



# Volumetria de precipitação

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

# DETECÇÃO DO PONTO FINAL

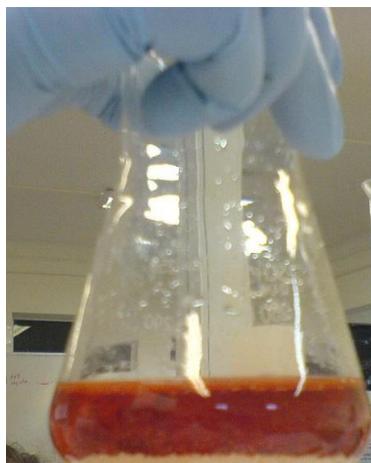
a) Formação de precipitado  
**MÉTODO DE MOHR**

b) Formação de complexos coloridos  
**MÉTODO DE VOLHARD**

c) Indicadores de adsorção  
**MÉTODO DE FAJANS**

# ÍON CROMATO - MÉTODO DE MOHR

- ✓ O cromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) como indicador
  - íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata
  - forma um **precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata** ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) na região do ponto de equivalência.



*Exemplo método de Mohr:*

<https://youtu.be/uGR5c6F5cDg?t=8>

*Profa. Francinetti V. Duarte*

*Aluna: Ana Paula Fonseca*

*UFMG*

# Princípio da técnica de Mhor

$$K_{ps} \text{ do } AgCl = 1,82 \times 10^{-10}$$

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

Precipita primeiro  
com o cloreto

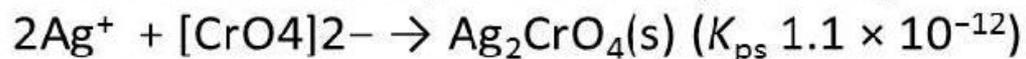
$$K_{ps} \text{ do } Ag_2CrO_4 = 1,2 \times 10^{-12}$$

$$\rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{K_{ps}}{[Ag^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3} \text{ M}$$



## Método de Karl Friedrich Mohr (1806-1879)

Indicador:  $K_2CrO_4$  (cromato de potássio)



Precipitado vermelho, distinto do  $AgCl$  (branco)

