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 process is using **$AgNO_3$** as a titration reagent for the halogens' determination. This leads to the formation of sparingly soluble silver salts. The most significant ions determined by this method are **chloride and bromide ions**.

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 are readily derived from solubility product data and usually closely resemble 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

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

حيث انه [AB] عبارة عن تركيز الملح غير المتفكك

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

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

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

يتم الحصول على منحني التسحيح من رسم قيمة pAg, pCl والتي 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.

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

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

$[Cl^-] = 0.1$ M, $pCl = -\log[Cl^-] = -\log 0.1 = 1$

$[Ag^+] = 0$ هنا تركيز الفضة صفرا لأنه لم يضاف محلوله بعد.

2- After adding 10 mL of $AgNO_3$. $V_T = 50 + 10 = 60$ ml

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

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

$$[Cl^-] = \frac{50 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{60} + [Ag^+]$$

هنا تهمل قيمة تركيز الفضة لأنها صغيرة مقارنة بقيمة تركيز الكلور

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

$$[Cl^-] = 0.067\ mole/Liter$$

$$pCl = -\log 0.067 = 1.17$$

calculate the con. of silver حساب تركيز الفضة وكما يلي:

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

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

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

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

$$pAg = -\log[Ag^{+}]$$

$$pAg = -\log\ (2.716 \times 10^{-9})$$

$$pAg = 8.57$$

3- After addition of 49.9 ml 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

$$[\boldsymbol{Cl^{-}}] = \frac{\mathbf{50 \times 0.1 - 49.95 \times 0.1}}{\mathbf{99.95}} + [\boldsymbol{Ag^{+}}]$$

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

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

$$\boldsymbol{pCl = -log[Cl^{-}]}$$

$$\boldsymbol{pCl = -log(5.003 \times 10^{-5})}$$

$$\boxed{\boldsymbol{pCl = 4.3}}$$

$$\boldsymbol{Ksp = [Ag^{+}][Cl^{-}]}$$

$$[\boldsymbol{Ag^{+}}] = \frac{\boldsymbol{Ksp}}{[\boldsymbol{Cl^{-}}]}$$

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

$$\boldsymbol{pAg = -log[Ag^{+}]}$$

$$\boldsymbol{pAg = -log(0.364 \times 10^{-5})}$$

$$\boxed{\boldsymbol{pAg = 5.44}}$$

4- At equivalent point

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

$$\text{no. of mmole } [Ag^+] = \text{no. of mmole } [Cl^-]$$

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

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

$$Ksp = X^2$$

$$X = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1.35 \times 10^{-5}\ mole/liter$$

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

$$pAg = pCl = 4.87$$

5.After adding 52.5 ml of $AgNO_3$ solution.

