

Precipitation Titration

Volumetric methods based upon the formation of sparingly soluble precipitate are called precipitation titration; different titrimetric procedures that take place in solution were discussed. A special type of titrimetric procedures involves the formation of precipitates during the course of a titration. The titrant reacts with the analyte forming an insoluble material and the titration continues till the very last amount of analyte is consumed. The first drop of titrant in excess will react with an indicator resulting in a color change and announcing the termination of the titration. Precipitation titration is a very important; because it is a perfect method for determine halogens and some metal ions. There are three kinds (types) of indicators used in precipitation titration, the first used K_2CrO_4 (mohr, formation color precipitation method), the second used fluorescein indicator (fajan method), and the third used Fe^{+3} ion as indicator (volhard method back- titration formation color complex method).

تسحيحات الترسيب

Precipitation Titration

تتضمن تسحيحات الترسيب اضافة محلول عامل مرسب (Precipitation agent) الى محلول الايون المراد تقديره فيكون راسب قليل (شحيح) الذوبان .

وهذه العملية تمتاز بسرعة الوصول الى التوازن والدقة في حالة كون العامل المرسب متخصص لترسيب الايون المجهول التركيز يتم تضبيب ظروف المحلول من درجة حرارة ،PH، اضافة عامل حجب (Masking agent)

لتلافي ترسيب الايونات الاخرى في حالة وجودها .تحتاج عملية التسحيح الترسيبي الى دلائل كما في بقيت التحليلات الحجمية .

هنا ثلاثة انواع من الدلائل المستخدمة وهي :-

- 1- تكوين راسب ملون (طريقة مور) باستعمال كرومات البوتاسيوم. K_2CrO_4
- 2- تكوين محلول ملون (طريقة فولهارد) بستعمال ايون الحديدك Fe^{+3} ، SCN^-
- 3- دلائل الامتزاز مثل (فلورسين ، ثنائي كلوروفلورسين، ايسين) .

واما شروط علمية الترسيب فهي .

شروط عمليات الترسيب :-

- 1- ان يكون الراسب غير ذائب (شحيح الذوبان).
- 2- ان تتم عملية الترسيب بسرعة .
- 3- لا تتاثر نتائج عملية التسحيح بناثر الامتزاز Adsorption. وذلك لتجنب وقوع عملية الترسيب المشترك وتلوث الراسب في حالة تاثره بالامتزاز .
- 4- من الممكن التنبؤ بنقطة نهاية التفاعل خلال علمية التسحيح. اي سهولة الاستدلال على نقطة نهاية التفاعل .

Determination of Halides by Mohr Method

تقدير الهاليدات بطريقة مور

تعتبر هذه الطريقة من الطرق الحجمية والترسيبية في تقدير وحساب كمية الهاليد (الكلوريدات، بروميدات، أيوديد) في محاليله المتعادلة، حيث تترسب الأيونات السابقة على هيئة هاليد فضة باستخدام دليل كرومات البوتاسيوم K_2CrO_4 حيث تترسب الكرومات الفضة Ag_2CrO_4 وذلك بعد اتمام ترسيب هاليد الفضة هذه تستخدم في تقدير الهاليدات في محاليل لمتعادلة.

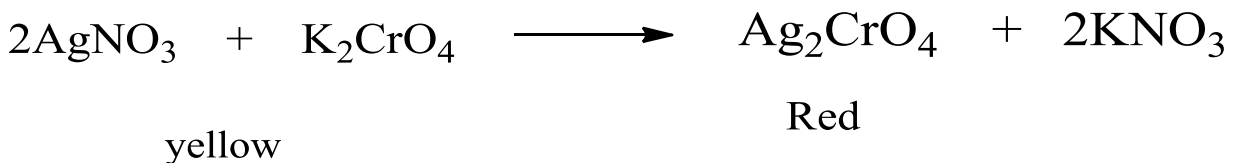
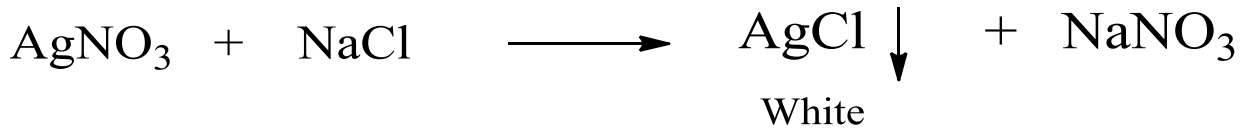
ملاحظة: لا تستخدم في المحاليل الحامضية بسبب ذوبان الكرومات في الوسط الحامض او القاعدية حيث سوف تتفاعل مكونة هيدروكسيدات الفضة وسوف تترسب على شكل اكسيد الفضة.

