

As Pessoas e suas forças
oferecerem a ambição

CONSULTA

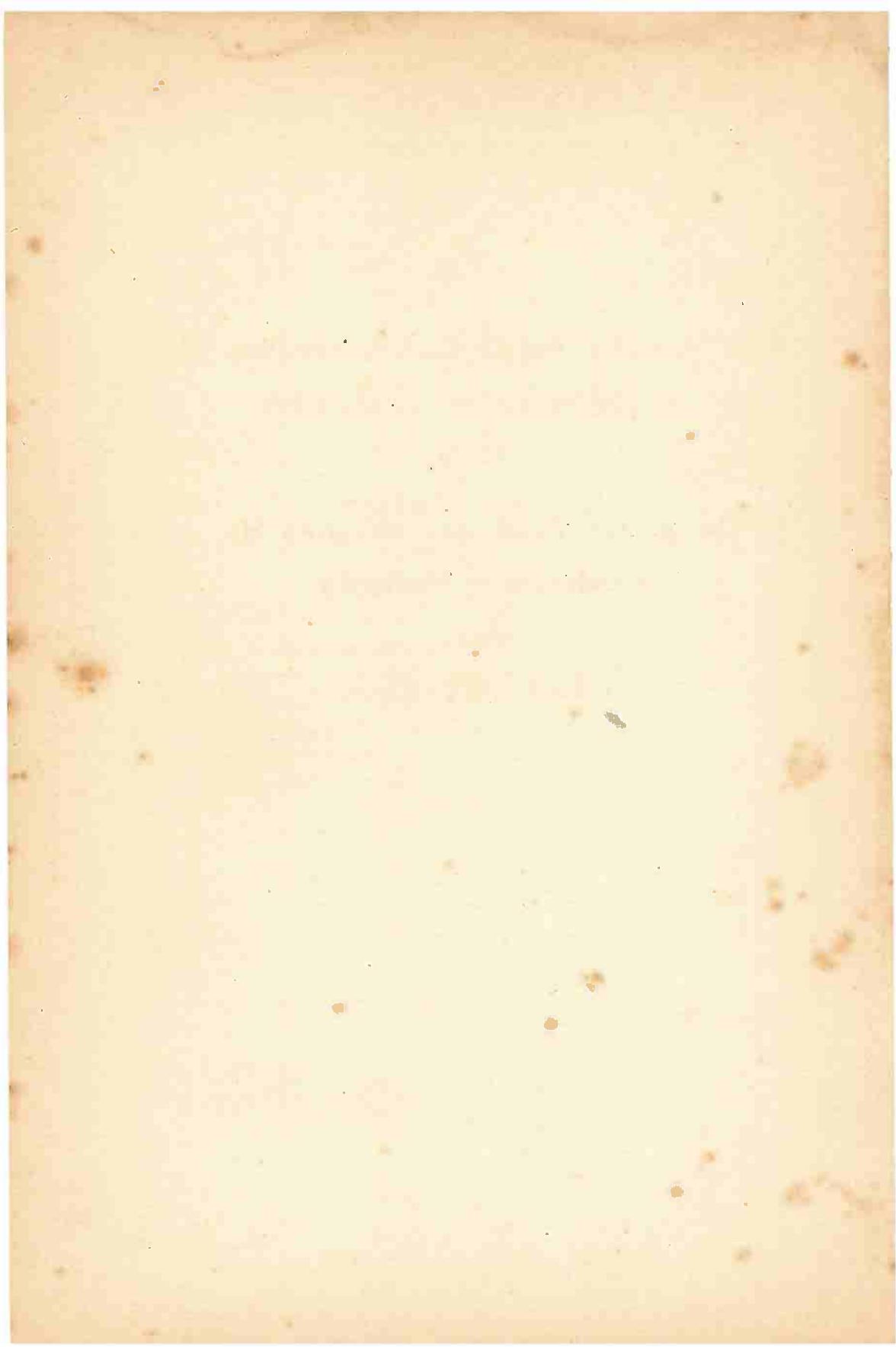
Solidão
20.6.47

**Do ponto final das reações de
oxidação — redução
dos
eletrólitos**



FR 48

OK



LEONIDAS DE TOLEDO PIZA

**Do ponto final das reações de
oxidação — redução
dos
eletrólitos**

**Tese de concurso à cadeira
de Química Analítica (I e
II partes) apresentada à
Egrégia Congregação da
Escola Politécnica da Uni-
versidade de São Paulo.**

**SÃO PAULO
Abril de 1941**

DEDALUS - Acervo - EPQI



32000006732

I

PRINCIPAIS INDICAÇÕES POR COLORAÇÃO UTILIZADAS PARA CONHECER O TERMO DE UMA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO NA ANALISE VOLUMÉTRICA

Para que uma reação seja utilizada em análise química quantitativa será preciso que satisfaça as seguintes condições:

I — A reação deve ser irreversível; deve efetuar-se integralmente num mesmo sentido.

Si numa solução de arsenito deixarmos caír, por intermédio de uma bureta, uma solução de iodo, processa-se a seguinte reação:



que é reversível conforme *o meio em que se dá*; tanto pode o arsenito ser oxidado pelo iodo, quanto o arseniato pode oxidar o iodeto ou o ácido iodídrico, produzindo arsenito e iodo; não podermos, portanto, usar essa reação para fins analíticos,

porque à medida que adicionarmos a solução do iodo, formar-se-á o ácido iodídrico, que inverterá o sentido da reação. Assim, não conhiceremos ao certo o seu ponto final por intermédio de um indicador, que no caso poderia ser uma solução de amido.

Verificamos à primeira vista que a reversibilidade da reação se deve ao ácido iodídrico formado (ácido forte).

Levando-se em conta que o potencial do sistema iodo-iodeto (0,535 V.) não varia com as mudanças de pH, si bem que o potencial dos aníones oxidantes aumente à medida que se eleva a concentração de ião hidrogênio, tornaremos a reação (1) irreversível da direita para a esquerda, si deixarmos que ela se efetue em meio muito ácido:



Com o mesmo raciocínio concluiremos que evitando a formação do ácido iodídrico (ácido forte) pela neutralização dêste ou de outro ácido que o acompanhe, o oxidante fraco formado (AsO_4H_3) não terá um aumento de potencial capaz de uma oxidação; a reação (1) da esquerda para a direita, será completamente irreversível si tornarmos o meio ligeiramente alcalino ou neutro:



O fim dessas reações irreversíveis será perfeitamente indicado pela aparição e desaparição da

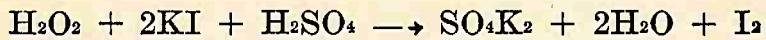
côr azul do amido adicionado como indicador. Essas reações poderiam ser e são empregadas na análise química quantitativa, principalmente quando operamos com o pH controlado.

Washburn calculou que para se alcançar com exatidão o erro de um por mil na titulação de um arsenito com iodo o pH da solução deve manter-se entre 4 e 9. O ácido arsênico somente será reduzido completamente por um iodeto quando em meio muito ácido, de concentração clorídrica pelo menos 4 N.

Si as reações iodométricas são bem terminadas em soluções ácidas, neutras ou ligeiramente alcalinas, devemos impedir que se processem em meio muito alcalino, pois neste caso, o iodo reagindo com a hidroxila existente formará um iodeto e um hipoiodito; este, instável, passará a iodato, alterando por completo o ponto final das reações.

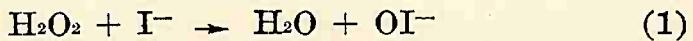
II — A reação deve ser de velocidade muito grande, o que lhe tem valido o nome de instantânea.

