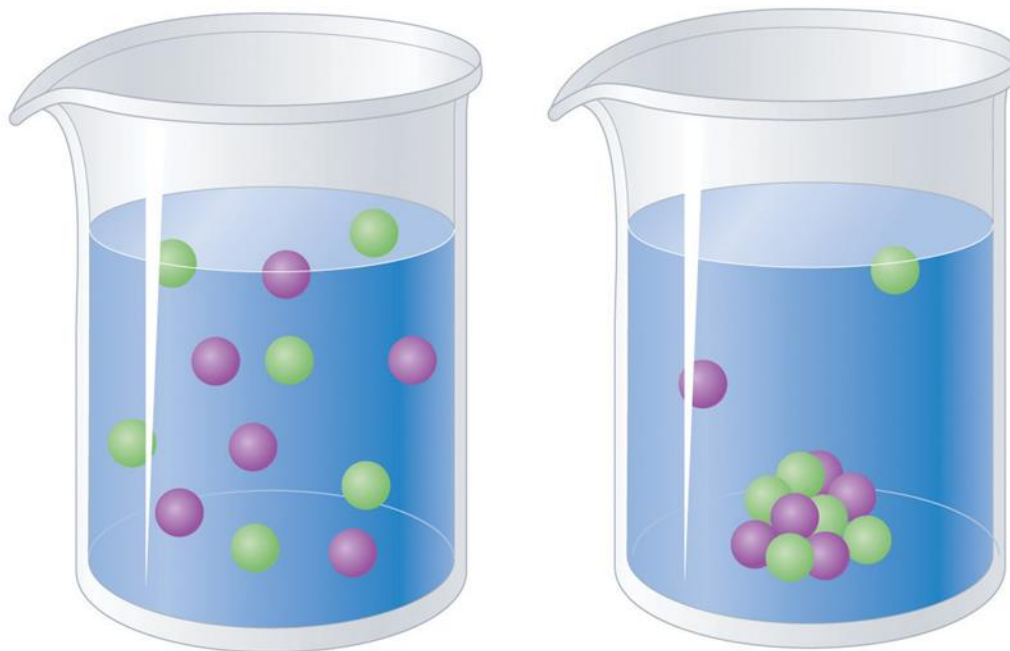


# РЕАКЦИИ НА ТАЛОЖЕЊЕ



# РЕАКЦИИ НА ТАЛОЖЕЊЕ

ТАЛОЖЕЊЕ



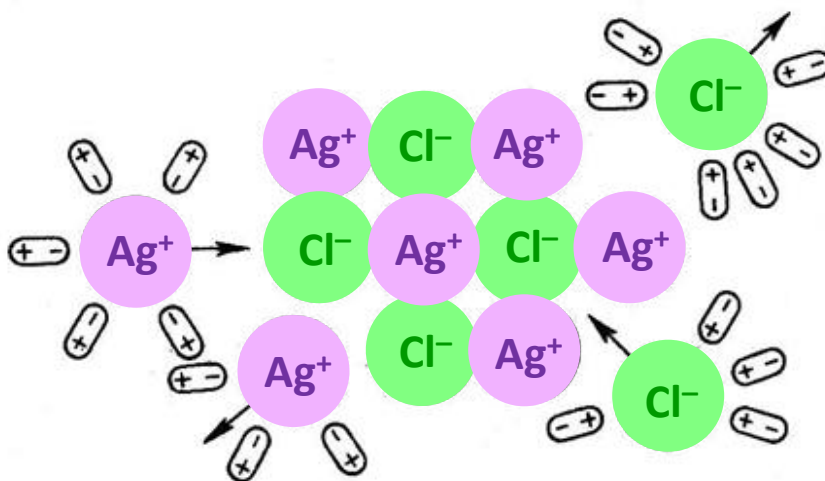
издвојување на некоја компонента од раствор, во форма на малку растворливо соединение



спротивен процес на растворање

Ако цврстата супстанца **MA** (со јонска кристална решетка), се внесе во поларен растворувач ќе почне растворање на кристалот и ќе се појават хидратизирани јони  $M^{n+}$  и  $A^{n-}$  во течната фаза.

Истовремено се одвива и спротивен процес се до воспоставување на **динамичка рамнотежа**



Шематски приказ на рамнотежа во заситен раствор од AgCl

Колку е вредноста на  $K_{sp}$  **поголема**, толку **растворливоста на талогот е поголема** и обратно

Пр.  $K_{sp}(\text{PbI}_2) = 2,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^3/\text{L}^3$

$K_{sp}(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 1,4 \cdot 10^{-97} \text{ mol}^5/\text{L}^5$   Најтешко растворлив талог

Споредувањето на  $K_{sp}$  за различни талози има смисла, само ако талозите се соединенија од **ист тип**:

**MA** – AgCl и AgBr

**M<sub>2</sub>A** – Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

**MA<sub>2</sub>** – PbI<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub>

$K_{sp}$  овозможува пресметување на:

- **растворливост** на супстанцата во вода;
- **концентрација на јоните од талогот** во заситен раствор при различни услови:
  - ✓ во чиста вода
  - ✓ во присуство на вишок на некој од јоните на талогот
  - ✓ во присуство на туѓи јони
  - ✓ при различни вредности на pH и др.

Ако се знае  $K_{sp}$  може да се пресмета конкретно:

**дали и кога** ќе дојде до талочење, **кога талочењето е практично завршено**, дали некое **разделување на јони со талочење е можно** и сл.

# Растворливост на талогот во вода

## ➤ МАСЕНА растворливост

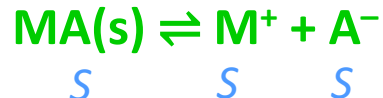
✓ маса која може да се раствори во одреден волумен растворувач (g /L)

## ➤ КОЛИЧЕСТВЕНА (моларна) растворливост (S),

✓ количество супстанца во 1 L заситен раствор (mol/L).

Растворливоста секогаш се однесува на дадена температура и на заситен раствор

При растворање на талог MA се воспоставува следната рамнотежа:



Секоја молекула од талогот MA која се раствора,  
дава еден јон M<sup>+</sup> и еден јон A<sup>-</sup>,

Значи, S молови од MA даваат S молови од M<sup>+</sup> и S молови од A<sup>-</sup>.

Затоа растворливоста (S) на талогот  
може да се изрази како  
концентрација M<sup>+</sup> или A<sup>-</sup>  
во растворот:



$$\begin{aligned} S &= [\text{M}^+] = [\text{A}^-] \\ K_{\text{sp}} &= [\text{M}^+] \cdot [\text{A}^-] = S^2 \\ S &= (K_{\text{sp}})^{1/2} \end{aligned}$$

## Влијание на заедничкиот јон врз растворливоста на талогот

Ако условите во кои се наоѓа рамнотежниот систем се променат, тогаш рамнотежата ќе се помести во оној правец кој го потпомага воспоставувањето на првобитните услови, што е во согласност со т.н. принцип на *Le Chatelier*.