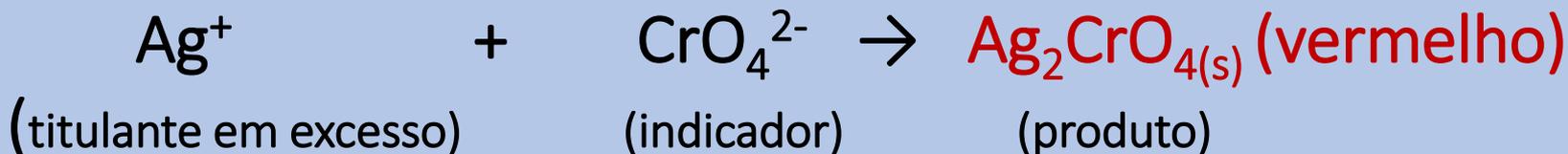
**Solução levemente ácida a neutra**

## ➤ Método de Mohr

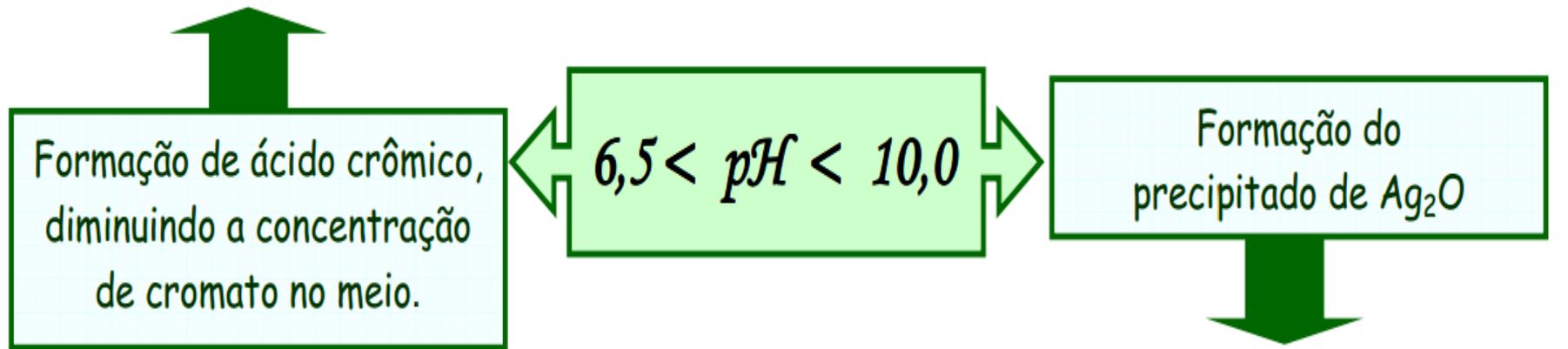
### 1) REAÇÃO DA TITULAÇÃO:



### 2) REAÇÃO DO INDICADOR:

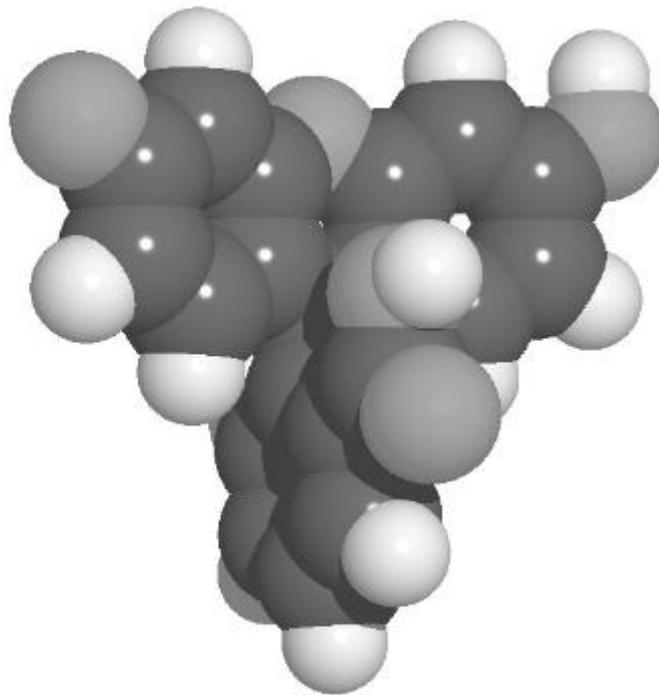
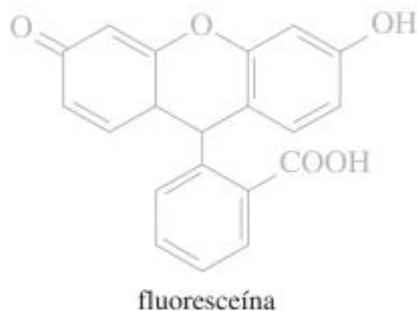


# LIMITAÇÃO DO MÉTODO de Mohr



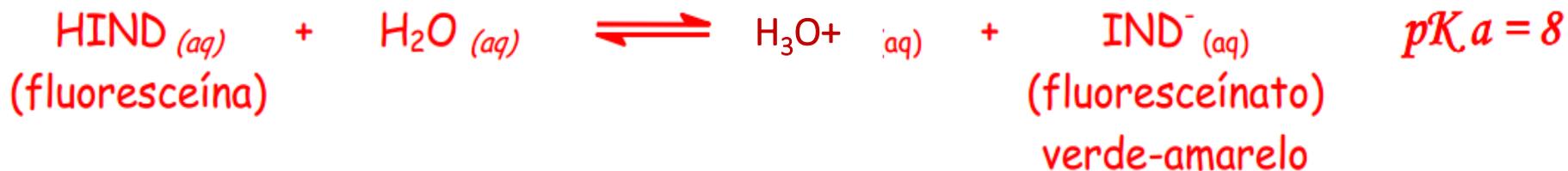
# MÉTODO DO INDICADOR DE ADSORÇÃO (MÉTODO DE FAJANS)