Si tomarmos um frasco com 200 cm³ de água, juntarmos uma ou duas gramas de iodeto de potássio agitando até dissolução, adicionarmos depois mais 10 cm³ de ácido sulfúrico puro, e si, nessa solução assim acidulada e incolor, juntarmos ainda mais 10 cm³ de água oxigenada, veremos como aquela solução passará à côr alaranjada do iodo posto em liberdade pela oxidação do iodeto de potássio:



Essa reação é lenta; muitas vezes o analista apressado, certo de que ela já está terminada, titula o iodo com a hipossulfito e, com desapontamento, verifica que quasi no mesmo momento em que a cõr azul do amido desaparece, reaparece como que com maior intensidade.

Na verdade tal reação se processa em duas fases pelas equações:



A reação (1) é lenta e os iões hidrogênio não têm influência sobre ela, mas a sua velocidade poderá ser aumentada com a adição de um catalisador; a reação (2) corre rápida em meio ácido.

Efetivamente, si juntarmos à solução ácida de água oxigenada e iodeto de potassio uma gota de molibdato de amônio, como catalisador, a reação se processará de um modo tão rápido, que será possível titular com hipossulfito imediatamente após a mistura dos reagentes.

III — A reação deve permitir uma indicação exata no momento do seu término.

As reações de oxidação-redução aplicadas à análise volumétrica e das quais apenas trataremos,

têm seu fim indicado por uma sensação visual, seja:

1.^o — Por uma leve coloração produzida por ligeiro excesso de reagente.

Neste caso estão as titulações com permanganato de potássio e em certas condições as com sulfato cérico, incluindo-se ainda as com azul de metileno e outros reagentes que tenham a propriedade de possuir uma coloração intensa.

Nas titulações manganométricas é a côr da solução de KMn O₄ que marca o ponto final da reação.

O permanganato de potássio oxidando um sal ferroso a sal férrico em meio ácido, sulfúrico, sofre ao mesmo tempo uma redução e os sulfatos de manganês e de potássio assim formados são praticamente incolores. O sulfato férrico possue uma coloração amarela, mas nas diluições em que costumamos operar, torna-se quasi incolor. Uma vez completa a oxidação do sal ferroso, o menor excesso de permanganato de potássio produz uma ligeira coloração violácea na solução incolor.

Uma gota, cerca de 0,03 cm³ de uma solução decimonormal de permanganato de potássio, produz uma coloração rósea visível para um observador normal, em 200 cm³ de uma solução incolor.

Este método de indicação do ponto final tem sempre o defeito de exigir um excesso de agente oxidante em solução. O êrro assim cometido pôde ser

compensado quando, tanto na titulação do agente oxidante, como nas determinações feitas por seu intermédio, as reações sejam finalizadas com o mesmo excesso ou seja na mesma intensidade de côr para um mesmo volume.

Entretanto, nos trabalhos de grande precisão dever-se-ia determinar o excesso de agente oxidante.

O excesso de uma gota de solução decimonormal de sulfato cérico pôde ser também observado em 200 cm³ de solução incolor; a côr de iodo, que igualmente tem sido empregada como indicadora para o final de muitas reações onde este fraco agente oxidante reage direta ou indiretamente, é perceptível já a uma concentração $4,5 \times 10^{-5}$ N.

A propriedade do azul de metileno de descorar-se na sua forma reduzida, transformando-se num leuco-derivado quando em presença de redutores muito enérgicos como o cloreto titanoso, faz com que o excesso dessa substância azul marque o fim da oxidação desse sal titanoso, com a aparição da mais leve côr azul persistente.

2.^o — Por mudança de côr da solução devida a indicador que combina com o reagente.

A côr vermelha do sulfocianato férrico fez com que um sulfocianato alcalino fosse empregado como indicador nas reações de oxidação-redução onde o sistema férrico-ferroso toma parte.

A solução de amido, que se córa em azul intenso quando na presença de iodo livre em conjunto com ácido iodídrico ou iodetos solúveis, intervindo fortemente os aníones I_3^- (triiodeto de potássio, $I_3^-K.$), enquadra-se ainda nesta forma de indicação.

Consideramos a substância de coloração azul (iodeto de amido) que foi estudada por Mylius e outros, de composição imprecisa. Mylius concluiu que o iodeto de amido é um composto de ácido iodídrico e um produto de adição do amido com iodo, de fórmula $(C_{24} H_{40} O_{20})_4HI$. Outros atribuem a formação da cor azul a uma adsorção pelo iodo e iodeto (I_3^-).

Seja qual for a composição do corpo responsável por essa coloração azul, a verdade é que ela já se manifesta a uma concentração muito pequena de iodo, com $2 \text{ a } 5 \times 10^{-5} N$. Tão grande sensibilidade colocou o sistema iodo-iodeto numa posição toda especial na química analítica. Graças ao seu baixo potencial ($0,535V$), esse sistema permite o conhecimento do ponto final de outras reações de oxidação-redução.

Conhecemos grande número de análises possíveis por intermédio da iodometria.

3.^o — Pela mudança de cor de indicador reversível que passe da forma reduzida à oxidada.

Ideal seria se encontrassemos uma série de substâncias capazes de indicar o fim de uma oxidação ou redução por mudança acentuada de côr, como fazem os indicadores coloridos empregados nas reações de neutralização e que marcam o fim dessas reações num pH determinado.

Como podemos pelo cálculo do pH eleger um indicador para o final de uma neutralização, de maneira análoga, calculando o poder oxidante de uma substância no ponto de equivalência, elegeríamos um indicador que virasse nesse ponto. Mas, nas oxido-reduções também influe a acidez, que produz mudanças no potencial, desacertando quase sempre os potenciais teoricamente ajustados da solução no ponto de equivalência e do sistema oxidante-redutor, indicador, no seu ponto de viragem.

W. M. Clark estudando os indicadores verificou que uma série de substâncias orgânicas possuia a propriedade de mudar de côr, da forma oxidada para a reduzida, num potencial característico para cada uma delas. Essas substâncias seriam indicadores excelentes para conhecer o ponto final de certas reações de oxidação-redução, desde que o potencial dessas reações no ponto de equivalência coincidissem com o da substância no momento da sua mudança de côr. Mas as substâncias indicadoras encontradas por Clark eram todas elas poliácidas ou polibásicas e seus potenciais variavam enormemente com as mudanças de pH.

W. M. Clark conseguiu, entretanto, trabalhando com um pH constante e previamente fixado, conhecer o potencial de oxidação-redução de uma substância em solução incolor, por intermédio desses indicadores.

Alem desses inconvenientes, estas substâncias sofrem, quasi todas, alterações pela luz e os seus leuco-derivados oxidam-se rapidamente ao ar, sendo estáveis sómente em meios inertes.

As titulações terminadas com a mudança de côr desses indicadores, estão praticamente quasi resumidas ao uso da difenilamina e seus derivados, como o difenilaminosulfonato de sódio, que tem uma viragem muito pronunciada em zona próxima da do poder de oxidação do sistema férrico-ferroso. São utilizados então na dosagem do ferro com bicromato de potássio ou com sulfato cérico.

4.^o — Por mudança de côr de indicadores externos.

Esta forma de indicação do fim de uma reação, ainda hoje é usada quando o indicador é susceptivel de alterar a reação que se processa, ou de alterar-se por ela.

Empregada nas oxidações com bicromato de potássio ou com sulfato cérico, tem o grande defeito de fazer com que se percam muitas gotas da solução em ensaio.

Em rápida exposição mostramos as condições essenciais para que uma reação possa ser utilizada na análise química.

Estudando os principais métodos até aqui conhecidos, para indicar quando uma reação de oxidação-redução chega ao fim, verificamos que:

- a) O excesso de um agente colorido oxidante (ou redutor), é indicação usual.
- b) O sistema iodo-iodeto é grandemente empregado na maioria dos processos analíticos de oxidação-redução (mesmo de um modo indireto), porque permite ver mais nítida e precisamente o fim de uma oxidação ou redução.
- c) Os indicadores coloridos que possuem um potencial de oxidação-redução no seu ponto de viragem, estão ainda em estudos iniciais.
- d) Os indicadores externos só são úteis na falta de outro meio de indicação.

