

Química Analítica Básica: Volumetria de Precipitação

João Carlos de Andrade*

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico do Artigo

Submetido em 21 de julho de 2022

Aceito em 10 de agosto de 2022

Palavras-chave:

Titulações de precipitação
Curva teórica de titulação
Método de Mohr
Método de Volhard
Método de Fajans
Indicador de adsorção

Resumo

A volumetria de precipitação é um método analítico baseado na titulação de uma espécie em solução aquosa que, durante o processo, resulta na formação de um composto pouco solúvel. As titulações de precipitação baseadas no uso de nitrato de prata como agente precipitante são chamadas de titulações argentométricas que, entre outras, são utilizadas na determinação de haletos em solução. Além da potenciometria direta, o ponto final dessas titulações também pode ser estabelecido por outros métodos: o Método de Mohr, uma titulação direta que utiliza uma solução de cromato de potássio como indicador, o Método de Volhard, cuja aplicação mais importante é a determinação indireta de íons cloreto em meio ácido usando íons férricos em meio ácido como indicador, e o Método de Fajans, que emprega um indicador de adsorção, um composto orgânico que adsorve ou desorve da superfície do sólido formado durante a titulação, com alteração na cor. Como todos os outros, os indicadores de adsorção também devem apresentar uma variação perceptível em suas propriedades organolépticas em torno do ponto de equivalência da titulação. Também nestes casos é interessante construir uma curva de titulação teórica para que se possa estabelecer as condições mais adequadas para observação do ponto final, com um erro de titulação aceitável. Apesar da existência de outros métodos argentométricos de análise envolvendo precipitação, a ênfase principal neste artigo está nos três métodos citados acima, onde íons haleto são titulados com íons Ag^+ , ou vice-versa.



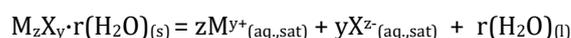
Introdução

As titulações de precipitação são bastante usadas na determinação de haletos solúveis de alguns íons metálicos. Para que uma reação de precipitação possa ser usada neste procedimento analítico, é preciso que a reação ocorra muito rapidamente e que o composto formado tenha baixa solubilidade. A melhor técnica para a detecção do *ponto final* (PF) de uma titulação de precipitação é a potenciométrica, mas existem indicadores químicos convencionais que também permitem a realização da desse tipo de titulação sem ajuda instrumental. A maneira mais conveniente para se saber se uma titulação de precipitação é viável ou não, ou mesmo para se avaliar o erro cometido pelo uso de um determinado indicador, é por meio da construção da sua curva de titulação teórica, que permitirá a localização precisa do seu *ponto de equivalência* (PE). De fato, da mesma forma que foi possível construir curvas de titulação teóricas para titulações ácido-base [1], também é possível construir curvas teóricas

para titulações de precipitação. Neste artigo o ponto final teórico de uma titulação potenciométrica hipotética de uma solução de cloreto de sódio com uma solução padronizada de nitrato de prata foi tomando como referência para o estabelecimento das condições experimentais adequadas para os outros métodos não instrumentais.

Construindo a curva de titulação...

Como visto em artigos anteriores [2,3], a constante de equilíbrio que descreve o processo de dissolução de um sólido iônico *genérico* pouco solúvel em água um sistema químico em repouso é chamada *Produto Solubilidade*. Para a reação hipotética:



o produto solubilidade é escrito como:

* Autor para contato

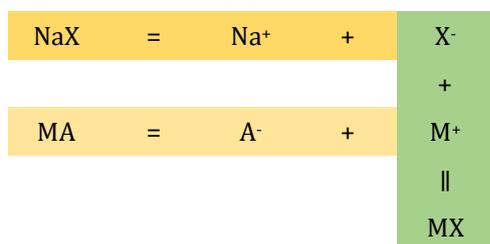
$$K_s^o = \frac{(aM^{y+})^z (aX^{z-})^y (aH_2O)^r}{(aM_zX_y \cdot r(H_2O))} = K_s$$

onde a letra “a” significa a “atividade” da espécie entre parêntesis [2]. Mas, se a solução resultante for considerada uma solução ideal de um sal *pouco* solúvel é também possível escrever que, em solução, $(aM^{y+}) \cong [M^{y+}]$; $(aX^{z-}) \cong [X^{z-}]$; $(aM_zX_y) = 1$ (sólido puro) e $(aH_2O)=1$ (líquido puro), o que resulta na equação simplificada:

$$K_s = K_{s^o} = \frac{(aM^{y+})^z (aX^{z-})^y (aH_2O)^r}{a(M_zX_y \cdot r(H_2O))} \cong [M^{y+}]^z [X^{z-}]^y$$

sendo K_s uma função da temperatura. Esta simplificação, muito usada em livros de referência e em experimentos didáticos [4,5], foi sugerida por Nernst em 1889 ao estudar a solubilidade do acetado de prata [6].