ان كرومات الفضة لا تترسب في البداية رغم أن ثابت حاصل الإذابة لها أصغر من ثابت حاصل الإذابة لكلوريد الفضة؟ ويعود السبب إلى أن كمية أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكلوريد ($1.82 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) أقل بكثير من كمية أيونات الفضة اللازمة لترسيب أيونات الكرومات ($3.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$) وبالتالي لا تترسب الكرومات إلا بعد ترسيب أيونات الكلوريد عند نقطة التكافؤ تقع عند ($P_{Ag} = 87.4$).

ونظرا للون الكرومات الاصفر الفاقع واختلاف التركيز بين ايون الفضة وتركيز الكرومات يتم اضافة زيادة من نترات الفضة لرؤية اللون الاحمر بوضوح ومن المؤكد يحصل خطأ في المعايرة لهذا نقوم بعملية تصحيح لتلافي الخطاء التسحيحي.

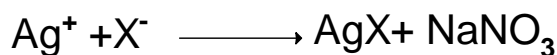
ما هو الخطاء التسحيحي :- هو الفرق بين نقطة التكافؤ النظرية ونقطة نهاية المعايرة (التسحيح) ويجب ان تكون اصغر ما يمكن حجما.

محلول ابلانك (محلول صوري) :- هو محلول يحتوي على جميع مكونات النموذج باستثناء المادة المراد تقديرها (X) لمعرفة ما تستهلك هذه المكونات (حجما) من المحلول القياسي $AgNO_3$ في طريقة مور.



Preparation and standardization of 0.05 N AgNO₃ solution with sodium chloride (Mohr Method)

Theory:-The Mohr method uses chromate ion as an indicator in the titration of chloride ion with silver nitrate. The first excess of titrant results in the formation of a red silver chromate precipitate, which signals the end point.



yellow

red ppt.

Procedure:-

- 1- Standardization of silver nitrate solution:-**Sodium chloride has a relative molecular mass of 58.44. A 0.05 N solution is prepared by weighing out 0.29 g of the pure dry salt and dissolving it in 50 mL of water in a volumetric flask.
- 2- Preparation approximately 0.05 N AgNO₃:** calculate the Wt. in 50 ml of AgNO₃ from:-

$$N = \frac{\text{Wt.}}{\text{Eq. Wt.}} * \frac{1000}{V \text{ (ml)}}$$

$$0.05 = \frac{\text{Wt.}}{169} * \frac{1000}{50}$$

Weigh X g of AgNO₃ in dry and clean beaker then transfer to 50 ml volumetric flask and complete the volume to the mark with D.W.

- 3- Transfer 5 ml volume of the(0.02 N NaCl) solution, with a pipette, to a conical flask. Capacity 300 ml.**

- 4- Add 4-5 drops of potassium chromate indicator K_2CrO_4 to this solution.
- 5- Add (0.05 N $AgNO_3$) from the burette gradually with continuous swirling of the solution in the conical flask and near the end point, $AgNO_3$ is added drop by drop. Continue the addition of $AgNO_3$ until appears red Precipitate.
- 6- 6-Repeat step 2 three time to take the average of volume (V).
- 7- Find the error of titration process by Transfer 5 ml volume of the D.W, with a pipette, to a conical flask. capacity 300 ml, add 4-5 drops of potassium chromate indicator K_2CrO_4 to this solution, Add (0.05 N $AgNO_3$) from the burette gradually with continuous swirling of the solution in the conical flask and near the end point, $AgNO_3$ is added drop by drop. Continue the addition of $AgNO_3$ until upper red Precipitate appears, Recorded the volume (V1).

