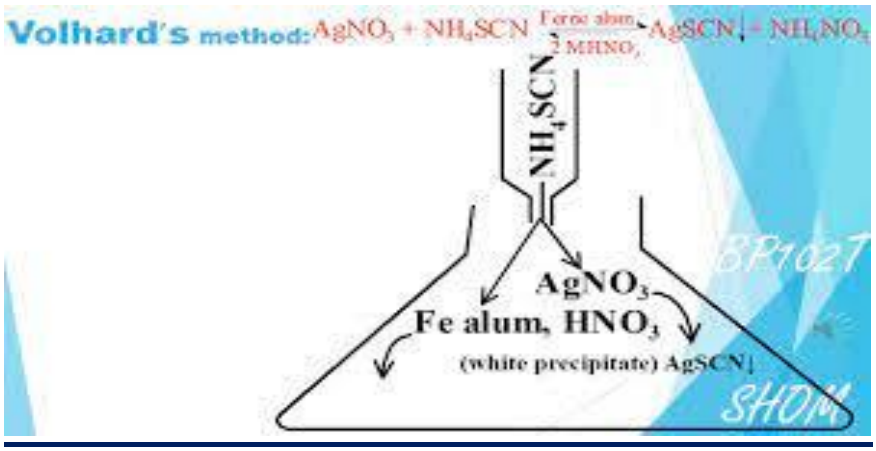
This method of determination of chloride ion by titrating with silver nitrate standard solution depends on the formation of a colored complex to detect the end point. It uses potassium or ammonium thiocyanate standard solution to titrate silver ion in the presence of nitric acid (to avoid ferric ion hydrolysis). The indicator here is ferric alum. In the beginning silver thiocyanate is formed as white precipitate but finally in the presence of excess thioyanate concentration a red precipitate is formed at the end of the first reaction.

طريقة فولهارد

في هذه الطريقة يتم تقدير أيون الكلوريد عن طريق المعايرة بمحلول نترات الفضة القياسي معتمدة على تكوين معقد ملون ذائب للكشف عن نقطة النهاية. يستخدم محلول ثايوسيانات البوتاسيوم أو الأمونيوم القياسي في التسحيح العكسي لأيون الفضة (الزائد عن نقطة التكافؤ مع الكلوريد) بوجود حامض النيتريك كوسط حامضي (لتجنب التحلل المائي لأيون الحديديك). الدليل هنا هو الشب الحديديك $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$(كبريتات الحديديك الامونايكية) . في البداية يتم تكوين ثايوسيانات الفضة على شكل راسب أبيض ولكن أخيرًا وفي وجود زيادة من تركيز الثايوسيانات يتكون راسب من ثيوسيانات الحديديك وهو راسب أحمر في نهاية التفاعل الأول.

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(ppt.)$$
White

$$Fe^{+3} + SCN \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$$
Red

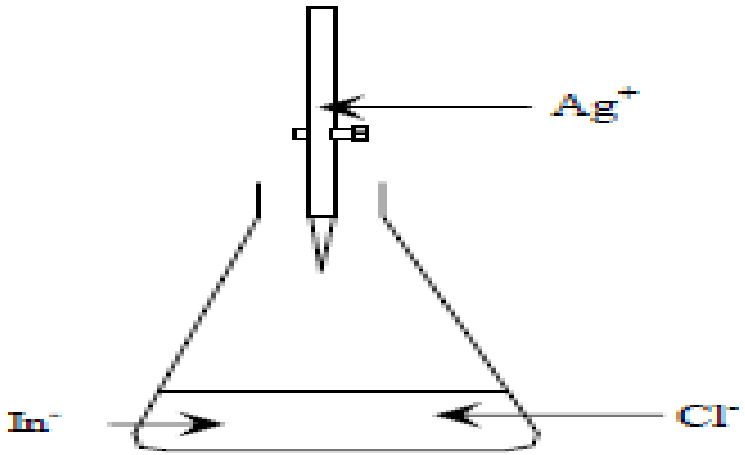


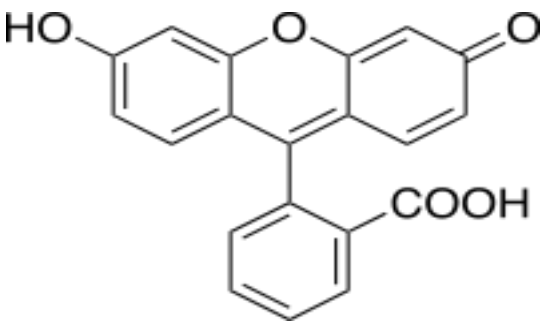
3. Fajan method (adsorption indicators):