Ако на малку растворливиот талог, МА, кој се наоѓа во рамнотежа се додаде вишок од едниот јон на талогот ( $M^+$  или  $A^-$ ), рамнотежата се нарушува.

$$K_{sp} = [M^+] [A^-]$$

Производот на концентрациите се зголемува, па затоа еден од јоните од заситениот раствор ќе исталожи во форма на МА, а растворливоста се намалува



Реакцијата се поместува на лево



Рамнотежата пак ќе се воспостави кога производот на концентрациите на  $Ag^+$  и  $Cl^-$  во растворот ќе ја постигнат вредноста на  $K_{sp}$

Ова е т.н. **ефект на заеднички јон** и се манифестира со **намалување** на **растворливоста на талогот** во присуство на еден од јоните на талогот, во споредба со растворливоста во чиста вода

$S$  на талогот во присуство на заеднички јон е определена со концентрацијата, на јонот од талогот кој не е во вишок

Ако се во вишок  $\text{Ag}^+$  јоните

$$S = [\text{Cl}^-] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]}$$

Ако се во вишок  $\text{Cl}^-$  јоните

$$S = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

Теоретски изгледа дека со додавање на заеднички јон , може еден од јоните сосема да исталожи

Но реално,



- Растворливоста,  $S$ , на талогот **се намалува** при додавање одредена концентрација на заеднички јон (**мал вишок**)

Примена во пракса:

- ✓ во гравиметрија (за да се намали растворливоста на талогот)
- ✓ при таложни титрации

- При додавање на нешто **поголем вишок** од заеднички јон, **растворливоста,  $S$ , не се намалува** онолку колку теоретски се очекувало

- При **голем вишок**, **растворливоста,  $S$ , се зголемува**

Причини за ова се:

1. можноста за **градење растворни комплекси** на талогот со заедничкиот јон
2. **зголемување на јонската сила,  $I$ , и намалување на активитетот,  $a$**

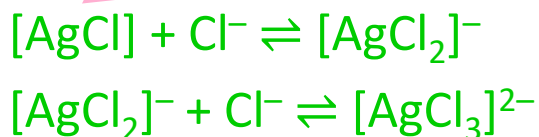
Овие две влијанија **се спротивни** од влијанието на заеднички јон

Пр. Со додавање на  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Ag}^+$  на почетокот се добива **нерастворлив талог  $\text{AgCl}$**

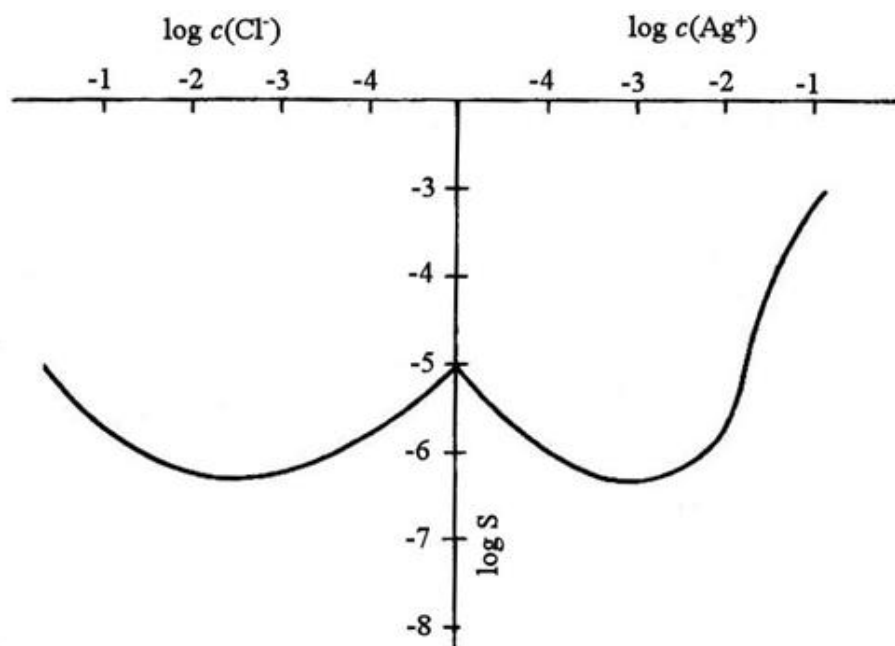
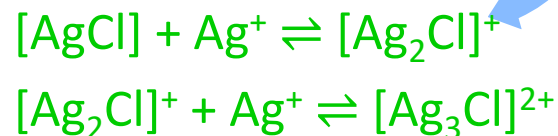


ако се зголеми концентрацијата на еден од заедничките јони над **0,004 mol/L**

**NaCl**



**AgNO<sub>3</sub>**



Растворливост на AgCl во присуство на  
вишок Ag<sup>+</sup>, односно Cl<sup>-</sup>

# Влијание на туѓи јони врз растворливоста на талогот

Експериментално е докажано дека  $S$  на талогот **се зголемува** во присуство на туѓи јони.

Ова се означува како **ефект на туѓи јони** (или ефект на сол) и има спротивно влијание врз  $S$ , од ефектот на заеднички јони

Туѓите јони не учествуваат директно во рамнотежата на растворање, но сепак влијаат на:

- ✓ **Намалување** на  $\alpha$  на јоните во растворот, заради електростатските интеракции помеѓу јоните на туѓиот електролит и јоните од талогот во растворот
- ✓ **Зголемување** на  $I$ , заради зголемување на концентрацијата на вкупни јони во растворот

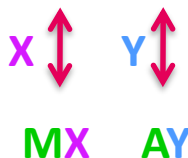
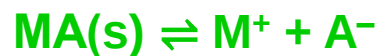


Ова предизвикува понатамошна дисоцијација на талогот,

➤  $S$  се зголемува

# Влијание на споредните реакции врз растворливоста

## ➤ Условен производ на растворливост



X и Y може да бидат молекули или јони:

- ✓ најчесто  $H^+$ ,
- ✓ реагенси за комплексирање
- ✓ оксидационо-редукциони соединенија и сл.

При споредните реакции дел од јоните на талогот се отстрануваат

➤ а тоа доведува до нарушување на рамнотежната сосотојба

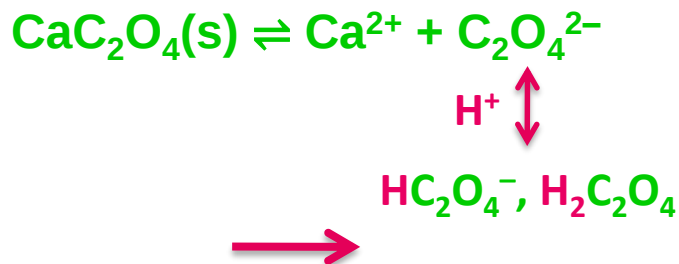
➤ Затоа мора дел од талогот да се раствори.

Тоа значи дека под влијание на споредните реакции растворливоста,  $S$  на талого се зголемува

# Влијание на pH врз растворливоста на талогот

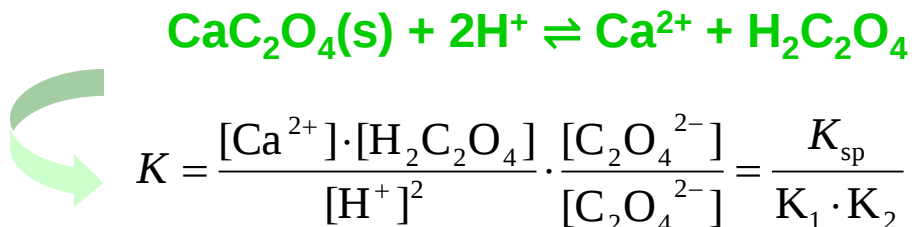
Дали киселоста на растворот ќе влијае на  $S$  на талогот, зависи од особините на анјонот во талогот

а) Анјон од талогот има базни особини (потекнува од слаба киселина):



Рамнотежата се поместува на десно, во правец на **зголемување на растворливоста** на талогот и се добиваат слабо дисоцирани соединенија.

