

# Indicadores para titulações argentimétricas

São de 4 tipos os indicadores de ponto final empregados nas titulações argentimétricas:

**indicadores químicos**

**potenciométricos, condutométricos e amperométricos**

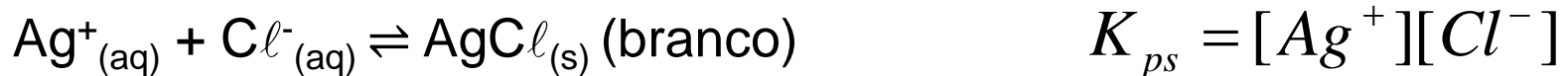
## **INDICADORES QUÍMICOS:**

baseados na **mudança de cor**: deve ocorrer num intervalo limitado de  $pAg$  e, de preferência na região do salto

baseados na **mudança de turbidez** (aparição/desaparecimento de turbidez)

# Método de Mohr

O cromato serve como indicador para determinações de cloreto, brometo e cianeto por meio da reação com íons prata formando um precipitado vermelho indicativo do ponto final.



A concentração de  $\text{Ag}^+$  no ponto de equivalência numa titulação de cloreto com  $\text{AgNO}_3$  é:

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

A concentração de  $\text{CrO}_4^{2-}$  necessária para a formação de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  é:

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

Uma quantidade de  $\text{CrO}_4^{2-}$  deveria ser adicionada momentos antes do P.E. do  $\text{AgCl}$ .

No entanto, a solução de **cromato** produz uma **cor amarela** intensa, que mascara a formação do precipitado vermelho.

Assim sendo, concentrações menores de cromato são adicionadas e um **excesso** de  **$\text{AgNO}_3$**  é necessário antes que a precipitação de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ocorra.

Significante para concentrações  $< 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

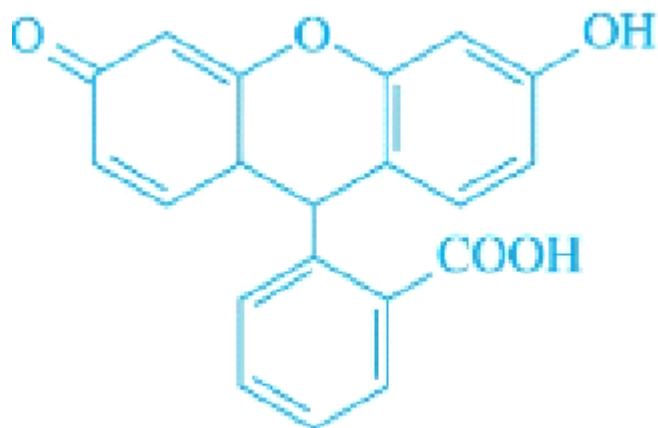
**ERRO SISTEMÁTICO POSITIVO**

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.

Conseqüentemente, em soluções mais ácidas, a concentração dos íons cromato é muito pequena para se produzir o precipitado nas proximidades do P.E.

# Método de Fajans – indicadores de adsorção

**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 desorção) ocorre próximo do P.E. e resulta não apenas em uma alteração de cor, como também em uma transferência de cor da solução para o sólido (e vice-versa).

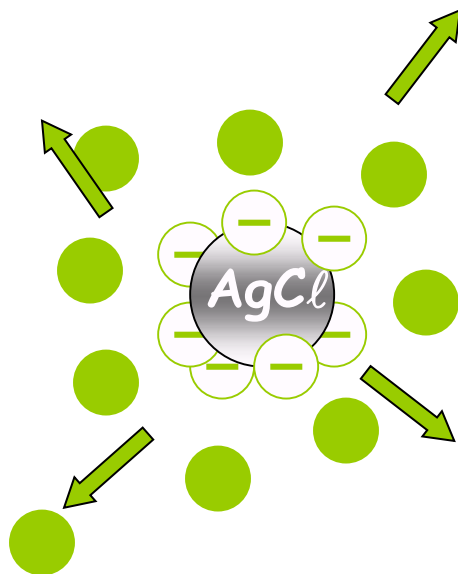


fluorescein

Exemplo: fluoresceína → em solução aquosa, se dissocia parcialmente em íons hidrônio e íons fluoresceinato negativamente que são verde-amarelados. Com a  $\text{Ag}^+$  → vermelho intenso.

