

USO DO ELÉTRODO DE COBRE METÁLICO EM POTENCIOMETRIA E TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Luis M. Aleixo e Oswaldo E.S. Godinho

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154, 13100 Campinas - SP

Recebido em: 19/11/84

Os livros de Análise Instrumental normalmente se referem aos elétrodos de Prata e Mercúrio como exemplos de elétrodos de primeira classe. Às vezes são citados outros metais que também se prestam a serem usados como elétrodos indicadores de seus próprios íons, incluindo-se aí elétrodos de amálgama. Entretanto, a própria maneira como esses exemplos são dados implica num desencorajamento do seu uso. A verdade é que por estas ou outras razões o uso de certos metais como elétrodos indicadores de seus íons têm sido muito pouco comum.

No que se refere especificamente ao eletrodo de cobre metálico, o mesmo foi empregado em 1901 e 1902 por Luther¹ e Bodlander e Storbeck² no estudo de complexos de Cu (I). Em 1967 Nomura et al. empregaram este eletrodo na titulação potenciométrica de Cu (II) com EDTA e tetraetilenopentamina³. Mais recentemente Harju⁴ utilizou este eletrodo na determinação da constante de estabilidade do complexo de Cu (II) com NTA (ácido nitrilotriacético).

Estes usos, embora restritos, mostram a viabilidade do seu emprego. Neste trabalho procuramos mostrar alguns resultados obtidos com este eletrodo na determinação de Cu (II) por potenciometria direta e por titulação potenciométrica. Isto nos pareceu de interesse principalmente levando-se em conta o alto preço dos elétrodos seletivos, usados para o mesmo fim.

PARTE EXPERIMENTAL

Construção do Eletrodo

Soldar um pedaço de fio de cobre de transformador ou cobre eletrolítico de cerca de 2 cm no cabo do pH-metro ou potenciômetro, o qual deve ser preferencialmente blindado. O eletrodo deverá ser soldado dentro do tubo de vidro como é mostrado na figura 3. A extremidade do mesmo deverá medir aproximadamente 1,5 cm (parte a da figura 1). Outra alternativa é fixar o fio de cobre dentro do tubo de vidro com Araldite.

Potenciometria Direta

Preparar uma solução 0,1 M de Cu (II) a partir do sal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e uma solução 1 M em KNO_3 . Preparar por

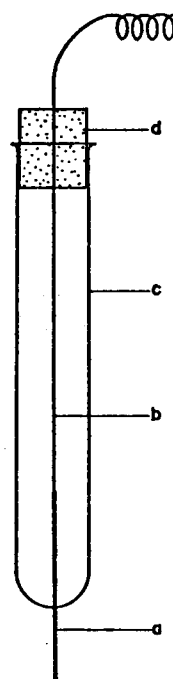


Fig. 1 - Eletrodo de cobre metálico. a) fio de cobre. b) cabo do potenciômetro. c) tubo de vidro.

diluição da solução 0,1 M de Cu (II) soluções no intervalo de concentração de 10^{-2} a 10^{-6} M deste íon. Ajustar a força iônica das soluções para o valor 0,1 M, pipetando-se volumes adequados da solução 1 M de KNO_3 nas soluções contendo Cu^{2+} . Colocar cada solução no frasco de titulação, passar nitrogênio durante 10 minutos, mergulhar os elétrodos de cobre e de calomelano, esperar até o potencial ficar constante e anotar o potencial. O eletrodo apresentará esse potencial constante após cerca de 5 minutos para as soluções mais concentradas. Entretanto para soluções mais diluídas o tempo de resposta será maior. Levando em conta este e outros fatores é aconselhável trabalhar com soluções de concentração acima de 10^{-5} M. Iniciar as medidas partindo das soluções mais diluídas para as mais concentradas. Antes de mergulhar o eletrodo em cada solução o mesmo deve ser lixado com palha de aço, lavado, e secado com papel absorvente. Construir a curva de calibração colocando-se num gráfico os potenciais medidos em função do

logaritmo da concentração de cobre para cada solução. Para experimentos didáticos, fornecer uma solução de cobre cuja concentração deverá ser determinada pelos alunos através da curva de calibração por eles obtida.

Titulação Potenciométrica

Pipetar a solução de Cu (II) a analisar, adicionar tampão ácido acético-acetato de sódio, passar nitrogênio durante 10 minutos e mergulhar os eletrodos de referência e de cobre na solução. Iniciar a titulação com solução de EDTA, mantendo-se a circulação de nitrogênio durante a titulação. Após a estabilização do potencial fazer nova adição do titulante. Construir a curva de titulação tomando-se o potencial medido em função do volume do titulante. Utilizar os dados da curva da titulação para calcular o ponto de equivalência da titulação. Conhecendo-se o volume de equivalência da titulação, calcular a concentração de cobre da solução.