Сумарната реакција на растворање е:



$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a}}}$$

# Влијание на формирање комплекси врз растворливоста на талогот



Рамнотежата се поместува на десно, во правец на зголемување на растворливоста на талогот и се добиваат стабилни комплекси

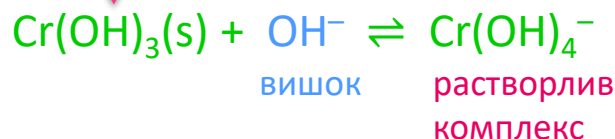
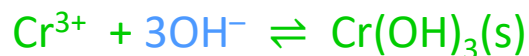
Сумарната реакција на растворање е:



# Влијание на градење комплекси со заедничкиот јон на талогот

## АМФОТЕРНИТЕ ХИДРОКСИДИ:

$\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , како и талози на некои јодиди, сулфиди, цијаниди и сл., имаат особина да реагираат со еден од сопствените јони додадени во вишок, градејќи растворни комплекси



Заедничкиот јон има **двојно дејство** врз  $S$  на талогот:

- ✓ При **ниски** концентрации ја намалува  $S$  на талогот, а
- ✓ при **високи** концентрации заради формирањето на растворни комплекси ја зголемува  $S$



# Дополнителни фактори кои влијаат на растворливоста на талогот

## ВЛИЈАНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА

$S$  на талозите се зголемува со зголемување на температурата

| Растворливост (mg/L)    | Температура, °C |      |      |             |
|-------------------------|-----------------|------|------|-------------|
|                         | 10              | 25   | 50   | 100         |
| <b>AgCl</b>             | 0,89            | 1,72 | 5,23 | <b>21,1</b> |
| <b>BaSO<sub>4</sub></b> | 2,20            | 2,80 | 3,36 | <b>3,90</b> |

Одредени талози како на пр. **AgCl**, **PbSO<sub>4</sub>**, **MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>**, **MnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>**, **ZnNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>** и др., мора да се филтрираат и испираат на собна температура

## ВЛИЈАНИЕ НА РАСТВОРУВАЧОТ

$S$  на малку растворливите талози во вода е поголема за разлика од  $S$  во органски растворувачи

| Растворливост на KClO <sub>4</sub> во различни растворувачи           |             |         |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|---------|--------|--------|
| Растворувач                                                           | <b>вода</b> | метанол | етанол | ацетон |
| Растворливост на KClO <sub>4</sub><br>(во g на 100 g заситен раствор) | <b>2,02</b> | 0,105   | 0,012  | 0,155  |

## БРЗИНА НА ОБРАЗУВАЊЕ НА ТАЛОГОТ

- Реакциите на таложење се **бавни** реакции
- Формирањето на талог може да е за неколку **минути**, или за неколку **часови**.

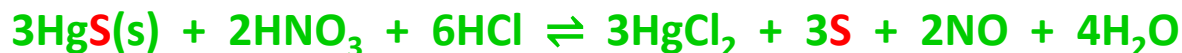
На пр. Разделување на **калциум** од **магнезиум** при таложење со  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  јоните е можно, бидејќи рамнотежата на  **$\text{CaC}_2\text{O}_4$**  се постигнува побрзо во споредба на таа за  **$\text{MgC}_2\text{O}_4$**

## ВЛИЈАНИЕ НА ОКСИДАЦИОНО-РЕДУКЦИОНАТА СОСТОЈБА

Оксидационо-редукционите реакции може да се **единствениот начин** за растворање на тешко растворливите талози

### ПРИМЕРИ:

- со промена на оксидациската состојба на **анјонот**



- или со промена на оксидациската состојба на **катјонот**



# Таложни титрации

- 1800 год. – таложна титриметрија, една од најстарите аналитички техники
  - се базира на реакции што создаваат јонски соединенија со ограничена растворливост

## УСЛОВИ:

- ✓ реакцијата треба да е брза, да се одвива по равенка и без споредни реакции
- ✓ образуваниот талог треба да е практично нерастворлив
- ✓ мора да постои погоден индикатор
- ✓ адсорпцијата на талогот да не влијае на резултатот

## НЕДОСТАТОК

бавното образување на повеќето талози, го ограничува бројот на таложни реагенси што може да се користат при овие титрации

# Таложни титрации

Најчесто користени титрациони средства за определување на соодветен тип јони

| титрант                                                | определувани јони                                                           |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| BaCl <sub>2</sub> и Ba(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                                               |
| Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>        | Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup>                                           |
| K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]                  | Zn <sup>2+</sup>                                                            |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              |
| Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>                   | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
| NaCl                                                   | Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>                                               |

# Аргентометриски титрации

ТИТРАНТ –  $\text{AgNO}_3$

ТИТРАНД – халогениди ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ),  
 $\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$

## КРИВИ НА ТИТРАЦИЈА

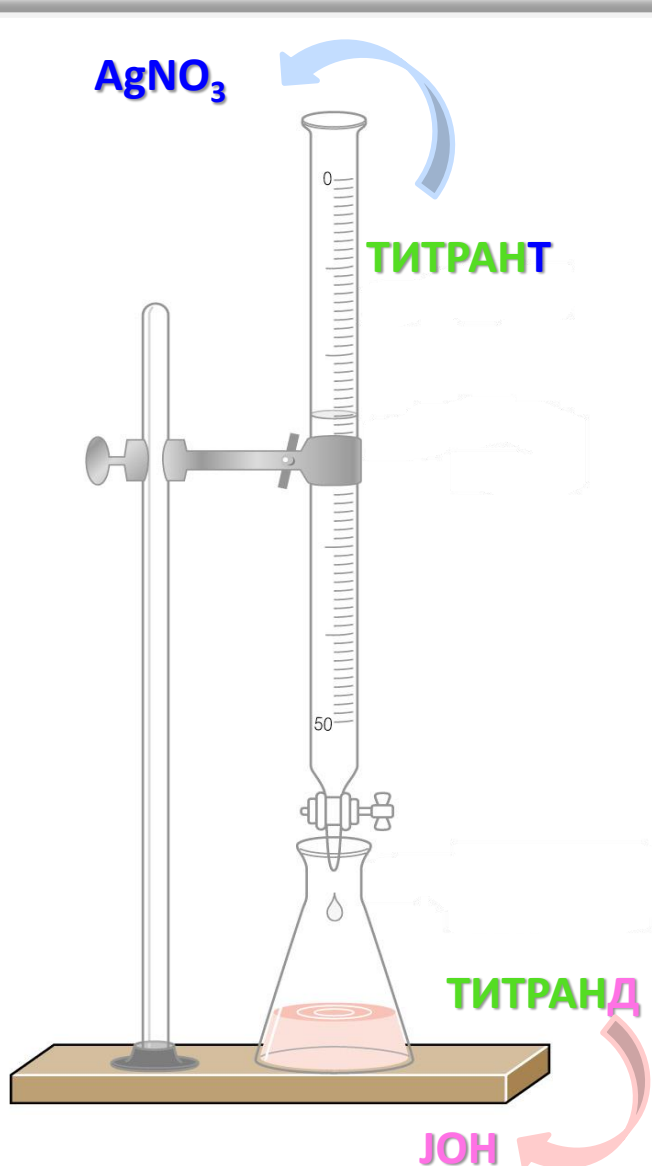


$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}} = 1,78 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