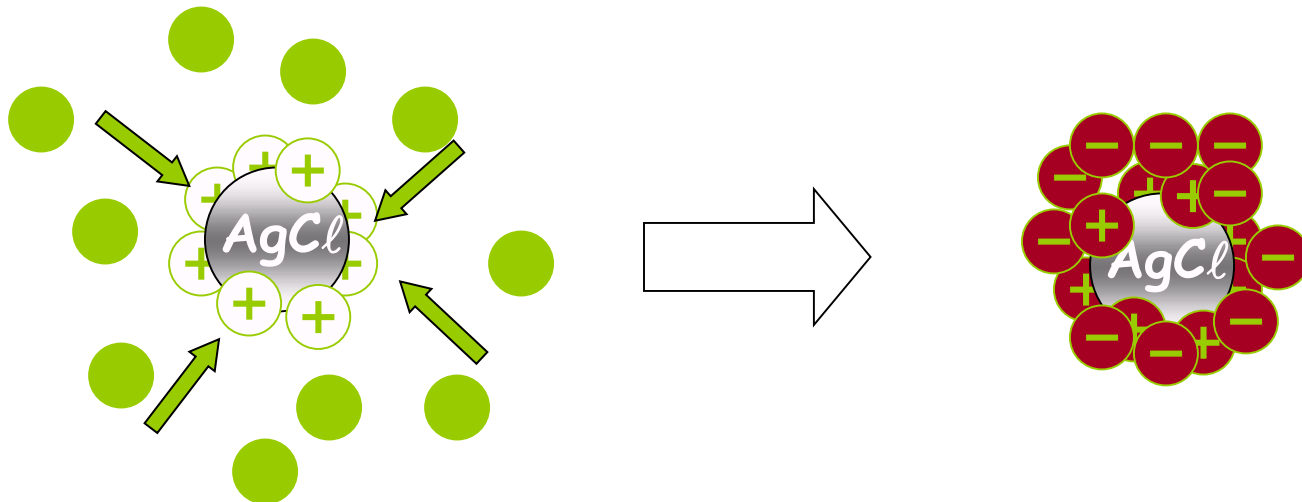
Na fase inicial da titulação de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{AgNO}_3$ , as partículas de  $\text{AgCl}$  coloidal encontram-se negativamente carregadas em virtude da adsorção do excesso de  $\text{Cl}^-$ .

Os ânions do corante são afastados dessa superfície por repulsão eletrostática e conferem à solução uma cor verde-amarelada.



Após P.E., entretanto, as partículas de  $\text{AgCl}$  adsorvem fortemente os  $\text{Ag}^+$  e então adquirem uma carga positiva.

Os ânions fluoresceinato são atraídos pela camada de contra-íons que envolve cada partícula de  $\text{AgCl}$  coloidal  $\rightarrow$  o resultado líquido é o aparecimento da cor vermelha do fluoresceinato de prata na camada superficial da solução ao redor do sólido.



Alteração de cor → processo de adsorção →  $K_{ps}$  do fluoresceinato de prata nunca é excedido

Adsorção é reversível: o corante pode ser desorvido com excesso de  $Cl^-$ .

Titulações envolvendo indicadores de adsorção são rápidas, exatas e confiáveis, mas a aplicação é limitada a poucas reações de precipitação onde o precipitado coloidal é formado rapidamente.



# Método de Fajans – indicadores de absorção

Antes da adição  
de  $\text{Ag}^+$



# Método de Fajans – indicadores de absorção

Antes da adição  
de  $\text{Ag}^+$

Após pequena  
adição de  $\text{Ag}^+$



# Método de Fajans – indicadores de absorção

Antes da adição  
de  $\text{Ag}^+$

Após pequena  
adição de  $\text{Ag}^+$

Próximo do P.E.



# Método de Fajans – indicadores de absorção

Antes da adição  
de  $\text{Ag}^+$

Após pequena  
adição de  $\text{Ag}^+$

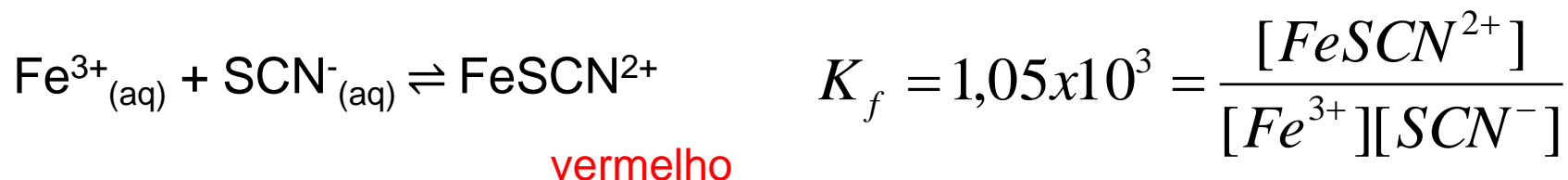
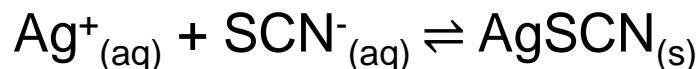
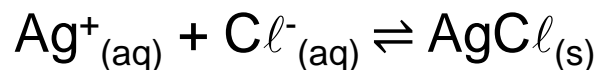
Próximo do P.E.