Para exemplificar, considere a titulação de V_o mL de um sal solúvel NaX (ex.: NaCl) com uma solução padrão de outro sal solúvel, MA (ex.: AgNO₃) de concentração C, cuja reação forma um sal iônico 1:1 pouco solúvel MX. Esta titulação de precipitação pode ser esquematizada como:



Antes do seu início existem somente íons X⁻ em solução no frasco de reação (ou seja, $[M^+]=0$). Ao se iniciar o processo, em função do baixo valor do produto solubilidade do sal MX, praticamente todos os íons M⁺ adicionados (titulante) se transformam em precipitado, de modo que a $[M^+]$ em solução será sempre muito baixa. No ponto de equivalência, levando em conta a equação do produto solubilidade:

$$[M^+] = [X^-]$$

Após o ponto de equivalência a concentração de íons M⁺ em solução vai aumentando, enquanto a concentração de íons X⁻ vai diminuindo à medida que se dá continuidade à titulação. Em qualquer ponto do processo a reação pode ser representada por:



e os balanceamentos de massa para as espécies M⁺ e X⁻ podem ser descritos como:

$$[M^+] + P = \frac{V}{V+V_o} C$$

$$[X^-] + P = \frac{V_o}{V+V_o} C_o$$

em que C é a concentração analítica dos íons M⁺ (titulante), C_o é a concentração analítica dos íons X⁻

(titulado), enquanto $[M^+]$ e $[X^-]$ são as concentrações de equilíbrio dos respectivos íons existentes em solução, após cada adição do titulante. A variável P da equação designa a *quantidade de matéria* (mol) [7,8] do sal precipitado (MX) contida no frasco de reação. Para que a análise dimensional das equações acima sejam corretas, deve-se considerar que o processo ocorre (hipoteticamente) em um litro de solução, de modo que a quantidade de matéria P seja numérica e dimensionalmente igual à “concentração do precipitado” em mol L⁻¹. Como o precipitado estará sempre contido no mesmo frasco, o fator P será igual nos dois balanceamentos de massa e, por isso, pode ser eliminado combinando as duas equações:

$$[M^+] - [X^-] = \frac{V}{V+V_o} C - \frac{V_o}{V+V_o} C_o = \left(\frac{CV - C_o V_o}{V+V_o} \right)$$

Do produto solubilidade

$$K_s = [M^+][X^{z-}]$$

$$[X^-] = \frac{K_s}{[M^+]}$$

de forma que, ao se realizar as substituições, se obtém a equação geral de uma titulação de precipitação que atenda os parâmetros definidos acima.

$$[M^+] - \left(\frac{K_s}{[M^+]} \right) = \left(\frac{CV - C_o V_o}{V+V_o} \right)$$

Observe que esta equação indica a necessidade de se resolver uma equação de segundo grau para o caso mais simples (quando $z=y=1$). Para titulações assimétricas (casos em que $z \neq y$), se forem utilizáveis na prática, a resolução do problema se tornará mais complexa. Para estes casos, em princípio, ou se utiliza um software do tipo *equation solver* ⁽¹⁾, ou se aceita fazer aproximações para se obter mais facilmente as curvas de titulação.

Mas, já se argumentou que o uso de aproximações não é uma solução satisfatória [9], uma vez que isso equivale dizer que a curva de titulação é descontínua, composta por três diferentes segmentos independentes, obtidos por meio de três equações diferentes, o que não é correto. A alternativa seria então utilizar a estratégia proposta por de Levie para titulações ácido-base. [10-14] que, neste caso, sugere o estabelecimento de parâmetros para se definir a priori as concentrações de Ag⁺ e, a partir delas, calcular os volumes adicionados do titulante.

Para ilustrar o modo de se construir uma curva de titulação de precipitação usando este procedimento, considere

⁽¹⁾ O software comercial “*engineering equation solver*” pode ser usado para resolver um conjunto de equações algébricas, incluindo equações não-lineares, equações diferenciais e equações com variáveis complexas.

<https://software.com.br/p/engineering-equation-solver>.

Ferramentas online gratuitas também podem ser encontradas na Internet.

<https://www.wolframalpha.com/calculators/equation-solver-calculator>

a situação mais simples ($z=y=1$), caso da titulação (potenciométrica) de 50,00 ml de uma solução de NaCl $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ com uma solução de AgNO_3 de mesma concentração. Como o produto solubilidade do AgCl é dado por $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_s = 1,78 \times 10^{-10}$ [4], a curva de titulação pode ser descrita por:

$$\left([\text{Ag}^+] - \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) \right) = \left(\frac{CV - C_0V_0}{V+V_0} \right)$$

Presumindo o que ocorre no frasco de reação, basta atribuir valores de $\text{pAg}^{(2)}$ a cada adição de titulante e, a partir disso, estimar as concentrações de prata restantes em solução. Com esses dados, é possível traçar a curva teórica dessa titulação.

Focalizando mais detalhadamente o exemplo acima: sabe-se que antes do início da titulação existem somente íons cloreto em solução no frasco de reação (ou seja, $[\text{Ag}^+] = 0$). Ao se iniciar a titulação, em função do baixo valor do produto solubilidade do cloreto de prata, praticamente todos os íons prata (titulante) adicionados se transformam em cloreto de prata (precipitado), de modo que a $[\text{Ag}^+]$ em solução ainda será muito baixa. No ponto de equivalência, é válida a equação:

$$[\text{Ag}^+] = \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) = [\text{Cl}^-]$$

e, após o ponto de equivalência, a concentração de íons prata em solução vai aumentando enquanto a concentração de íons cloreto vai diminuindo à medida que se dá continuidade à titulação.

