

Precipitation Titrations

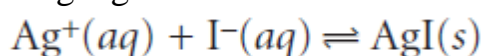
Precipitation Titrations

- Precipitation titrations are based on reactions that yield ionic compounds of limited solubility.
- Precipitation titrimetry is one of the oldest analytical techniques, dating back to the mid 1800s.
- The slow rate at which most precipitates form, however, limits the number of precipitating agents that can be used in titrations to a handful.
- We limit our discussion here to the most widely used and important precipitating reagent, silver nitrate, which is used for the determination of the halogens, the halogen like anions, mercaptans, fatty acids, and several divalent inorganic anions.
- Titrations with silver nitrate are sometimes called **argentometric titrations**.

Titration Curves

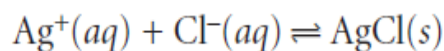
The titration curve for a precipitation titration follows the change in either the analyte's or titrant's concentration as a function of the volume of titrant. For example,

In an analysis for I^- using Ag^+ as a titrant



The titration curve may be a plot of p_{Ag} or p_I as a function of the titrant's volume.

Calculating the Titration Curve As an example, let's calculate the titration curve for the titration of 50.0 mL of 0.0500 M Cl^- with 0.100 M Ag^+ . The reaction in this case is



The equilibrium constant for the reaction is

$$K = (K_{sp})^{-1} = (1.8 \times 10^{-10})^{-1} = 5.6 \times 10^9$$

Since the equilibrium constant is large, we may assume that Ag^+ and Cl^- react completely.

By now you are familiar with our approach to calculating titration curves. The first task is to calculate the volume of Ag^+ needed to reach the equivalence point. The stoichiometry of the reaction requires that

$$\text{Moles } Ag^+ = \text{moles } Cl^-$$

or

$$M_{Ag}V_{Ag} = M_{Cl}V_{Cl}$$

Precipitation Titrations

Solving for the volume of Ag^+

$$V_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{M_{\text{Ag}}} = \frac{(0.0500 \text{ M})(50.0 \text{ mL})}{(0.100 \text{ M})} = 25.0 \text{ mL}$$

shows that we need 25.0 mL of Ag^+ to reach the equivalence point.

Before the equivalence point Cl^- is in excess. The concentration of unreacted Cl^- after adding 10.0 mL of Ag^+ , for example, is

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{\text{moles excess Cl}^-}{\text{total volume}} = \frac{M_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}} - M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0.0500 \text{ M})(50.0 \text{ mL}) - (0.100 \text{ M})(10.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 10.0 \text{ mL}} \\ &= 2.50 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

If the titration curve follows the change in concentration for Cl^- , then we calculate pCl as

$$\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-] = -\log(2.50 \times 10^{-2}) = 1.60$$

However, if we wish to follow the change in concentration for Ag^+ then we must first calculate its concentration. To do so we use the K_{sp} expression for AgCl

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Solving for the concentration of Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.50 \times 10^{-2}} = 7.2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

gives a pAg of 8.14.

At the equivalence point, we know that the concentrations of Ag^+ and Cl^- are equal. Using the solubility product expression

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

gives

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

At the equivalence point, therefore, pAg and pCl are both 4.89.

After the equivalence point, the titration mixture contains excess Ag^+ . The concentration of Ag^+ after adding 35.0 mL of titrant is

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{\text{moles excess Ag}^+}{\text{total volume}} = \frac{M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} - M_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(35.0 \text{ mL}) - (0.0500 \text{ M})(50.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 35.0 \text{ mL}} \\ &= 1.18 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Precipitation Titrations

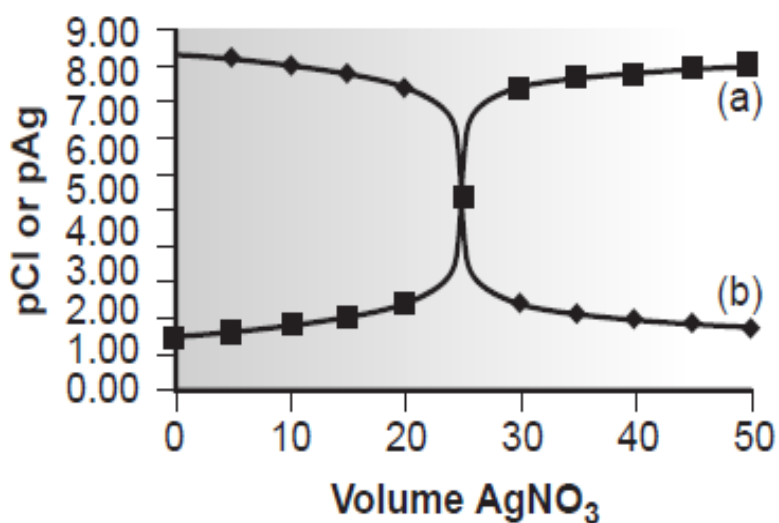
or a pAg of 1.93. The concentration of Cl^- is

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.18 \times 10^{-2}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

or a pCl of 7.82. Additional results for the titration curve are shown in Table 9.21 and Figure 9.41.