A análise química quantitativa poderia utilizar-se de um maior número de substâncias oxidantes ou redutoras em processos diretos, se possuisse indicadores coloridos apropriados para cada sistema.

ma de oxidação-redução. Esses indicadores, entretanto, não foram ainda conseguidos com os recursos da própria química; o caminho apontado pela físico-química é a potenciometria.

II

REAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO E SEU PONTO FINAL POTENCIOMÉTRICO

1 — A potenciometria é método para determinar o ponto final de uma reação; difere dos outros métodos (em que o fim da reação é uma mudança de côr, etc.), por indicar esse final pela *medida de uma diferença de potencial*. Baseia-se na introdução de metal ou metalóide numa solução de seus iões, adquirindo um potencial elétrico correspondente à concentração da solução.

Nernst deduziu uma equação geral que permite calcular a diferença de potencial entre o metal e a solução de seus iões:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

onde,

E = força eletromotriz

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

n = valência dos iões

F = 1 Faraday ou 96400 Coulombs

c exprime a concentração dos iões metálicos em solução que vão se apoderar dos elétrons adquiridos pelo metal eletrodo.

C mede a tendência do metal em ceder iões à solução (o que chamaremos tensão de dissolução) e é uma constante cujo valor é grande para os metais não nobres e pequeno para os metais nobres.

Quando $C < c$ E positivo

$C = c$ E zero

$C > c$ E negativo

Assim C e c atuando em sentido contrário fazem aparecer a diferença de potencial na superfície de separação eletrodo/solução.

Quando c for igual à unidade, a equação de Nernst toma a forma:

$$E_0 = - \frac{RT}{nF} \ln C$$

O potencial E_0 adquirido pelo eletrodo toma o nome de *potencial normal*.

$- \frac{RT}{nF} \ln C$ é uma função da temperatura e da tensão de dissolução, mas esta é constante para

cada metal; E° , a uma temperatura constante, é também constante e podemos escrever:

$$E = E^\circ + K \ln c$$

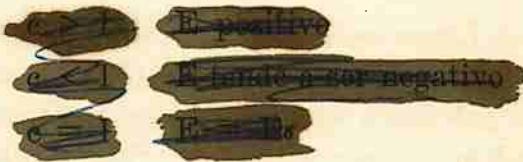
onde, $K = \frac{RT}{nF}$

T é constante

R e F são constantes

n é constante para cada metal

Portanto, E é uma função da variável c.



Usando-se os valores de R e F, mudando-se o logaritmo natural para o de base decimal, à temperatura de 25°C, a fórmula de Nernst será

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \log c.$$

Ordenando-se os potenciais normais de todos os metais (metal eletrodo na solução molar de seus iões) obtém-se a série eletroquímica dos metais.

A combinação eletrodo/solução denomina-se semi-elemento, sistema gerador de potencial.

O potencial individual de um semi-elemento não pode ser medido diretamente; será necessária a combinação de dois semi-elementos.

Si introduzirmos dois eletrodos de um mesmo metal em duas soluções de seus iões de concentrações diferentes c_1 e c_2 , teremos para cada semi-elemento os potenciais E_1 e E_2 que serão dados pelas equações:

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_1$$

$$E_2 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_2$$

Ligando-se estes dois semi-elementos por uma "ponte" eletrolítica neutra (1) teremos um elemento galvânico que chamamos tambem de pilha ou cadeia de concentração. Sua fôrça eletromotriz será dada pela diferença dos potenciais:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Medindo-se a fôrça eletromotriz de uma pilha formada por dois semi-elementos podemos conhecer o potencial de um deles pela diferença dos potenciais. O potencial assim determinado será relativo e se referirá ao eletrodo de comparação então utilizado.

(1) Sem fonte de energia elétrica.

Sómente no caso do potencial do eletrodo de comparação ser absoluto, o potencial do outro seria também absoluto.

Um eletrodo de comparação em que a pressão de dissolução do metal fosse igual à tendência dos seus iões de se apoderarem dos seus elétrons ($C = c$ e $E = 0$) seria muito difícil de preparar-se. Por esta razão resolveu-se utilizar como eletrodo de comparação o eletrodo normal de hidrogênio e ao seu potencial deu-se o valor arbitrário zero (2). O potencial de um eletrodo referido ao eletrodo normal de hidrogênio costuma-se representar por E com o sub-índice H (E_H).

Também este eletrodo normal de hidrogênio, quanto possa ser preparado, requer grande precisão de técnica tanto na sua confecção como na aplicação; resolveu-se, portanto, substituí-lo por outro eletrodo mais estável e mais prático. O eletrodo aferido pelo eletrodo normal de hidrogênio representa-lo-á como “eletrodo de referência”.

Entre os eletrodos de referência, o mais usado é o de calomelanos. Este eletrodo pertence à classe daqueles constituidos de um metal recoberto por

(2) O eletrodo normal de hidrogênio é obtido fazendo-se passar uma corrente de hidrogênio puro através de solução de íons hidrogênio de concentração $c=1$ na qual se mergulha um fio de platina massiça recoberta por uma camada de platina esponjosa obtida por deposição eletrolítica. A pressão será de uma atmosfera a temperatura determinada.

um de seus sais pouco solúveis. Para este tipo de eletrodo, o potencial do sistema metal/solução depende ~~também~~ da concentração do ião metálico e ~~como este é~~ pouco solúvel (sua solução se acha saturada) a concentração do ião metálico é função do produto de solubilidade e da concentração do anião. O eletrodo de calomelanos sendo constituído de mercúrio metálico, cloreto mercuroso e uma solução de cloreto de potássio que pode ser decimonormal, normal e saturada, quando aferido pelo eletrodo normal de hidrogênio toma um potencial diferente para cada concentração de cloreto de potássio (3).

Potenciais do eletrodo de calomelanos a 25°C

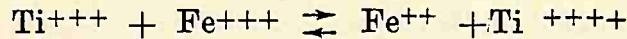
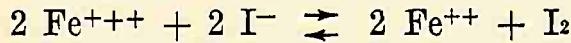
E_H

KCl em solução saturada.	= 0,2458
KCl " " normal	= 0,2819
KCl " " decimonormal	= 0,3369

2 — As reações de oxidação-redução, no caso de eletrólitos em solução, consistem essencialmente na transferência de elétrons; a oxidação é a perda de elétrons e o seu inverso, a redução, o ganho de elétrons. Ambas se realizam simultaneamente.

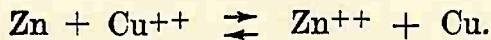
(3) A solução saturada de KCl é a mais empregada por ser mais prático o seu preparo.

As reações seguintes são de oxidação-redução:



Em todas essas reações existe uma transferência de elétrons; o redutor se oxida e o oxidante se reduz. Para que uma substância seja oxidante ou redutora precisa conter um átomo capaz de tomar ou ceder um ou mais elétrons.

Consideremos um elemento de Daniel cujo potencial elétrico é produzido pela oxidação do zinco a iões zinco e pela redução dos iões cobre a cobre metálico:



Si variarmos as concentrações, ou melhor, as atividades desses iões metálicos sobre os eletrodos de zinco e de cobre faremos com que o potencial elétrico daquele elemento também varie. Esse potencial seria igual a zero quando a atividade dos iões zinco fosse tão grande que não deixasse mais que o zinco metálico se dissolvesse, ao mesmo tempo que a atividade dos iões cobre fosse tão pequena que não pudesse mais reduzir o catião cobre a cobre metálico. A reação nesse ponto atingiria o equilíbrio.

Si aumentássemos ainda mais, por um artifício, a atividade dos iões zinco, fariamos negativo o potencial, isto é, os iões zinco se reduziriam a zinco metálico e o cobre metálico passaria a iões cobre.

