

ELECTRODIO DE VIDRO

Generalidades — Teoria — Tipos — Aplicações

POR

ARMANDO TABORDA

Introdução

Com o crescente desenvolvimento das aplicações do que Sørensen chamou pH, isto é, o expoente dos ions hidrogenio, quer em Quimica Pura, Inorganica ou Organica, quer principalmente na Bioquimica, etc., os seus metodos de determinação vêm sendo dia a dia ampliados e applicados a cada caso particular.

Ora, mesmo em Quimica Pura já se havia constatado a inapplicabilidade dos processos usuais electrometricos ou colorimetricos, como em presença de certos agentes oxidantes ou redutores, etc..

Em Quimica Biologica, muito especialmente nas soluções albuminosas, no sangue em presença de oxihemoglobina, etc., os metodos colorimetricos e potenciometricos correntes são inefficazes.

Dai o uso de electrodios de antimonio, oxigenio, quinhidrona, tungstenio, electrodios de peroxidos, etc..

Todos estes, si apresentam algumas vantagens, apresentam ainda maiores impecilhos no uso que o de hidrogenio, como veremos no decorrer desta exposição.

Eis porque cada vez mais se difunde o electrodio, cuja historia vamos resumir.

Historico

A idéa do electrodio de vidro é bem remota, embora só ultimamente venha merecendo a atenção geral dos pesquisadores nos campos ilimitados da Ciencia.

Foi Helmholtz (1), o grande medico e sobretudo fisico e matematico do mais alto valor, que, em 1881, escrevendo sobre o moderno desenvolvimento da concepção de Faraday a respeito da eletricidade, quem primeiro ideou o electro-

dio de bulbo ou bola, como o fizeram mais tarde Cremer-1906 (2), Haber e Klemensiewicz-1909 (3). Estes autores, baseados na idéa expendida por Nerast (4), com respeito à diferença de potencial que deve existir na zona de contacto entre cristais mistos e suas respectivas soluções saturadas, concluíram que igual fenomeno, isto é, um potencial — deve existir na zona de contacto do vidro com a agua. Michaelis (5) mostrou a analogia entre estes fatos e o que se passa numa celula de prata (membrana e solução de nitrato de prata).

Posteriormente Freundlich & Rona (6) também confirmaram a suposição de Haber e Klemensiewicz, enquanto Hughes (7 e 8) e von Steiger (9) ampliaram os detalhes do manuseio, comparando simultaneamente os potenciais dos electrodios de vidro com os de hidrogenio nas mesmas soluções. Horovitz (10), entretanto, pôs em duvida tal fenomeno, dizendo que o electrodio de vidro se comporta como electrodio misto, dependendo o seu potencial, não só da concentração de ions hidrogenio, mas ainda dos outros ions que o vidro contém (Na, K, Zn, B, etc.). Daí o estudo dos problemas do vidro adequado à construção de electrodios, quanto à composição, resistencia eletrica, etc., feito por Horovitz (10), Schiller (11), Horovitz, Horn, Zimmermann & Schneider (12), Horovitz & Zimmermann (13).

Kerridge (14 e 15), applicando o electrodio de vidro aos meios biologicos experimentou o vidro "Durosil" e o quartzo fundido com maus resultados, confirmando as observações de Horovitz, quanto aos vidros que se comportavam como electrodios mistos — sodio-hidrogenio — com solução "buffer" de fosfato de sodio e como electrodios de hidrogenio, "buffer" de fosfato de potassio.

Diz ter obtido bom resultado com um vidro sodico, comum de laboratorio. Finalmente, os completos estudos de Hughes (7) — 1928 e MacInnes & Dole 1930 (16 e 17), elucidaram definitivamente a influencia da composição do vidro sobre o seu papel como electrodio.

De então para cá, multiplicaram-se as applicações nos mais variados ramos de investigação e control, como o prova a literatura de Quimica Pura e Aplicada, de Biologia, de Medicina, Industrial, etc.

Teoria

Para explicar os complicados fenomenos que se produzem através da membrana de vidro, varias teorias têm sido desenvolvidas.

Veremos, porém, que todas se baseiam em suposições que falham em muitos pontos.

Desde a descoberta do electrodio de vidro, tres correntes se formaram em torno das seguintes teorias:

1) de contacto ou limite de fases, de Haber, Gross & Halpern (18) e Hughes (loc. cit.);

2) do potencial de adsorção ou cinetico, de Horovitz, Schiller & Lengyel (19);

3) do potencial de membrana ou de difusão, de Cremer, Michaelis, Quittner (20).

Umas teorias dizem que o vidro contem ou atráe a agua e os ions hidrogenio (protons), enquanto outras afirmam que só o ion hidrogenio é atraído ou ainda o ion sodio.

Acresce, porém, que identicos fatos se observam na zona de contacto da agua com o quartzo, parafina, benzeno, etc., etc..

O desenvolvimento das diferentes teorias, subordina-se à concepção de Nernst (1889) sobre o potencial entre um metal e a solução de um sal do mesmo ion, dependendo o equilibrio da tensão de dissolução do metal e a pressão osmotica do ion metalico em sentido contrario.

Estas forças em equilibrio se compensam e a camada de ions metalicos positivos atraídos pela carga negativa do metal conserva-se em frente deste, formando o que se chamou — dupla camada electrica.

Aliás, esta denominação é de Quincke (21) — 1861 e que Helmholtz — 1879 — 1882 (22), desenvolveu quantitativamente.

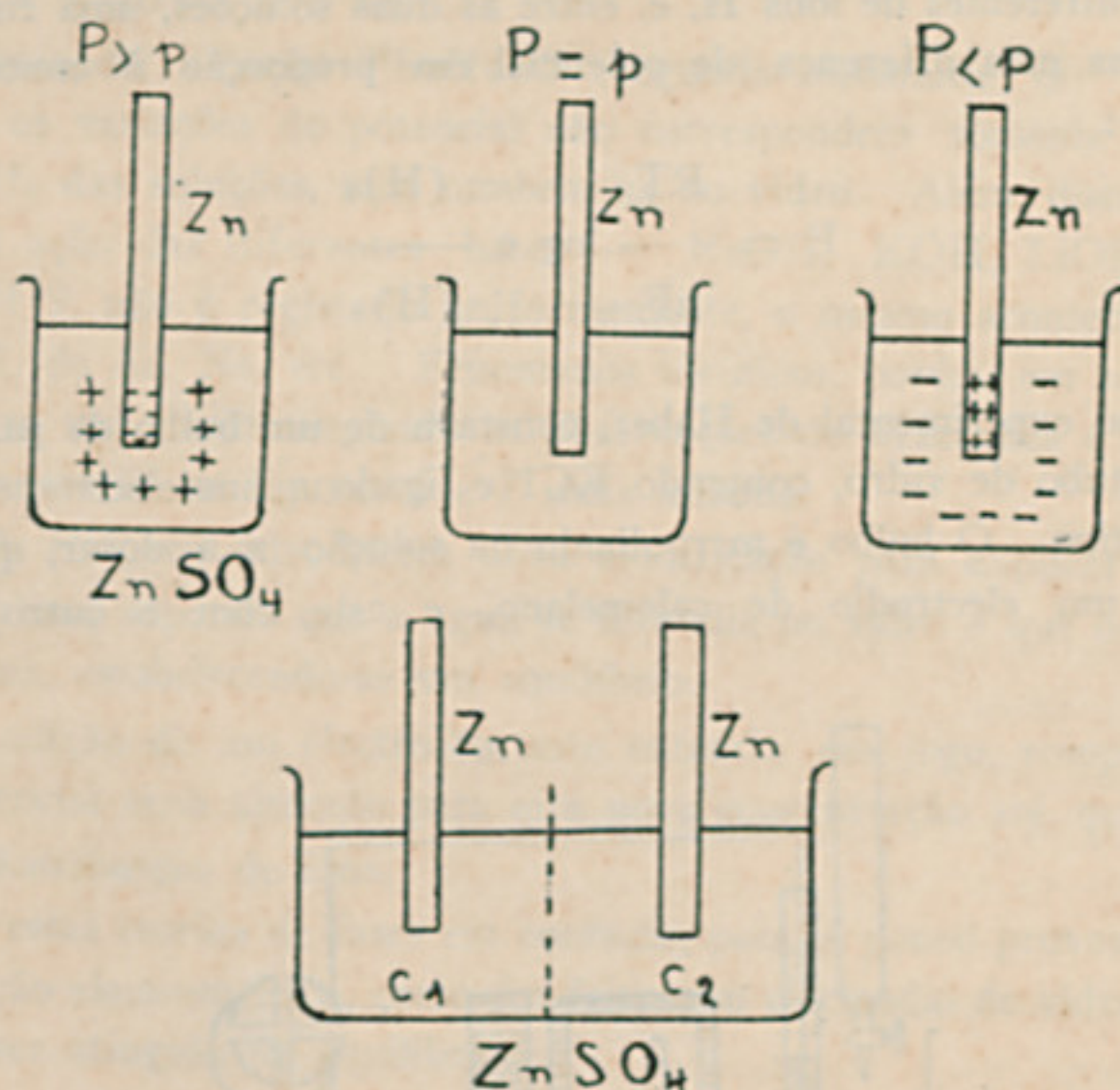


Fig. 1

Termodinamicamente a formula de Nernst exprimindo estas duas forças que se opõem — tensão de dissolução P (constante para cada metal) versus

pressão osmotica p (isto é, concentração ionica da solução) e o potencial E do electrodio, é:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{P}{p}$$

