

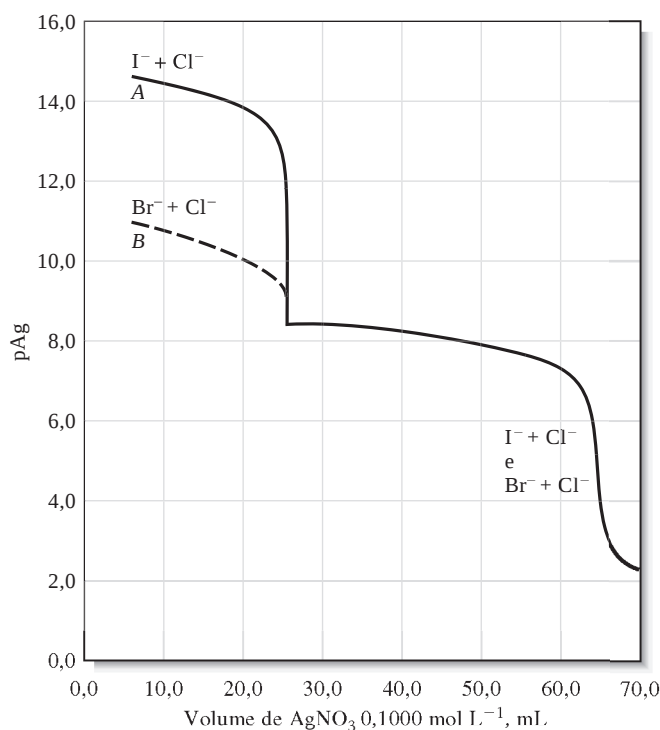


Figura 13-6 Curvas de titulação para 50,00 mL de uma solução que contém 0,0800 mol L^{-1} de Cl^- e 0,0500 mol L^{-1} de I^- ou Br^- .

Quando o íon cloreto começa a precipitar, o rápido decréscimo em pAg termina abruptamente em um nível que pode ser calculado a partir da constante do produto de solubilidade para o cloreto de prata e da concentração calculada do íon cloreto:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0533} = 3,41 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = -\log (3,41 \times 10^{-9}) = 8,47$$

Mais adições de nitrato de prata diminuem a concentração de íon cloreto, e a curva então se torna igual àquela para a titulação só de cloreto. Por exemplo, após a adição de 30,00 mL de titulante

$$c_{\text{Cl}} = [\text{Cl}^-] = \frac{50,00 \times 0,0800 + 50,00 \times 0,0500 - 30,00 \times 0,100}{50,00 + 30,00}$$

Nesse caso, os dois primeiros termos no numerador fornecem o número de milimols de cloreto e iodeto, respectivamente, e o terceiro é o número de milimols de titulante adicionado. Assim,

$$[\text{Cl}^-] = 0,0438 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1,82 \times 10^{-10}}{0,0438} = 4,16 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pAg} = 8,38$$

O restante dos pontos para esta curva podem ser calculados do mesmo modo como para a curva de titulação de cloreto somente.

A curva A na Figura 13-6, que é a titulação para a mistura cloreto/iodeto há pouco considerada, é uma combinação das curvas individuais para as duas espécies aniônicas. Os dois pontos de equivalência são evidentes. A curva B é aquela de titulação para uma mistura de íons cloreto e brometo. Claramente, a variação

associada com o primeiro ponto de equivalência torna-se menos distinta quando as solubilidades dos dois precipitados são próximas uma da outra. Na titulação brometo/cloreto, os valores de pAg iniciais são mais baixos que aqueles da titulação cloreto/iodeto porque a solubilidade do brometo de prata excede a do iodeto de prata. Após o primeiro ponto de equivalência, entretanto, quando o íon cloreto está sendo titulado, as duas curvas de titulação são idênticas.

Como mostrado na Seção 37J-2, as curvas similares àquelas na Figura 13-6 podem ser obtidas experimentalmente por medidas do potencial de um eletrodo de prata imerso na solução dos analitos. Essas curvas podem então ser empregadas para a determinação da concentração de cada um dos íons em misturas desse tipo.

13F-3 Indicadores para as Titulações Argentométricas

Três tipos de pontos finais são encontrados em titulações com nitrato de prata: (1) químico, (2) potenciométrico e (3) amperométrico. Três indicadores químicos são descritos nas seções seguintes. Os pontos finais potenciométricos são obtidos pela medida de potencial entre um eletrodo de prata e um eletrodo de referência cujo potencial é constante e independente do reagente adicionado. São obtidas curvas de titulação semelhantes àquelas apresentadas nas Figuras 13-3, 13-4 e 13-5. Os pontos finais potenciométricos são discutidos na Seção 21C. Para se obter um ponto final amperométrico, a corrente gerada entre um par de microeletrodos de prata na solução do analito é medida e representada em forma de gráfico em função do volume do reagente. Os métodos amperométricos são considerados na Seção 23B-4.