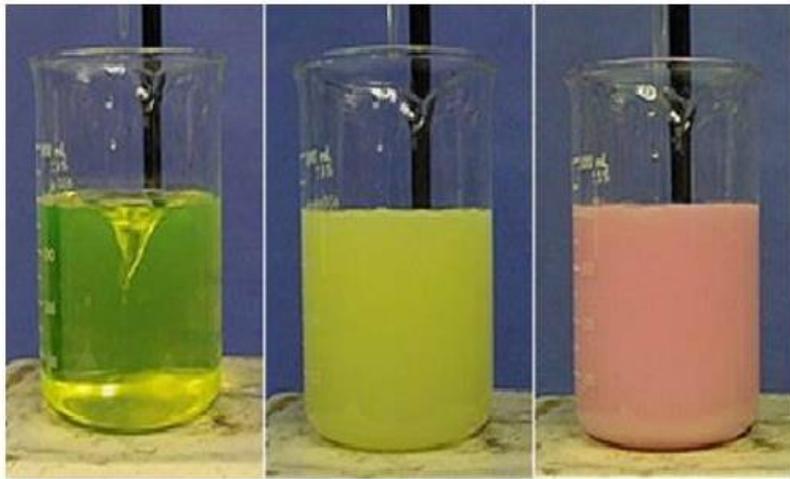
- baseado na propriedade que certos compostos orgânicos apresentam **ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo uma mudança de cor**.
- O indicador existe em solução na **forma ionizada, geralmente como um ânion**.
- A **fluoresceína** é um indicador de adsorção típico, que é útil para a titulação do íon cloreto com nitrato de prata.



## Fórmula estrutural e modelo molecular da fluoresceína.

Solução aquosa, íons fluoresceinato de carga negativa de cor **verde-amarelado**





## Método de Kazimierz Fajans (1887-1975)

Indicador de adsorção: diclorofluoresceína

Antes do ponto de equivalência - excesso de  $\text{Cl}^-$  adsorvidos na superfície do  $\text{AgCl}$  (carga negativa)

Após o ponto, passa a haver excesso de íons  $\text{Ag}^+$  na superfície do  $\text{AgCl}$  (carga positiva)

Diclorofluoresceína na forma aniônica é atraída

## ➤ Método de Fajans

(exemplo, <https://youtu.be/BoOlmt5v-bU>)

Prof. Carlos e alunos (CEDUP) em Lages, SC.

### 1) REAÇÃO DA TITULAÇÃO (antes do ponto de equivalência):



(titulante)