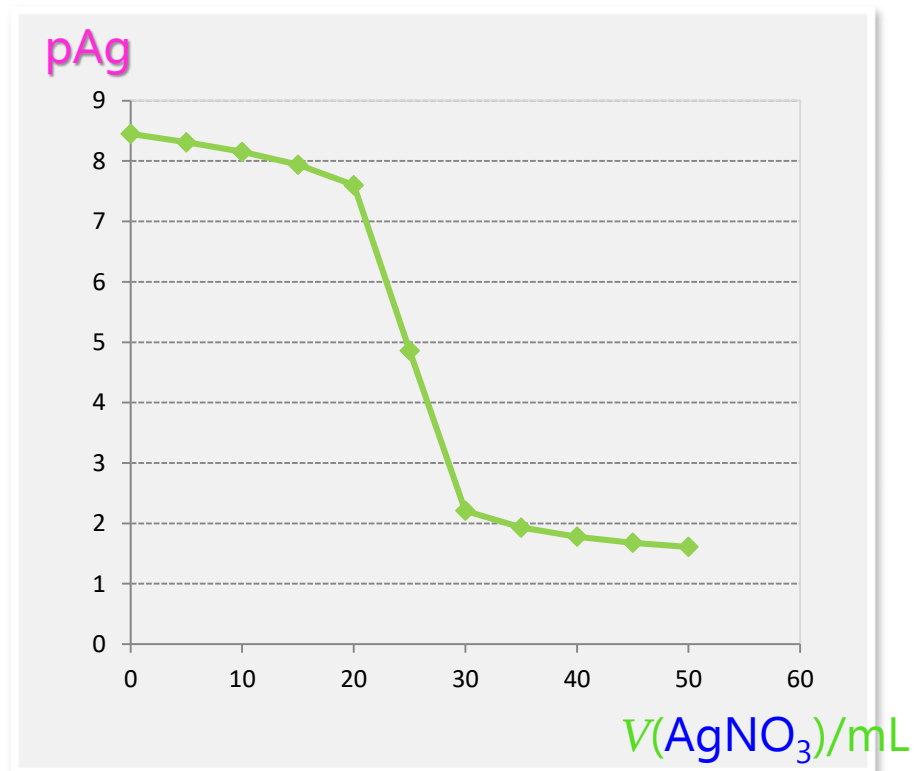
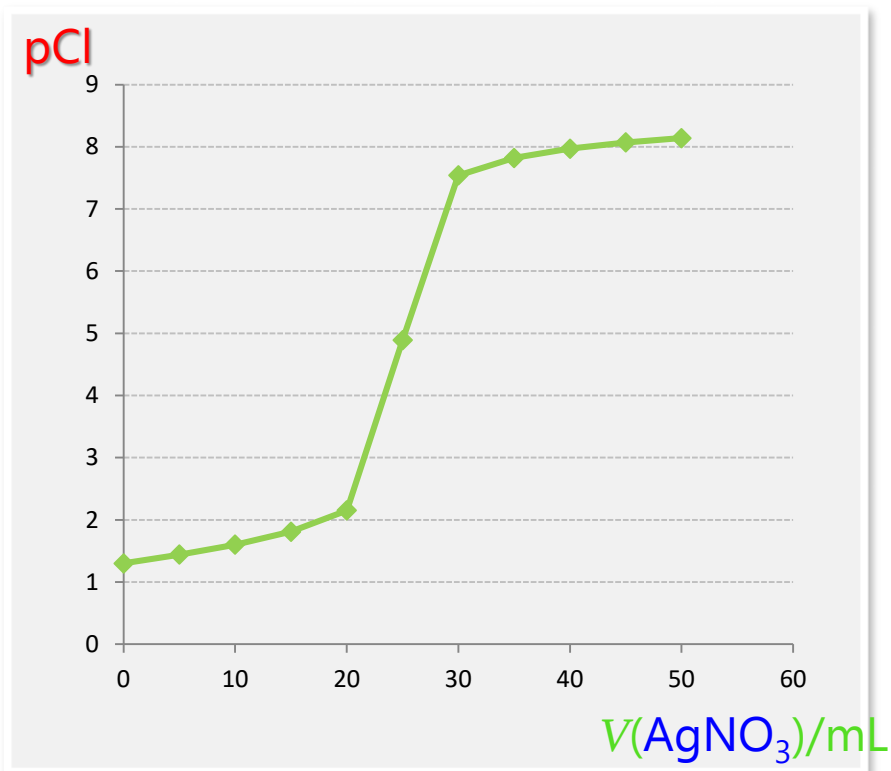
$$\text{pAg} = \text{pCl} = 4,87$$

$$\text{pAg} + \text{pCl} = \text{p}K_{\text{sp}} = 9,75$$



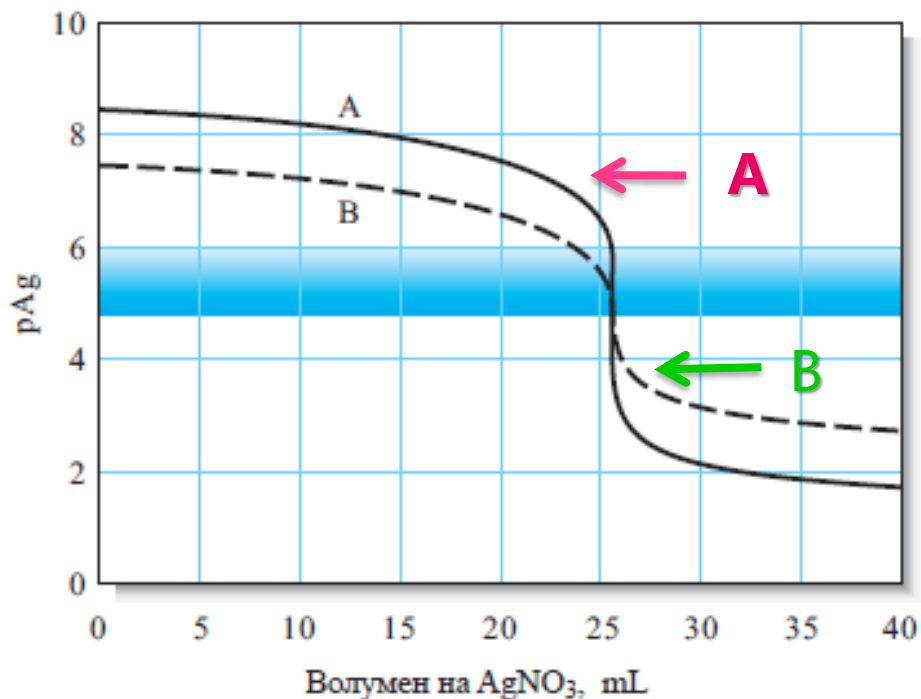
# КРИВИ НА ТИТРАЦИЈА

1. Да се скицира кривата на титрација ако 50,00 mL раствор од **NaCl** со концентрација 0,05 mol/L се титрира со **AgNO<sub>3</sub>** со концентрација 0,10 mol/L.