Se tivermos dois electrodios do mesmo metal, Zn, p. ex., ligados entre si e mergulhados em soluções de concentrações c_1 e c_2 diferentes, o metal na solução menos concentrada emitirá ions e se carregará de uma carga negativa mais forte, estabelecendo-se uma diferença de potencial entre os dois electrodios. Então esta diferença é função das concentrações de ions Zn, e a formula de Nernst passa a ser:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{C_1}{C_2}$$

Teoria de Haber

Si, em vez de soluções de concentrações diferentes de ions Zn, tivermos concentrações diferentes de ions H, e, entre as duas soluções, uma fina membrana de vidro, ha uma diferença de potencial em proporção à concentração de ions H, isto é:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{(H)_1}{(H)_2}$$

O aparelho experimental de Haber, constava de um bulbo de paredes finas, soprado num tubo de vidro, contendo KCl e ligado a um electrometro E, por um fio de platina. O bulbo é mergulhado na solução x a dosar, que está em conexão com um electrodio de calomelano, e este, com o outro borne do electrometro.

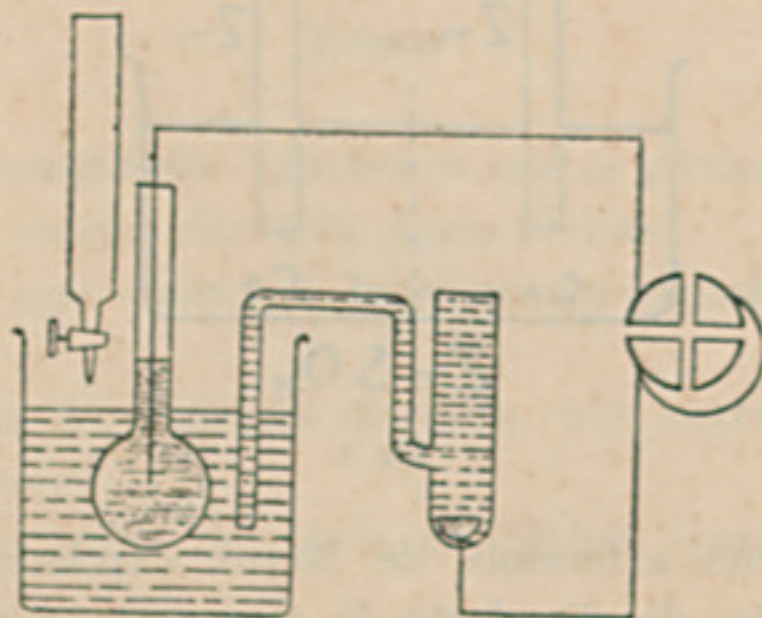


Fig. 2

Variando a concentração de ions H em x, Haber obteve uma variação linear de potencial.

Explicou este fenomeno dizendo que o vidro continha agua de embebição e que os ions H eram comuns às duas fases liquidas (internas e externa) e a fase vidro, e que nesta, era de concentração constante e independente do meio circundante.

Modernamente MacInnes & Belcher provaram a correlação da agua com o electrodio, pela secagem a 50°C, no vacuo, sobre P_2O_5 , passando a resistencia dum electrodio de vidro, de 32 megohms para 40.000, sob corrente continua.

Haber & Klemensiewicz fizeram exaustivas e corrétas medidas, e, sugerindo que tais fenomenos serviriam para dosagens de neutralização, lançaram as bases da moderna titulação potenciometrica.

Como Haber (24) não utilizou o seu electrodio em meio alcalino, não poudé ver que a sua teoria falhava desde que o pH passasse de 9.

Hughes adotou a teoria de Haber dizendo que a concentração de ions hidrogenio permanece constante por ser o vidro uma solução "buffer" de acido silicico em silicato de sodio e que em pH 9 a ação "buffer" do vidro é destruida por ser a constante de dissociação do primeiro hidrogenio do acido silicico $H_2SiO_3 \rightarrow 1 \times 10^{-9}$.

Desaparecendo a ação "buffer" (segunda constante do acido silicico 1×10^{-13}) as variações de potencial não correspondem sómente às concentrações H_1 e H_2 das soluções, mas tambem as do vidro. Alem disto o acrescimo de pH, pela ação das diferentes bases — NaOH, KOH, LiOH, $Ba(OH)_2$, acima de pH 9, não é registado uniformemente, o mesmo acontecendo com solução 3/5 M. de Ac. Na, etc.. Fenomenos identicos, porém, em sentido contrario se dão em meio acido segundo as observações de MacInnes e Belcher (23) como nos mostrarão as figuras 6 e 7 mais adiante.

Gross & Halpern introduzem nova modificação para explicar as variações em meio alcalino, supondo que a agua se difundia no vidro e que o vidro se dissolvia na agua, estabelecendo-se um equilibrio.

Com a adição de um electrolito, este entraria em jogo, romperia o equilibrio e o potencial seria alterado para esta nova concentração até que se estabelecesse nova distribuição de ions.

Falham estas teorias de fases em contacto, pois, é pouco provavel que n'uma rapida titulação electrometrica, como é a feita com electrodio de vidro, haja possibilidade de ser atingido tal equilibrio.

Teoria de Horovitz e outros

Horovitz foi quem primeiro lançou a teoria da adsorção ionica na superficie do vidro e a troca de ions com a solução em contacto.

Em meio acido o vidro adsorve ions H e funciona como electrodio de vidro. Em solução neutra ou basica, adsorverá outros ions — Na, Li, K, etc., funcionando como electrodio misto.

Hughes, Gross & Halpern (18) baseados nos trabalhos de Freundlich & Rona, mostraram que a adsorção ionica na superficie do electrodio de vidro (determinada pelo potencial electrocinetico), não tem relação com o potencial termodinamico do electrodio de vidro.

Posteriormente, Horovitz (25), Horovitz & Lark (26), corrigiram as suas hipoteses anteriores dizendo que, por adsorção, quizeram dizer “troca de ions” e que tambem é preciso ser levada em conta a mobilidade ionica.

Schiller e modernamente Lengyel (loc. cit.) aceitaram a teoria de adsorção de Horovitz, considerando Lengyel (que trabalha com membranas de quartzo em vez de vidro) essas membranas como condensadores cujos potenciais podem ser medidos.

Dole (27), porém, mostrou que consideravel corrente direta pode atravessar a membrana de vidro, sem mudança no seu potencial, falhando pois a teoria de condensador.

O grande merito dos trabalhos de Horovitz, Schiller & Lengyel, etc. adveio de terem provado que membranas de quartzo, parafina, etc., funcionam como electrodios de H e sofrem um desvio inteiramente analogo ao do electrodio de vidro em soluções alcalinas.

Teoria de Cremer e outros

Foi Cremer — 1906 (28), quem primeiro teve a idéa de imitar uma membrana fisiologica por meio de uma lamina de vidro de paredes delgadas, até de $0,001$ mm, o que realizou soprando pequenos bulbos na ponta de tubos de ensaio e ainda quem provou terem estas membranas a 40° — 50°C uma nitida condutibilidade eletrica.

Baseiou-se nas ideias anteriormente estabelecidas sobre a condutibilidade do vidro, tal como havia provado E. Warburg — 1890, que a 200°C ela era de natureza electrolitica.

Cremer com notavel intuição observou que um acido colocado interiormente no seu bulbo, mostrava uma diferença de 1 volt contra uma solução alcalina externa, tendo reconhecido o vidro como origem desta f. e. m. que dependia da acidez da solução.

Cremer considerou pois a membrana de vidro como permeavel somente aos ions H, de modo que o seu papel como electrodio de H pôdia ser calculado pela formula de Donnan (23) para as membranas semi-permeaveis, ou pela de potencial de juntas liquidas de Handerson & Planck.

Michaelis acrescentou que em soluções alcalinas os ions sodio, ou outros positivos podiam difundir-se através do vidro ocasionando erros nos pH altos.

Finalmente Quittner fazendo electrolises com electrodos de vidro, verificou que os ions H atravessavam o vidro em solução acida, e os ions Na em solução basica, concluindo que a f. e. m. dependia do ion que migrava. Estes fenomenos foram confirmados por J. Meyer (30) e MacInnes & Burgess.

