



Volumetria de precipitação

Profa. Dra. Mariza Pires de Melo

DETECÇÃO DO PONTO FINAL

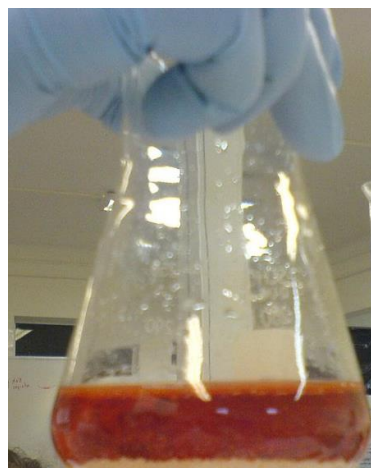
a) Formação de precipitado
MÉTODO DE MOHR

b) Formação de complexos coloridos
MÉTODO DE VOLHARD

c) Indicadores de adsorção
MÉTODO DE FAJANS

ÍON CROMATO - MÉTODO DE MOHR

- ✓ O cromato de sódio (Na_2CrO_4) como indicador
 - íons cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata
 - forma um **precipitado vermelho-tijolo de cromato de prata** (Ag_2CrO_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

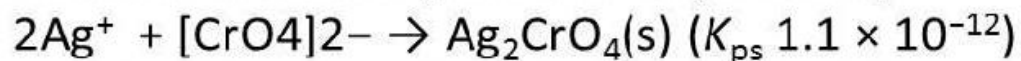
$$K_{ps} \text{ do } Ag_2CrO_4 = 1,2 \times 10^{-12}$$

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



Método de Karl Friedrich Mohr (1806-1879)

Indicador: K_2CrO_4 (cromato de potássio)

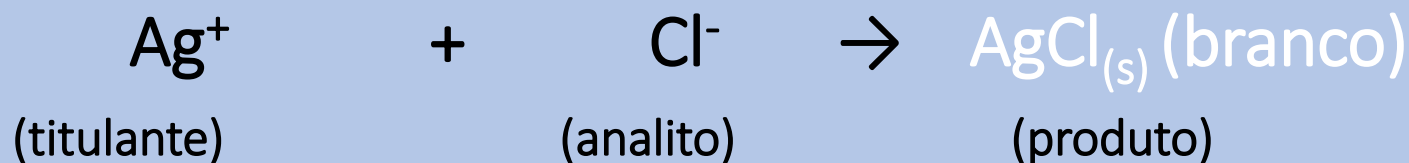


Precipitado vermelho, distinto do $AgCl$ (branco)