Observando especificamente o *ponto de equivalência*, onde todos os íons em solução provêm exclusivamente da solubilidade do precipitado, ($[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$), é possível estimar com bastante precisão a concentração de íons prata em solução. Sendo assim:

$$[\text{Ag}^+] = \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right)$$

$$[\text{Ag}^+]^2 = K_s = 1,78 \times 10^{-10}$$

Ou seja, no ponto de equivalência:

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

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

Considerando o valor de pAg calculado acima, parece bastante razoável escolher um intervalo

$$2,00 \lesssim \text{pAg} \lesssim 8,00$$

para a construção da curva teórica dessa titulação. Então, retomando a equação

$$\left([\text{Ag}^+] - \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) \right) = \left(\frac{CV - C_0V_0}{V+V_0} \right)$$

fazendo

$$\left([\text{Ag}^+] - \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) \right) = \alpha$$

e trabalhando algebricamente,

$$(V+V_0)\alpha = CV - C_0V_0$$

$$C_0V_0 + V_0\alpha = CV - V\alpha$$

$$V = \frac{C_0V_0 + V_0\alpha}{C - \alpha}$$

se chega a:

$$V = \frac{C_0V_0 + V_0 \left([\text{Ag}^+] - \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) \right)}{C - \left([\text{Ag}^+] - \left(\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \right) \right)}$$

Isto feito e utilizando o intervalo de pAg entre 2,00 e 8,00, é possível calcular os volumes de titulante adicionados e se construir a curva de titulação usando uma planilha eletrônica [14]. A curva de titulação (teórica) resultante é mostrada Figura 1.

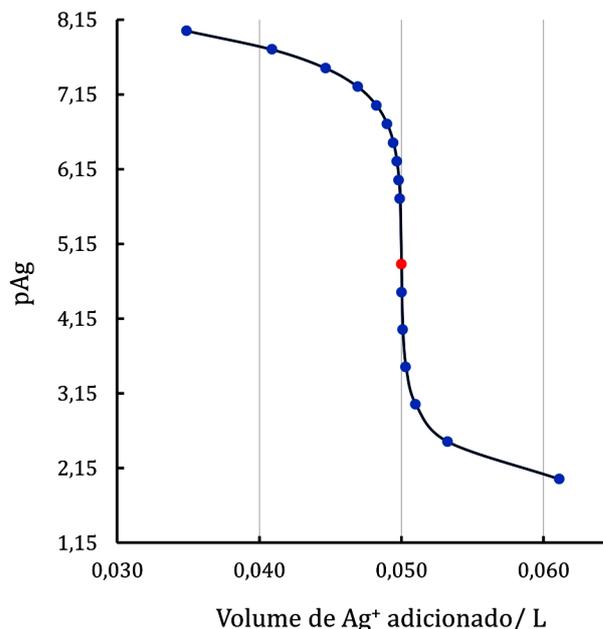


Figura 1. Curva de titulação teórica da titulação de 50,00 mL de uma solução $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com uma solução de AgNO_3 de mesma concentração. Os cálculos foram realizados e o gráfico construído usando uma planilha eletrônica. O ponto de equivalência está destacado em vermelho ($\text{pAg} = 4,87$).

Fatores que afetam a curva de titulação

O perfil das curvas de titulação de precipitação é muito afetado pelas concentrações dos reagentes. O leitor poderá verificar isso refazendo os cálculos para a titulação de

⁽²⁾ Por definição, $\text{pAg} = -\log[\text{Ag}^+]$

uma solução $1,000 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com AgNO_3 de mesma concentração. Note que o intervalo de variação do pAg nas proximidades do ponto de equivalência será mais acentuado (menor erro de titulação) nas curvas de titulação nas quais as soluções reagentes são mais concentradas. Entretanto, isso tem um limite, porque o conceito de solução ideal pode deixar de ser aplicável, uma vez que íons prata contidos em uma solução concentrada em íons cloreto podem gerar íons $[\text{AgCl}_2]^-$. Outro fator importante a ser considerado é o valor do produto solubilidade do precipitado. Veja o que acontece resolvendo o exercício proposto abaixo.

Exercício:

Construa curvas que descrevam (separadamente) as titulações de soluções $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaI, de NaCl, de NaBr e de NaBrO_3 , com solução de AgNO_3 de mesma concentração. Em cada caso, verifique o que ocorre com o intervalo ao redor do ponto de equivalência e compare os resultados em função dos valores dos pKs de cada precipitado. Utilize os valores contidos na Tabela 1 da referência [3].

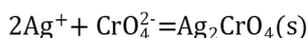
A detecção do ponto final nos métodos não-instrumentais

Além da potenciometria, outras maneiras podem ser usadas na detecção do *ponto final* de uma titulação de precipitação. As mais conhecidas envolvem a formação de um precipitado colorido (método de Mohr), de um complexo colorido (método de Volhard) ou a propriedade que certos compostos orgânicos apresentam ao serem adsorvidos sobre determinados precipitados, sofrendo mudança de cor (método de Fajans).

O método de Mohr

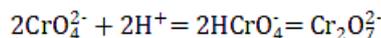
O método de Mohr, um dos métodos volumétricos mais antigos ainda em uso [15], tem sido empregado na determinação de cloretos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos em diversas matrizes [16-19].