Resumindo, temos as tres teorias: limite de fases, adsorção ou troca de ions e juntas liquidas ou difusão.

Citemos agora rapidamente as objecções que as experiencias mostraram. Primeiro — quanto à penetração da agua, desde que não haja defeitos accidentais (furos, fendas, etc.) esta, ou se dá muito lentamente ou de todo não se dá, pois, o sulfato de cobre desidratado, branco, no interior de um tubo com membrana de 1 micron, não mostrou, quando mergulhado em agua por 20 dias, nenhuma mudança de cor.

Segundo — quanto a ser a condutibilidade de natureza electrolitica, ou simplesmente por difusão ionica, verificou-se que um electrodo isolado por diversas camadas impermeaveis de 5 microns (colodio elastico, parafina, acido estearico, colodio flexivel, cimento, asfalto, etc.) e mergulhados numa solução, só experimenta variações de pH com as da solução interna, isto é, em contacto com o vidro, qualquer que seja a concentração ionica externa (vêr Quadro I anexo).

Fenomeno notavel, porém, é o que se passa quando adicionamos um sal neutro na solução em contacto com o isolante, causando forte depressão no potencial o que está de acôrdo com a teoria do potencial das membranas de Donnan.

Terceiro — que a natureza da condutividade do vidro ainda não está esclarecida, mostram estas duas experiencias, levando-nos a considerar o vidro, condutor de cargas por indução, uma vez que ele é dieletrico (a)

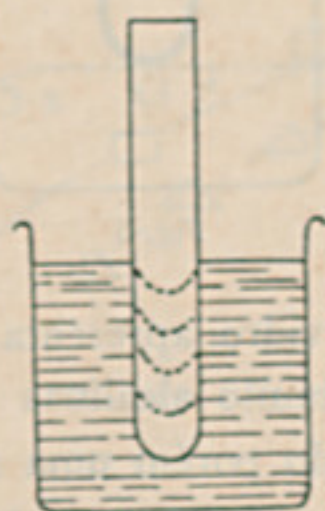
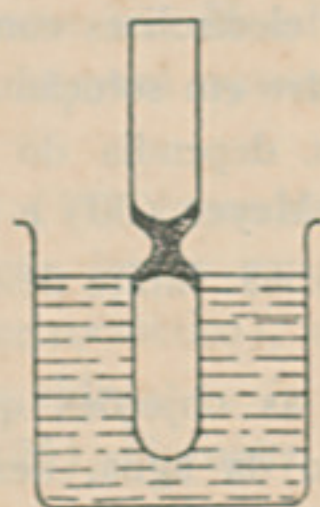


Fig. 3

(a) Kahler & De Eds mostraram que podemos variar as superficies de contacto sem variação de potencial e que tambem não influe a forma geometrica.



Eig. 4

b) que si collocarmos a solução interna — um “buffer”, por exemplo numa divisão dum tubo acima do nível do liquido externo, em que apenas mergulha a ponta deste, formando uma camada de ar, os resultados serão os mesmos que si as soluções estivessem no mesmo nível.

c) M. R. Thompson, do U. S. B. S., substituiu uma das soluções por uma cobertura de metal interna ou externamente com os mesmos resultados, empregando electrodios de vidro grosso.

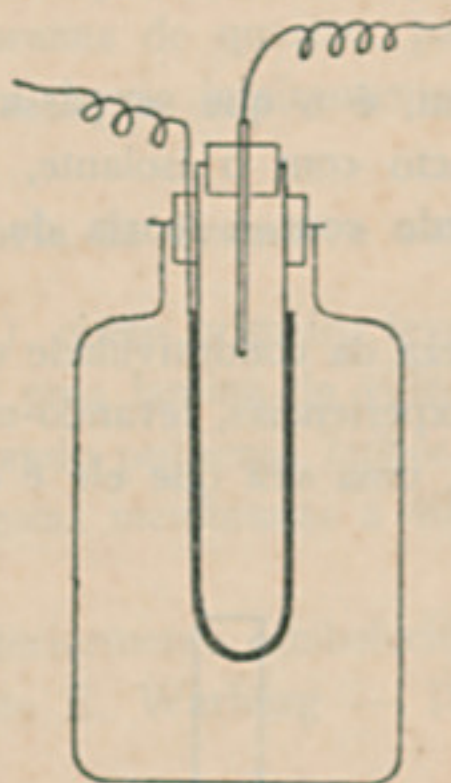


Fig. 5

Quarto — o electrodo de vidro apresenta variações de potencial em sentido inverso, quer em soluções muito alcalinas (pH superior a 9), quer muito acidas (pH inferior a 2) havendo porém uma seletividade nos ions. Em meio alcalino os ions Na, K, Li, etc. monovalentes são mais ativos que os polivalentes como Ba, etc., devido talvez à maior mobilidade dos primeiros, produzindo um aumento na diferença de potencial entre os electrodios de vidro e hidrogenio nas mesmas condições.

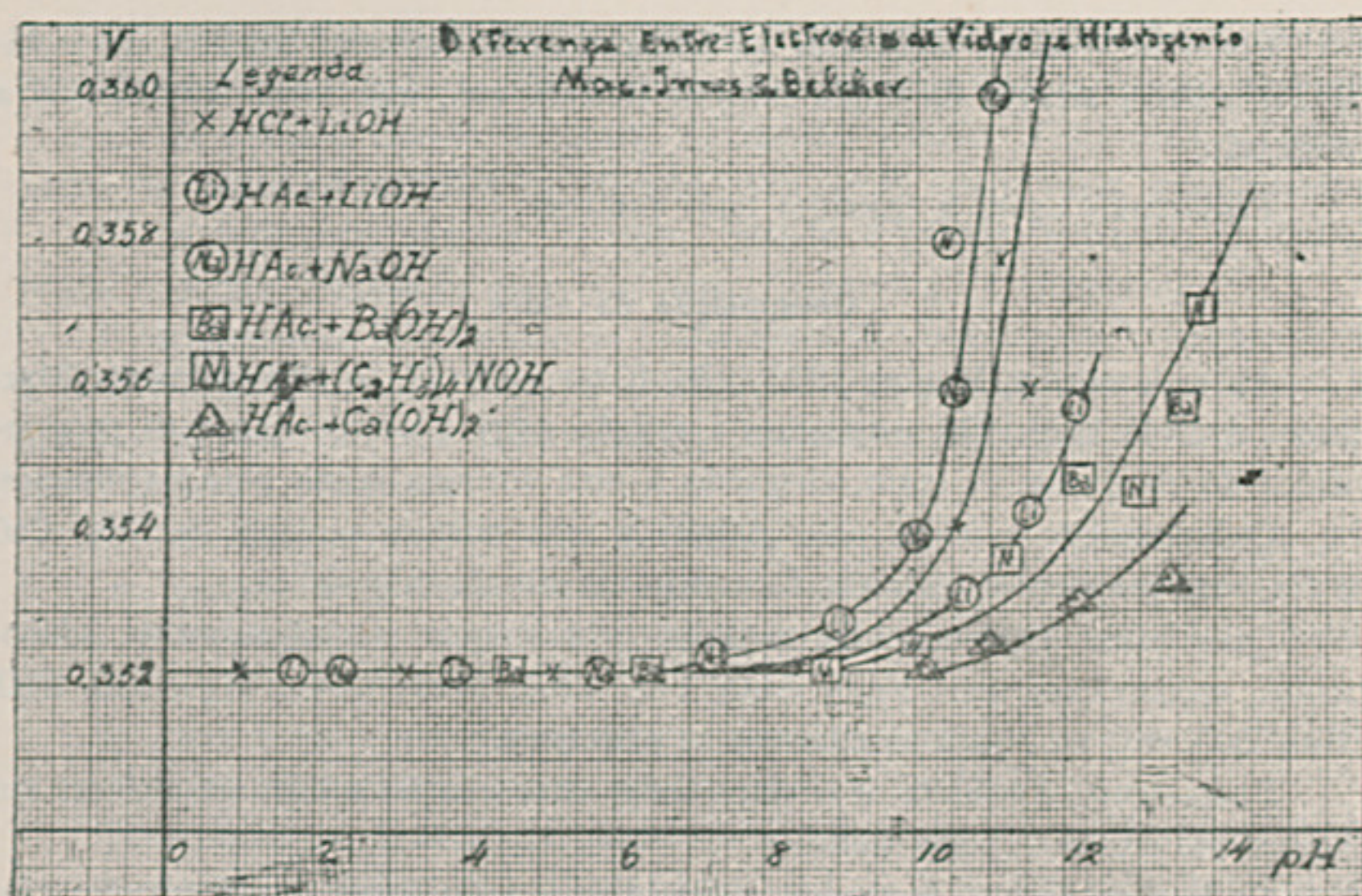


Fig.