Table 9.21 Data for Titration of 50.0 mL of 0.0500 M Cl^- with 0.100 M Ag^+

Volume $AgNO_3$ (mL)	pCl	pAg
0.00	1.30	—
5.00	1.44	8.31
10.00	1.60	8.14
15.00	1.81	7.93
20.00	2.15	7.60
25.00	4.89	4.89
30.00	7.54	2.20
35.00	7.82	1.93
40.00	7.97	1.78
45.00	8.07	1.68
50.00	8.14	1.60



Precipitation titration curve for 50.0 mL of 0.0500 M Cl^- with 0.100 M Ag^+ .

(a) pCl versus volume of titrant

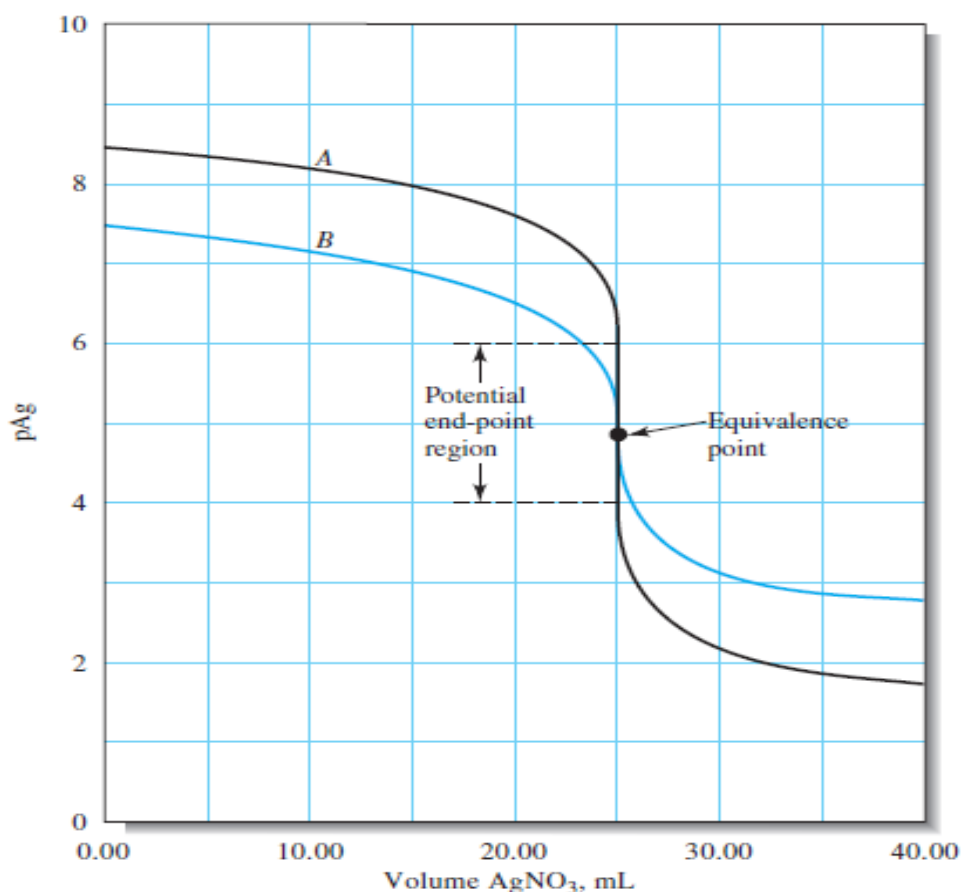
(b) pAg versus volume of titrant

Precipitation Titrations

The Effect of Concentration on Titration Curves

From table and figure below we discussed the effect of concentration on titration curves.