Aparelhagem

A aparelhagem usada consistiu de um pH-metro Microanal B 274, um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e o eletrodo de cobre como eletrodo indicador.

Para se conseguir uma maior precisão é desejável que as medidas sejam feitas com um pH-metro de precisão de 0,1 mV e que a temperatura seja mantida constante. Entretanto os dados apresentados foram obtidos com um pH-metro com precisão de 1 mV, uma vez que estes aparelhos são encontráveis na maioria dos laboratórios didáticos. Pelas mesmas razões, isto é, para facilitar o uso desta experiência no ensino, as medidas foram realizadas simplesmente à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 2 é mostrada a reta que se obtém quando se toma o potencial medido em função do logaritmo da con-

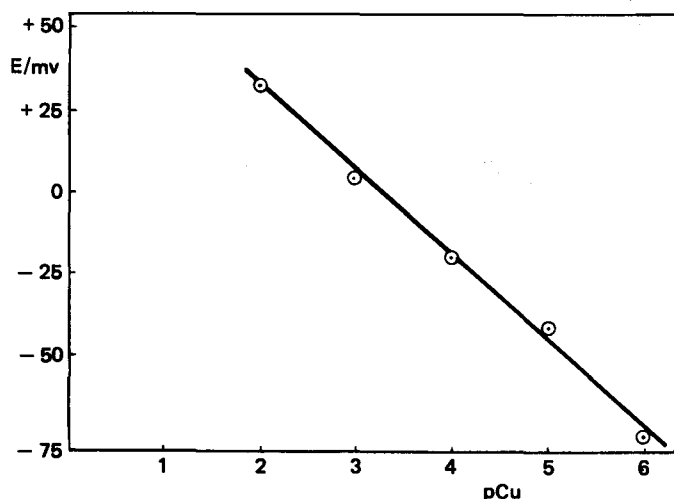


Fig. 2 - Curva de calibração: Potencial medido versus logaritmo da concentração de cobre. Força Iônica = 0,10 M. T = 25°C.

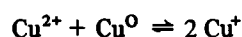
centração de cobre com o uso do eletrodo de cobre metálico.

Os dados obtidos à força iônica constante (0,1 M) seguem a equação:

$$E = E^{\circ} + S \log [Cu^{2+}]$$

O valor experimental de S encontrado foi de 28,0, sendo que o valor teórico a 25°C é de 29,58. Acreditamos que os resultados apresentados mostram a possibilidade do uso deste eletrodo para a demonstração da técnica da potenciometria direta.

Um ponto a considerar é que quando temos cobre metálico em uma solução de Cu (II) o seguinte equilíbrio deve ser considerado:



cujas constante de equilíbrio é dada por:

$$K = \frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]}$$

Utilizando o valor $5,75 \cdot 10^{-7}$ para esta constante de equilíbrio⁴ é possível ver que esta correção para a concentração de Cu (II) só é necessária para as soluções mais diluídas.

Na figura 3 é mostrada a curva de titulação de Cu (II) com EDTA através do uso do eletrodo de cobre metálico.

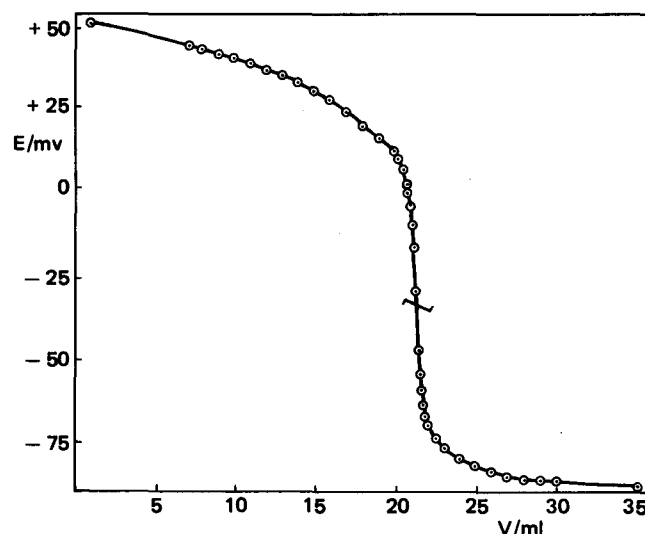


Fig. 3 - Curva de titulação de solução de Cu (II) 0,1 M com EDTA 0,1 M. Eletrodo Indicador: Eletrodo de Cobre Metálico. pH = 5,0. Tampão HAc-NaAc.