Assim como no exemplo a corrente elétrica não é mais que uma reação de oxidação-redução ou uma transferência de elétrons que pode ser calculada com o conhecimento da atividade dos iões que tomam parte na reação, poderemos também conhecer a atividade dos iões si conhecermos os potenciais elétricos dos sistemas que reagem.

Introduzindo-se um eletrodo de platina numa solução de Fe^{+++} contendo Fe^{++} ou de Sn^{++} contendo Sn^{++++} , desenvolve-se uma diferença de potencial com a tendência do oxidante ou do reduutor para tomar ou ceder elétrons.

Numa relação entre iões oxidados e reduzidos, a equação de Nernst é explicitamente:

$$E = E^\circ + \frac{0,591}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$[\text{Ox}]$ e $[\text{Red}]$ representam as atividades nos mais altos graus de oxidação e de redução do mesmo ião.

Quando a relação $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 1$

$$E = E^\circ$$

E° representa o potencial elétrico do sistema de oxidação-redução nas suas concentrações molares em equilíbrio, em relação ao potencial do eletrodo normal de hidrogênio, e é uma constante característica para cada sistema.

A medida de E° é feita por intermédio de um eletrodo normal de hidrogênio (4) e um eletrodo de metal inatacável, geralmente platina recoberta de ouro (5), eletrodo êste mergulhado numa solução molar de um sistema de oxidação-redução em equilíbrio (6) a uma temperatura dada. A diferença de potencial entre êsses eletrodos é o E° do sistema.

Conhecendo-se os valores de E° de duas substâncias poderemos prever teoricamente se uma delas, no seu estado oxidado, é capaz de oxidar a outra no seu estado reduzido, ou vice-versa. Com auxílio de uma tabela com os valores de E° de uma série de substâncias, poderemos prever teoricamente uma série de reações de oxidação-redução suficientemente completas para constituirem base para determinações analíticas.

(4) Quando o eletrodo normal de hidrogênio for representado pelo eletrodo de calomelanos (referência), E será o potencial observado e $E^H = E$ observado + E referência.

(5) Como a platina pode agir como catalisador costuma-se recobrirl-a com ouro.

(6) 50% de cada solução no seu mais alto grau de oxidação e de redução.

Com a tabela dos potenciais normais (pgs. 26 e 27), verificamos que o permanganato de potassio de $E^\circ = 1,52$ V e o sulfato cérico de $E^\circ = 1,45$ V são teoricamente aptos para oxidar quantitativamente as substâncias que na forma reduzida tenham potenciais menores. Do mesmo modo verificamos que o ferro de $E^\circ = 0,748$ V é redutivel pelo estanho na forma estanosa de $E^\circ = 0,14$ V; o mesmo não acontece com o titânio de $E^\circ = 0,04$ V, que pode perfeitamente reduzir os iões férricos.

Entretanto, na prática, essas reações são caprichosas, suas velocidades variam com a acidez ou com a alcalinidade, com a temperatura, com as concentrações dos reagentes, e muitas delas são conseguidas com certa rapidez sómente com auxílio de catalisadores.

Ainda com o conhecimento dos valores de E° , si as reações forem reversíveis, podemos calcular até que gráu um agente oxidante oxida um determinado agente redutor e avaliar a quantidade do oxidante já na forma reduzida, ou o inverso, no ponto de equivalência.

TABELA 1
PODER OXIDANTE RELATIVO DE VARIOS
SISTEMAS (1)

E_o (referido ao hid. N. = 0)	Forma oxidada	Forma reduzida	Troca de eletrons	Reação ionica parcial	Peso equivalente em frações do pêso molecular
1,58	KMnO ₄	MnO ₂	3	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e \rightleftharpoons MnO ₂ + 2H ₂ O	KMnO ₄ 3
1,52 (?)	KMnO ₄	MnSO ₄ ou Mn ⁺⁺	5	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e \rightleftharpoons Mn ⁺⁺ + 4H ₂ O	KMnO ₄ 5
1,48 (?)	KBrO ₃	KBr	6	BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e \rightleftharpoons Br ⁻ + 3H ₂ O	KBrO ₃ 6
1,45	Ce(SO ₄) ₂	Ce ₂ (SO ₄) ₃	1	Ce ⁺⁺⁺ + e \rightleftharpoons Ce ⁺⁺ +	Ce(SO ₄) ₂
1,358	$\frac{1}{2}$ Cl ₂	Cl ⁻	1	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ + e \rightleftharpoons Cl ⁻	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ ; Cl ⁻
1,33	MnO ₂	Mn ⁺⁺	2	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e \rightleftharpoons Mn ⁺⁺ + 2H ₂ O	MnO ₂ 2
1,3	K ₂ Cr ₂ O ₇	2Cr ⁺⁺⁺	6	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e \rightleftharpoons 2Cr ⁺⁺⁺ + 7H ₂ O	K ₂ Cr ₂ O ₇ 6
1,23 calc.	$\frac{1}{2}$ O ₂	O =	2	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2H ⁺ + 2e \rightleftharpoons H ₂ O	O = O ₂ $\frac{2}{2} = \frac{4}{4}$
1,02 (?)	KIO ₃	KI	6	IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e \rightleftharpoons I ⁻ + 3H ₂ O	KIO ₃ 6
1,065	$\frac{1}{2}$ Br ₂	Br ⁻	1	$\frac{1}{2}$ Br ₂ + e \rightleftharpoons Br ⁻	$\frac{1}{2}$ Br ₂ ; Br ⁻
0,92	HVO ₃	VOSO ₄	1	VO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + e \rightleftharpoons VO ₂ + 2H ₂ O	HVO ₃ ; V

0,748	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ + e \leftrightarrow Fe ⁺⁺	1	Fe ⁺⁺ + e \leftrightarrow Fe ⁺⁺	Fe ; Fe ₂ O ₃
0,574	H ₃ AsO ₄	H ₃ AsO ₃	2	AsO ₄ ⁼ + 2H ⁺ + 2e \rightarrow AsO ₃ ⁼ + H ₂ O	H ₃ AsO ₄ ; As ₂ O ₃ 2 ; 4
0,535	I ₂	I ⁻	1	I ₂ + e \rightarrow I ⁻	I ₂ ; I
0,486	K ₄ Fe(CN) ₆	K ₄ Fe(CN) ₆	1	Fe(CN) ₆ ⁼ + e \leftrightarrow Fe(CN) ₆ ⁼	K ₃ Fe(CN) ₆ ; K ₄ Fe(CN) ₆
0,366	UO ₂ ⁺⁺	U ⁺⁺⁺	2	UO ₂ ⁺⁺ + 4H ⁺ + 2e \rightarrow U ⁺⁺⁺ + 2H ₂ O	U ; UO ₂ ⁺⁺ 2 ; 2
0,344	Cu ⁺⁺	Cu	2	Cu ⁺⁺ + 2e \rightarrow Cu	Cu 2
0,30	VO ₂ ⁺⁺	V ⁺⁺	1	VO ⁺⁺ + 2H ⁺ + e \rightarrow V ⁺⁺ + H ₂ O	V ; VO ₄
0,14, (?)	Sn ⁺⁺⁺⁺	Sn ^{+*}	2	Sn ⁺⁺⁺⁺ + 2e \rightarrow Sn ⁺⁺	Sn ⁺⁺⁺⁺ 2
0,04	Ti ⁺⁺⁺⁺	Ti ⁺⁺	1	Ti ⁺⁺⁺⁺ + e \leftrightarrow Ti ⁺⁺	Ti ; TiCl ₄
0,00 Ref.	H ⁺	I ₂ H ₂	1	H ⁺ + e \rightarrow I ₂ H ₂	H ⁺ ; I ₂ H ₂ ; H
— 0,13	Sn ⁺⁺	Sn	2	Sn ⁺⁺ + 2e \rightarrow Sn	I ₂ Sn ⁺⁺ ; I ₂ Sn
— 0,21	V ⁺⁺	V ⁺⁺	1	VO ⁺ + 2H ₂ + e \rightarrow V ⁺⁺ + H ₂ O	VO ⁺ ; V ⁺⁺ ; V
— 0,4	Cr ⁺⁺	Cr ⁺⁺	1	Cr ⁺⁺ + e \leftrightarrow Cr ⁺⁺	Cr ; CrCl ₂
— 0,762	Zn ⁺⁺	Zn	2	Zn ⁺⁺ + 2e \rightarrow Zn	I ₂ Zn ; I ₂ ZnCl ₂

(1) Baseada na tabela de R. H. Gerke: International Critical Tables. 1929, vol. VI, pages. 332 e 333.