# Криви на титрација

Влијание на концентрацијата на титрант врз изгледот на титрационата крива

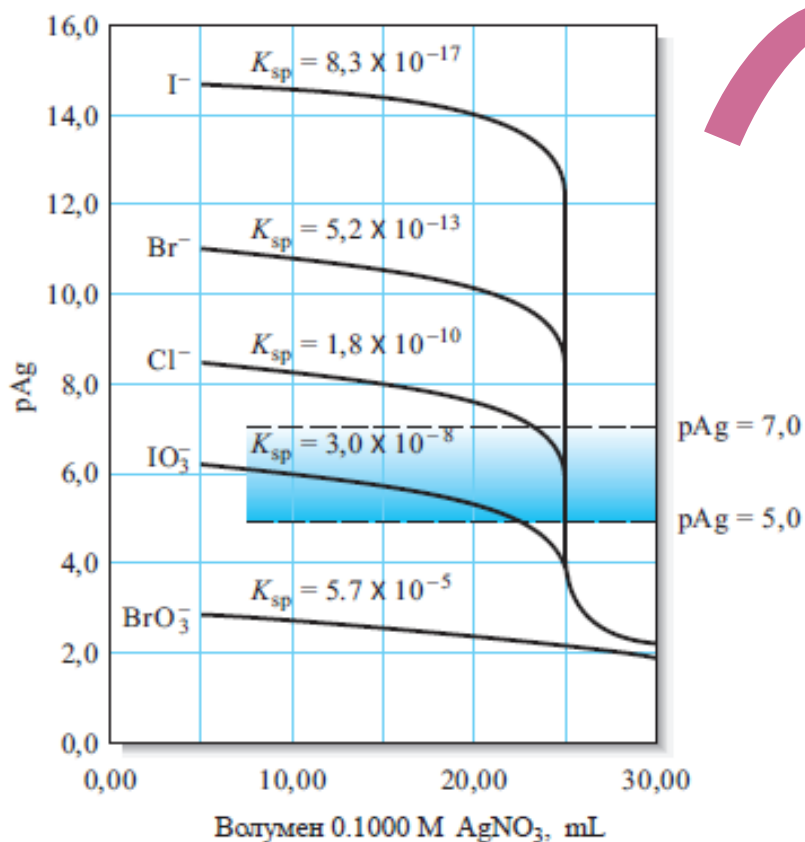


A:  $NaCl$  со  $c = 0,050 \text{ mol/L}$   
 $AgNO_3$  со  $c = 0,100 \text{ mol/L}$

B:  $NaCl$  со  $c = 0,005 \text{ mol/L}$   
 $AgNO_3$  со  $c = 0,010 \text{ mol/L}$

# Криви на титрација

Влијание на комплетноста на реакцијата врз изгледот на титрационата крива



За помали вредности на  $K_{\text{sp}}$  се добиваат многу поостри промени во З.Т.

Криви на титрација на тешко растворливи соли со  $\text{AgNO}_3$

# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

## Три типа на ЗАВРШНИ ТОЧКИ



1. ХЕМИСКИ

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИСКИ

3. АМПЕРОМЕТРИСКИ

З.Т. се карактеризира со:

- ✓ промена на бојата или
- ✓ повремено, појавување или исчезнување на заматност во растворот што се титрира

Потенциометриските З.Т. се добиваат со мерење на потенцијалот помеѓу сребрена електрода и референтна електрода чии потенцијал е константен и независен од додадениот реагенс

За да се добие амперометриска З.Т. се мери струјата генерирана помеѓу две сребрени микроелектроди во раствор на аналит и се нанесува на график како функција од волуменот на реагенсот

# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

## Три типа на ЗАВРШНИ ТОЧКИ



### 1. ХЕМИСКИ

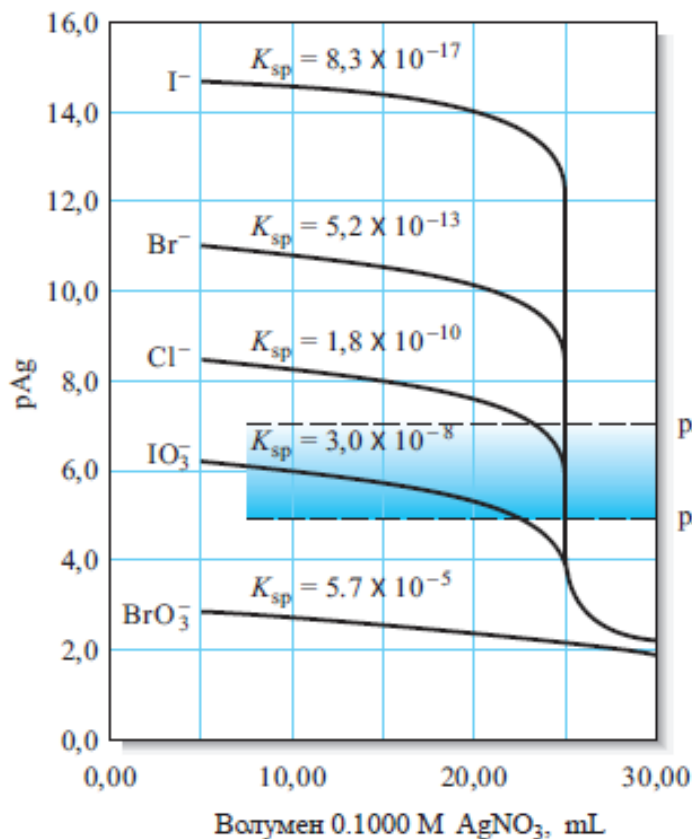
З.Т. се карактеризира со:

- ✓ промена на бојата или
- ✓ повремено, појавување или исчезнување на заматност во растворот што се титрира

Услови кои треба да ги исполнува индикаторот за да се применува во таложни титрации:

- ✓ промената на бојата треба да се појави во ограничен опсег на р-функцијата на реагенсот или анализот,
- ✓ промената на бојата треба да се случи во стрмниот дел на титрационата крива на анализот

# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка



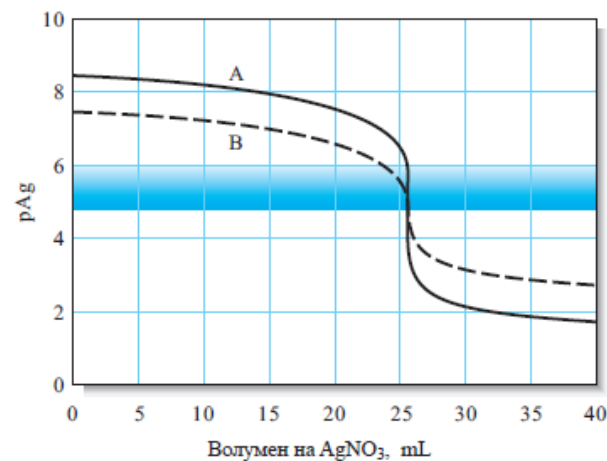
индикатор со pAg опсег од 4,0 до 6,0  
треба да дава добри резултати за Cl<sup>-</sup>

pAg = 7,0

pAg = 5,0

добра З.Т. за I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>,  
но не и за Cl<sup>-</sup>