Calculations:- Calculate the normality of Cl^- :-

$$(N * V)_{NaCl} = (N * V)_{AgNO_3}$$

$$(N * 5) = (0.05 * V - V_1)$$

$$\text{conc. (gm/L)}_{Cl^-} = N * \text{Eq. Wt}$$

Discussion:-

1. What is the red precipitate?
2. What is the name of indicator?
3. What is the error of titration process?
4. What the second name of this method?
5. Why $AgCl$ Precipitate first than Ag_2CrO_4 ?
6. Why $AgNO_3$ solution must be standardized first?

Determination of Halides by Fajan Method

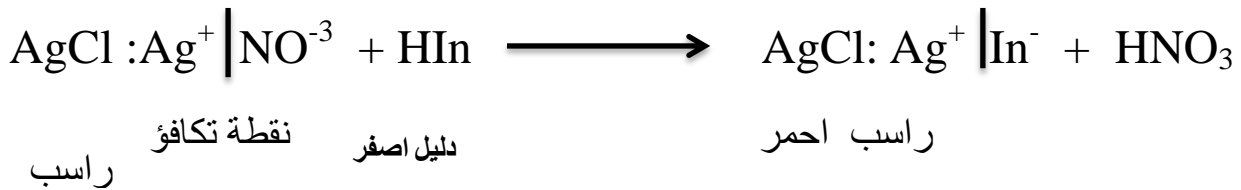
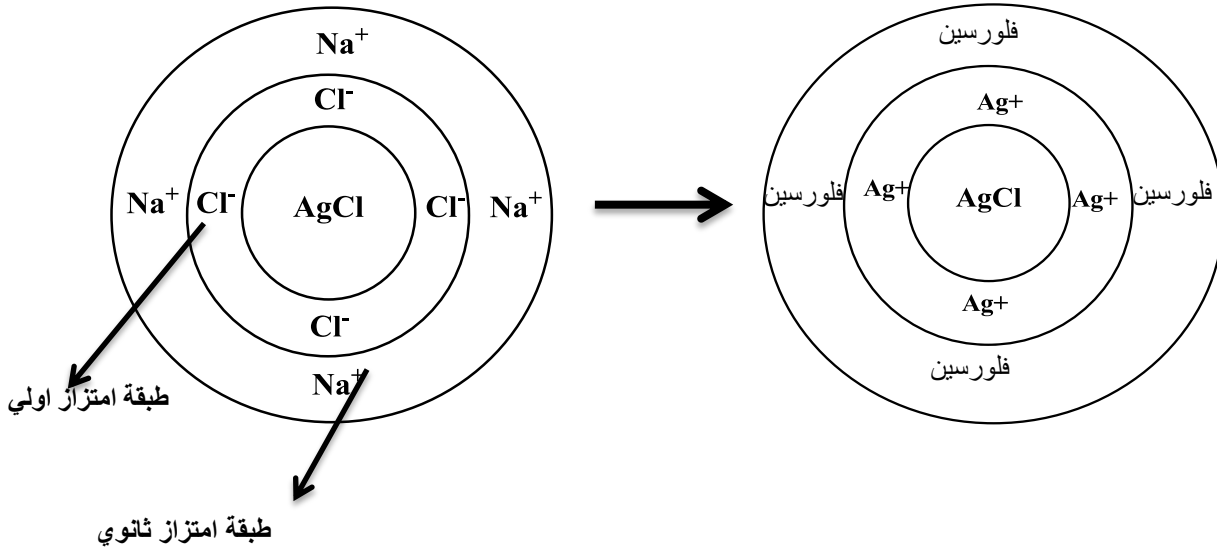
تقدير الهاليدات بطريقة فايان

تعتمد هذه الطريقة على استخدام ادلة الامتزاز التي تظهر لون معين على سطح الراسب ، وتحت ظروف معينة فان الامتزاز يحدث اثناء المعايرة عند نقطة التكافؤ وعلى ذلك يعتمد ظهور او اختفاء اللون على سطح الراسب والذي يشير الى الوصول الى نقطة التكافؤ مثل هذه الادلة هو الفلورسين.