No P.F.



# Método de Volhard – íons Fe(III)

Utiliza  $\text{SCN}^-$  para titular  $\text{Ag}^+$  na presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  como indicador.



A titulação deve ser realizada em solução ácida para prevenir a precipitação com íons  $\text{Fe}^{3+}$  como hidróxido.

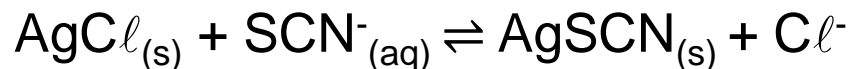
# Método de Volhard – íons Fe(III)

A mais importante aplicação desse método é na determinação indireta dos íons haletos.

Um excesso medido de nitrato de prata padrão é adicionado a uma amostra, o excesso de prata é determinado por retrotitulação com uma solução padrão de tiocianato.

Íons carbonato, oxalato e arsenato → não causam interferências.

Erro negativo →  $\text{AgCl}$  é mais solúvel que  $\text{AgSCN}$



- Esta reação prejudica a determinação do P.E. porque causa um “desbotamento” da cor vermelha e consumo excessivo de tiocianato resultando em **valores baixos de cloreto**.
- Uma possível solução é filtrar o  $\text{AgCl}$  antes de titular o excesso de  $\text{Ag}^+$ .
- Outros haletos como o  $\text{AgBr}$  e  $\text{AgI}$  são mais insolúveis que  $\text{AgSCN}$  e a solução não precisa ser filtrada.

# Aplicações

TABLE 13-3

## Typical Argentometric Precipitation Methods

Substance Being Determined	End Point	Remarks
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CNO <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup>	Volhard	Removal of silver salt not required
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>	Volhard	Removal of silver salt required before back-titration of excess Ag <sup>+</sup>
BH <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Modified Volhard	Titration of excess Ag <sup>+</sup> following $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Epoxide	Volhard	Titration of excess Cl <sup>-</sup> following hydrohalogenation
K <sup>+</sup>	Modified Volhard	Precipitation of K <sup>+</sup> with known excess of B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> , addition of excess Ag <sup>+</sup> giving AgB(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> (s), and back-titration of the excess
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ red	In neutral solution
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Adsorption indicator	
V(OH) <sub>4</sub> <sup>+</sup> , fatty acids, mercaptans	Electroanalytical	Direct titration with Ag <sup>+</sup>
Zn <sup>2+</sup>	Modified Volhard	Precipitation as ZnHg(SCN) <sub>4</sub> , filtration, dissolution in acid addition of excess Ag <sup>+</sup> , back-titration of excess Ag <sup>+</sup>
F <sup>-</sup>	Modified Volhard	Precipitation as PbClF, filtration, dissolution in acid, addition of excess Ag <sup>+</sup> , back-titration of excess Ag <sup>+</sup>



# Exemplo

O arsênio em 9,13 g de um pesticida foi convertido em  $\text{AsO}_4^{3-}$  e precipitado como  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  com 50,00 mL de uma solução de  $\text{AgNO}_3$  0,02105 mol L<sup>-1</sup>. O excesso de  $\text{Ag}^+$  foi então titulado com 4,75 mL de solução de  $\text{KSCN}$  0,04321 mol L<sup>-1</sup>. Calcule a %  $\text{As}_2\text{O}_3$  na amostra.

$$n_{\text{AgNO}_3} = 50,00 \times 0,02105 = 1,0525 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{SCN}^-} = 4,75 \times 0,04321 = 0,2052 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Ag}^+ \text{ consumido}} = 0,8473 \text{ mmol}$$

**RELAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA:**  $\text{As}_2\text{O}_3 \equiv 2 \text{AsO}_4^{3-} \equiv 6 \text{AgNO}_3$

$$n_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{n_{\text{AgNO}_3}}{6} = 0,1412 \text{ mmol} \rightarrow m = 0,0280 \text{ g (0,31\%)}$$

# Exercício

O fósforo em 4,258 g de um alimento vegetal foi convertido a  $\text{PO}_4^{3-}$  e precipitado como  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  pela adição de 50,00 mL de  $\text{AgNO}_3$  0,0820 mol  $\text{L}^{-1}$ . O excesso de  $\text{AgNO}_3$  foi retrotitulado com 4,86 mL de  $\text{KSCN}$  0,0625 mol  $\text{L}^{-1}$ . Expressar o resultado dessa análise em termos de % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dado: Massa molar  $\text{P}_2\text{O}_5 = 141,94 \text{ g mol}^{-1}$