Por este método, os íons cloreto são titulados com uma solução padrão de nitrato de prata, na presença de uma quantidade apropriada de cromato de potássio usado como indicador. No ponto final, quando a precipitação do cloreto se completar, o excesso de íons Ag^+ deverá reagir com o indicador ocasionando a precipitação do cromato de prata, vermelho:



É um método simples, direto e preciso, mas algumas condições devem ser satisfeitas:

- a) a solução deve ser quase neutra ou levemente alcalina. Em geral, um intervalo de pH entre 6,5 e 8,5 é bem aceito, mas há autores que admitem o uso de valores de pH um pouco mais altos. Lembrar que os íons cromato reagem com íons hidrogênio em soluções ácidas formando outras espécies químicas, como:



Por outro lado, em pH elevado, a presença da alta concentração de íons hidroxila ocasiona a formação do hidróxido de prata e/ou outros hidroxocomplexos de prata, que podem se decompor formando óxido de prata:



- b) A concentração dos íons cloreto em solução deve ser tal que não atrapalhe a observação de uma mudança de cor bem definida no ponto final da titulação. O método não é adequado para soluções concentradas.
- c) Íons carbonatos ou fosfatos não devem estar presentes, uma vez que seus sais de prata são menos solúveis do que o indicador (o cromato de prata) e, portanto, seriam titulados juntamente com os íons cloreto, e
- d) Não devem estar presentes os cátions cobre, níquel e cobalto, que formam soluções coloridas, dificultando a observação do ponto final. Também devem estar ausentes os íons metálicos bário e chumbo, pois reagiriam com o indicador. Este método também não pode ser usado na determinação direta de cloretos de cátions que sofrem hidrólise e resultam em soluções ácidas, tais como cloretos de alumínio, de ferro e de zinco.

Para entender que ocorre durante a determinação volumétrica, considere novamente o exemplo da titulação de 50,00 ml de uma solução $1,000 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl com uma solução de AgNO_3 de mesma concentração, onde foi adicionado ao frasco de reação 1,0 ml de uma solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2CrO_4 para atuar como indicador visual do *ponto final* da titulação.

Antes de se iniciar a titulação, o frasco de reação conterá apenas a *quantidade* inicial de íons cloreto e de íons cromato. Mas, no decorrer da determinação, ocorrerá a precipitação do AgCl até que, no *ponto de equivalência*, o Ks do AgCl é atingido e a *concentração* de íons Ag^+ alcança o valor de $1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pAg}=4,87$ - veja a Figura 1).

Sabendo que a *quantidade de matéria* (mols) de cromato adicionada foi de $1,0 \times 10^{-4}$ mols, que o produto solubilidade do Ag_2CrO_4 é $1,12 \times 10^{-12}$ ($\text{pKs}=11,95$) [20] e que o volume solução existente no frasco reacional no *ponto final* será de (aproximadamente) 100 mL, tem-se:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,12 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,0 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

que resulta em:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\left(\frac{1,12 \times 10^{-12}}{1,0 \times 10^{-3}}\right)} = 3,35 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

ou seja, $\text{pAg}=4,47$.

Este deve ser o valor do pAg necessário para desencadear a precipitação do cromato de prata, utilizado para indicar o *ponto final* do processo, indicando que, teoricamente, o *ponto final* ocorre após o *ponto de equivalência* (veja a Figura 1).

Como o *ponto final* é baseado nas diferenças nos valores dos produtos de solubilidade do AgCl e do Ag₂CrO₄, é muito importante definir a concentração do indicador. Idealmente, a precipitação do dicromato de prata deveria ter início no *ponto de equivalência*. Se isso ocorresse na prática, então a concentração dos íons cromato em solução para se observar o início da precipitação do cromato de prata deveria ser:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 6,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

calculada a partir do produto solubilidade do cromato de prata. Se a concentração dos íons cromato estiver acima desse valor, o Ag₂CrO₄ começará a precipitar *antes* do *ponto de equivalência* e, se estiver abaixo, o Ag₂CrO₄ começará a precipitar *após* o *ponto de equivalência*.

Na prática se usa adicionar de 3 mL de uma solução 5% m/V de K₂CrO₄ como indicador [18]. Considerando que o volume total no *ponto final* da titulação é da ordem de 100 mL (veja os exemplos citados acima), então a concentração de íons cromato em solução será aproximadamente:

$$n_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = \frac{m_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{M_{\text{K}_2\text{CrO}_4}} = \frac{0,15 \text{ g}}{194,21 \text{ g/mol}} = 7,72 \times 10^{-4} \text{ mols}$$

ou seja:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{n_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}{V} \cong \frac{7,72 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-3}} \cong 7,72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

que é a concentração aproximada de íons cromato em solução. Essa concentração é ligeiramente maior que a teoricamente necessária para se atingir o *ponto de equivalência* da titulação. Mas, como mencionado acima, isso não é um problema, uma vez que o *ponto final* tem que ocorrer um pouco além do *ponto de equivalência*, dada a necessidade de um excesso de íons Ag⁺ em solução para precipitar o Ag₂CrO₄ em quantidade suficiente para ser notado visualmente na solução amarelada, que já contém AgCl em suspensão. Em vista disso, é fortemente recomendável a realização de uma prova (titulação) em branco para correção do resultado da determinação.⁽³⁾

A titulação de íons iodeto e tiocianato com íons Ag⁺ não é factível na prática, porque os compostos formados, AgI e AgSCN, adsorvem fortemente íons cromato e tornam muito difícil a detecção do ponto final, resultando em erros de titulação significativos.