Em meio ácido ha uma diminuição de potencial, tanto maior quanto mais elevada a basicidade do ácido, HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , etc..

Estes fenomenos assemelham-se aos observados por Jean Perrin nos efeitos sobre membranas, dos potenciais de difusão e adsorção.

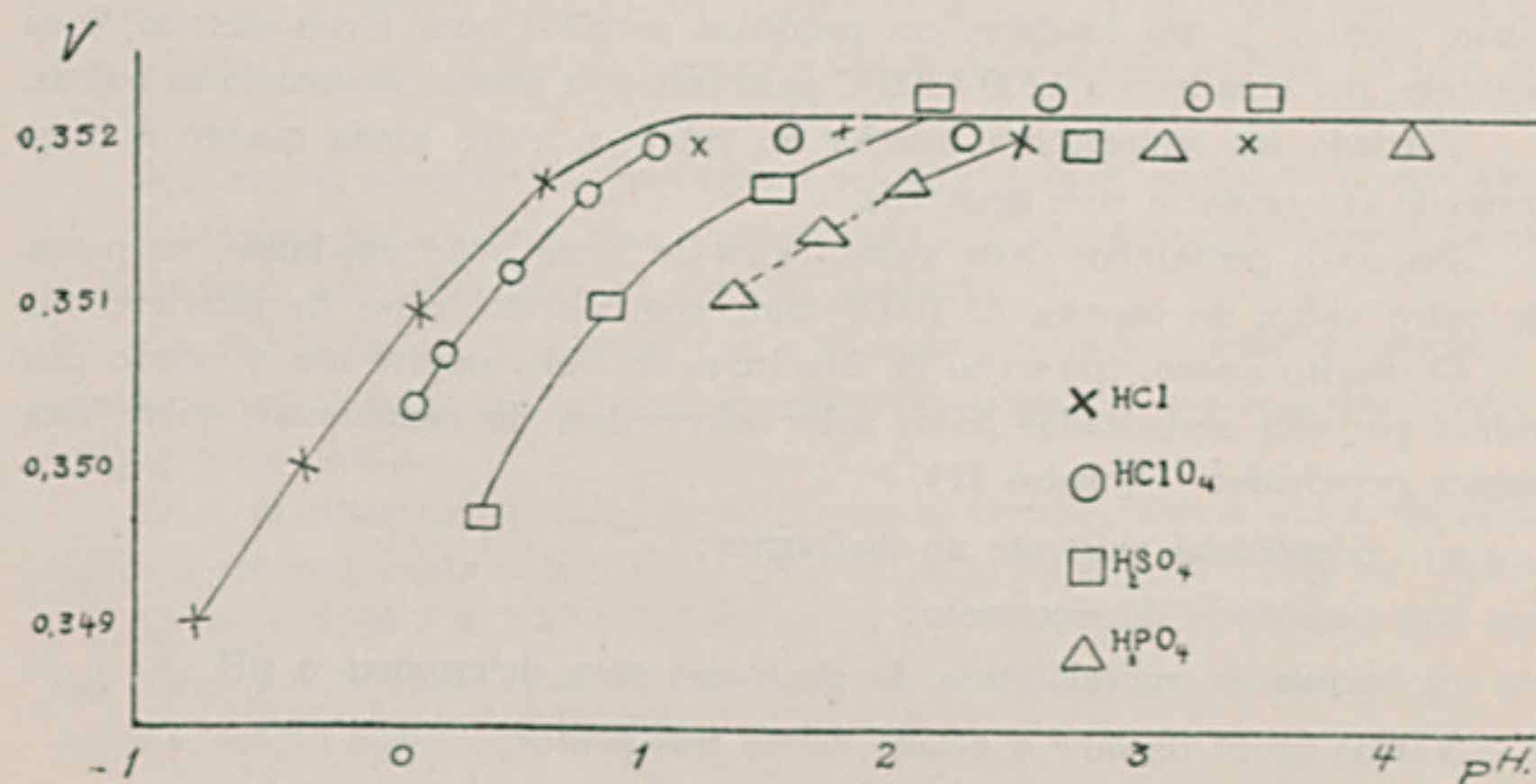


Fig. 7

Poderíamos ainda considerar os fenomenos de potencial cinetico, de mobilidade seletiva através da dupla camada eletrica, etc., mas seria interminavel a discussão.

Passaremos agora a questões mais praticas.

Composição do vidro

Alem de outros, Hughes 1922-1928, Elder 1929(33) e principalmente MacInnes & Dole 1929-1930, estudaram a relação entre a composição e as propriedades do electrodo de vidro, chegando a uma formula ótima para os mesmos.

Quimicamente, o vidro mais simples é uma mistura ternaria de SiO_2 , CaO e Na_2O em proporções variaveis, formando um silicato calcosódico.

Quer como impurezas das materias primas, quer intencionalmente adicionados, encontramos mais Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MnO_2 , Co_2O_3 , MgO , K_2O , PbO , B_2O_3 , ZnO , etc., etc., para só citarmos os principais.

Fisicamente, considera-se o vidro como uma solução solida, ou melhor, um liquido em estado de super-fusão.

Os bem conhecidos fenomenos de deformação das lentes dos telescopios com o tempo e o de cristalização ou desvitrificação, produzindo porcelana, a chamada porcelana de Reaumur, tão usada em termometros, confirmam a idéia de solução solida.

Seguindo principalmente os trabalhos de Hughes que mostrou serem os vidros mais fusiveis, os melhores para electrodo, MacInnes & Dole 1929 e 1930, partindo de substancias quimicamente puras, fizeram uma serie de vidros com propriedades variaveis.

Os componentes — areia seca, carbonato de calcio ou magnesio, de sodio ou potassio, ou ainda de litio, misturados em diversas proporções, cuidadosamente moidos, foram fundidos em pequenas porções, num forno eletrico, e aí mantidos por uma hora a $1200-1400^\circ\text{C}$ para refinar a massa eliminando as bolhas.

Esfriado em temperatura inferior ao rubro, o vidro ainda quente é fragmentado em contacto com agua fria.

Pequenos pedacinhos deste vidro, cerca de 5 mg., dão um bulbo, na ponta de outro vidro, de paredes de 0,001 mm., com visiveis cores de interferencia.

O quadro anexo, transcrito de MacInnes & Dole, mostra-nos o estudo dos vidros por eles sintetizados feitos sobre electrodos de membranas, sobre tres pontos principais: (Quadro II).

- a) o potencial existente no diafragma;
- b) resistencia do electrodo;
- c) prova da applicabilidade do electrodo para determinar o pH.

Vamos agora resumir o estudo destes tres pontos:

a) potencial no diafragma — potencial assimétrico ou correção do zero, é determinada comparando a diferença de potencial entre um electrodo de vidro e outro de prata e cloreto de prata, na mesma solução N/10 HCl. Todo o vidro de potencial assimétrico elevado, não serve, pois varia grandemente:

b) a resistência elétrica do vidro, quando é grande, prejudica a sensibilidade e obriga a cuidados especiais como, "screening" e isolamento.

E' determinada pelo método de "capacidade do electrometro", carregando-se o electrometro com uma pequena voltagem, compensando-o por um potenciómetro, e, depois, com uma dada voltagem, intercalar o diafragma de vidro, observando o desvio produzido:

c) utilidade como electrodo de hidrogênio reversível é determinada pela f. e. m. quando mergulhado numa solução "buffer" de pH 8 e ligado a uma célula de calomelano e cloreto de potássio saturado, e depois em N/10 NaOH pH 12,75.

Só serve o vidro que não se desvia do valor teórico no primeiro caso, mas todos variam em contacto com a solução alcalina de NaOH.

Observamos no Quadro II, anexo, o seguinte: os vidros chamados duros (pouco fusíveis e resistentes), Pyrex, Jena — 1, 2, 3 — têm elevado potencial, grande resistência e erro inicial em NaOH N/10 que se eleva rapidamente.

O vidro — 4 — comercial, mole, dá uma queda brusca de potencial de membrana. A resistência menor já facilita as medidas, embora se eleve com o tempo. O erro em solução NaOH N/10 cresce, porém, menos que nos anteriores.

Os vidros moles — 5 e 6 — comportam-se de maneira mais adequada e foram preparados no laboratório.

O vidro — 5 — de idêntica composição aos de Elder & Wright & Hughes, têm propriedades intermediárias entre o vidro mole comercial 4 e o 6, de composição correspondente ao eutético dado por Morey, na sua "International Critical Tables" para o diagrama triangular de fusibilidade do sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Numerosas experiências mostraram ser este o mais adequado à construção de electrodos, por ser quase zero o seu potencial na membrana, resistência baixa e o mais fraco erro observado na solução alcalina.