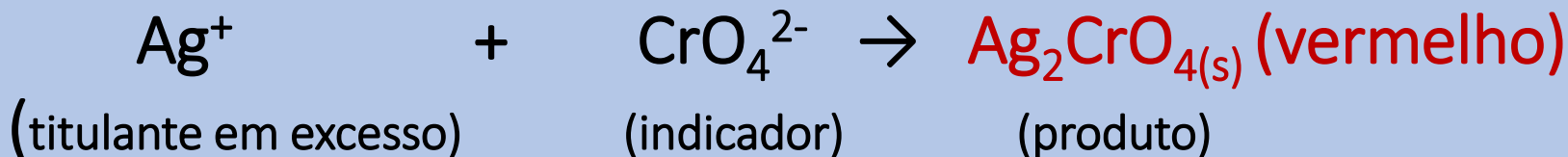
Solução levemente ácida a neutra

➤ Método de Mohr

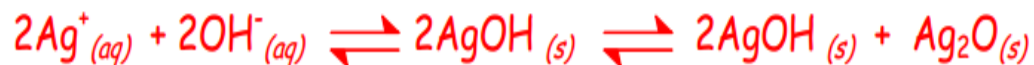
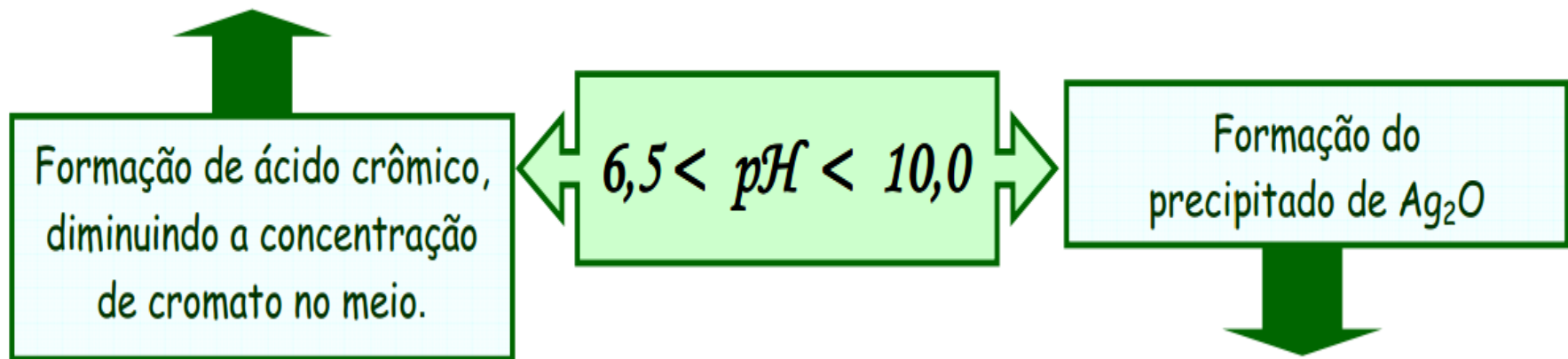
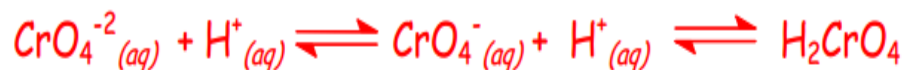
1) REAÇÃO DA TITULAÇÃO:



2) REAÇÃO DO INDICADOR:

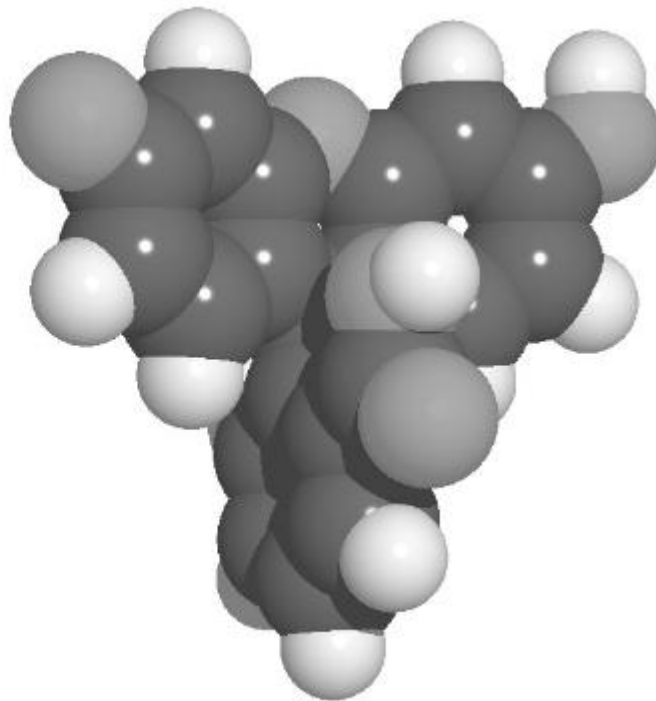
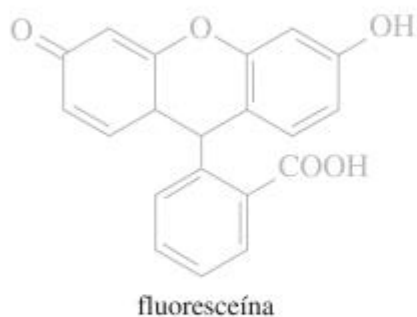