⁽³⁾ De modo simples e direto, uma titulação em branco é aquela na qual se titula uma solução contendo todos os reagentes, exceto o constituinte da determinação (analito). O volume da prova em branco deve ser subtraído do volume medido na titulação real, de modo a corrigir possíveis erros cometidos durante a determinação.

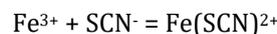
Método de Volhard

O método de Volhard, um método indireto originalmente proposto para a determinação de íons cloreto em meio ácido [21], também pode ser utilizado na determinação de outros haletos solúveis. Apesar de ter sido bastante usado na prática até a metade do século XX [22-25], sua aplicação é mais complexa. Desde 1907 os pesquisadores já chamavam a atenção para a necessidade de se rever o método mais detalhadamente [26-28].

Pelo procedimento proposto, um excesso de uma solução padrão de nitrato de prata é adicionado à solução contendo os íons haleto a serem titulados e o excesso de prata é determinado em seguida por meio de uma titulação de retorno com uma solução padronizada de tiocianato de potássio (ou de amônio), na presença de íons férricos, usados como indicador.



O indicador geralmente empregado na titulação de retorno é uma solução concentrada (saturada) do alúmen férrico [Fe(NH₄)(SO₄)₂·12H₂O], em ácido nítrico 20% V/V e o ponto final da titulação é detectado pela formação do complexo vermelho-escuro monotiocianato de ferro (III), solúvel, que deve ocorrer logo ao primeiro excesso do titulante.



Note que a titulação é realizada em meio fortemente ácido para evitar a hidrólise dos íons Fe(III) e a consequente formação do precipitado de Fe(OH)₃. Além disso, o ambiente ácido usado no método de Volhard permite o seu emprego na determinação de íons haletos na presença de outros íons como carbonato, oxalato e arenato, pois seus sais de prata são solúveis em meio ácido.

Mas, ao se empregar o método de Volhard para a determinação indireta de haletos, é preciso comparar os valores dos produtos solubilidade dos haletos de prata (ver tabela 1 da referência [3]),

$$K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \times 10^{-10}$$

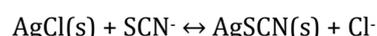
$$K_s(\text{AgBr}) = 5,25 \times 10^{-13}$$

$$K_s(\text{AgI}) = 8,31 \times 10^{-17}$$

com o produto solubilidade do tiocianato de prata [29]:

$$K_s(\text{AgSCN}) = 1,00 \times 10^{-12}$$

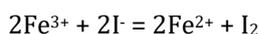
Como $K_s(\text{AgSCN}) < K_s(\text{AgCl})$ e ambos os precipitados têm a mesma estequiometria, ao se titular o excesso de íons Ag⁺ com a solução padrão de tiocianato, parte do precipitado AgCl poderá se dissolver para formar o precipitado AgSCN, menos solúvel:



Essa possível ação dos íons tiocianato sobre o precipitado AgCl gera erros de determinação significativos, fato que vem sendo discutido desde o início do século XX. Muitos pesquisadores achavam que esta reação não iria interferir significativamente nos resultados, mas, já em 1907, Rosanoff e Hill [26] verificaram que o excesso de íons tiocianato realmente deslocam os íons cloreto do AgCl precipitado, dissolvendo-o lentamente. Eles também mostraram que, ao se usar o método de Volhard para a determinação de íons cloreto, o precipitado AgCl *deve* ser removido da solução antes de se iniciar a titulação de retorno com a solução de tiocianato.

Como a filtração é uma operação mais demorada e fonte de potenciais erros operacionais, Caldwell e Moyer [27] propuseram como alternativa a adição uma pequena quantidade de nitrobenzeno à solução contendo o AgCl precipitado e agitar. O nitrobenzeno, um líquido orgânico insolúvel em água, formará uma película sobre as partículas de AgCl impedindo-as de reagirem com o tiocianato. Este é um procedimento rápido e, na prática, seria como se o precipitado tivesse sido removido.

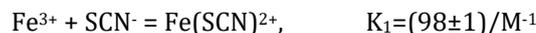
A etapa de filtração seria desnecessária ao se aplicar o método de Volhard na determinação de brometos e iodetos, pois seus sais de prata são menos solúveis que o tiocianato de prata. Entretanto, no caso do iodeto, o indicador *não pode ser adicionado* até que *todo* o AgI tenha precipitado, pois a existência de íons iodeto em excesso provocará a redução de íons férricos do indicador, aumentando sensivelmente o erro de titulação.



Mas, as dificuldades não param por aí. Um outro problema inerente ao Método de Volhard é a instabilidade cinética dos complexos ferro(III)-tiocianato observada na presença de excesso de íons tiocianato, que causa o esmaecimento gradual da cor da solução com o tempo. E lembre-se que para se atingir o ponto final, sempre é necessária a adição de um excesso de titulante.