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

Total volume = 50 + 52.5 = 102.5 ml

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

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

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

$$[Ag^+] = 2.439 \times 10^{-3}\ \frac{mole}{liter}$$

$$pAg = -log\ (2.439 \times 10^{-3})$$

$$pAg = 2.613$$

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

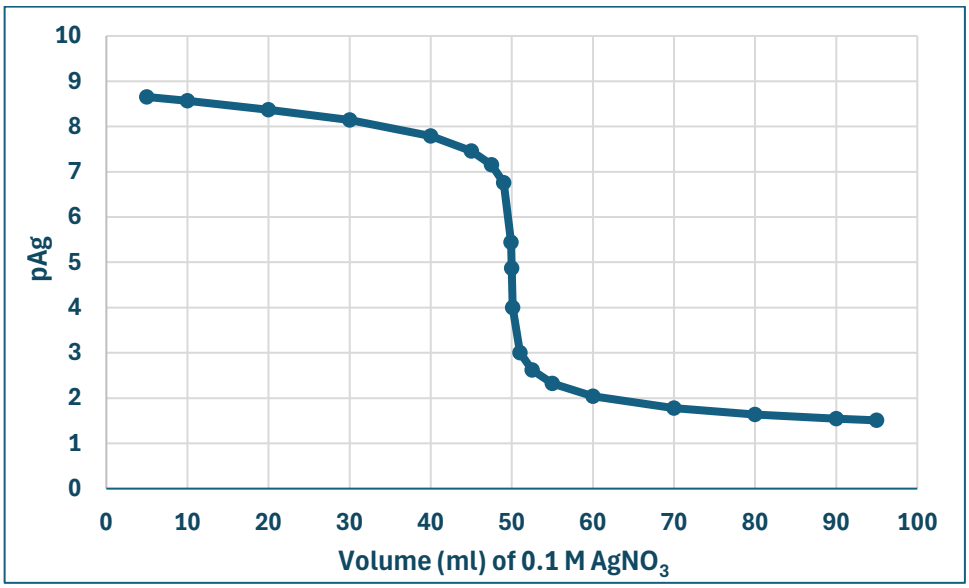
$$[Cl^-] = \frac{Ksp}{[Ag^+]}$$

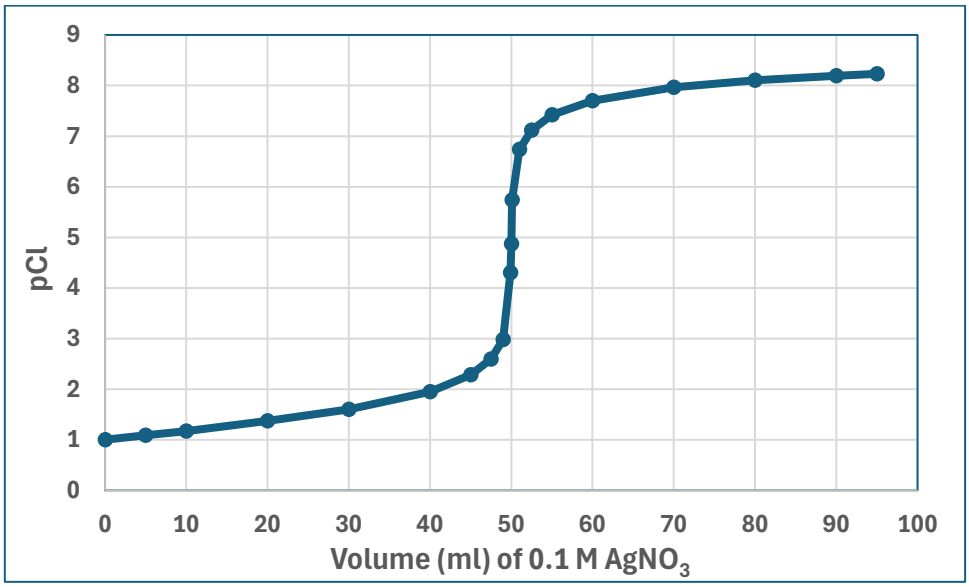
$$[Cl^-] = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{2.439 \times 10^{-3}} = 7.462 \times 10^{-8}\ mole/liter$$

$$pCl = -\log (7.462 \times 10^{-8})$$

$$pCl = 7.127$$

Volume of 0.1 M $AgNO_3$ added (ml)	PAg	PCl
0	0	1.0
5	8.65	1.09
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
60	2.04	7.70
70	1.78	7.72
80	1.64	8.10
90	1.55	8.19
95	1.51	8.23





End point detection
الكشف عن نقطة الانتهاء

Many methods can be utilized for the detection of the endpoint of precipitation reactions:

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

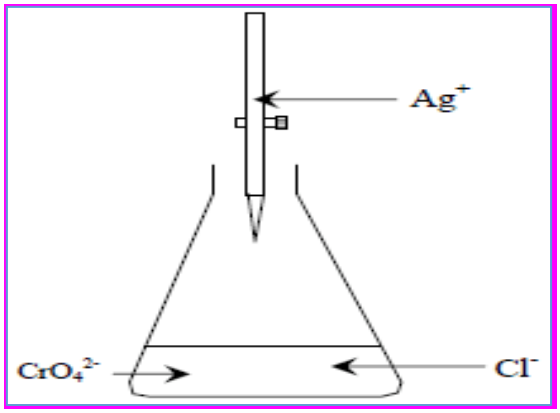
1. Mohr method:

It depends on the formation of a second precipitate of a different color different from the original precipitate's color. The indicator here is the *chromate ion* which gives a silver chromate *red color*.

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

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 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 .