LIMITAÇÃO DO MÉTODO de Mohr



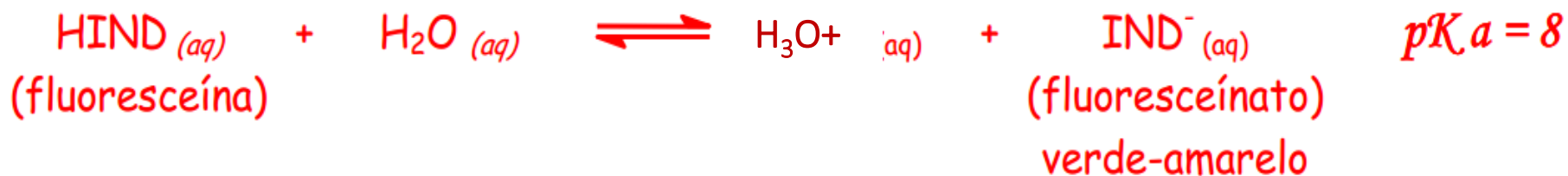
MÉTODO DO INDICADOR DE ADSORÇÃO (MÉTODO DE FAJANS)

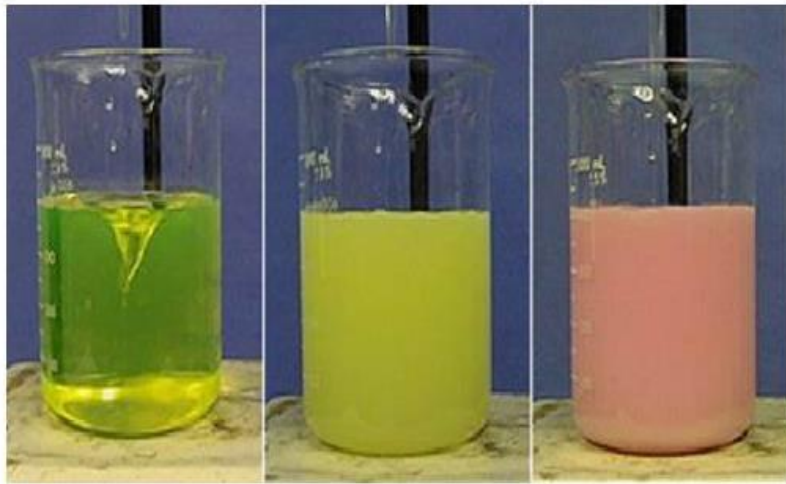
- baseado na propriedade que certos compostos orgânicos apresentam **ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo uma mudança de cor**.
- O indicador existe em solução na **forma ionizada, geralmente como um ânion**.
- A **fluoresceína** é um indicador de adsorção típico, que é útil 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 Cl^- adsorvidos na superfície do AgCl (carga negativa)

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

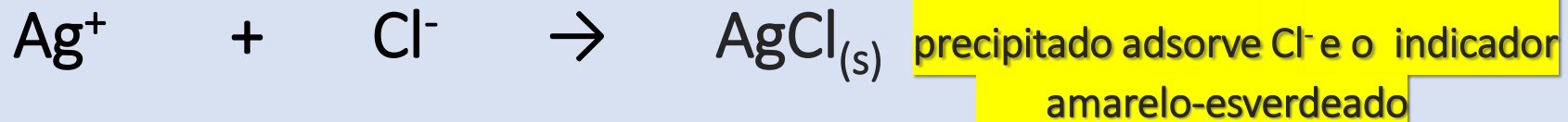
Diclorofluoresceína na forma aniônica é atraída

➤ 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)