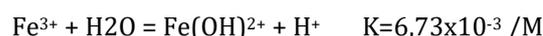
Em virtude da falta de métodos experimentais apropriados para a geração de dados termodinâmicos confiáveis, até a metade do século XX, o expediente alternativo era avaliar empiricamente o erro no ponto final, baseado unicamente pela acuidade visual do operador e, a partir disso, determinar os méritos da titulação após correção adequada para este erro. Em um desses trabalhos Burns e Muraca [30] estimaram que a concentração mínima do complexo $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ para ser detectado visualmente no ponto final seria de $6,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, em uma solução contendo uma concentração de Fe^{3+} da ordem de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Entretanto esses valores numéricos podem variar, de acordo com a composição da mistura reagente.

Recentemente foi demonstrado que apenas os complexos $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ existem de fato em solução, na faixa de concentração $0,025 \text{ mol L}^{-1} \leq C_{\text{SCN}} \leq 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, e que os valores encontrados para as constantes de equilíbrio (indicadas abaixo) usando espectroscopia *stopped-flow* [31] são menores que os determinados anteriormente.



Na tabela 1 do artigo [31] o leitor encontrará os valores das constantes de equilíbrio desses dois complexos descritos na literatura desde 1941. Segundo estes autores, a possível existência de um complexo 1:3 em concentrações maiores que $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de tiocianato ainda precisa ser comprovado com investigações posteriores.

Considerando então os valores acima, juntamente com os demais dados disponíveis na literatura



de Berg et alli. construíram um gráfico que mostra o comportamento dessas espécies em solução, como indicado na Figura 2.

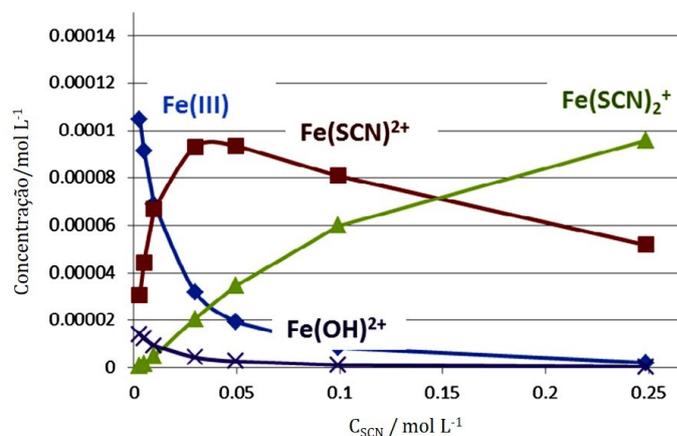


Figura 2. Concentrações das espécies de Fe(III) em função da concentração de tiocianato em solução, até o valor de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A concentração total de íons férricos é de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em força iônica $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O valor da constante de equilíbrio da água indicado acima foi obtido considerando os efeitos da força iônica da solução. Figura extraída da referência [31].

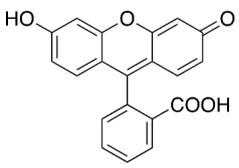
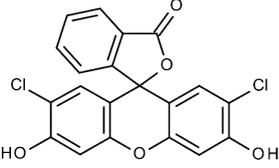
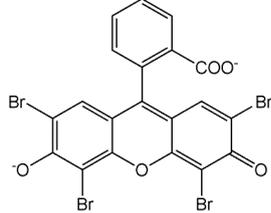
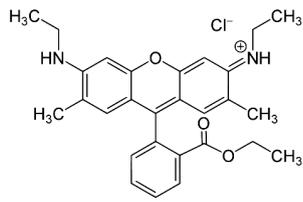
Em um trabalho posterior [32], os mesmos autores determinaram, por extrapolação, as constantes de formação termodinâmica para complexos de tiocianato de ferro(III) em força iônica zero.

O Método de Volhard foi amplamente utilizado na determinação de cloretos em análises de vários tipos de amostras, mas, pelos fatores mencionados acima, vem sendo cada vez menos empregado em rotina. A bem da verdade, atualmente, é utilizado principalmente para ilustrar problemas teóricos e em experimentos didáticos [4,5].

Método de Fajans

Além do procedimento clássico proposto por Volhard, existe como alternativa o uso de indicadores de adsorção, também conhecido como Método de Fajans [33,34]. Este método propõe o uso de um composto orgânico como indicador, cuja propriedade em se adsorver ou se desorver da superfície do sólido (formado na titulação de precipitação) provoca o aparecimento ou desaparecimento de uma cor na *superfície* do precipitado, próximo de ponto de equivalência. Esses indicadores podem ser corantes na forma ácida, como a fluoresceína, a diclorofluoresceína e a eosina, ou corantes na forma básica, como a rodamina. Veja a Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. Estruturas químicas da fluoresceína, da 2',7' diclorofluoresceína, da eosina (tetrabromofluoresceína) e da Rodamina 6G [35]. Os sais de sódio dessas substâncias é que são usados como indicadores de adsorção.