TABELA 2

FORÇA DE OXIDAÇÃO RELATIVA APROXIMADA
DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS CORRENTES. (1)

Substância	Forma oxidada	Forma reduzida	E_θ	Troca de elétrons	Reação parcial e observações
Bismutato de Sódio	NaBiO ₃	Bi+++	?	2	$\text{BiO}_3^- + 6\text{H}^+ + 2e = \text{Bi}^{++} + 3\text{H}_2\text{O}$ Oxidante forte; o excesso é insoluvel $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{SO}_4^{2-}$
Persulfato de Amônio ..	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	(NH ₄) ₂ SO ₄	?	2	Oxidante muito ativo; o excesso é eliminado por ebullição.
Água Oxigenada 1 ...	H ₂ O ₂	H ₂ O	1,9	2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$ excesso destruído por ebullição.
Água Oxigenada 2 ...	O ₂	H ₂ O ₂	1,08 ?	2	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$ Ação redutora em relação aos oxidantes mais fortes
Ácido Nítrico (concent.)	HNO ₃	NO ₂	?	1	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ácido Nítrico (diluído)	HNO ₃	HNO ₂	0,9 ?	2	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Ácido Nitroso	HNO ₂	NO	0,7 ?	1	$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + e = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
Ácido Antimônico	H ₃ SbO ₄	H ₃ SbO ₃	?	2	O H ₃ SbO ₄ em solução ácida deixa o iodo em liberdade; o H ₃ SbO ₃ é oxidado pelo iodo em solução neutra. $\text{2CO}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Ácido Oxálico	CO ₂	H ₂ C ₂ O ₄	?	2	$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
Hiposulfito	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ S ₂ O ₃	0,13 ?	1	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Sulfito	H ₂ SO ₃	H ₂ SO ₃	?	2	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
Sulfureto	S ⁰	S=	0,09 ?	2	$\text{S}^0 + 2e \rightleftharpoons \text{S}^-$
Sulfureto	SO ₄ =	SO ₄ =	?	8	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e \rightleftharpoons \text{S}^- + 4\text{H}_2\text{O}$

(1) Tabela retirada de H. Willard v N. H. Furman: *Análisis Químico Quantitativo na UFSC Mariana 1926*

POTENCIAL DE OXIDAÇÃO DE ALGUNS SISTEMAS
EM FUNÇÃO DE $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

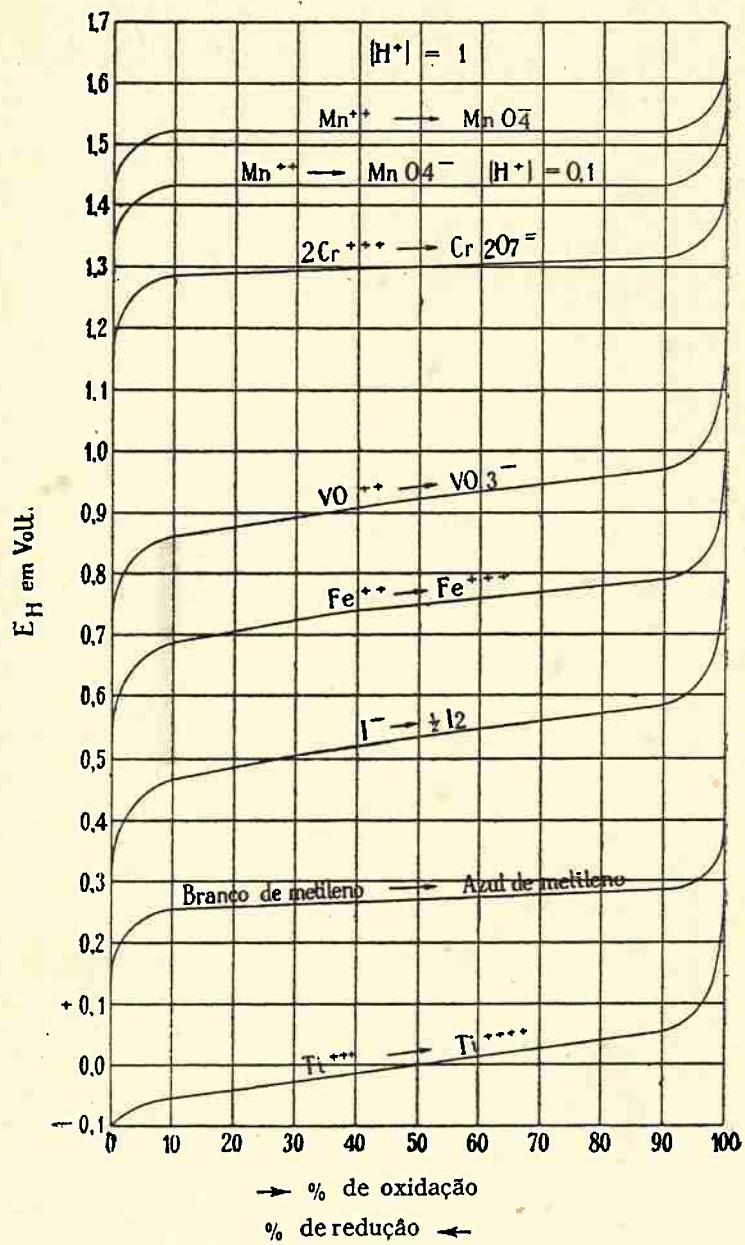


FIG. 1.

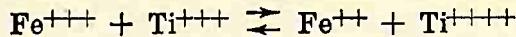
No caso em que os agentes oxidante e redutor tenham concentrações variáveis, podemos considerar a reação geral:



No equilíbrio, supondo-se que os sistemas chegaram ao mesmo potencial elétrico, temos a 25°C:

$$\frac{n}{0,0591} (E_{01} - E_{02}) = \log \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]} \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \log K \quad (2)$$

Reducindo-se iões férricos por iões titanosos:



$$\text{onde } E_{0\text{ Fe}^{+++} \rightarrow \text{Fe}^{++}} = 0,748 \text{ V e}$$

$$E_{0\text{ Ti}^{+++} \rightarrow \text{Ti}^{++++}} = 0,04 \text{ V.}$$

sendo

$$n = 1$$

teremos

$$K = 10^{11,9}.$$

No ponto de equivalência quando titulamos Ox_1 com Red_2 , temos:

$$[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2] \quad (3)$$

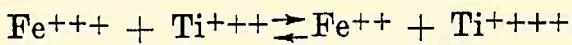
$$[\text{Red}_1] = [\text{Ox}_2] \quad (4)$$

Conclúe-se que:

$$\frac{[\text{Ox}_2]^2}{[\text{Red}_2]^2} = \frac{[\text{Red}_1]^2}{[\text{Ox}_1]^2} = K \quad (5)$$

$$\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} = \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = \sqrt{K} \quad (6)$$

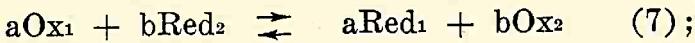
No exemplo:



$$\frac{[Fe^{++}]}{[Fe^{++}]} = \sqrt{10^{11,9}} = 10^{5,95}$$

Os iões titanosos reduzirão portanto os iões férricos em grande extensão; no ponto de equivalência o número de iões ferrosos será quasi um milhão de vezes maior que o de iões férricos.