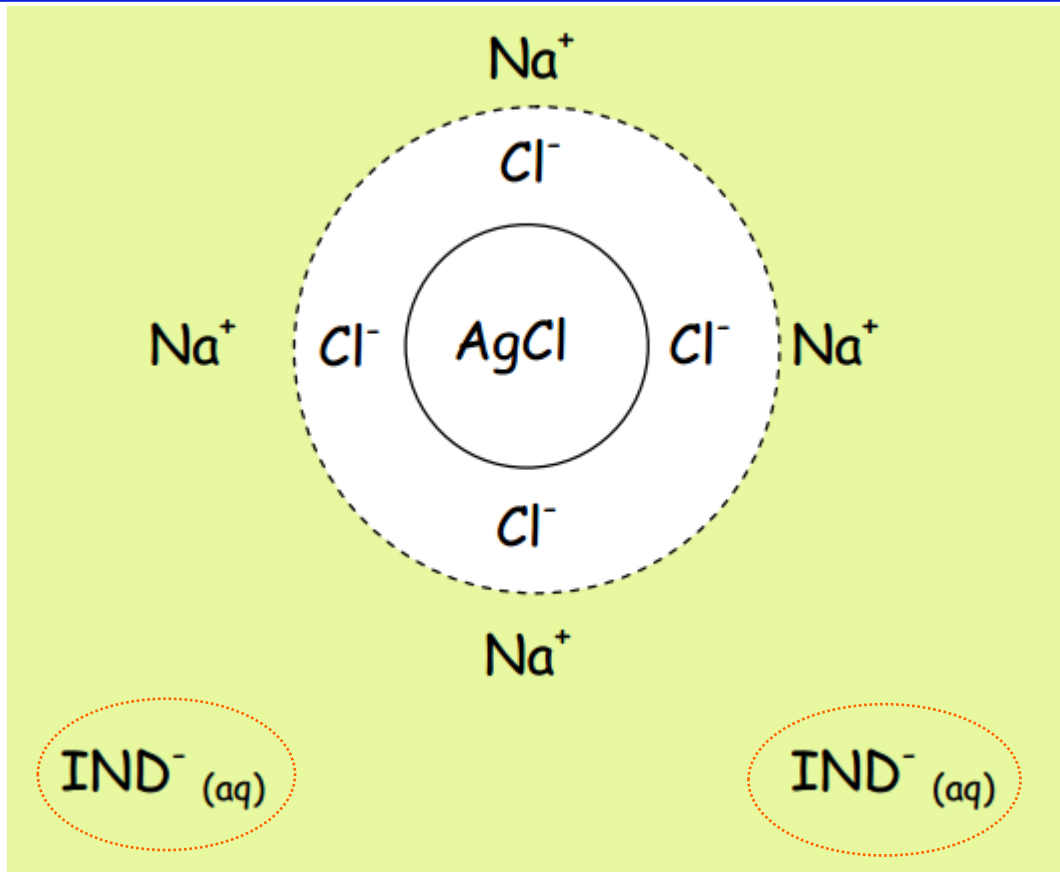
(analito excesso)

(produto)

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

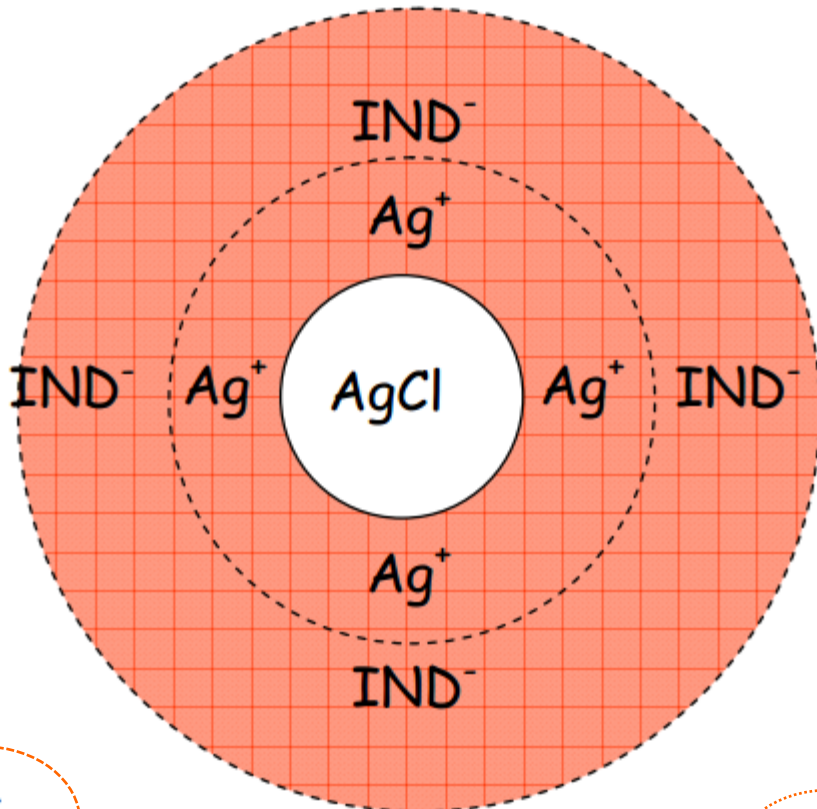
Ag^+ em excesso é adsorvido ao produto (AgCl) que atrai o indicador (conferindo a cor vermelha a solução)