Os vidros de 7 a 11, foram feitos variando-se em pequenas proporções, os componentes de 6, porém, ou tinham mais resistência, ou menor durabilidade ao ataque pelos álcalis.

Deve-se notar que o vidro próprio para electrodos é bem mole, de solubilidade apreciável, capaz de introduzir erros em soluções sem regulador ou "buffer".

O vidro 6 dá 7×10^{-10} equivalente ao seu álcali por 24 horas e por mm^2 , daí MacInnes & Dole aconselharem somente o seu uso nas membranas, e para suporte, outras qualidades de vidro.

O vidro — 12 —, como se vê, é o mesmo que o — 6 —, substituindo-se todo o Na_2O por Li_2O , pois deveria dar um vidro mais compacto por ser o volume atomico do litio muito menor que o do sodio.

O vidro resultante de baixo ponto de fusão, cristaliza rapidamente, devendo ser esfriado bruscamente e logo soprado a bulbo delgado, cuja membrana se ajusta ao tubo suporte aquecido à temperatura mais baixa para evitar a fusão da mesma. De baixa resistencia e assimetria, dá entretanto, com pH 8, resultados certos num dia e já no subsequente, grande erro que aumenta rapidamente.

Com os vidros 13 e 14, a parcial substituição de algo de sodio por litio deu, contra a expectativa, tão altas resistencias, além de elevado e crescente erro com alcalis, que os inutiliza para electrodios. O vidro 15, substituindo o Na_2O por partes iguais de potassio e litio, deu o electrodio de mais forte resistencia.

O vidro — 17 — sugerido por Geo Morey para evitar recristalização com o aquecimento prolongado, como se dá com os precedentes resulta da substituição do CaO por MgO . A sua resistencia é muito grande, pelo que não é recomendado.

Tipos de electrodios de vidro

Desde a descoberta do electrodio de bulbo, usado por Cremer e Haber & Klemensiewicz, muitos foram os seus adeptos, dentre os quais Hughes e Elder que estudaram os vidros comerciais.

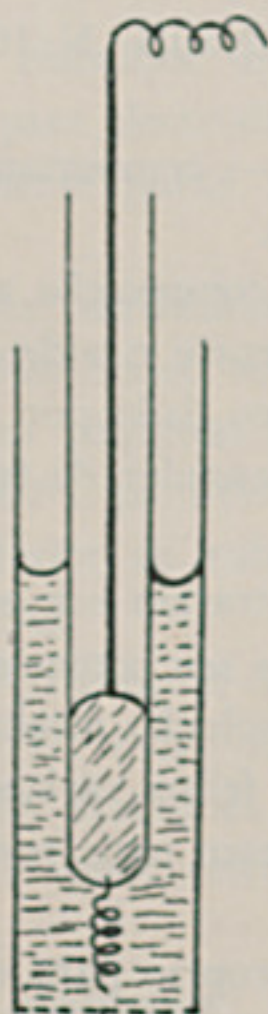


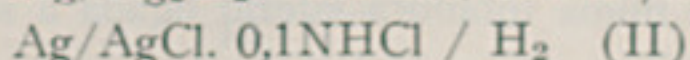
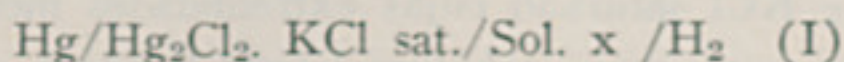
Fig. 8

Robertson — 1931 (34) também estudou e aplicou electrodios de bulbo de baixa resistencia (2 a 3 megohms), especialmente para estudos sobre latex.

Em seu trabalho atrás mencionado, MacInnes & Dole (1929) seguindo a idéa de Horovitz que aplicou grossas membranas de vidro a tubos utilizaram o vidro — 6 — sob a forma de membrana de 0,001 mm., com cores de interferencia, soldada a um tubo suporte e resistente de 0mm.004 e obtiveram electro-dios de ótimo funcionamento e de nula assimetria.

Aplicaram pela primeira vez para a dosagem potenciometrica diferencial, inclusive dos acidos nitrico, cromico, etc.. O arranjo do sistema de concentração de MacInnes & Dole é:

$\text{Hg} \text{ Hg}_2 \text{ Cl}_2 \text{ KCl sat. / sol. x / membrana de vidro / 0,1HCl. AgCl. Ag.}$ Si o electrodo de vidro é reversivel aos ions H, nos dois lados da membrana, o conjunto dará uma f. e. m. das duas seguintes celulas, agindo uma contra a outra:



A 25°C a f. e. m. da celula I é $0,2458 - 0,59 \log. (\text{H.})$, e a de II, $+ 0,3524\text{volts}$. Daí a f. e. m. será, no conjunto de celulas acima:

$$E/\text{CI} - E/\text{CII} = -0,1066 - 0,059 \log. (\text{H}) = -0,1066 + 0,059\text{pH.}$$

O electrodo de Hughes (7 e 8) é uma modificação do tipo de Haber, substituido o seu fio de platina por um electrodo de calomelano perfurado contendo como o bulbo, HCl, N/1. E' como mostra o desenho, um bulbo soprado no extremo dum tubo.

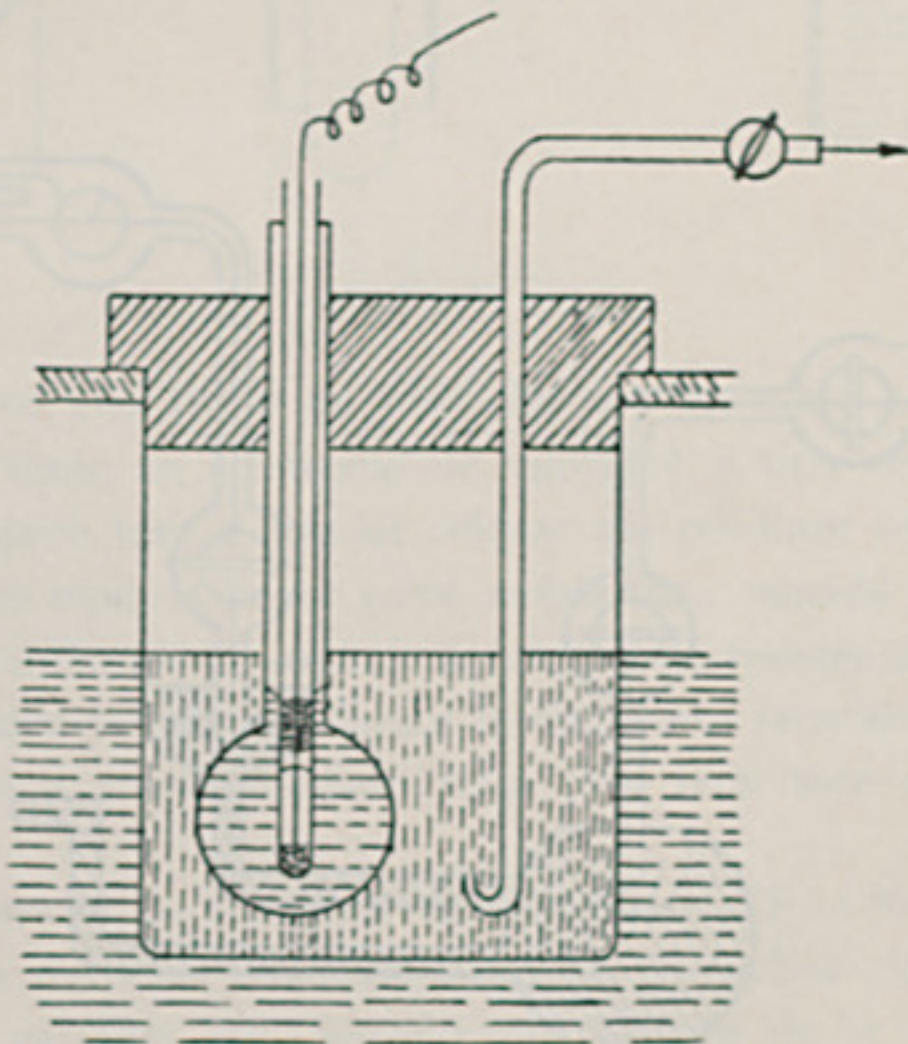


Fig. 9

Robertson (34) como já foi dito, usou também os electrodos de bulbo.

São preparados soprando-se um fragmento de 100—150 mgs. de vidro Corning No. 015 que é fundido na extremidade de um tubo resistente de 1 cm. $\times$ 8 cm. de comprimento.

O volume do bulbo é de 8 a 10 cc. e a grossura pode variar de 0.015 — 0.05 mm. e a resistencia de 2 a 3 megohms, e permite o uso dum galvanometro comum nos circuitos potenciometricos usuais.