Indicador	Fórmula Estrutural	Emprego	Viragem	pH da solução
Fluoresceína		Determinação de cloreto, brometo e iodeto com íons prata	Verde-amarelado para vermelho rosado	Solução neutra ou fracamente alcalina
Diclorofluoresceína		Determinação de cloreto, brometo e bromato com íons prata	Verde-amarelado para vermelho rosado	4.4 < pH < 7,0
Eosina		Determinação de cloreto, brometo e tiocianato com íons prata	Rosa para violeta-avermelhado	Meio acético, pH ~ 1 - 2
Rodamina 6G		Determinação de íons prata com íons brometo	Rosa-alaranjado para violeta-avermelhado	Meio HNO ₃ (até ~ 0,3 mol L ⁻¹)

A fluoresceína pode ser usada como indicador na titulação de qualquer haleto em pH neutro (pH~7) porque o fluoresceinato não deslocará nenhum deles. Por outro lado, a diclorofluoresceína pode deslocar o íon cloreto em pH ~7, mas não o faz em pH~ 4. A eosina não pode ser usada como indicador de cloretos em qualquer pH, porque ela é fortemente adsorvida.

Um dos exemplos mais conhecidos do Método de Fajans é a determinação argentométrica de íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata, usando a diclorofluoresceína (ou a fluoresceína) como indicador [36]. Nesta titulação, antes do ponto de equivalência, a camada primária adsorvida no precipitado será formada por íons cloreto, que estão em excesso. A carga negativa adsorvida no precipitado repele os ânions do indicador (ex.: diclorofluo-

resceinato ou fluoresceinato - cor verde amarelada) existentes em solução. A partir do ponto de equivalência, o excesso de íons Ag⁺ em solução se adsorverá à superfície do precipitado, tornando-o carregado positivamente. Essa superfície carregada positivamente atrairá os ânions do indicador (contra- íons) para a primeira camada de adsorção que, ao se associarem aos íons prata adsorvidos no precipitado de AgCl, formam uma espécie de coloração vermelho rosada.

Mas atenção: A alteração da cor é um processo de adsorção. Não há precipitação do diclorofluoresceinato (ou do fluoresceinato) de prata, pois o seu produto de solubilidade nunca será excedido nessas condições. Além disso o processo de adsorção é reversível e o corante pode ser desorvido em uma retrotitulação com íons cloreto.

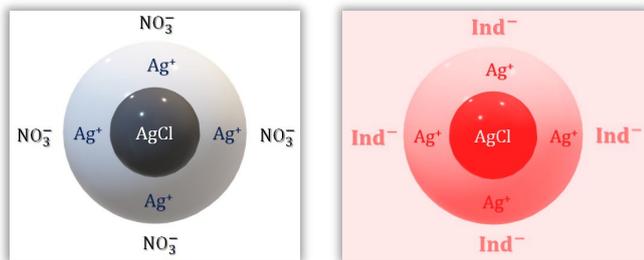


Figura 3. Modelos pictóricos para ilustrar a adsorção de íons a um sólido coloidal.

Note que o sucesso no uso dos indicadores de adsorção dependerá de um procedimento experimental que favoreça adsorção (fenômeno de superfície), que é contrário ao processo gravimétrico onde, para se diminuir os erros causados por agregação de impurezas, todas as ações são feitas para minimizar a adsorção em superfícies.

Experimental

Como complemento e treinamento experimental dos métodos discutidos neste artigo, recomenda-se a execução dos procedimentos de laboratório descritos em textos de referência [4] e em textos didáticos [5].

Segurança

⚠️ Atenção: Em atividades de laboratório os alunos devem seguir rigorosamente as instruções do docente responsável. Também se recomenda fortemente que busquem todas as informações disponíveis sobre as características e periculosidade das substâncias utilizadas no experimento, consultando as Fichas de Informações de Segurança de Produtos Químicos, FISPQ, ou do Material Safety Data Sheet, MSDS.

Referências

- [1]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: Volumetria de neutralização - conceitos e curvas de titulação. Revista Chemkeys [Online], v.2, e020002, 2020, 14 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/13737> doi: 10.20396/chemkeys.v2i.13737
- [2]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: Equilíbrios Iônicos em Solução Aquosa, Rev. Chemkeys [Internet], 2009, 9(3), 13 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9647> doi: 10.20396/chemkeys.v1i0.9647
- [3]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: As reações de precipitação. Revista Chemkeys [Online], 2022: v.4, e022001, 8 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/16099> doi:10.20396/chemkeys.v4i00.16099
- [4]- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, 1992, 712pp.
- [5]- **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, Cap. 5, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.
- [6]- **Nernst W.** Über gegenseitige beeinflussung der löslichkeit von salzen, Z. Physik. Chem. 1889, 4: 372- 383 (<https://doi.org/10.1515/zpch-1889-0423>), apud **Butler JN.** Ionic Equilibrium: a Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., p.204, 1964.
- [7]- **Andrade JC de, Custodio R.** Quantidade de matéria e concentração. Rev. Chemkeys [Online], 2000: (3), 3 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9648> doi: 10.20396/chemkeys.v0i3.9648
- [8]- **Bassi ABMS.** Quantidade de substância. Rev. Chemkeys [Online], 2005: (9), 3 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9659> doi: 10.20396/chemkeys.v0i9.9659
- [9]- **Andrade JC de.** Química Analítica Básica: a escolha da titulação redox. Rev. Chemkeys [Online], 2021: v.3, e021005, 13 pp. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/15992> doi: 10.20396/chemkeys.v3i00.15992
- [10]- **de Levie R.** Explicit expressions of the general form of the titration curve in terms of concentration, J. Chem. Educ., 1993; 70: 209-217.
- [11]- **de Levie R.** Titration vs. Tradition, Chem. Educator, 1996, 1: 1-18.
- [12]- **de Levie R.** Linear graphs for understanding acid-base titrations, Chem. Educator 2001, 6: 210-216.
- [13]- **de Levie R.** The formalism of titration theory, Chem. Educator 2001, 6: 272-276
- [14]- **de Levie R, Frison G, Calatroni A.** Solving pH problems on a spreadsheet, Chem. Educator 2003, 8: 298-302
- [15]- **Mohr KF.** Neue massanalytische Bestimmung des chlores in Verbindungen, J. Ann. Chem. Pharm.,1856, 97: 335-338, apud **Belcher R, MacDonald AMG, Parry E.** On Mohr's method for the determination of chlorides, Anal. Chim. Acta, 1957, 16: 524-529.
- [16]- **Meldrum WB, Forbes JC.** The volumetric determination of chloride, J. Chem. Educ., 1928, 5: 205-207
- [17]- **Belcher R, MacDonald AMG, Parry E.** On Mohr's method for the determination of chlorides, Anal. Chim. Acta, 1957, 16: 524-529.