Para uma reação mais complexa:



no ponto de equivalência teremos:

$$\frac{[Red_1]}{[Ox_1]} = \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = \sqrt[a+b]{K} \quad (8)$$

Precisando-se conhecer o potencial equivalente, podemos deduzi-lo das equações (1), (3), e (4):

$$E = \frac{E_{O1} + E_{O2}}{2}$$

quando o número de elétrons for igual a um ($n = 1$), em ambos os sistemas.

No exemplo férrico-ferroso e titanoso-titânico onde $n = 1$ para os dois sistemas, temos:

$$E = \frac{0,714 + 0,040}{2} = 0,377 \text{ V.}$$

Para o caso das reações mais complexas como em (7) :

$$E = \frac{aE_{O_1} + bE_{O_2}}{a + b}$$

Das equações que acabamos de expor concluimos ainda que o potencial de eletrodo de um sistema de oxidação-redução é dependente da relação entre as concentrações do oxidante e do redutor e independente da concentração total da substância a ser oxidada ou reduzida.

3 — Por intermédio das equações:

$$E_1 = E_{O_1} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_1]}, \quad (1)$$

$$E = \frac{aE_{O_1} + bE_{O_2}}{a + b} \quad (2)$$

$$e \quad E_2 = E_{O_2} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \quad (3)$$

podemos calcular teoricamente o potencial do eletrodo em diversas porcentagens do oxidante que se reduz ou o inverso, até o ponto de equivalência (equação 1), no ponto de equivalência (equação 2), e depois do ponto de equivalência (equação 3), onde haverá um excesso de redutor ou de oxidante em caso de redução ou de oxidação. Emfim, calcularemos as variações do potencial teórico de um eletrodo durante o percurso de uma titulação.

Na reação:



supondo-se que não varie o volume da solução com o acréscimo do reagente e sem levar em conta o pH e a temperatura, temos:

TITULAÇÃO DE FERRO FÉRRICO COM TITANIO TITANOSO

Porcentagem de Fe^{+++} reduzido	$\frac{Fe^{+++}}{Fe^{++}}$	E	$\frac{\Delta E}{\Delta c}$	<i>diferença</i>
	Fe^{++}			
9	10	$0,714 + 0,59 = 0,773$		
50	1	$0,714 = 0,714$		
90	0,1	$0,714 - 0,059 = 0,655$		
99	0,01	$0,714 - 2 \times 0,059 = 0,596$		
99,9	0,001	$0,714 - 3 \times 0,059 = 0,537$		59
99,99	0,0001	$0,714 - 4 \times 0,059 = 0,478$		101
100	$E_{01} + E_{02}$	$0,714 + 0,04 = 0,758$		
	2	2		
Porcentagens de excesso de Ti^{+++}	$\frac{Ti^{++++}}{Ti^{++}}$		101	
	Ti^{++}			
	0,01	$10.000 \quad 0,04 + 4 \times 0,059 = 0,276$		59
0,1	1.000	$0,04 + 3 \times 0,059 = 0,217$		
1	100	$0,04 + 2 \times 0,059 = 0,158$		

QUADRO 1

Si num sistema de coordenadas, tomarmos como abcissas as porcentagens de iões reduzidos e como ordenadas os valores em milivolts, levando-se em conta os resultados obtidos no quadro 1, com a união dos pontos por um traço contínuo construiremos uma curva (Fig. 2). Esta indicará que o ponto de equivalência está situado na zona de concentração máxima para os iões ferrosos e que

corresponde tambem à variação máxima do potencial, chamada tambem *diferença de potencial*.

O ponto de equivalência corresponde ao máximo coeficiente angular da curva que se dá no ponto de inflexão, onde ha mudança de signal.

Vemos assim como é possivel determinar o ponto de equivalência ou ponto final numa análise química volumétrica por intermédio de uma indicação potenciométrica.

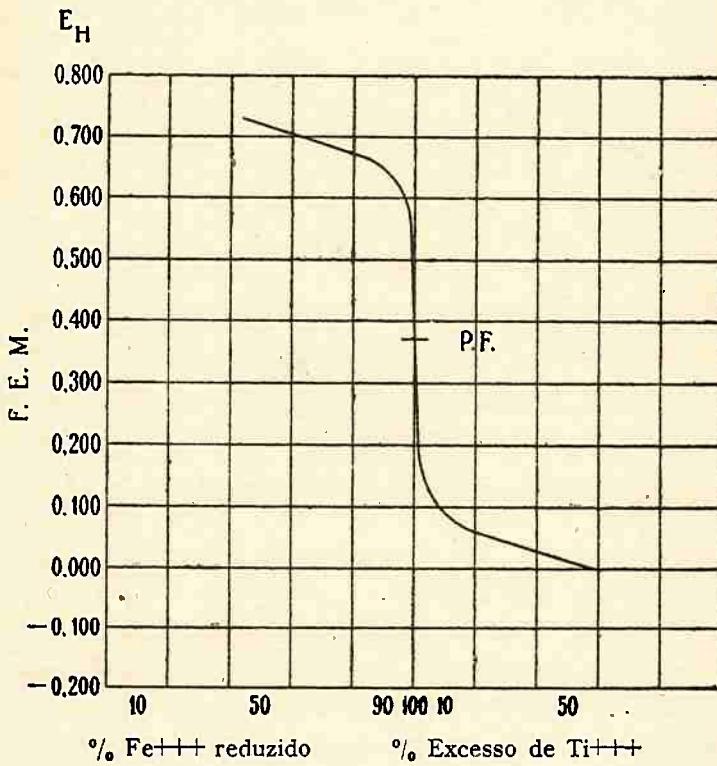


FIG. 2

Pela fórmula de Nernst podemos prever teoricamente um resultado prático.

De fato, fazendo-se c igual à concentração de iões oxidados que se reduzem, no caso de uma redução, (ou seu inverso no caso de oxidação) e derivando-se a fórmula de Nernst.

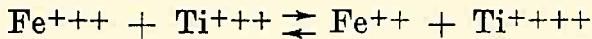
$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c$$

(que à temperatura constante também pode ser escrita $E = E_0 + K \ln c$ ($K = \frac{RT}{nF}$))
em relação à variável c , encontramos

$$\frac{dE}{dc} = \frac{K}{c},$$

coeficiente diferencial da tangente à curva no ponto (c, E). Vemos que este coeficiente varia na razão inversa de c . Será máximo para c mínimo, o que se dá no ponto de inflexão da curva.

Na reação de oxidação-redução do nosso exemplo:



podemos marcar as F. E. M., indicadas por um potenciômetro munido de um eletrodo de calomelanos e outro de platina recoberta de ouro. Este eletrodo inatacável mergulhado na solução férrica ligada por uma “ponte” (solução saturada de clore-

to de potássio) ao eletrodo de calomelanos, adquirir um potencial diferente à medida que formos adicionando à solução férrica, uma solução titanosa de título conhecido.

O ponto final da reação será indicado quando por adição de volumes mínimos e iguais da solução titanosa encontrarmos a maior diferença de potencial entre as leituras das F. E. M. próximas, acusadas pelo potenciômetro.

4 — Nas vizinhanças do ponto de equivalência as diferenças de potenciais são grandes com adições mínimas de reagente. O ponto de equivalência das reações de oxidação-redução (quando as reações parciais são exatamente reversíveis (7)) correspondente ao ponto de inflexão da curva do potencial, portanto, à metade do salto deste, poderá ser facilmente encontrado desde que sejam medidas as F. E. M. provocadas com adições de reagente. A concentração mínima dos iões oxidados que se reduzem, ou dos iões reduzidos que se oxidam, corresponderá à diferença máxima de potencial.