Changes in pAg in Titration of Cl ⁻ with Standard AgNO ₃		
Volume of AgNO ₃	pAg	
	50.00 mL of 0.0500 M NaCl with 0.1000 M AgNO ₃	50.00 mL of 0.005 M NaCl with 0.0100 M AgNO ₃
10.00	8.14	7.14
20.00	7.59	6.59
24.00	6.87	5.87
25.00	4.87	4.87
26.00	2.88	3.88
30.00	2.20	3.20
40.00	1.78	2.78

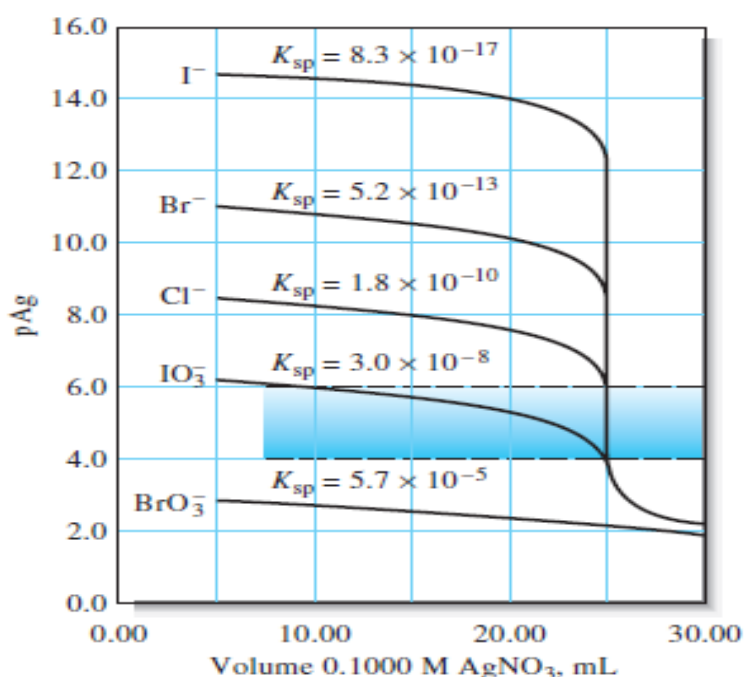


Titration curve for (A), 50.00 mL of 0.05000 M NaCl titrated with 0.1000 M AgNO₃, and (B), 50.00 mL of 0.00500 M NaCl titrated with 0.01000 M AgNO₃.

- Note the increased sharpness of the break at the end point with the more concentrated solution.

Precipitation Titrations

The Effect of Reaction Completeness on Titration Curve



Effect of reaction completeness on precipitation titration curves.
For each curve, 50.00 mL of a 0.0500 M solution of the **anion** was titrated with 0.1000 M AgNO₃.

- **Note that smaller values of K_{sp} give much sharper breaks at the end point.**

Methods for Selecting, locating and Evaluating the End Point of precipitation titration

1) Finding the End Point with a Visual Indicator:

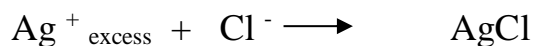
Which are included three methods?

1) Mohr method

طريقة مور لتقدير الهاليد مثل الكلوريد

تستخدم طريقة مور لتعيين نقطة النهاية في الترسيمات الترسيبية وبالتالي حساب تركيز ايون الكلوريد وذلك بالتسحيح مع محلول قياسي من نترات الفضة والدليل اللوني المستخدم في هذه الطريقة هو ايون الكرومات K_2CrO_4 .

حيث يتفاعل ايون Cl^- مع نترات الفضة $AgNO_3$ الموجودة في السحاحة مكونا راسب ابيض من كلوريد الفضة $AgCl$



Precipitation Titrations

الزيادة من ايون الفضة تتفاعل مع الدليل مكونا راسب احمر او بني محمر عند نقطة التكافؤ هو
silver – silver chromate



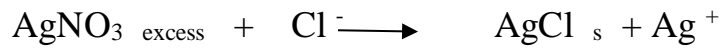
ملاحظات مهمة حول طريقة مور

(1) يجب اضافة كمية قليلة من الدليل كرومات البوتاسيوم الى المحلول الذي يحوي الايون المراد تقديره مثل الكلوريد حيث يتكون راسب بني محمر (خمري) reddish – brown من كرومات الفضة Ag_2CrO_4 وهذا الراسب دلالة نقطة النهاية او التكافؤ .
فالكميات العالية من الدليل K_2CrO_4 تمنح اللون الاصفر للمحلول وبالتالي يعتم علينا او يخفي علينا تعيين نقطة النهاية او التكافؤ لذلك تضاف كميات قليلة من الدليل