دلائل الامتزاز :- هي اصباغ عضوية تمتز عند نقطة تكافؤ على سطح راسب معطية لون مميزا مثل الفلورسين .

الامتزاز **Adsorption** :- هو تجمع ذرات او جزيئات مادة على الطبقة السطحية لمادة اخرو والتصاقها بها كما احتفاظ الاجسام الصلبة بطبقة رقيقة من الغاز والتصاقها على السطح.

الشكل التالي يوضح عملية الامتزاز وتأثير الدليل فيها ...



طريق عمل الامتزاز :-

في حالة تخطي نقطة انتهاء التفاعل فان الراسب يمتاز ايونات الفضة امتزاز اوليا لانها من نوع ايوناته ولكن لا يمتاز NO₃ بل يمتاز ايونات الفلورسين السالبة امتزاز ثانويا وذل لشدة قابلية الراسب على امتزاز ايونات الفلورسين السالبة امتزاز ثانويا وبذلك يتجمع على سطح كلوريد الفضة نوعان من الايونات (الفضة والفلورسين) وينشأ اللون الاحمر المنسوب الى فلورسينات الفضة .

اي بمعنى اخر...

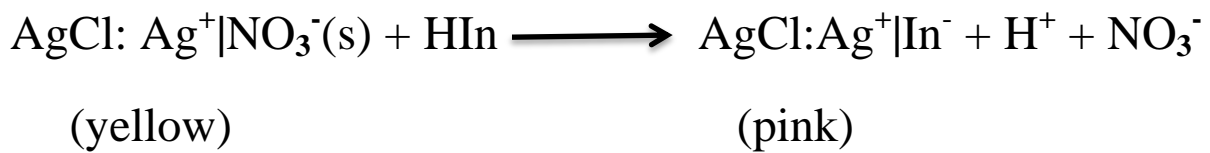
1- قبل نقطة التكافؤ يحدث امتزاز اولي الايون الكلور Cl⁻.

2- عند نقطة التكافؤ يتم امتزاز ايون الفضة Ag⁺ فيعطي ايونات ذات شحنة (+) تتجاذب مع ايونات ذات شحنة (-) للدليل (فلورسين) وهذا يدعى امتزاز ثانوي (في الامتزاز الثانوي يتغير لون الفلورسين وهذا ليكون مادة ملونة وهي تعطي الدليل على نقطة نهاية التكافؤ.

Determination of Chloride by Fajan's method

(Adsorption indicators)

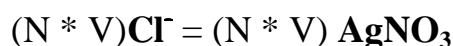
Theory:-In Fajan method, the end point is detected with a dye that imparts a distinctive color to the silver chloride precipitate. Dichlorofluorescein or Fluorescein (HIn) is commonly used as indicator. As the surface equivalence point is approached and passed, silver ion will become the primary adsorbed the surface of precipitate. The negatively charged dichlorofluorescein or Fluorescein anion (In⁻) will then on displaces the nitrate ion to become the counterion. On being adsorbed, its electronic changes so that it reflects reddish /pink light rather than yellow-green, this signals the end point.



Procedure:-

1. Transfer 5 ml volume of the NaCl or KCl solution, with a pipette, to a conical flask.
2. Add 3-5 drops Dichlorofluorescein or Fluorescein and 0.1 gm dextrin solution. The color of solution becomes yellow-green.
3. Add 0.05 M AgNO₃ from the burette gradually with continuous swirling of the solution in the conical flask and near the end point, AgNO₃ is added drop by drop. Continue the addition of AgNO₃ until appears reddish Precipitate

Calculations:- Calculate the molarity of chloride:-



Calculate PCl:-

-

Discussion:-

1. What is the HIn?
2. Define adsorbed process?
3. What is the adsorbed indicator?
4. What is the name of precipitation involved Ag?
5. Why the used indicator is called Fluorescein indicator?