O ponto final produzido por um indicador químico consiste geralmente em uma variação de cor ou, ocasionalmente, no aparecimento ou desaparecimento de uma turbidez na solução titulada. Os requisitos para um indicador ser empregado em uma titulação de precipitação são: (1) a variação de cor deve ocorrer em uma faixa limitada da função p do reagente ou do analito e (2) a alteração de cor deve acontecer dentro da parte de variação abrupta da curva de titulação do analito. Por exemplo, na Figura 13-5 vemos que a titulação do iodeto com qualquer indicador que fornecesse um sinal na faixa de pAg de 4,0 a 12,0 daria um ponto final satisfatório. Ao contrário, um sinal de ponto final para a reação de íons cloreto seria limitado para pAg de aproximadamente 4,0 a 6,0.

Íon Cromato; O Método de Mohr

O cromato de sódio pode servir como um indicador para as determinações argentométricas de íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata para formar um precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata (Ag_2CrO_4) na região do ponto de equivalência. A concentração da prata na equivalência química em uma titulação do cloreto com o nitrato de prata é dada por

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{ps}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

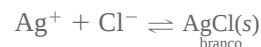
A concentração de íon cromato requerida para iniciar a formação do cromato de prata sob essas condições pode ser computada a partir da constante de solubilidade para o cromato de prata.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{ps}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

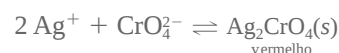
Então, a princípio, o íon cromato dever ser adicionado em uma quantidade na qual o precipitado vermelho apareça apenas após o ponto de equivalência. Na verdade, entretanto, uma concentração de íons cromato de $6,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ confere à solução uma intensa cor amarela, de maneira que a formação do cromato de prata vermelho não pode ser prontamente detectada e, por essa razão, concentrações menores de

◀ O método de Mohr foi descrito pela primeira vez em 1865 por K. F. Mohr, um químico farmacêutico alemão, que foi um pioneiro no desenvolvimento da titulometria. Com a descoberta de que o Cr(VI) é carcinogênico, atualmente o método de Mohr é raramente empregado.

◀ O método de Mohr para cloreto. Reação de titulação



Reação do indicador



íons cromato são geralmente utilizadas. Como consequência, um excesso de nitrato de prata é necessário antes que a precipitação se inicie. Um excesso adicional do reagente também deve ser adicionado para produzir cromato de prata suficiente para ser visto. Esses dois fatores geram um erro sistemático positivo no método de Mohr que se torna significativo em concentrações de reagentes menores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Uma correção para esse erro pode ser facilmente realizada por titulação de um branco constituído por uma suspensão de carbonato de cálcio livre de cloreto. Alternativamente, a solução de nitrato de prata pode ser padronizada contra o cloreto de sódio de grau padrão primário usando-se as mesmas condições da análise. Essa técnica compensa não apenas o consumo excessivo de reagente, mas também a acuidade do analista em detectar o aparecimento da cor.

A titulação de Mohr deve ser realizada em pH de 7 a 10 porque o íon cromato é a base conjugada do ácido crômico fraco. Consequentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do ponto de equivalência. Normalmente, um pH adequado é obtido saturando-se a solução do analito com hidrogênio carbonato de sódio.

Indicadores de Adsorção: O Método de Fajans

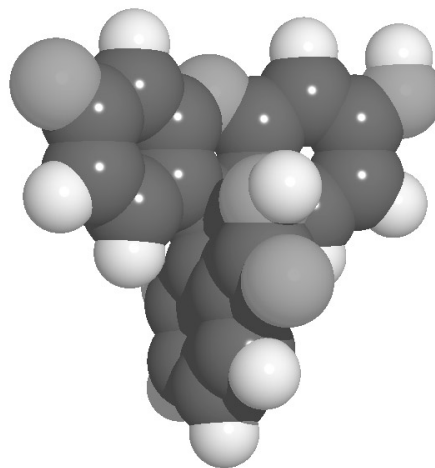
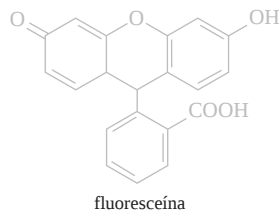
► Os indicadores de adsorção foram descritos inicialmente por K. Fajans, um químico polonês, em 1926. Seu nome é pronunciado como Fai'ians.