Muitas razões podem ser apresentadas para justificar o pouco uso do eletrodo de cobre metálico, tais como a existência do eletrodo seletivo de cobre ou a necessidade da desaeração da solução. Entretanto o eletrodo de prata metálica não deixa de ser bastante usado, apesar da existência de eletrodos seletivos para íons deste elemento. Por outro lado, a necessidade de desaeração não impede que certas

titulações ou mesmos os métodos polarográficos sejam bastante empregados. Além disto o mesmo é fácil de construir e extremamente mais barato que os eletrodos seletivos empregados para o mesmo fim e se presta para ser usado na potenciometria direta, titulação potenciométrica de cobre ou estudos de equilíbrio. Estas são, a nosso ver, razões suficientes para seu uso em laboratórios didáticos ou mesmo em laboratórios de análise e de pesquisa.

EDUCAÇÃO

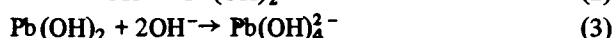
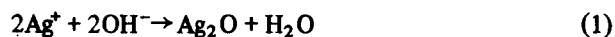
REVENDO UMA VELHA REAÇÃO NO LABORATÓRIO DE ANÁLISE QUALITATIVA

Oswaldo E.S. Godinho e Marcos N. Eberlin

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C.P. 6154 – 13100 Campinas (SP)*

Recebido em: 05/07/84

Durante uma aula prática de Química Analítica Qualitativa na Escola Técnica Estadual “Conselheiro Antonio Prado” – Campinas, coube a um grupo de alunos tentar a separação dos íons Pb^{2+} e Ag^+ através da reação com excesso de base forte. Conhecendo-se as reações que ocorrem quando estes íons são tratados separadamente com excesso de base (Eqs. 1, 2 e 3), esperava-se a formação de um precipitado negro de Ag_2O enquanto o chumbo ficaria em solução na forma de $Pb(OH)_4^{2-}$. Após centrifugação da mistura, o precipitado seria facilmente separado da solução e seriam feitas as reações de identificação para a prata e chumbo respectivamente.



O resultado da experiência, entretanto, foi totalmente diverso. Ao invés do precipitado negro de Ag_2O , obteve-se um outro, de cor amarela intensa². Inicialmente pensou-se em contaminação, engano no preparo, ou até mesmo na troca das soluções empregadas. Estas suspeitas entretanto foram eliminadas após terem-se observado as reações esperadas (Eqs. 1, 2 e 3) quando as soluções eram tratadas separadamente com base forte. Por outro lado, tratando a suspensão de Ag_2O com a solução de $Pb(OH)_4^{2-}$, obtinha-se novamente o precipitado amarelo.

Os livros-texto básicos de química analítica qualitativa não mencionam nada a respeito desta reação. Consultando-se então a literatura, verificou-se que o composto mencionado foi obtido pela primeira vez em 1837 por Wohler³.

Referências:

- ¹ R. Luther, Z. Phys. Chem., **36**, 383 (1901).
- ² G. Bodlander e O. Storbeck, Z. Anorg. Chem., **31**, 1, 458 (1902).
- ³ T. Nomura, G. Nakagawa e T. Dono, Jap. Anal., **16**, 216 (1967).
- ⁴ L. Harju, Suomen Kemistilehti, **46**, 199 (1973).

Segundo o autor, o composto contém 1 mol de óxido de prata para cada 2 moles de óxido de chumbo ($Ag_2Pb_2O_3$).

Em 1891, Aston⁴, reestudando a mesma reação, verificou que o composto formado varia de composição conforme o método empregado, podendo se obter Ag_2PbO_2 , $Ag_4Pb_7O_{11}$, $Ag_4Pb_3O_5$ e Ag_4PbO_3 . Mais recentemente, em 1950, Bystron e Evers⁵ concluíram que de fato o único composto formado é o Ag_2PbO_2 , sendo os outros compostos citados por Aston, misturas de Ag_2PbO_2 com PbO ou Ag_2O .

A ocorrência desta reação mostrou então porque a separação inicialmente proposta não era mesmo possível.

A respeito desta reação convém salientar ainda que a mesma pode ser usada tanto na identificação de íons Pb^{2+} como de íons Ag^+ . Entretanto o que chamou mais a nossa atenção foi o fato de que, apesar da mesma ser conhecida há muito tempo, permaneceu esquecida dos livros-texto de Análise Qualitativa.

Referências:

- ¹ Separações de íons Ag^+ de íons Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} e Sn^{2+} através de tratamento idêntico foram realizadas com sucesso.
- ² Observação feita pelos professores Marcos N. Eberlin e Adalberto Signorelli.
- ³ Wohler, F., Ann. Phys. Chem., **41**, 344 (1837).
- ⁴ Aston, E., J. Chem. Soc., **59**, 1093 (1891).
- ⁵ Bystron, A.; Evers, L., Acta Chem. Scand., **4**(1), 613 (1950).