A typical adsorption indicator is organic dye fluorescin which is used in the titration of chloride ion by silver nitrate standard solution. The precipitate formed adsorbs and desorbs this indicator at its surface. The precipitation if colloidal is better.

طريقة فاجان (دلائل الامتزاز)

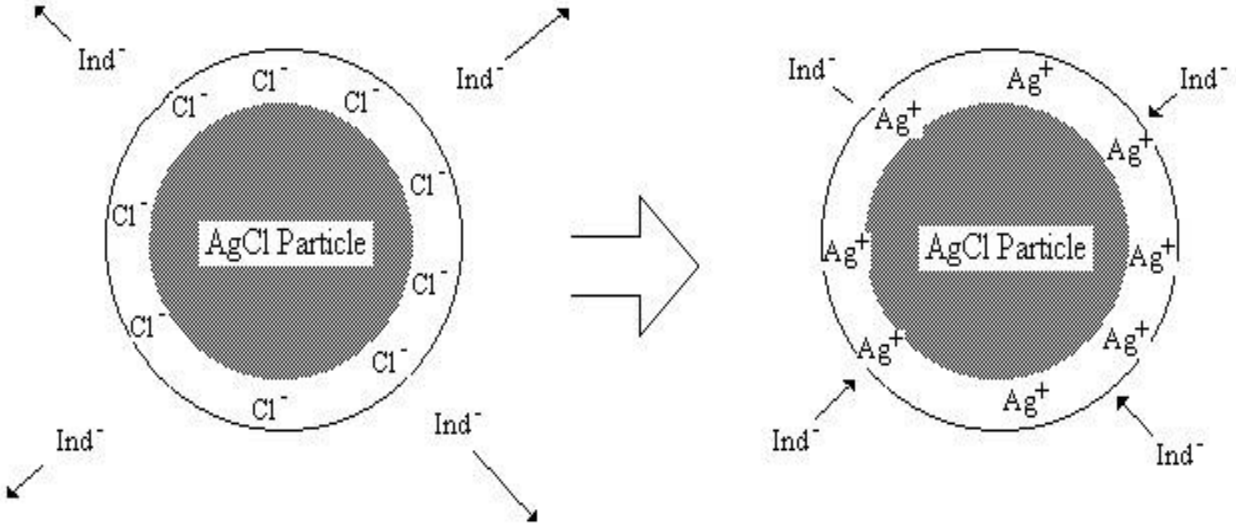
هناك مواد يمكن ان تضفي لونا على الرواسب المتكونة تدعى بدلائل الامتزاز . ومن دلائل الامتزاز النموذجية هو صبغة الفلورسين العضوية التي تستخدم في معايرة أيون الكلوريد بواسطة محلول نترات الفضة القياسي، حيث ان الفلورسين له القابلية على الامتزاز واللفظ من سطح الراسب ونلاحظ ظهور اللون الاحمر عندما يمتز الفلورسين فوق ايونات الفضة الزائدة في المحلول بعد تكون راسب كلوريد الفضة . الترسيب إذا كان المحلول عالق يكون أفضل.





Flourescin

Colloidal Silver Chloride Particles with Counter-Ion Layer



Early in the Titration
(High Chloride Ion Conc.)
Indicator is Yellow-Green

يكون لون الدليل اصفر - مخضر عندما يكون
تركيز ايون الكلوريد عالي

Beyond the Equivalence Point
(Low Chloride Ion Conc.)
Indicator is Red

يكون لون الدليل احمر عندما يكون
تركيز ايون الكلور واطئ