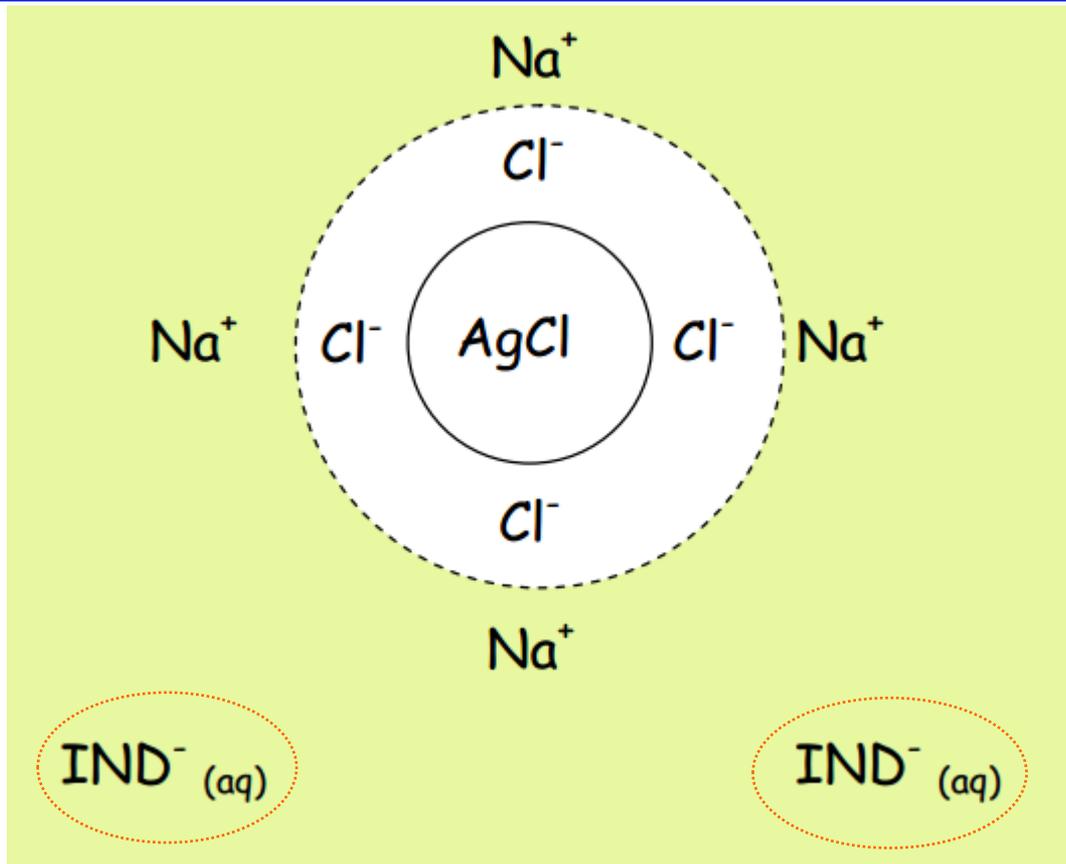
(analito excesso)

(produto)

### 2) REAÇÃO DO INDICADOR (após o ponto de equivalência):

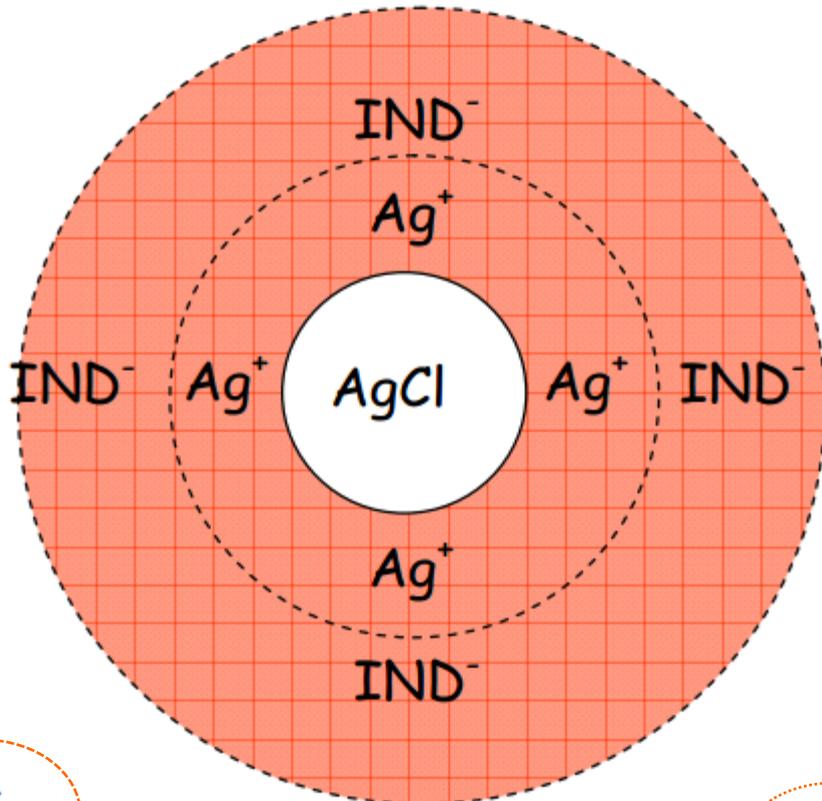
$\text{Ag}^+$  em excesso é adsorvido ao produto ( $\text{AgCl}$ ) que atrai o indicador (conferindo a cor vermelha a solução)

# ANTES DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA



- ✓ cloreto adsorvidos na 1<sup>a</sup>. camada, carga negativa ( $\text{AgCl} : \text{Cl}^-$ )
- ✓ Partículas negativas atraem cátions, 2<sup>a</sup>. camada  $\text{AgCl} : \text{Cl}^- :: \text{Na}^+$ .