Криви на титрација на тешко  
растворливи соли со AgNO<sub>3</sub>



# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

Во аргентометриските титрации се применуваат три вида на индикатори и според тоа постојат три методи:

- a) • МОРОВА метода
  - Образување на обоен талог

# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

Во аргентометриските титрации се применуваат три вида на индикатори и според тоа постојат три методи:

- а) • МОРОВА метода
  - б) • ФАЈАНСОВА метода
- Примена на атсорпциони индикатори

# ИЗБОР и ПРОЦЕНКА на завршната точка

Во аргентометриските титрации се применуваат три вида на индикатори и според тоа постојат три методи:

- а) • МОРОВА метода
  - б) • ФАЈАНСОВА метода
  - в) • ВОЛАРОВА метода
- Образување на обоен комплекс

а)

## • МОРОВА метода

Метода на образување на обоен талог (метода на втор талог)

➤ 1865 год. – за прв пат била опишана во од страна на **K. F. Mohr**, германски фармацевтски хемичар



Karl Friedrich Mohr  
(1806-1879)

➤ **ТИТРАНТ** –  $\text{AgNO}_3$

➤ за директно определување на:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{CN}^-$

➤ **ИНДИКАТОР** –  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  или  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (2-3 капки 20 % раствор)

титрациска реакција:  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$   
бел

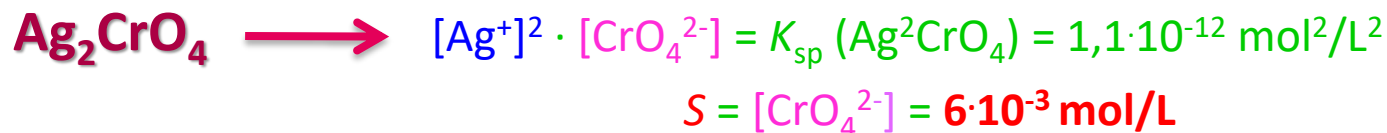
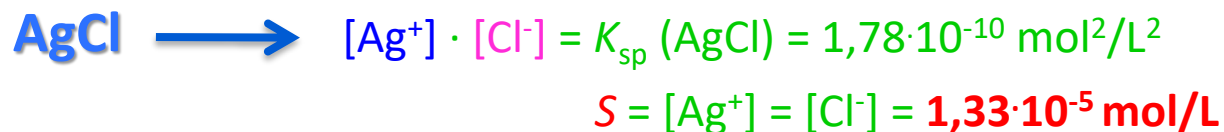
Во Е.Т.: индикаторска реакција:  $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$   
цигла-црвено



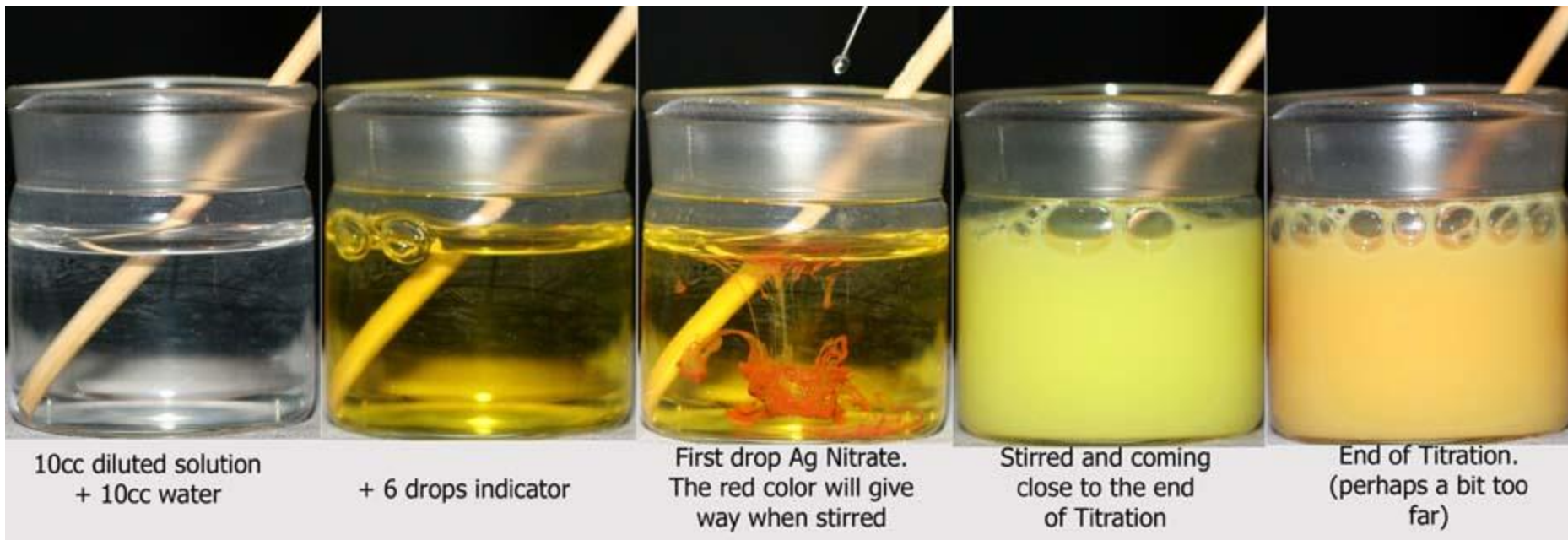
ФРАКЦИОНО ТАЛОЖЕЊЕ

a)

# • МОРОВА метода



Растворливоста на  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  е поголема од растворливостта на  $\text{AgCl}$



а)

## • МОРОВА метода

Титрацијата се изведува при pH од 7 до 10 (неутрална и слабо базна)

➤ затоа се додава  $\text{NaHCO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (боракс)

Во кисела средина (pH < 7) –  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  се раствора

$\text{CrO}_4^{2-}$  јонот е конјугирана база на слабата, хромна, киселина

➤ во кисел раствор (ако pH < 7),  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  е премала за да произведе талог во Е.Т.