Adotaram ainda os electrodios de bulbo, Elder (33), Harrison (34), (que para compensar a resistencia dos bulbos — 100 megohms — usou um circuito potenciometrico com valvulas triodicas), Morton (35), etc.. Kerridge (14 e 15) adotou a forma que se vê na figura 10 e que consiste em modelar uma membrana reentrante num bulbo de maior dimensão e de feitio especial.

Dois electrodios de calomelano e KCl saturado cujas extremidades mergulham respectivamente, na cavidade externa e numa tubulura lateral ligada à solução interna — completam a ligação do circuito.

Na pequena cavidade vai o liquido a estudar (5 cc.) e na parte interna um "buffer" de pH 7 (fosfato de potassio).

Outras formas apareceram com as varias applicações como as de MacInnes & Belcher (36) com membranas em espiral e a sua modificação por Sendroy, Shed-

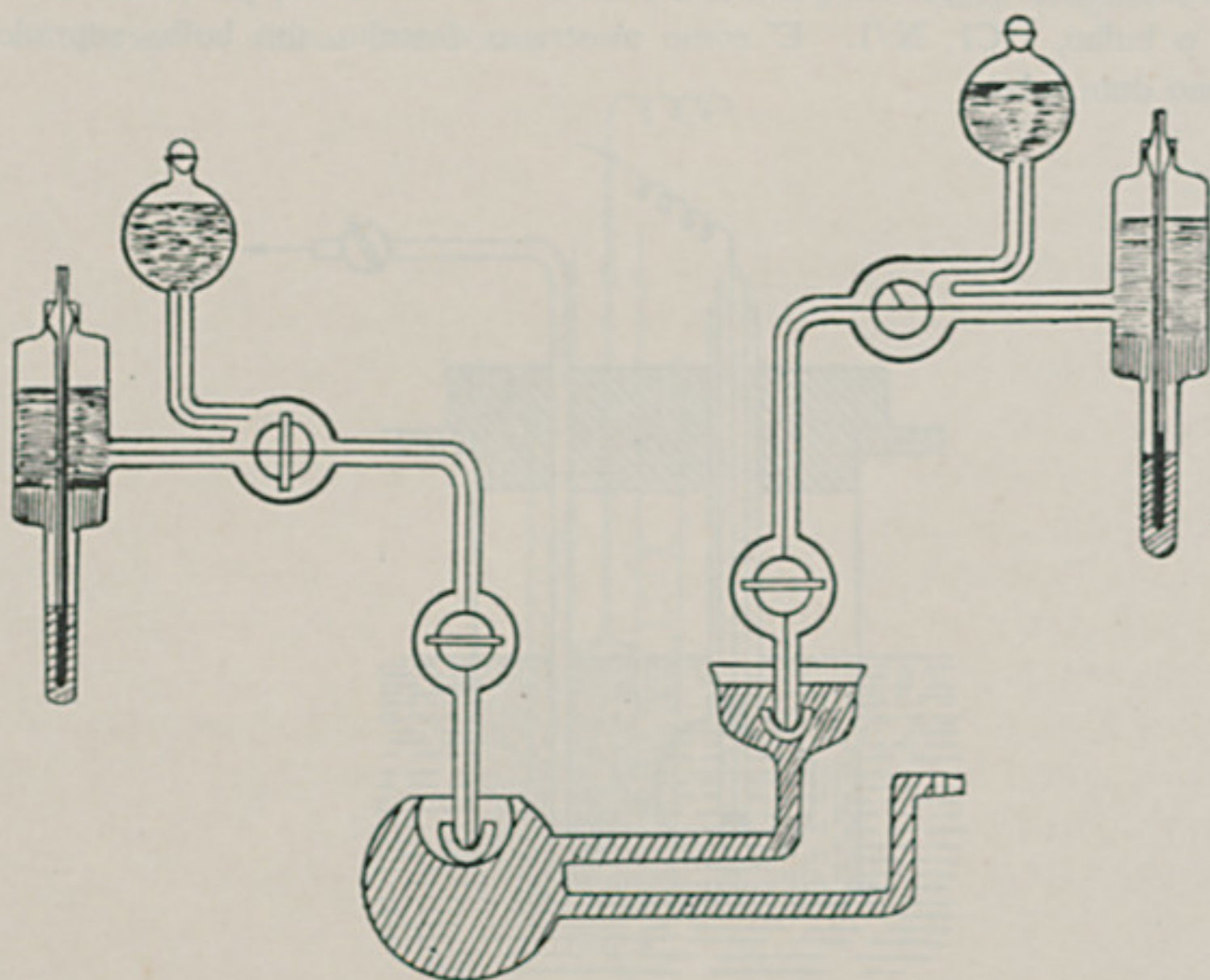


Fig. 10

lovsky & Belcher (37), etc.. De outros tipos porém, ressaltam pela sua originalidade as formas de Thompson (32) do U. S. Bureau of Standards, que, como

já foi dito, substituiu uma das soluções por uma camada metálica. Construiu electrodos de duas espécies:

- 1) electrodos receptores;
- 2) electrodos de imersão.

1) Electrodos receptores — como diz o proprio nome, são electrodos construidos para conter a solução a estudar, levando então mergulhado nesta solução, um electrodo de calomelano.

A parte externa como mostram as figuras, é constituida por uma camada metálica de prata e cobre, de 0.008 mm. depositados electroliticamente. Um arame de cobre liga esta armadura ao circuito.

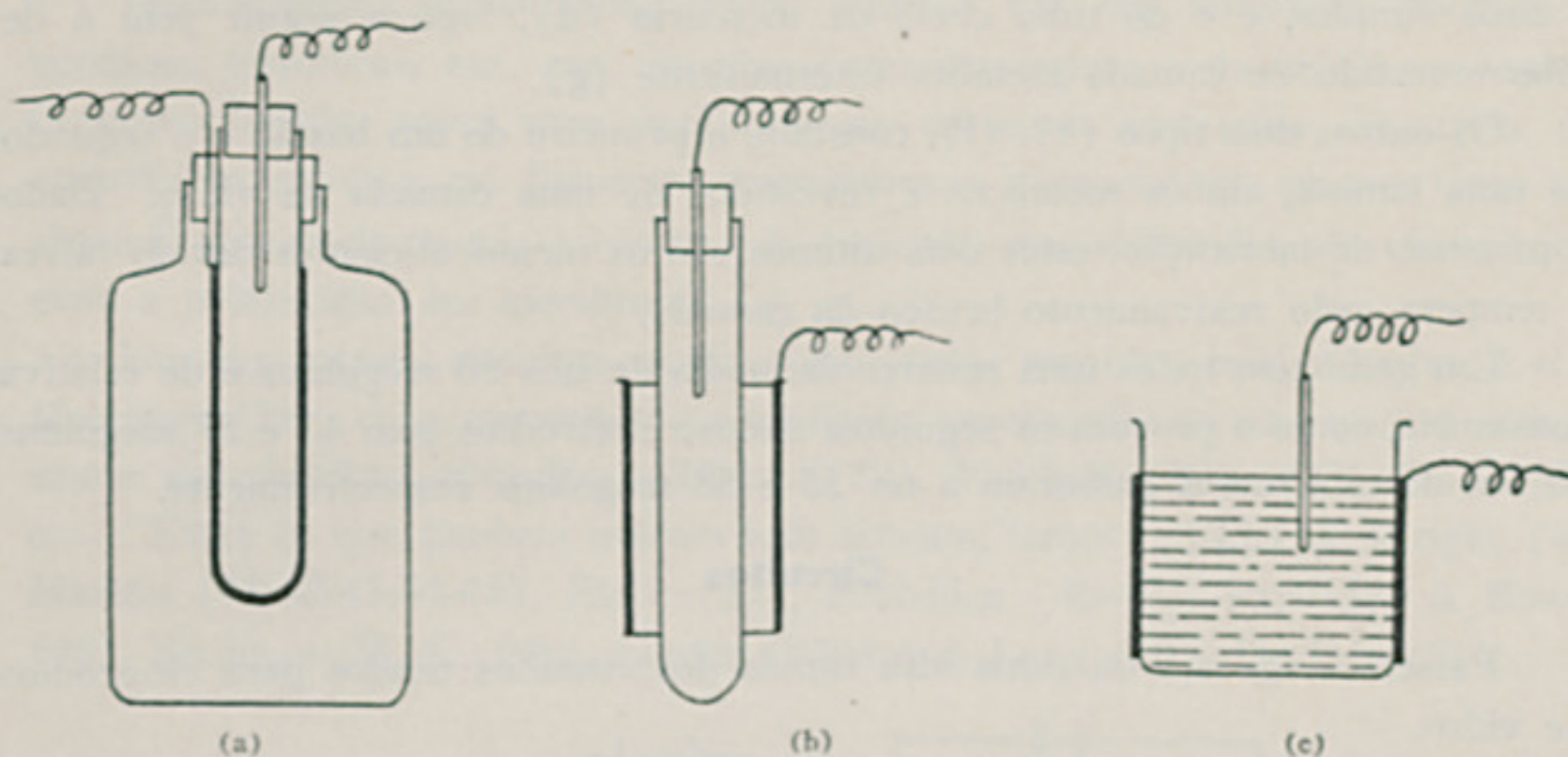


Fig. 11

Interessantissimo (do ponto de vista das teorias sobre a natureza da condutabilidade da corrente no electrodo de vidro) é o tipo representado por — b — em que Thompson teve a idéa de colocar um condutor metálico envolvendo o tubo electrodo, de modo a haver entre ambos uma camada de ar.