# APÓS O PONTO DE EQUIVALÊNCIA

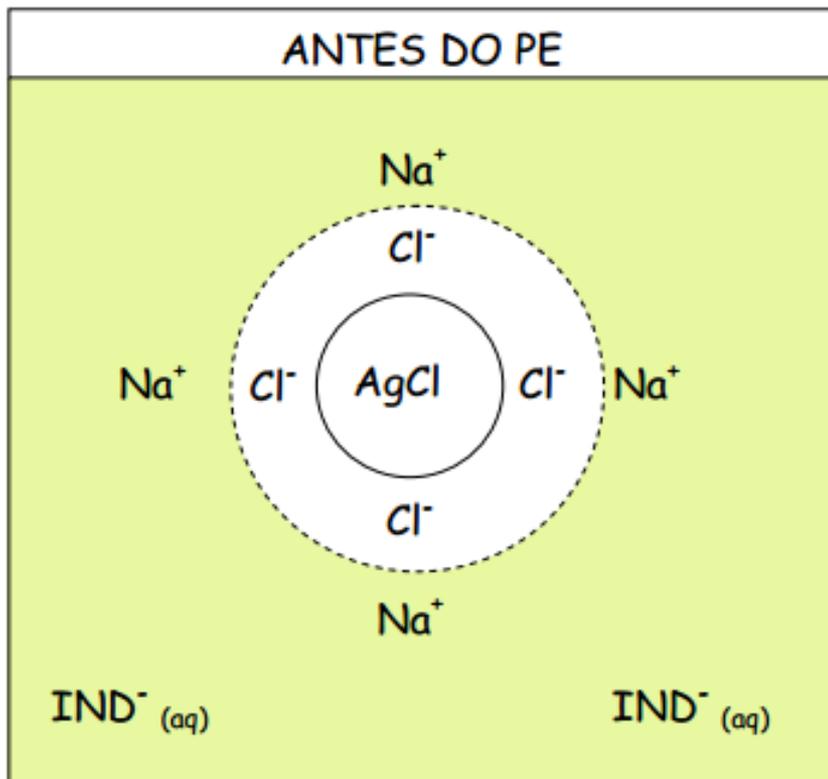


- ❖ excesso de  $\text{Ag}^+$  se adsorverá sobre o precipitado, 1ª. camada carregada +.
- ❖ Indicador (ânion) é adsorvido, formando a contra-camada.