ANTES DO PONTO DE EQUIVALÊNCIA



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

APÓS O PONTO DE EQUIVALÊNCIA

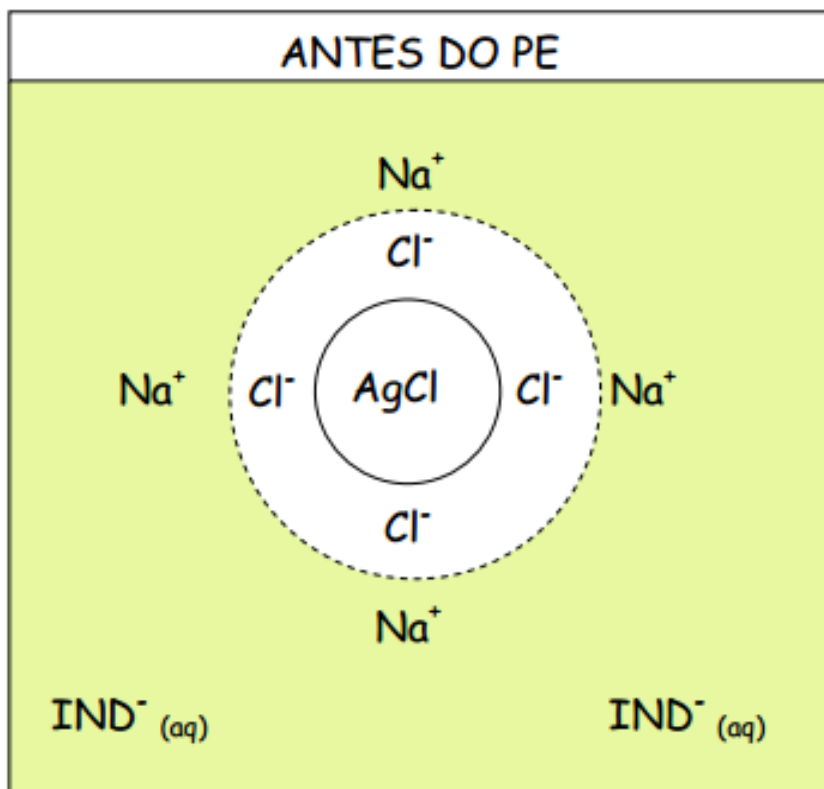


- ❖ excesso de Ag^+ se adsorverá sobre o precipitado, 1ª. camada carregada +.
- ❖ Indicador (ânion) é adsorvido, formando a contra-camada.