Um **indicador de adsorção** é um composto orgânico que tende a ser adsorvido sobre a superfície do sólido em uma titulação de precipitação. Idealmente, a adsorção (ou dessorção) ocorre próximo do ponto de equivalência e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (ou vice-versa).

A fluoresceína é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata. Em solução aquosa, a fluoresceína se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente carregados que são verde-amarelados. O íon fluoresceinato forma um sal de prata de cor vermelha intensa. Entretanto, sempre que esse corante é utilizado como indicador, *sua concentração nunca é grande o suficiente para que ele precipite como fluoresceinato de prata.*

Na fase inicial da titulação de íon cloreto com nitrato de prata, as partículas de cloreto de prata coloidal encontram-se negativamente carregadas em virtude da adsorção do excesso de íons cloreto (ver Seção 5B-2). Os ânions do corante são afastados dessa superfície por repulsão eletrostática e conferem à solução uma cor verde-amarelada. Após o ponto de equivalência, entretanto, as partículas de cloreto de prata adsorvem fortemente os íons prata e então adquirem uma carga positiva. Os ânions fluoresceinato são agora atraídos *pela camada de contra-íons* que envolve cada partícula de cloreto de prata coloidal. O resultado líquido é o aparecimento da cor vermelha do fluoresceinato de prata *na camada superficial da solução ao redor do sólido*. É importante enfatizar que a alteração da cor é um processo de *adsorção* (e não uma precipitação), porque o produto de solubilidade do fluoresceinato de prata nunca é excedido. A adsorção é reversível e o corante pode ser dessorvido em uma retrotitulação com íon cloreto.

Fórmula estrutural e modelo molecular da fluoresceína. Esse corante fortemente fluorescente tem muitas aplicações. É largamente utilizado para se estudar a circulação retinal e várias doenças envolvendo a retina. A técnica é conhecida como angiografia de fluoresceína. A fluoresceína pode ser ligada ao DNA e outras proteínas e sua fluorescência usada como sonda dessas moléculas e suas interações. A fluoresceína é também empregada como traçador de água para fornecer informações sobre a contaminação de poços subterrâneos. Além disso, ela tem sido utilizada como corante de laser.

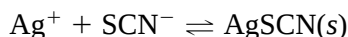




As titulações que envolvem os indicadores de adsorção são rápidas, precisas e seguras, mas sua aplicação é limitada a relativamente poucas reações de precipitação nas quais um precipitado coloidal se forma rapidamente.

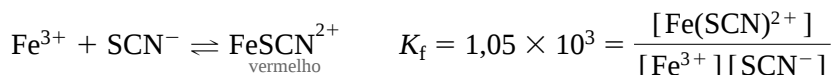
Íons Ferro(III); O Método de Volhard

No método de Volhard, os íons prata são titulados com uma solução padrão do íon tiocianato:

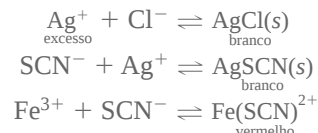


◀ O método de Volhard foi descrito pela primeira vez por Jacob Volhard, um químico alemão, em 1874.

O íon ferro(III) serve como um indicador. A solução torna-se vermelha com um leve excesso de íon tiocianato:



◀ Método de Volhard para cloreto.



A titulação deve ser realizada em solução ácida para prevenir a precipitação dos íons ferro(III) como hidróxido.

DESTAQUE 13-3

Cálculo da Concentração da Solução Indicadora

Os experimentos mostram que, em média, um observador pode detectar a cor vermelha do Fe(SCN)^{2+} somente quando sua concentração for $6,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Na titulação de 50,0 mL de Ag^+ $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ com KSCN $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, qual concentração de Fe^{3+} deveria ser empregada para reduzir o erro de titulação para próximo de zero?