(7) Em muitas reações de oxidação-redução o eletrodo não é reversível para uma reação parcial; ainda assim tais reações podem ser usadas nas titulações potenciométricas desde que a outra reação parcial seja reversível. Nessas reações a curva do potencial será assimétrica e o ponto de equivalência não corresponderá ao ponto de inflexão; ficará mais próximo ao ramo da curva que pende para o lado do sistema de reação irreversível.

O método geral para determinação do ponto final numa titulação potenciométrica é simples e preciso.

Nas proximidades do ponto de equivalência adicionaremos o reagente gota a gota e faremos as leituras das F. E. M. e do numero de cm³ do reagente empregado para cada gota adicionada. Com êsses dados construiremos um quadro de onde retiraremos o máximo ΔE , que indicará o ponto de equivalência.

O volume da gota poderá facilmente ser determinado.

TITULAÇÃO DE 25 cm³ DE FeCl₃ (aproximadamente 0,1 N) com TiCl₃ 0,1 N.

(F. E. M. medida com eletrodos:

Referência — calomelanos saturado

Indicador — platina recoberta de ouro.)

cm ³ de TiCl ₃	E	ΔE	$\Delta^2 E$	$\Delta^3 E$
V_1 23,40	492	— 41	—	
V_2 23,46	451	— 77	— 36	
V_3 23,50	374	— 25	+ 52	
V_4 23,55	349			+ 88
23,85 depois da adição da 10 ^o gota.				

Média da gota = 0,045 cm³

Máximo entre 23,46 e 23,50 cm³

Máximo = 23,48 cm³

Formulas de Fórmulas

III

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A potenciometria, método de determinação do ponto final de reações pela medida de diferenças de potencial, apresenta inicialmente vantagem sobre os métodos de indicação por mudança de côr, pois se aplica às soluções turvas ou coloridas e às reações que ainda não possuem um indicador colorido apropriado; pode indicar, outrossim, o término de várias reações numa mesma solução, colorida ou não, desde que seus componentes sejam susceptíveis de reagir com determinados reagentes, as reações não se interferindo.

Assim, nas reações de oxidação-redução podemos determinar numa só operação várias substâncias na mesma solução; naturalmente, para que tenhamos pontos finais bem perceptíveis, será necessário que os potenciais normais estejam bem distantes um do outro.

Titulando-se, por exemplo, uma solução contendo MnO_4^- e Fe^{+++} com Sn^{++} , de potenciais,

respectivamente 1,52 V, 0,748 V e 0,14 V, primeiramente se reduz o permanganato e depois o ferro: haverá dois saltos de potencial.

Para que possamos determinar simultaneamente dois ou mais componentes será preciso, que a oxidação ou a redução se dê em degraus; a reação de uma substância deverá terminar antes de começar a reação da outra. Na titulação referida o Sn^{++} reage também com o Fe^{+++} , mas o Fe^{++} à medida que se forma é oxidado pelo MnO_4^- ; a redução do Fe^{+++} propriamente se dará quando todo MnO_4^- estiver reduzido.

Alem de uma certa distância entre os potenciais normais será preciso que a diferença entre as quantidades dos diversos componentes não seja muito grande. A titulação exata de um componente em pequena quantidade só será possível quando o componente principal for transformado numa substância inativa em relação ao reagente empregado ou quando este tenha ação específica.

Com uma série de redutores cuja capacidade de redução vá aumentando, com certos artifícios, conseguiremos determinações potenciométricas simultâneas; basta que se titule um ou mais componentes com uma solução titulada de um dos redutores e que o produto dessa redução não interfira nas outras determinações. Empregando-se redutores fortes como zinco, cádmio (ou mesmo a redução eletrolítica) obteremos muitas substâncias na

forma reduzida. Por sua vez, com um agente oxidante titulado, poderemos determinar potenciometricamente uma ou mais substâncias na forma reduzida.

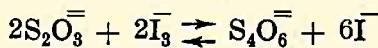
A indicação exata do ponto de equivalência é dada pelo potencial que adquire o eletrodo indicador.

Nem todo eletrodo indicador dará com precisão as variações do potencial durante a titulação e muito menos o salto de potencial no ponto de equivalência. Teoricamente poderíamos escolher um eletrodo indicador para cada reação, mas na realidade essa escolha é restrita. O ponto final não será indicado com precisão se o eletrodo fôr irreversível, susceptível de evolução de hidrogênio, polarização, oxidação, ou passivação. A irreversibilidade é especialmente notável quando a concentração iônica se torna muito pequena.

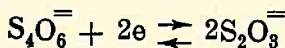
Nas reações de oxido-redução as variações de potencial são dadas quasi exclusivamente pelo eletrodo de platina. Não ha propriamente escolha de eletrodos.

Cada reação parcial é por si um sistema de oxido-redução. Si o eletrodo indicador fôr reversível para os dois sistemas que reagem, isto é, se fôr reversível para cada reação parcial, o ponto final será exato e coincidirá com o ponto de inflexão da curva de titulação, que será simétrica.

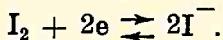
Para muitas reações do oxidação-redução, o eletrodo não é reversível numa reação parcial, como no caso do hipossulfito com o iodo:



com as reações parciais:



e



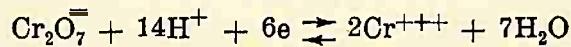
Não podemos afirmar que o eletrodo hipossulfito-tetratrationato seja irreversível, mas comporta-se como tal (provavelmente, segundo Kolthoff e Furman, a reação que é representada pela equação, não se efetua diretamente, mas por fases intermediárias).

Estas reações parciais podem ser empregadas em análise potenciométrica quando as outras reações parciais forem reversíveis; no nosso exemplo, a outra reação reversível é a do iodo.

O salto de potencial nesses casos é acelerado e não podemos encontrar exatamente o seu ponto final; este só pode ser determinado de maneira especial; não corresponderá ao ponto de inflexão da curva de titulação que será assimétrica, afastando-se da metade do salto do potencial, ou melhor, aproximando-se do ramo da curva da reação parcial irreversível.

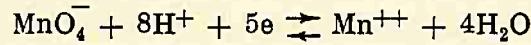
Muitas vezes o eletrodo de platina comporta-se mal em presença de certos redutores e o potencial não varia numa extenção apreciavel no ponto de equivalência; neste caso tambem o ponto final só será determinado de um modo empírico.

Outras reações parciais parece não se produzirem de acôrdo com as equações estabelecidas para elas. Temos a reação do bicromato:



Os iões Cr^{+++} segundo nos parece não exercem a menor influênciia no potencial do eletrodo, na relação $\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{\equiv}]}{[\text{Cr}^{+++}]^2}$. A curva de titulação do Fe^{++} com $\text{Cr}_2\text{O}_7^{\equiv}$ é tão estranha que se tem pres-tado às maiores especulações.

A equação:



tambem não representa realmente essa reação par-cial. O fato do permanganato reagir com os iões manganosos faz com que as curvas corresponden-tes de titulação sejam assimétricas. Emfim, muitas outras reações de óxido-redução, onde o ião hidro-gênio toma parte, não são completamente reversi-veis.

Embora nas titulações em que empregamos uma reação parcial irreversível, o ponto de equivalência não corresponda ao ponto de inflexão da curva (o que impede fixar um ponto final exato) podemos diminuir bastante este êrro titulando com soluções suficientemente concentradas.

Além dos inconvenientes que decorrem das reações parciais irreversíveis e do procedimento irregular do eletrodo para com certas reações, as determinações potenciométricas apresentam outros: a indicação do ponto final exige que percamos sempre uma determinação, pelo menos, para conhecimento do número de cm^3 de reagente, empregados na obtenção de um ponto nas proximidades do ponto de equivalência, e que devem servir de referência na titulação definitiva; as operações são vagarosas e não dispensam grande precisão do instrumento.

E' verdade que, procurando sanar êsses inconvenientes, vários investigadores, por meio de artifícios engenhosos baseados em dados quasi exclusivamente experimentais, propuseram diferentes métodos de determinação do ponto final potenciométrico.