Во алкална средина (pH > 10)



кафен талог

6)

## • ФАЈАНСОВА метода

Метода на атсорпциони индикатори

1926 год. – атсорпциските индикатори за прв пат биле опишани од полскиот хемичар **K. Fajans**

Таложна титрација во која се користи атсорпционен индикатор којшто во Е.Т. се атсорбира на површината на талогот што води до промена на бојата на талогот



Kazimierz Fajans  
(1887-1975)

➤ **ТИТРАНТ** –  $\text{AgNO}_3$

➤ за директно определување на:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$

Во **ИДЕАЛЕН** случај

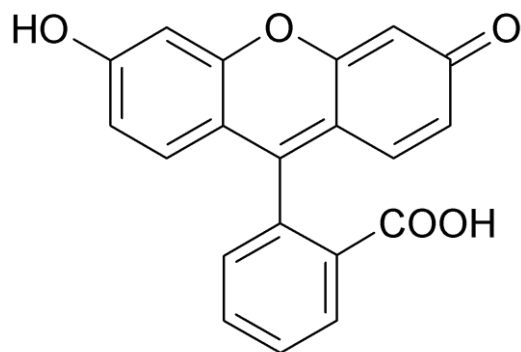
атсорпцијата (или десорпцијата) се јавува во близина на Е.Т. и дава, не само промена на бојата, туку и пренос на обојувањето од растворот на цврстата супстанца (или обратно)

➤ **ИНДИКАТОР** – адсорпционен индикатор →

органска супстанца што настојува да се адсорбира на површината на цврстите супстанции

**СЛАБИ ОРГАНСКИ КИСЕЛИНИ** –  $\text{Na}^+$  соли

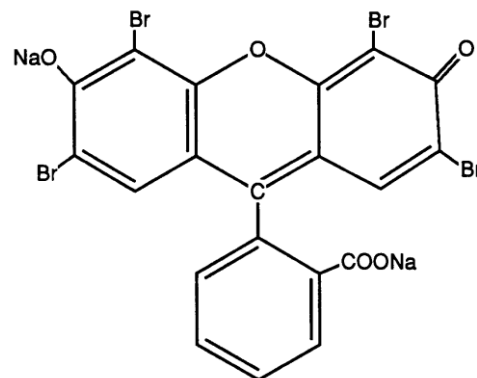
✓ **флуоресцеин** за  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$



$\text{pH} = 7 - 10$

**Е.Т.:** розов талог

✓ **еозин** за  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и  $\text{SCN}^-$ , но не за  $\text{Cl}^-$



$\text{pH} \geq 2$

**Е.Т.:** цвррно-виолетов талог

**СЛАБИ ОРГАНСКИ БАЗИ** –  $\text{Cl}^-$  соли

✓ **родамин 6G**

✓ **феносафранин**

се адсорбира на талогот од  $\text{AgCl}$  уште на почетокот

Механизмот на дејство на индикаторот зависи од електростатскиот феномен поврзан со формирањето на колоидниот талог

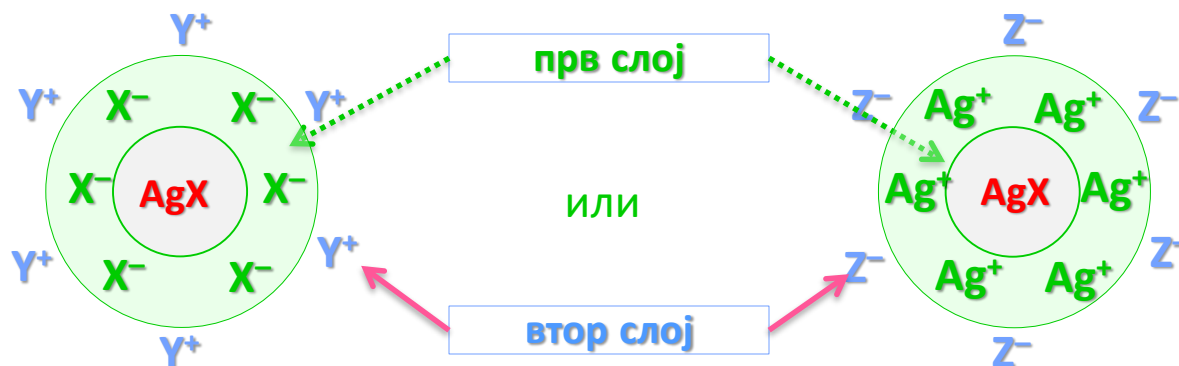
Колоидниот талог се стреми да формира **двоен електричен слој** околу честичката во тој момент кога таа се неоѓа во растворот.

**ДВОЈНИОТ ЕЛЕКТРИЧЕН СЛОЈ** се состои од:

а) **ПРВ АДСОРПЦИОНЕН СЛОЈ**: во овој слој талогот се стреми да адсорбира еден од неговите сопствени јони (јонот кој е присутен во вишок)

б) **ВТОР АДСОРПЦИОНЕН СЛОЈ**: слој кој се состои од јони со спротивен полнеж (слој на контра јони) содржи спротивно наелектризирани јони од растворот кој го опкружува

**Пример:** за колоидните талози:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgSCN}$



# Определување на **NaCl** со метод на **Фајанс**

АНАЛИТ: **NaCl**

ТИТРАНТ: **AgNO<sub>3</sub>**

ИНДИКАТОР: **Флуоресцеин**

Во **Е.Т.**  Формираниот талог од **AgCl** станува **розов**

титрациска реакција: **NaCl + AgNO<sub>3</sub> ⇌ AgCl(s) + NaNO<sub>3</sub>**

Пред да почне титрацијата: во растворот се присутни јони на **Na<sup>+</sup>**, **Cl<sup>-</sup>** и **In<sup>-</sup>**.

# ТИТРАЦИЈА

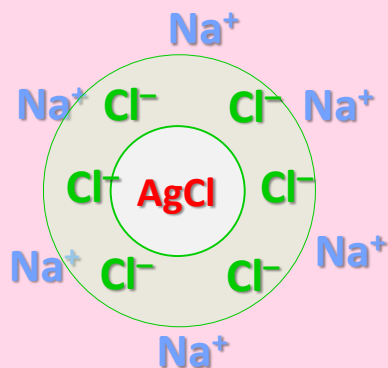
## A: Пред Е.Т.

Јони  
присутни во  
растворот:



аналит од анализ инд. титрант  
и инд.

$\text{Ag}^+$  е присутен во облик на  $\text{AgCl}$



Боја на  
талог

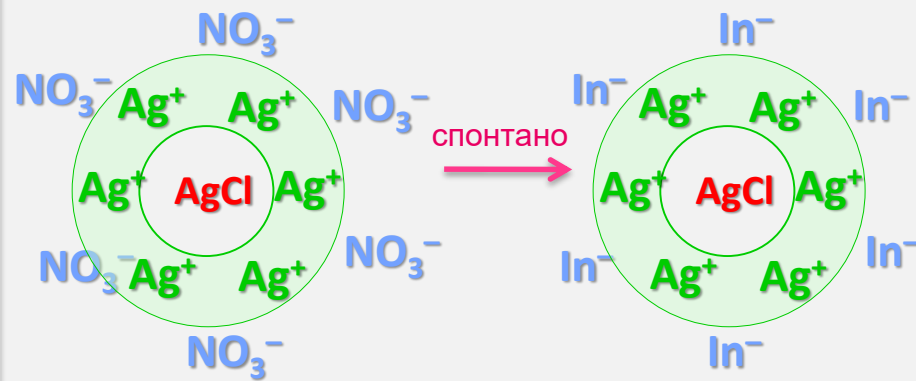
Бел талог што флуоресцира  
зелено

## B: После Е.Т.

(Првата капка вишок од  $\text{AgNO}_3$ )



титрант титрант од анализ инд.  
1 капка и инд.  
вишок



Розов талог во бледо обоен  
раствор

**A:** На почетокот на титрацијата  $\text{Cl}^-$  јоните се присутни во вишок, па затоа тие го формираат првиот слој, а во слојот на контра јони се наоѓаат јоните на  $\text{Na}^+$

# ТИТРАЦИЈА

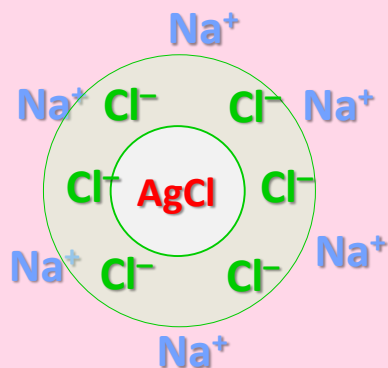
## А: Пред Е.Т.

