

الآية

قال تعالى :

وَ قَالَ رَبِّ أَوْزِعْنِي أَنْ أَشْكُرَ
نِعْمَتَكَ الَّتِي أَنْعَمْتَ عَلَيَّ
وَعَلَى وَالِدَيَّ وَأَنْ أَعْمَلَ
صَالِحًا تَرْضَاهُ وَأَدْخِلْنِي
بِرَحْمَتِكَ فِي عِبَادِكَ الصَّالِحِينَ



النمل الآية : 19

Dedication

To

my

beloved

family

with

love



ACKNOWLEDGEMENTs

I would like to express my deeply thanks to Dr. M. E. Abdel-Aziz, Department of Chemistry, Sudan University of Science & Technology for his supervision, guidance, constructive criticism and changing my ideas through this research project.

My thanks are also due to the family of Sudan University of Science & Technology for giving me this opportunity and funding of M.Sc. program.

Special thanks are due to all members and technical staff of the Chemistry Department, Faculty of Science (SUST) for their invaluable technical support.

Last but not least, my deepest gratitude goes to my family and my friends for helping me in one way or the other through the difficult times of the research.

And above all my special praise and unlimited thanks to Allah.

Abstract

Potassium dichromate is a powerful oxidizing agent ($E^{\circ} = 1.36 \text{ V}$) which is used for a variety of purposes in analytical chemistry. Because of its high purity (AR or GPR) and the easiness of its preparation $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ was used as primary standard.

In the present work the traditional titrimetric method between the dichromate and iron(II) which have been used in the determination of chromium and iron in both industrial potassium dichromate and iron(II) sulfate, was studied; Four redox indicators are used to detect the colour change of the indicator at the end point in presence of the background colour of chromium(III) produced as the result of the reduction of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. The precise observation of this colour change is very critical in the determination of chromium content in the analyzed sample.

Precise results were obtained in the case of phenyl anthranilic acid and phenyl aminedicarboxylic acid indicators which have high E° 1.08 and 1.12V respectively. Low results were obtained in the case of diphenylamine and sodium diphenylamine indicators, which have low E° . 0.76 and 0.98V respectively.

This result agreed well with the theory of Kolothoff for the choice of a suitable redox indicator.

In comparison of the results obtained by N-phenyl anthranilic acid and phenyl amine dicarboxylic acid indicators and those obtained by potentiometric and spectrophotometric methods, it was found that relative errors were much decreased.

These indicators have great advantage that they can be used without the addition of phosphoric acid during the titration.

الخلاصة

تعتبر ثنائي كرومات البوتاسيوم ($E^0 = 1.36V$) من أكثر العوامل المؤكسدة التي تستخدم بكثرة في مجال الكيمياء التحليلية وذلك لصفاتها القياسية الأولية، حيث تتمتع بدرجة عالية من النقاء، سواء كانت في صورتها النقية A.R أو التجارية GPR. كما يسهل تحضيرها بدرجة عالية الدقة.

في هذا البحث تمت دراسة المعايرة التقليدية بين ثاني كرومات البوتاسيوم والحديد (II) والتي تستخدم لتحديد نسبة الكروم والحديد في كثير من المجالات الصناعية.

تم تقدير الكروم والحديد في نوعين من العينات، عينة ثاني كرومات البوتاسيوم والحديد المصنعة وعينة ثاني كرومات البوتاسيوم التي تنتج من خام الكروم. تم استخدام أدلة أكسدة مختلفة في المعايرة وذلك في محاولة لحل المشكلة التي تنجم في صعوبة تحديد نقطة النهاية والتي تكون ظاهرياً نتيجة لتداخل لون الكروم (III) مع لون الدليل والتي تؤثر بدورها على تحديد نسبة الكروم في العينة.

وجد أن المشكلة تنتج لوجود فروقات في جهود الأكسدة للأدلة المستخدمة، حيث أن الدليل المثالي لهذه المعايرة وعلى حسب نظرية كالثوف يجب أن يكون جهد الأكسدة بالنسبة له يتغير بالضبط عند نقطة التكافؤ في التفاعل بين ثاني كرومات البوتاسيوم والحديد (II) وهذا التغير لا يعتمد على وسط التفاعل المستخدم ولكنه يعتمد بصورة أساسية على تغير جهد الأكسدة بالنسبة للوسط أثناء المعايرة.

وجد أن أفضل الأدلة التي يمكن استخدامها في هذه المعايرة هي دليل حمض الفينيل انثراينيك وحمض الفينيل ثنائي الكاربوكسيل والتي تتميز بأن لها جهد قطب عالي بالمقارنة مع دليل الفينيل أمين والصوديوم فينيل أمين.

عند مقارنة التحليل بالمعايرة التقليدية مع الطرق الجهدية والطيفية وجد أنه في حالة استخدام هذه الأدلة تكون نسبة الخطأ أقل ما يمكن. هذه الأدلة لها ميزة إضافية حيث يمكن استخدامها بدون إضافة حمض الفسفوريك والذي يجب أن يضاف في حالة استخدام الفينيل أمين والصوديوم فينيل أمين.