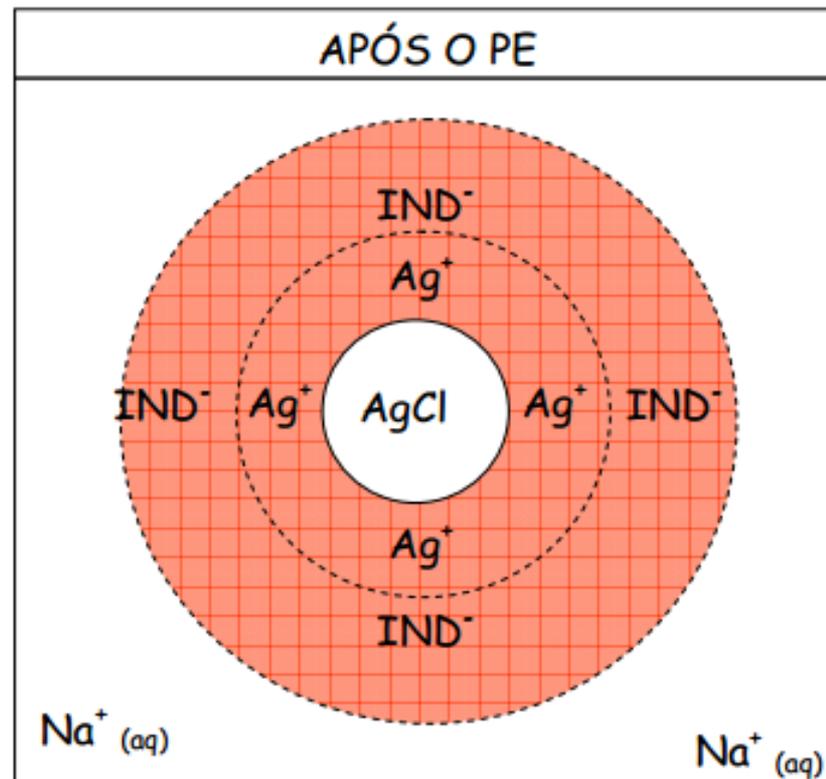


- ❖ aparecimento de uma coloração vermelha devido ao fluoresceinato de prata adsorvido na camada superficial da solução ao redor do sólido.

# RESUMINDO...



Solução Verde-amarelo



Coloração vermelha devido ao fluoresceinato de prata adsorvido na camada superficial da solução ao redor do sólido.

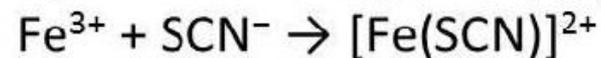
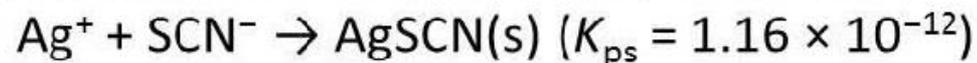
# ÍONS FERRO (III): MÉTODO DE VOLHARD

- **procedimento indireto** para a determinação de íons que precipitam com prata, como por exemplo:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .
- Neste procedimento, **adiciona-se um excesso de uma solução de nitrato de prata** à solução contendo o íon.
- O excesso da prata é em seguida determinado por meio de uma titulação, **com uma solução padrão de tiocianato de potássio ou de amônio, usando-se íons  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador.**



## Método de Jacob Volhard (1834-1910)

titulação de retorno do excesso de  $\text{Ag}^+$  com  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , e  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  como indicador. Cor vermelha no ponto final:



## Método de Volhard

(determinação de Brometo <https://youtu.be/i6TbN-d-mak>)

Prof.a Francinetti V. Duarte

Aluna: Ana Paula Fonseca

UFMG

1) Reação do  $\text{Cl}^-$  com excesso  $\text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ )



2) Titulação do excesso de  $\text{Ag}^+$  na solução



(titulante de concentração conhecida)

3) Reação do indicador com o excesso de  $\text{SCN}^-$  (após P.E.)





- ✓ O ponto final da titulação é **detectado pela formação do complexo vermelho**, solúvel, de ferro com tiocianato, o qual ocorre logo ao primeiro excesso de titulante:



➤ O indicador é uma solução concentrada ou saturada de alúmen férrico,  $[\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ , em ácido nítrico 20%, que ajuda a evitar a hidrólise do íon  $\text{Fe}^{3+}$ .

➤ O  $\text{AgSCN}$  é menos solúvel do que o  $\text{AgCl}$ , então a espécie  $\text{SCN}^-$  pode reagir com o  $\text{AgCl}$ , dissolvendo-o lentamente.



- Por esta razão, o precipitado de  $\text{AgCl}$  deve ser removido da solução antes da titulação com o tiocianato.
- Como esse procedimento levaria a alguns erros, uma alternativa é adicionar uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo o  $\text{AgCl}$  precipitado e agitar.
- O nitrobenzeno é um líquido orgânico insolúvel em água, o qual formará uma película sobre as partículas de  $\text{AgCl}$  impedindo-as de reagirem com o tiocianato