Јони  
присутни во  
растворот:



аналит од анализ инд. титрант  
и инд.

$\text{Ag}^+$  е присутен во облик на  $\text{AgCl}$



Боја на  
талог

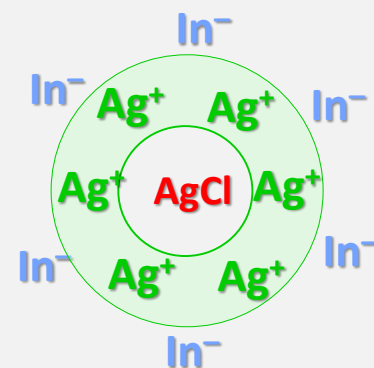
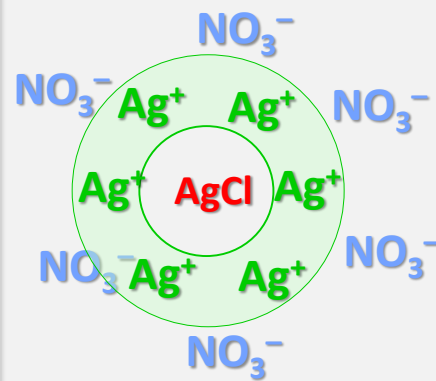
Бел талог што флуоресцира  
зелено

## В: После Е.Т.

(Првата капка вишок од  $\text{AgNO}_3$ )



титрант титрант од анализ инд.  
1 капка и инд.  
вишок



Розов талог во бледо обоен  
раствор

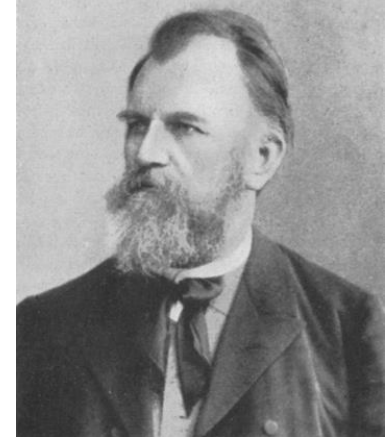
**В:** После Е.Т.,  $\text{AgNO}_3$  е присутен во вишок па  $\text{Ag}^+$  го формираат **првиот слој** {Сите ( $\text{Cl}^-$ ) јони од анализот се исталожени}. **Вториот слој** го исполнуваат  $\text{NO}_3^-$  јоните, но исто така и јоните на  $\text{In}^-$  кои многу посилено се атсорбираат за разлика од  $\text{NO}_3^-$  па затоа  $\text{In}^-$  ги заменуваат  $\text{NO}_3^-$  јоните и талогот станува розов како резултат на деформација на електронскиот сисием од индикаторскиот анјон

В)

# • ВОЛАРОВА метода

Метода на образување на обоен комплекс

1874 год. – за прв пат била опишана од страна на германскиот хемичар **J. Volhard**



Jacob Volhard  
(1834-1910)

➤ За индиректно определување на  $\text{Cl}^-$  во кисела средина, со повратна титрација

➤ **ТИТРАНТ** –  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KSCN}$  /  $\text{NH}_4\text{SCN}$

➤ **ИНДИКАТОР** –  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$

1. Се додава **вишок** од стандарден раствор од  $\text{AgNO}_3$ :

титрациска реакција:  $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{AgCl(s)} + \text{вишок на Ag}^+ \text{ јони}$   
бел

2. Титрирање на вишокот  $\text{Ag}^+$  јони со стандарден раствор на  $\text{SCN}^-$

реакција на ретитрација:  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN(s)}$

Во Е.Т.: индикаторска реакција:  $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe(SCN)}^{2+}$

раствор со **црвена** боја која се губи

## Приготвување на стандарден раствор од $\text{AgNO}_3$

- ✓ Супстанцата од која се подготвува треба да е со **р.а. чистота** (max. до 0,2 % нечистотији);
- ✓ **Сончевата светлина** го редуцира растворот од  $\text{AgNO}_3$  до  $\text{Ag}$ ,
  - и затоа треба да се заштити од сончева светлина;
- ✓ Може да се врши **прекрystalизација** на  $\text{AgNO}_3$ , ако се бара исклучителна точност при определувањето;
- ✓ Растворот може **да се стандардизира** со раствор од  $\text{NaCl}$  (се суши на  $120^\circ\text{C}$ , а како индикатор се користи  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ).

## Стандардизација на раствор од $\text{KSCN}$ / $\text{NH}_4\text{SCN}$

- ✓ Стандардизацијата се врши со стандарден раствор од  $\text{AgNO}_3$
- ✓ **Индикатор** –  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – (т.т. железна стипса) или
  - $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$  – 1 mL заситен раствор
- ✓ Се титрира до слабо **розово** обојување на растворот

# Примена на аргентометриски титрации

Табела 15-2

Типични аргентометриски методи за таложење

| Супстанции што се одредуваат                                                                                                                                                                                           | Завршна точка                                          | Забелешки                                                                                                                                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CNO <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>                                                                                                                | Волард                                                 | Отстранување на сребрената сол не е потребно                                                                                                                                                                                                |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , S <sup>2-</sup> , NCN <sup>2-</sup> | Волард                                                 | Отстранување на сребрена сол е потребно пред повратна титрација на вишокот Ag <sup>+</sup>                                                                                                                                                  |
| BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                           | Модифициран Волард                                     | Следи титрација на вишок Ag <sup>+</sup><br>$BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2BO_3^- + 5H_2O$                                                                                                                                 |
| Епоксид                                                                                                                                                                                                                | Волард                                                 | Титрација на вишокот Cl <sup>-</sup> после хидрохалогенација                                                                                                                                                                                |
| K <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                         | Модифициран Волард                                     | Таложење на K <sup>+</sup> со познат вишок на B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , додаток на вишок Ag <sup>+</sup> образува AgB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (s), и повратна титрација на вишокот |
| Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                      | $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$<br>црвен | Во неутрален раствор                                                                                                                                                                                                                        |
| Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                                                                                                                    | Атсорпционен индикатор                                 | Директна титрација со Ag <sup>+</sup>                                                                                                                                                                                                       |
| V(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , масни киселини, меркаптани                                                                                                                                                           | Електроаналитички                                      | Талог како ZnHg(SCN) <sub>4</sub> , филтрирање, растварање во киселина, додаток на вишок Ag <sup>+</sup> , повратна титрација на вишокот на Ag <sup>+</sup>                                                                                 |
| Zn <sup>2+</sup>                                                                                                                                                                                                       | Модифициран Волард                                     |                                                                                                                                                                                                                                             |
| F <sup>-</sup>                                                                                                                                                                                                         | Модифициран Волард                                     | Талог како PbClF, филтрирање, растварање во киселина, додаток на вишок Ag <sup>+</sup> , повратна титрација на вишокот Ag <sup>+</sup>                                                                                                      |