List of Content

Title	Page No.
الآية	I

.....	
.....	
Dedication	II
Acknowledgements	III
Abstract (English)	IV
Abstract (Arabic)	V
Chapter One: Introduction	
1-1 Oxidimetry	1
1-2 Chemical composition of chromites	2
1-3 Chromite world production by country	4
1-4 Chromium	7
1-4-1 Extraction	8
1-4-2 Reactions of Chromium	9
1-4-3 Uses of Chromium	9
1-4-4 Compounds of Chromium	9
1-4-5 Chromates and Dichromates	11
1-5 Methods of Determination of Chromium and Iron	12
1-5-1 Determination of Chromium	13
1-5-2 Determination of Iron	19
1-6 Examples of Redox Indicators	28
1-6-1 Diphenyl Amine	29
1-6-2 Ferroin	30
Chapter Two: Experimental	
2-1 Cleanliness of vessels	33
2-2 Preparation of chromic mixture	33
2-3 Calibration of Apparatus	33
2-3-1 Analytical balances	33
2-3-2 Graduated flasks	33
2-3-3 Burets: Micro burette 25 cm ³ volac, A, BS 846...	34
2-3-4 Pipette:- Transfer pip 10 cm ³ A, supertek	34
2-4 Preparation of Solutions	35

2-4-1 Preparation of potassium dichromate	35
2-4-2 Preparation of iron(II) sulphate	35
2-4-3 Indicators	35
2-5 Determination of Potassium Dichromate using Different Redox Indicators	36
2-6 Preparation of real sample (chromite ore)	36
2-6-1 Sampling	36
2-6-2 Decomposition with sodium peroxide	36
2-7 Confirmation of Chromium Molarity through Potentiometric Titration	38
2-8 Confirmation of Chromium concentration by using UV Spectrophotometric Method	38
2-8-1 Absorbance Measurements	38
2-8-2 Preparation of solution for calibration curve for U.V spectrophotometric determination of chromium	38
2-9 Determination of iron (II) Direct Titration	39
2-10 Confirmation of iron (II) concentration by using 1,10-Phenanthroline Method	39
2-10-1 solution	39
2-10-2 Method	40
Chapter Three: Results	
3-1 Calibration of the graduated glass ware	41
3-1-1 volumetric flask	41
3-1-2 Burette	41
3-2 Solutions concentration	41
3-3 Determination of Chromium	41
3-3-1 Back titration	41
3-4 Real sample (chrome ores GH15 (Ingassina hills)).....	42
3-5 Potentiometric titration:- For A. R. $K_2Cr_2O_7$	44
3-6 Determination of Iron (II) (Direct titration against	50

standard potassium dichromate)	
Chapter Four: Discussion	54
Conclusions.....	62
.	
References	63

List of Tables

Table No.	Title	Page No.
Table (1)	Spinel Minerals	4
Table (2)	Chromite: world production, By country	5
Table (3)	The physical and principle constants of chromium...	7
Table (4)	Hexa hydrate chromium compounds	10
Table (5)	Selected oxidation, Reduction Indicators	32
Table (6)	Standard solution for calibration curve	39
Table (7)	Solutions of iron(II) – 1,10 phenanthroline method....	40
Table (8)	Concentration of potassium dichromate using different redox indicator.....	45
Table (9)	Results of Potentiometric Titration	44
Table (10)	Result of Potassium Dichromate in 0.03 M sulphuric acid	48
Table (11)	Concentration of Fe(II) using different redox indicator	51
Table (12)	Result of spectrophotometric or determination of iron(II) with 1, 10 phenanthroline	51
Table (13)	Comparison between the results in titrimetric method and spectrophotometric with potentiometric Method...	53

List of Figures

Fig No.	Title	Page No.
Fig (1)	Potentiometric titration of Iron(II) vs $K_2Cr_2O_7$ (Normal Curve).....	45
Fig (2)	Potentiometric titration of Iron(II) vs $K_2Cr_2O_7$ (First Derivative)	46
Fig (3)	Potentiometric titration of Iron(II) vs $K_2Cr_2O_7$ (Second Derivative)... ..	47
Fig (4)	Calibration curve for $K_2Cr_2O_7$ in 0.03M H_2SO_4	49
Fig (5)	Iron(II) . 1, 10 phenanthroline spectrum	52

Sudan University of Science & Technology

[illegible]

Anomalies in the Titrimetric Determination of Chromium and total Iron in Chromium Compounds

أخطاء المعايرة التقليدية في تعيين الكروم والحديد في مركبات الكروم

A thesis submitted for the partial
fulfillment of the requirements of the M.Sc
Degree in Chem.

:By

Mohammed Sulieman Ali Eltoum
B.S.C Chem. Lab. (SUST), H.D Chem. (SUST)

Supervision

Dr. M.E. Abdel-Aziz

Aug. 2008.