Constatou que embora com enorme acrescimo de resistencia, 5.000 megohms os resultados das medidas de pH foram inteiramente satisfatorias.

Diz então, que a condutibilidade seria pela humidade superficial ou por indução.

Cita a este respeito os trabalhos de Borelius — F. (36^a, 37^a e 38), que publicou numerosas medidas, incluindo nelas os potenciais electroliticos das superficies de vidro, parafina, etc., usando uma camara de ar no circuito.

2) Electrodos de imersão — Construidos para serem mergulhados nas soluções a estudar, são de varios tipos:

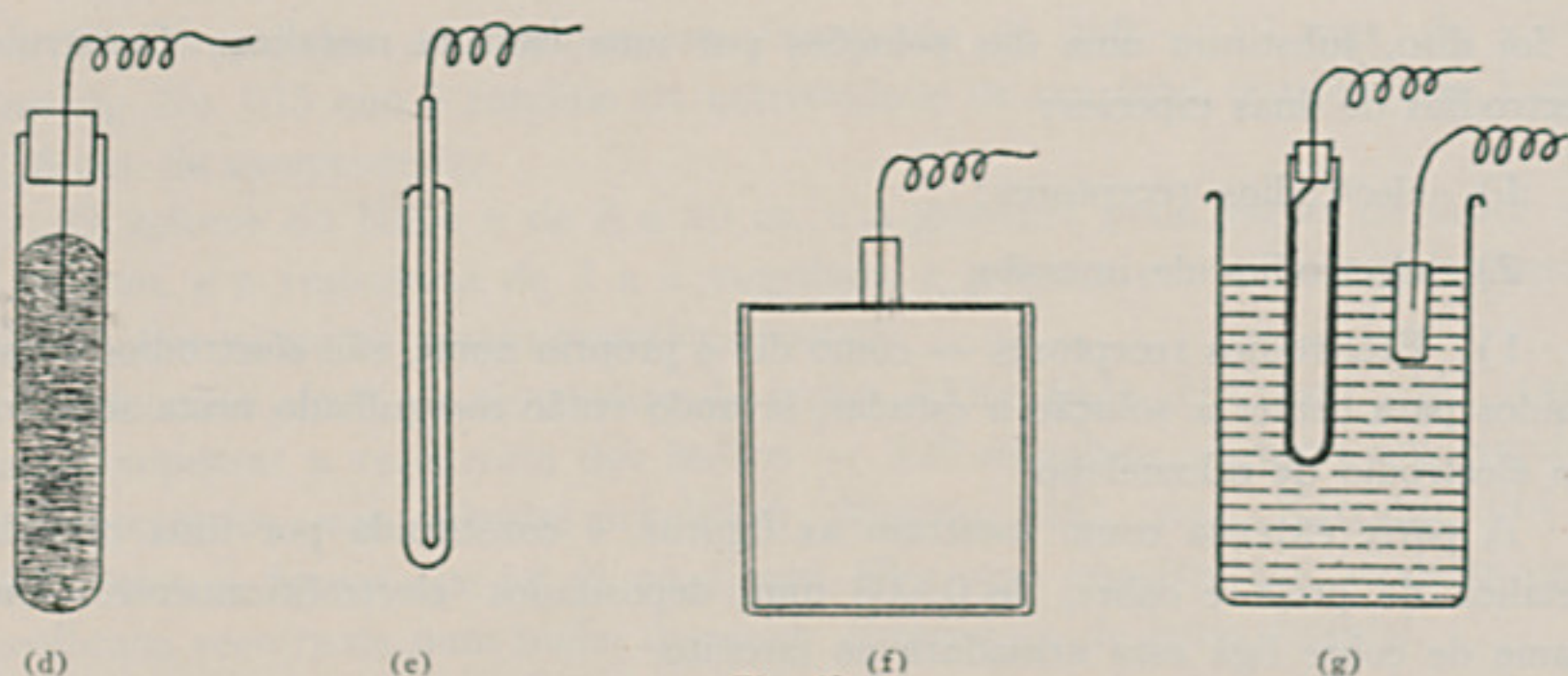


Fig. 12

o mais simples, é o de tubo cheio de mercurio (d), logo a seguir vem o de tubo revestido de camada metálica internamente (g).

Os outros dois tipos (e), (f), constam, o primeiro de um bastão e o segundo de uma lamina, ambos metálicos e revestidos de uma camada de vidro. Dado o processo de fabricação, estes dois ultimos são os menos efficientes devido talvez à tempera, pelo resfriamento brusco da camada.

Em geral têm todos uma resistencia media de uns 50 megohms e de relativa constancia, como o provam os seguintes dados: electrodios com 43 e 57 megohms no fim de oito meses passaram a ter 53 e 58 megohms respectivamente.

Circuitos

Passemos agora a dar uma idéa rapida dos circuitos usados para electrodios de vidro.

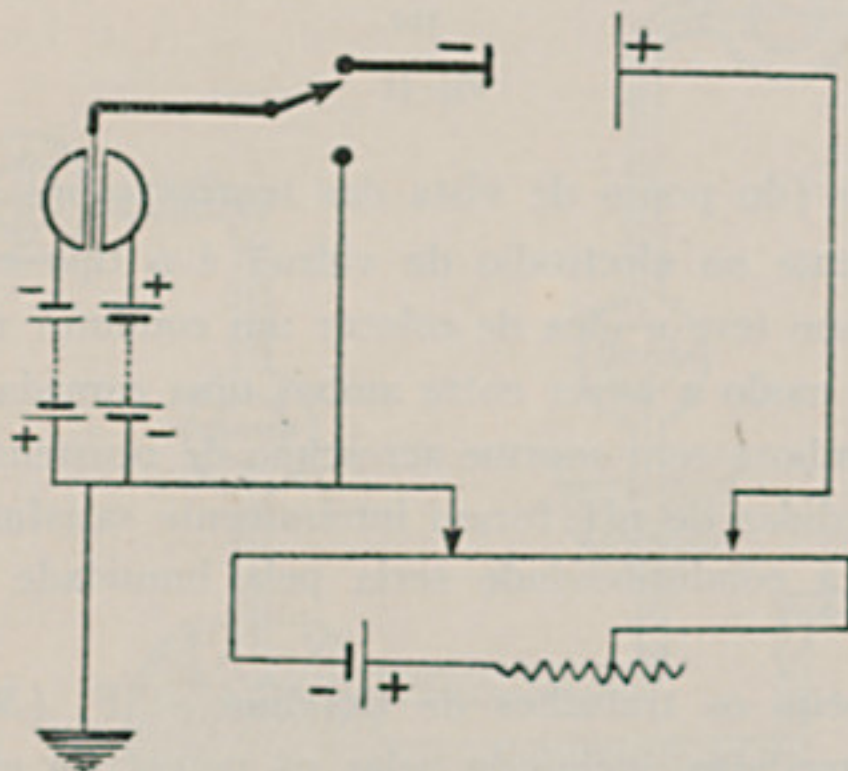


Fig. 13

Em geral, como os electrodios de vidro têm uma resistencia elevada e a corrente produzida é muito fraca, não se pode usar electrometro capilar ou

mesmo um galvanometro sensivel com os circuitos potenciometricos comuns. Emprega-se porisso o electrometro de quadrante — Compton, Lindelman, como indicador do ponto zero da corrente do circuito potenciometrico.

Um dos tipos mais simples de conjunto para a determinação da f. e. m. dum electrodio de vidro, usando electrometro, é o que dá Briton (39), pags. 108 e 109.

O galvanometro balistico tambem foi usado por alguns pesquisadores, mas como é de uso delicado, não se generalizou o seu emprego — Dole (66) e Grinnel e Kaplan (67). De qualquer modo, devido às pequenas quantidades de corrente em jogo, para os circuitos atrás mencionados, ha necessidade dum perfeito isolamento contra a humidade superficial e contra as correntes parasitarias, além de uma perfeita ligação à terra nas partes vitais.