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

$$AgNO_3 + K_2CrO_4 \longrightarrow Ag_2CrO_4\ (\text{Second ppt.}) + NaNO_3$$

أن الحامضية تؤدي الى انحراف التفاعل نحو اليمين مكونا دايكرومات الفضة التي تكون 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 ions by titrating with silver nitrate standard solution depends on the formation of a colored complex to detect the endpoint. It uses *potassium or ammonium thiocyanate as* a standard solution to titrate silver ions in the presence of nitric acid (to avoid ferric ion hydrolysis). The indicator here is a

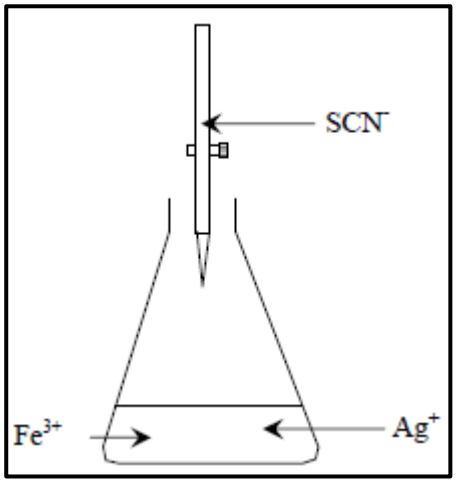
ferric alum $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$. In the beginning, the silver thiocyanate is formed as a white precipitate but finally, in the presence of excess thiocyanate concentration, a red precipitate is formed at the end of the first reaction.

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 المستخدم هنا هو **شب الحديديك $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$ (كبريتات الحديديك الامونياكية)**. 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

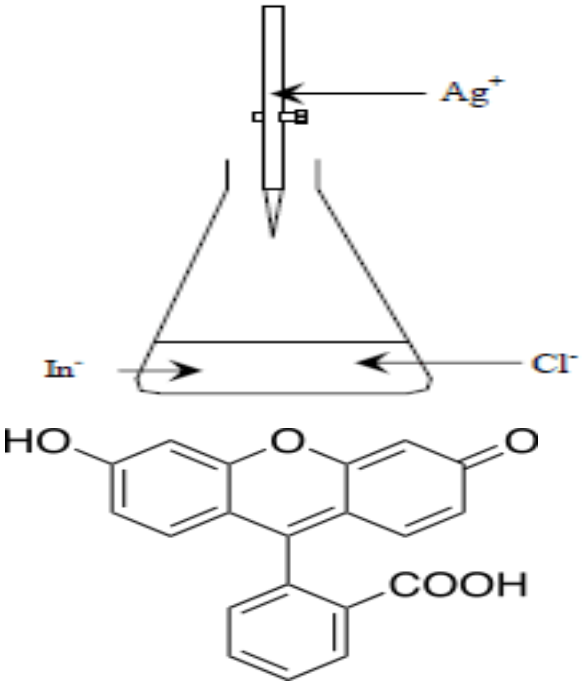


3. Fajan method (adsorption indicators):

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

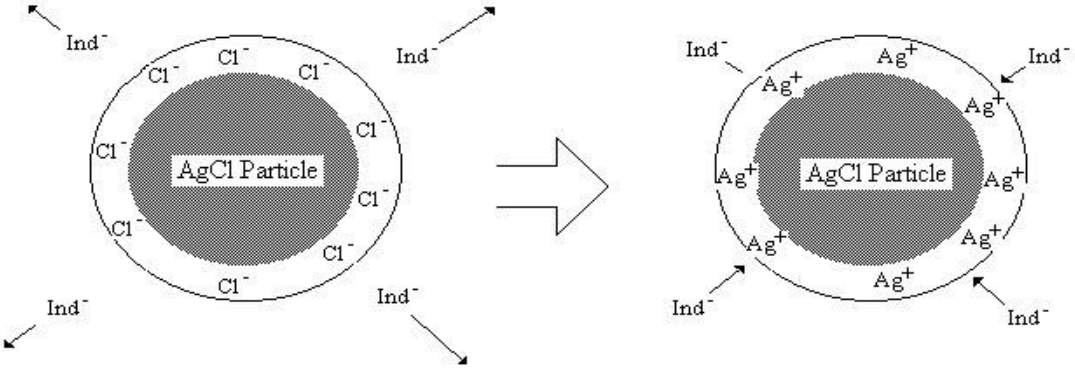
طريقة فاجان (دلائل الامتزاز)

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.



Fluorescein

Colloidal Silver Chloride Particles with Counter-Ion Layer



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

يكون لون الدليل اصفر ـ 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