Para zerar o erro de titulação, a cor do Fe(SCN)^{2+} deveria aparecer quando a concentração de Ag^+ restante na solução fosse idêntica à soma das duas espécies de tiocianato. Isto é, no ponto de equivalência

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe(SCN)}^{2+}]$$

Substituindo-se o valor da concentração detectável de Fe(SCN)^{2+} , temos

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6}$$

ou

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{SCN}^-]} = \frac{1,1 \times 10^{-12}}{[\text{SCN}^-]} = [\text{SCN}^-] + 6,4 \times 10^{-6}$$

que se rearranja para

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]^2 + 6,4 \times 10^{-6} [\text{SCN}^-] - 1,1 \times 10^{-12} &= 0 \\ [\text{SCN}^-] &= 1,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

A constante de formação para Fe(SCN)^{2+} é

$$K_f = 1,05 \times 10^3 = \frac{[\text{Fe(SCN)}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}$$

Se substituirmos agora o $[\text{SCN}^-]$ necessário para gerar uma concentração detectável de Fe(SCN)^{2+} no ponto de equivalência, obtemos

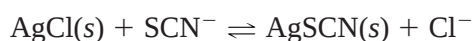
$$\begin{aligned} 1,05 \times 10^3 &= \frac{6,4 \times 10^{-6}}{[\text{Fe}^{3+}] 1,7 \times 10^{-7}} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= 0,036 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

A concentração do indicador não é crítica na titulação de Volhard. De fato, os cálculos similares àqueles apresentados no Destaque 13-3 demonstram que um erro de titulação de uma parte em mil ou menor é possível se a concentração de ferro(III) estiver entre $0,002 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,6 \text{ mol L}^{-1}$. Na prática, uma concentração de indicador maior que $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ confere cor suficiente à solução para dificultar a detecção do complexo em razão da cor amarela do Fe^{3+} . Então, são utilizadas concentrações menores (geralmente cerca de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de íons ferro(III).

► O procedimento de Volhard requer que a solução de analito seja distintamente ácida.

A mais importante aplicação do método de Volhard é na determinação indireta dos íons haleto. Um excesso medido de solução de nitrato de prata padrão é adicionado a uma amostra, o excesso de prata é determinado por retrotitulação com uma solução padrão de tiocianato. O meio fortemente ácido necessário ao procedimento de Volhard representa uma vantagem que o distingue dos outros métodos titulométricos de análise de haletos porque íons como carbonato, oxalato e arsenato (que formam sais de prata pouco solúveis em meio neutro, mas não em meio ácido) não causam interferência.

O cloreto de prata é mais solúvel que o tiocianato de prata. Consequentemente, nas determinações dos cloretos pelo método de Volhard, a reação



ocorre com extensão significativa próximo do final da retrotitulação do excesso de íon prata. Essa reação torna a localização do ponto final menos nítida, o que resulta em um consumo excessivo de íons tiocianato, que, por sua vez, conduz a menores valores para a análise de cloretos. Esse erro pode ser evitado pela filtração do cloreto de prata antes de se realizar a retrotitulação. A filtração não é necessária na determinação de outros haletos, pois estes formam sais de prata que são menos solúveis que o do tiocianato de prata.

13F-4 Aplicações das Soluções Padrão de Nitrato de Prata

A Tabela 13-3 lista algumas aplicações típicas das titulações de precipitação nas quais o nitrato de prata é a solução padrão. Na maioria desses métodos, o analito é precipitado com um excesso medido de nitrato de prata, que, por sua vez, é determinado pela titulação de Volhard com uma solução padrão de tiocianato de potássio.

TABELA 13-3

Métodos de Precipitação Argentométricos Típicos		
Substância a ser Determinada	Ponto Final	Observações
AsO_4^{3-} , Br^- , I^- , CNO^- , SCN^-	Volhard	Não requer a remoção de sais de prata
CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , CN^- , Cl^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} , S^{2-} , NCN^{2-}	Volhard	Requer a remoção de sais de prata antes da retrotitulação do excesso de Ag^+
BH_4^-	Volhard modificado	Titulação de excesso de Ag^+ como segue $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag(s)} + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Epóxido	Volhard	Titulação do excesso Cl^- seguido por hidro-halogenação
K^+	Volhard modificado	Precipitação de K^+ com excesso conhecido de $\text{B(C}_6\text{H}_5)_4^-$, adição de excesso de Ag^+ formando $\text{AgB(C}_6\text{H}_5)_4\text{(s)}$, retrotitulação do excesso
Br^- , Cl^-	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{(s)}$ vermelho	Em solução neutra
Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{2-}	Indicador de adsorção	Titulação direta com Ag^+
V(OH)_4^+ , ácidos graxos, mercaptanas	Eletroanalítico	Precipitação como ZnHg(SCN)_4 , filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+ , retrotitulação do excesso de Ag^+
Zn^{2+}	Volhard modificado	
F^-	Volhard modificado	Precipitação como PbClF , filtração, dissolução em ácido, adição de excesso de Ag^+ , retrotitulação do excesso de Ag^+