- [18]- **ASTM D4458 -15**. Standard Test Method for Chloride Ions in Brackish Water, Seawater, and Brines, 2015.
- [19]- **ASTM D4653 - 87**. Standard Test Method for Total Chlorides in Leather, Reapproved 2020.
- [20]- **Butler JN**. Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach, Addison-Wesley Publ. Co., 1964, p.195.
- [21]- **Volhard J**. Ueber eine neue methode der massanalytischen bestimmung des silbers, J. Prakt. Chem., 1874: 117, 217-224, *apud* **Swift EH, Arcand GM, Lutwack R. Meier DJ**. Determination of chloride: modification of Volhard method, Anal. Chem., 1950: 22, 306-308.
- [22]- **Rappleye WC**. A simple application of the Volhard principle for blood plasma chlorides, J. Biol. Chem., 1918, 35: 509-512.
- [23]- **Whitehorn JC**. Concerning chloride determinations by the modified Volhard titration, J. Biol. Chem., 1927, 74: 299-301.
- [24]- **Sanders GP**. The determination of chloride in milk, Journal of Dairy Science, 1939, 22: 841-852
- [25]- **Schales O, Schales SS**. A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids, J. Biol. Chem., 1941,140: 879-882.
- [26]- **Rosanoff MA, Hill AE**. A necessary modification of Volhard's method for the determination of chlorides. J. Am. Chem. Soc., volume 1907, 29: 275-279.
- [27]- **Caldwell JR, Moyer HV**. Determination of chloride: a modification of the Volhard method, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1935, 7: 38-39.
- [28]- **Swift EH, Arcand GM, Lutwack R. Meier DJ**. Determination of chloride: modification of Volhard method, Anal. Chem., 1950: 22, 306-308.
- [29]- Referência [20], p. 175.
- [30]- **Burns EA, Muraca R. F**. Determination of small amounts of chloride by Volhard titration: evaluation of operator determinate end-point error, Anal. Chim. Acta, 1960, 23: 136-144
- [31]- **de Berg K, Maeder M, Clifford S**. A new approach to the equilibrium study of iron(III) thiocyanates which accounts for the kinetic instability of the complexes particularly observable under high thiocyanate concentrations, Inorg. Chim. Acta, 2016, 445: 155-159.
- [32]- **de Berg K, Maeder M, Clifford S**. The thermodynamic formation constants for iron(III) thiocyanate complexes at zero ionic strength. Particularly observable under high thiocyanate concentrations, Inorg. Chim. Acta, 2017, 466: 249-253.
- [33]- **Fajans K, Hassel O**. Eine neue Methode zur Titration von Silber- und Halogenionen mit organischen Farbstoffindikatoren, Z. Elektrochem., 1923, 29: 495-500.
- [34]- **Fajans K, Wolff UH**. Über die Titration von Silber- und Halogenidionen mit organischen Farbstoff Indikatoren, Z. anorg. allgem. Chem., 1924: 137: 221-245.
- [35]- Referência [4], p285
- [36]- **Bullock B, Kirk PL**. Volumetric microdetermination of chloride and potassium ions, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1935, 7:178-180.

Referências Suplementares

Oesrer RE. Karl Friedrich Mohr, J. Chem. Educ., 1927, 4: 1357-1363.

Park B. A statistical comparison of the gravimetric, Mohr, and Fajans methods for chloride, J. Chem. Educ., 1958, 35:516-517.

Fernando Q, Butcher J. Calculation of titration error in precipitation titrations - a graphical method, J. Chem. Educ., 1967, 44:166-168.

Cobb CL, Love GA. Iron (III) thiocyanate revisited: a physical chemistry equilibrium lab incorporating ionic strength effects, J. Chem. Educ., 1998, 75: 90-92.

Nikolaychuk PA, Kuvaeva AO. Studying equilibrium in the Chemical Reaction between Ferric and Iodide Ions in Solution Using a Simple and Inexpensive Approach, J. Chem. Educ., 2016, 93: 1267-1269.