O método Pinkhof, modificado por Treadwell e E. Muller permite uma titulação rápida; o resultado pode ser obtido em dois minutos; contudo apresenta uma grande desvantagem, a incerteza de um potencial constante e de que o equilíbrio tenha sido estabelecido.

Nas titulações potenciométricas, o potencial não se torna constante imediatamente depois da adição

do reagente, nas proximidades do ponto de equivalência, especialmente quando ocorre o salto de potencial; o equilíbrio se dará apenas depois de um período um pouco maior.

Experiências feitas com eletrodos bimetálicos demonstraram grandes vantagens na rapidez e na precisão do método principalmente no caso de titulações com agentes poderosos ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, etc).

O eletrodo indicador platina-tungsteno tem sido empregado com os melhores resultados.

O fato de duas peças de platina, uma polida e outra platinizada, quando imersas numa solução ácida de bicromato de potássio por exemplo, adquirirem potenciais diferentes e terem aproximadamente o mesmo potencial quando mergulhadas numa solução férrico-ferrosa, fez dêsses par exceLENte eletrodo indicador. Os dois eletrodos estando em curto circuito por um milivoltômetro, marcam uma pequena diferença de potencial nas proximidades do ponto final. Continuando-se a titulação com a adição do reagente obtem-se uma grande diferença de potencial com o excesso de uma gota sobre o ponto de equivalência. Teremos portanto que deduzir uma gota da quantidade de reagente usado. Tal processo pode ser empregado onde uma das reações parciais seja reversível e os melhores resultados são obtidos justamente quando o sistema reversível é o que deve ser titulado.

Mais um método engenhoso e interessante é o chamado "diferencial", proposto por D. C. Cox, modificado por MacInnes e outros. Consiste na titulação de duas partes de uma dada solução com um determinado reagente, uma delas ficando com excesso de 0,2 a 0,3 cm³ de reativo. Dois eletrodos de platina mergulhados cada um numa das partes da solução, ligados entre si por uma ponte eletrolítica, marcam uma grande diferença de potencial no ponto final. MacInnes e Dole construiram um aparelho original que permite fazer determinações potenciométricas de alta precisão com operações relativamente simples. A diferença de potencial pode ser lida num potenciômetro ou num galvanômetro. O aparelho consiste em dois eletrodos de platina mergulhados na solução a ser titulada; um deles, protegido por um tubo capilar, permite a entrada de solução por um orifício na sua base. Num dos lados êsse capilar é ligado a um tubo de gás inerte. Durante a titulação a quantidade de solução que entrou pelo orifício do tubo capilar, não é atingida pelo reagente, e é avaliada pela diferença dos níveis no capilar e no frasco. Fazendo-se passar uma corrente de gás, êste não só expulsa a solução atingida como torna homogênea a solução total. A vantagem do aparelho repousa em permitir localizar as proximidades do ponto final. Interrompida a corrente de gás deixa-se correr o soluto pela bureta até haver grande diferença de potencial entre os eletrodos. Fazendo-se passar

o gás novamente e adicionando-se o reativogota a gota, não-se obtendo diferenças crescentes de potencial, máxima no ponto final. Com a aplicação dêste aparelho foram possíveis titulações precisas do ferro com bicromato, iodo com arsenito e ácido oxálico com permanganato.

Para as titulações iodométricas foi proposto o método de eletrodos polarizados e despolarizados. O fim de uma titulação de tiossulfato ou de arsenito com iodo é indicado por uma deflexão no galvanômetro; a titulação do iodo com tiossulfato ou arsenito estará terminada quando um dos eletrodos de fio de platina, que permaneceu despolarizado durante toda a titulação, é polarizado por um ligeiro excesso de reativo, interrompendo a corrente repentinamente. O sistema de ponto final "dead stop" tem sido usado com vantagens na titulação com soluções diluidas.

Ainda assim, porém, as desvantagens da potenciometria em casos comuns são amplas; quando nada mais, um jôgo facil de números demonstrará que as diferenças nos resultados analíticos são desprezíveis, o que fala em favor dos indicadores coloridos.

Titulando por exemplo o ferro numa solução de FeCl_3 com TiCl_3 o ponto final da reação sendo indicado por um potenciômetro munido de eletrodos de calomelanos (como referência) e de platina recoberta de ouro (como indicador), teremos um

ponto final exato, pois além das reações parciais serem reversíveis, o eletrodo bimetálico comporta-se bem durante a reação.

De outro lado titulando-se com a solução titanosa por indicação visual (descoramento da cor vermelha do sulfocianato férrico) os resultados seriam identicos.

E' certo tambem que o ponto final potenciométrico corresponde exatamente ao fim da reação, enquanto o ponto final visual só é indicado por ligeiro excesso de reagente; mas, desde que esse ligeiro excesso seja constante em todas as determinações, o erro cometido será compensado. No caso da titulação do ferro com $TiCl_3$, a gota que produz a maior diferença de potencial também acaba de reduzir o $FeCl_3$ descolorando o líquido vermelho. No caso do permanganato, a solução permanece ainda incolor com a adição de agente oxidante; adicionando-se mais uma gota ($0,04 \text{ cm}^3$) obtemos a maior diferença de potencial e a solução torna-se ligeiramente rósea. O ponto final potenciométrico aparece antes do ponto final visual.

Utilizando-se o ponto final visual obteremos rapidamente várias determinações, todas elas com o mesmo número de cm^3 de reagente se empregarmos o mesmo volume do ensaio. Não conseguiremos essas determinações no mesmo espaço de tempo se utilizarmos o ponto final potenciométrico.

A presença de eletrodos, pontes eletrolíticas, agitadores mecânicos, etc., em contato com a solução vem complicar as determinações físico-químicas em apreço. Conquanto a aparelhagem moderna se apresente muito aperfeiçoada nem sempre permite evitar o contato do ar durante a titulação de certos redutores enérgicos; para evita-lo, a titulação se torna complicada, morosa, incômoda, comprometendo a precisão dos resultados.

CONCLUSÕES

O ponto final das reações de oxidação-redução deve ser acusado de preferência, na prática, por indicação visual.

O ponto final potenciométrico se empregará:

- 1.^º — na falta de indicador colorido.
- 2.^º — quando a solução se apresentar turva ou corada, de modo a não permitir o emprêgo de indicador colorido.
- 3.^º — quando necessitarmos titular simultaneamente dois ou mais componentes numa solução.

BIBLIOGRAFIA

- Kolthoff and Furman — Volumetric Analysis I — N. York, 1928.
- Kolthoff and Furman — Volumetric Analysis II — N. York, 1929.
- Kolthoff and Furman — Potenciometric Titrations — N. York, 1931.
- Willard and Furman — Quantitative Analysis — N. York, 1936.
- Louis J. Curtman — Qualitative Analysis — N. York, 1936.
- Popoff's — Quantitative Analysis — Philadelphia, 1938.
- F. P. Treadwell-Marcel Boll — Chimie Anatilique I — Analyse Qualitative. Paris, 1932.
- F. P. Treadwell-Marcel Boll — Chimie Analitique II — Analyse Quantitative. Paris, 1934.
- Welner Hiltner — Práctica del análisis potenciométrico — Barcelona, 1936.
- A. Jouniaux — Méthodes de determination du terme des réactions chimiques quantitatives — Paris, 1937.
- A. Jouniaux — Potenciométrie — Paris, 1937.
- W. M. Clark — The concentration of hydrogen Ions. — Baltimore, 1929.
- Britton — Hydrogen Ions — Londres, 1932.

- Nernst — Traité de Chimie Générale — Paris, 1923.
- Jorgensen — Théorie, Mesure et Applications du pH. —
Paris, 1938.
- Maurice Deribéré — Les applications industrielles du pH.
Le potentiel d'oxydo-réduction — Paris, 1937.
- International Critical Tables — N. York, 1929.