(2) طريقة تسحيح مور يجب ان تجري في وسط قاعدي بعض الشئ slightly alkaline حيث تضبط الداله الهيدروجينية على هذا الاساس , حيث ان ايون الكرومات CrO_4^{-2} هو قاعدة قرينة للحامض الضعيف K_2CrO_4 بناء على ذلك بزيادة الحامضية pH is too acidic للمحلول يصبح تركيز ايون الكرومات قليل جدا وبالتالي ينتج الراسب مبكرا اي قبل الوصول الى نقطة التكافؤ
(3) تضاف المادة sodium hydrogen carbonate للمحلول المجهول لضبط الحامضية
(4) لتلافي الخطأ الناتج من اضافة كمية كبيرة من الدليل K_2CrO_4 المذكور في الملاحظة رقم واحد تضاف زيادة من المحلول القياسي نترات الفضة الموجودة في السحاحة AgNO_3 وهذا ايضا يسبب خطأ في الحسابات لتصحيح هذا الخطأ تتم بأضافة المحلول blank titration او الصوري

طريقة فولهارد :- Volhard method

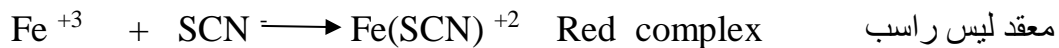
وهي ايضا تستخدم لتقدير تركيز الايونات السالبة مثل الكلوريد وهي من طرق تحديد نقطة التكافؤ في تفاعلات التسحيح الترسيبية اساس عمل فولهارد اضافة زيادة من نترات الفضة AgNO_3 الموجودة بالسحاحة الى الايون المراد تقديره (الكلوريد) .



ويسح ايون الفضة مع محلول قياسي من الثايوسيانات thiocyanate ion (- SCN) بوجود ايون الحديد الثلاثي كدليل لوني Fe^{+3}



وبوجود Fe^{+3} يعطي المحلول لون احمر مع بداية اول اضافة من ايون الثايوسيانات



Precipitation Titrations

ملاحظات مهمة :-

- (1) يتم التسحيح بطريقة فولهارد بوسط حامضي لنحصل على نقطة التكافؤ المطلوبة و لمنع ترسيب Fe^{+3} على شكل اوكسيد مائي hydrated oxid
- (2) تعتبر طريقة فولهارد غير مباشرة حيث يستخدم التسحيح الرجوعي Back-titration حيث يسحح الزيادة من الفضة مع ايون الثاوسيانات كمحلول قياسي standard solution وتحسب كميتها .
- (3) الراسب AgCl اكثر ذوبانية من راسب AgSCN لذلك
$$AgSCN + Cl^{-} \longrightarrow AgCl + SCN^{-}$$
 يحدث هذا قريب من نقطة نهاية التسحيح الرجوعي حيث زيادة من ايونات الفضة .

Fajan method (3) طريقة فايان :-

ايضا تستخدم لتقدير ايون الكلوريد بالتسحيح مع نترات الفضة لكن تحديد نقطة نهاية التفاعل تعتمد على نوع خاص من الدلائل تسمى دلائل الامتزاز . Adsorption indicator . وهي مركبات عضوية تميل الى الامتزاز على سطح الراسب المتكون من تسحيح Cl^{-} مع Ag + الصلب (AgCl) , مثال لدليل امتزاز هو الفلورسين Fluorescein . من الطبيعي الامتزاز يحدث قريب من نقطة التكافؤ ويحدث نتيجة لسببين اما نتيجة للتغير باللون او انتقال اللون من المحلول الى الصلب (الراسب) او بالعكس
مراحل عمل الدليل :-

Before end point or equivalence point (a)

في مراحل التسحيح المبكرة لايون الكلوريد مقابل نترات الفضة حيث يكون شكل دقائق سطح الراسب AgCl silver chloride غرويا colloidal سالب الشحنة لان الزيادة من ايون الكلوريد Cl^{-} تمتز على سطح الراسب وهذه الصبغة السالبة تطرد من سطح الراسب بفعل التنافر الالكتروستاتيكي ويعطي لون اصفر مخضر - yellow green للمحلول

beyond end point or equivalence point (b)

تكون دقائق سطح الراسب الغروي silver chloride محاط بالشحنة الموجبة بسبب امتزاز ايونات الفضة Ag^{+} بقوة على سطح الراسب مكونا لون وردي pink وهذا التغير باللون هو اشارة لنقطة النهاية .

Precipitation Titrations

2 Finding the End Point Potentiometrically :

(development of potentiometric ion-selective electrodes)

Another method for locating the end point of a precipitation titration is to monitor the change in concentration for the analyte or titrant using an ion-selective electrode.

PROBLEMS

Q1) In what respect is the Fajans method superior to the Volhard method for the titration of chloride ion?