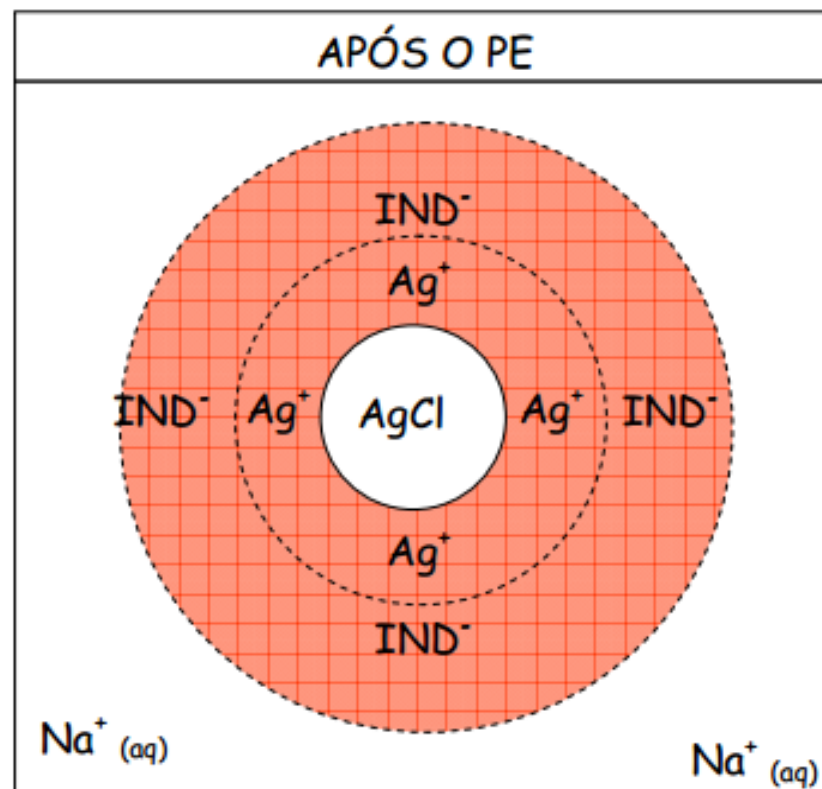


- ❖ aparecimento de uma coloração vermelha devido ao fluoresceinato de prata adsorvido na camada superficial da solução ao redor do sólido.

RESUMINDO...



Solução Verde-amarelo



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

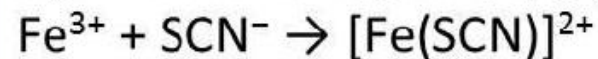
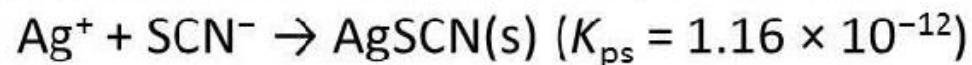
ÍONS FERRO (III): MÉTODO DE VOLHARD

- **procedimento indireto** para a determinação de íons que precipitam com prata, como por exemplo: Cl^- , Br^- , I^- , 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 Fe^{3+} como indicador.**



Método de Jacob Volhard (1834-1910)

titulação de retorno do excesso de Ag^+ com NH_4SCN , 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 Cl^- com excesso Ag^+ (AgNO_3)



2) Titulação do excesso de Ag^+ na solução



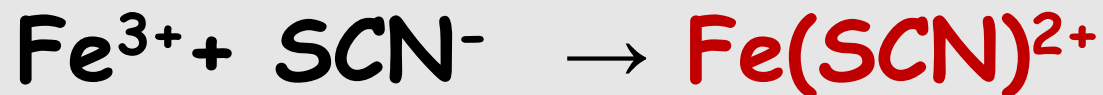
(titulante de concentração conhecida)

3) Reação do indicador com o excesso de SCN^- (após P.E.)



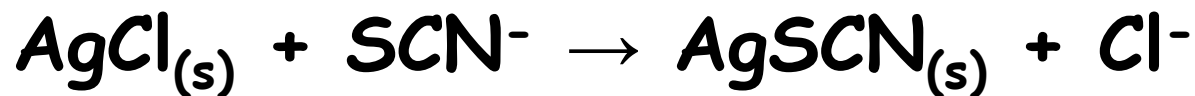


- ✓ O ponto final da titulação é **detectado pela formação do complexo vermelho**, solúvel, de ferro com tiocianato, o qual ocorre logo ao primeiro excesso de titulante:



➤ 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 Fe^{3+} .

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



- Por esta razão, o precipitado de 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 AgCl precipitado e agitar.
- O nitrobenzeno é um líquido orgânico insolúvel em água, o qual formará uma película sobre as partículas de AgCl impedindo-as de reagirem com o tiocianato