Q) Why does a Volhard determination of iodide ion require fewer steps than a Volhard determination of ?

(a) carbonate ion?

(b) cyanide ion?

Quantitative Applications

Precipitation titrimetry is rarely listed as a standard method of analysis, but may still be useful as a secondary analytical method for verifying results obtained by other methods.

Analyte	Titran ^a	End Point ^b
AsO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard
Br ⁻	AgNO ₃	Mohr or Fajans
	AgNO ₃ , KSCN	Volhard
Cl ⁻	AgNO ₃	Mohr or Fajans
	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
CO ₃ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
C ₂ O ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
I ⁻	AgNO ₃	Fajans
	AgNO ₃ , KSCN	Volhard
PO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
S ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard*
SCN ⁻	AgNO ₃ , KSCN	Volhard

Precipitation Titrations

A mixture containing only KCl and NaBr is analyzed by the Mohr method. A 0.3172-g sample is dissolved in 50 mL of water and titrated to the Ag_2CrO_4 end point, requiring 36.85 mL of 0.1120 M AgNO_3 . A blank titration requires 0.71 mL of titrant to reach the same end point. Report the %w/w KCl and NaBr in the sample.

SOLUTION

The volume of titrant reacting with the analytes is

$$V_{\text{Ag}} = 36.85 \text{ mL} - 0.71 \text{ mL} = 36.14 \text{ mL}$$

Conservation of charge for the titration requires that

$$\text{Moles Ag}^+ = \text{moles KCl} + \text{moles NaBr}$$

Making appropriate substitutions for the moles of Ag^+ , KCl, and NaBr gives the following equation.

$$M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{\text{g KCl}}{\text{FW KCl}} + \frac{\text{g NaBr}}{\text{FW NaBr}}$$

Since the sample contains just KCl and NaBr, we know that

$$\text{g NaBr} = 0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}$$

and

$$M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{\text{g KCl}}{\text{FW KCl}} + \frac{0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}}{\text{FW NaBr}}$$

Solving, we find

$$(0.1120 \text{ M})(0.03614 \text{ L}) = \frac{\text{g KCl}}{74.551 \text{ g/mol}} + \frac{0.3172 \text{ g} - \text{g KCl}}{102.89 \text{ g/mol}}$$

$$4.048 \times 10^{-3} = 1.341 \times 10^{-2} (\text{g KCl}) + 3.083 \times 10^{-3} - 9.719 \times 10^{-3} (\text{g KCl})$$

$$3.691 \times 10^{-3} (\text{g KCl}) = 9.650 \times 10^{-4}$$

$$\text{g KCl} = 0.2614 \text{ g}$$

that there is 0.2614 g of KCl and

$$\text{g NaBr} = 0.3172 \text{ g} - 0.2614 \text{ g} = 0.0558 \text{ g}$$

0.0558 g of NaBr. The weight percents for the two analytes, therefore, are

$$\frac{0.2614 \text{ g KCl}}{0.3172 \text{ g}} \times 100 = 82.41\% \text{ w/w KCl}$$

$$\frac{0.0558 \text{ g NaBr}}{0.3172 \text{ g}} \times 100 = 17.59\% \text{ w/w NaBr}$$

Precipitation Titrations

The %w/w I⁻ in a 0.6712-g sample was determined by a Volhard titration. After adding 50.00 mL of 0.05619 M AgNO₃ and allowing the precipitate to form, the remaining silver was back titrated with 0.05322 M KSCN, requiring 35.14 mL to reach the end point. Report the %w/w I⁻ in the sample.

Conservation of charge for this back titration requires that

$$\text{Moles Ag}^+ = \text{moles I}^- + \text{moles SCN}^-$$

Making appropriate substitutions for moles of Ag⁺, I⁻, and SCN⁻ leaves us with

$$M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{\text{g I}^-}{\text{AW I}^-} + M_{\text{SCN}}V_{\text{SCN}}$$

Solving for the grams of I⁻, we find

$$\begin{aligned} \text{g I}^- &= (\text{AW I}^-)(M_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} - M_{\text{SCN}}V_{\text{SCN}}) \\ &= (126.9 \text{ g/mol})[(0.05619 \text{ M})(0.05000 \text{ L}) - (0.05322 \text{ M})(0.03514 \text{ L})] \\ &= 0.1192 \text{ g} \end{aligned}$$

that there is 0.1192 g of iodide. The weight percent iodide, therefore, is

$$\frac{0.1192 \text{ g}}{0.6712 \text{ g}} \times 100 = 17.76\% \text{ w/w I}^-$$