Deante destas dificuldades, tomou vulto o uso das lampadas electronicas, triodicas, tetrodicas, etc., nos circuitos potenciometricos e da celula em estudo. O potenciometro serve para equilibrar as correntes emanadas da celula que atuando na grade e no filamento, modificam o potencial da placa. Com este sistema, apenas diminutas correntes são retiradas dos electrodios de vidro, o que evita a polarização das membranas.

Um dos varios circuitos usados para essas medidas com valvulas, é o de Harrison (34), cujo esquema vem a seguir, recomendando aos que se interessarem por detalhes, consultar: Britton (39), Kolthoff (80 e 81), Clark (82) etc.. Entre os que tambem usaram este sistema, temos: Elder & Wright (40) Morton (41-42-43-44-45), Elder (33), Partridge (46-47), Partridge & Bowles (48), Stadie. — W. C. (49), Stadie, O'Brien & Lang (50), De Eds (51).

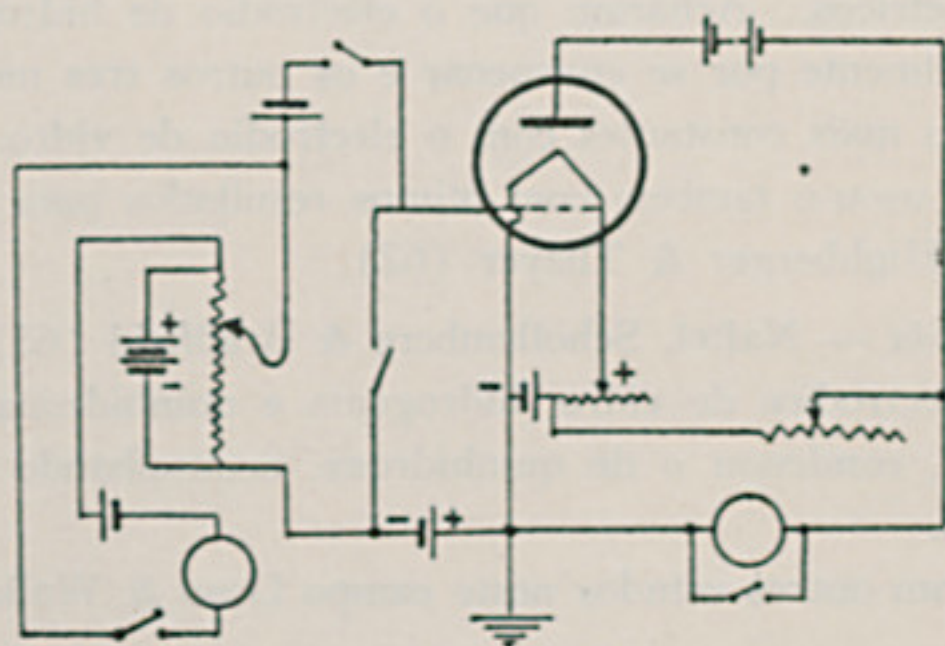
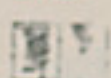


Fig.14

Aplicações

Para terminar este pequeno trabalho, onde seria impossivel condensar todos os conhecimentos sobre electrodios de vidro, vamos dar por alto e nos campos principais, as applicações dia a dia mais numerosas dessa variedade de electrodio.



Quimica pura e analitica — Desde o emprego que deram Haber & Klemensiewicz para neutralizações, o seu uso vem sendo ampliado, tendo, como já disse, sido empregado na dosagem potenciométrica diferencial por MacInnes & Dole. Elder (52), fazendo estudos sobre o pH de soluções de cloreto ferrico, comparou os resultados com os electrodios de H,Sb. ar e vidro, dizendo que só o de vidro é que serve para a titulação potenciométrica.

MacInnes & Belcher (53) applicaram com ótimos resultados o electrodio de vidro na determinação termodinamica da constante de ionização do acido carbonico.

Quimica industrial — Gravach & Rumbold (54) applicaram-no com sucesso na determinação do pH de latex com amonea.

Voigtman & Rowland (55), applicaram-no ao control do branqueamento e outras fases da fabricação do papel.

Quick (57), usou-o para acompanhar o pH das massas de farinha em fermentação, seguindo as applicações que fizeram Ellis & Kiehl (57), construindo um electrodio de vidro resistente que permite a sua introdução na massa.

Burton, Matheson & Acree (58-59) na determinação do pH de aguas, naturais e tratadas, fizeram uma comparação dos electrodios de vidro, hidrogenio e quinhidrona, consignando as reais vantagens do primeiro que permite o seu emprego em soluções diluidissimas, oxidantes ou redutoras, humosas e turvas, com uma aproximação de pelo menos de 0, 1 pH.

Burton & Robertshaw (60) fizeram estudos comparativos dos oleos sulfonados para couros, por meio dos electrodios de vidro, quinhidrona, hidrogenio e metodos colorimetricos. Acharam que o electrodio de hidrogenio dava maus resultados, provavelmente por se envenenar e os outros tres metodos, resultados comparaveis, porém mais constantes com o electrodio de vidro.

Wallace (61) usou-o tambem com ótimos resultados para o pH de couros, o mesmo dizendo Highberger & Thayer (62).

Quimica agricola — Naftel, Schollemberg & Bradfield (63) após um estudo comparativo dos electrodios de vidro, hidrogenio e quinhidrona e antimonio em 17 diferentes solos, condenou o de quinhidrona, aconselhando o de vidro para o serviço de rotina.

Tambem fizeram outros estudos neste campo Dean & Walker (64), Heintze (65), etc.

Quimica biologica — E' o ramo em que tem tido maior incremento o electrodio de vidro, principalmente na determinação do pH do sangue, venoso ou arterial, completo ou parcial, e uma infinidade de outras applicações como pH em tecidos cancerosos, etc..

Dentre os numerosissimos trabalhos, destacamos os de Haugaard & Lundsteen (68) e Haugaard (69) que estudaram a applicabilidade do electrodio de

vidro aos fluidos biologicos, fazendo uma serie de determinações no sangue venoso e capilar, com electrodio de bulbo num pequeno tubo que é ligado à veia por uma agulha de injeção.

Partridge, Bowles & Goldfeder (70), numa nova modificação de circuitos radioelectronicos, com duas valvulas triodicas, fizeram, especialmente trabalhos sobre tumores cancerosos — pH, com electrodios de bulbo.

O mesmo fizeram Thiel & Gemsa (71), usando electrodio com membrana reentrante de Kerridge, mas com outra montagem, trabalhando numa especie de bomba ou autoclave em atmosfera de nitrogenio.

Especialmente como tipos de micro-electrodios, podemos citar os de MacInnes & Dole (72) e Taylor & Birnie (73), etc..

Sobre o pH de sangue, ver ainda Bayliss e outros (74), Voegtlin e outros (75), Sendroy e outros (37), Harris e outros (76), etc., etc..

Sobre cultura de tecido em desenvolvimento ver: MacInnes & Dole (77).

Cultura de bacterias a um pH controlado automaticamente pelo electrodio de vidro, etc. ver: Longsworth & MacInnes (78) e Whitnah (79), etc., etc..

QUADRO I

Influencia de uma camada isolante sobre o electrodo de vidro
(Experiencias de Kahler e De Eds)

Electrodo — Vidro A 81				Camada isolante — Parafina Resistencia — 150 meg.		
Data	pH int.	pH ext.	volts medidos	dif. achada	dif. teorica	temp.
4-8-30	3,97	7,94	0,364			
	3,97	10,3	365			
				0,230	0,230	19
	7,94	10,3	135			
4-12-30	3,97	7,94	361			
4-12-30	3,97	3,97	363			
	3,97	3,94	363			
				0,233	0,233	23
	7,94	7,94	130			
	7,94	7,94-NaCl	069			
Electrodo — Vidro A 83				Camada isolante — Colodio		
	4	7,94	0,155			
	4	4	0,156			
Electrodo — Vidro A 31				Camada isolante — Acido estearico		
	3,97	3,97	0,200			
	3,97	7,94	0,200			
Electrodo — Vidro A 32				Camada isolante — Acido estearico		
	3,97	7,94	0,200			
	3,97	7,94-NaCl	0,150			
			1,120	minutos depois, 5		
	3,97	7,94-NaCl	0,200	minutos depois, 20		
Electrodo — Vidro C 20				Camada isolante — Cêra parafina		
	3,97	7,94	0,406			
				0,406		
	3,97	7,94-NaCl	360			
	3,97	7,94	401			
Electrodo — Vidro 17				Camada isolante — Colodio		
	3,97	7,95	0,334			
			276			
	3,97	7,96-NaCl		0,059		
Electrodo — Vidro A 61 mg KCl add.				Camada isolante — Parafina		
			Mv.			
			0,165			
— 100			170			
— 100			164			
100			159			
100			155			

QUADRO II

Características e propriedades dos vidros como electrodios (MACINNES & DOLE)

N.º	Vidros	Composição centesimal				Pot. al Asim m. v.		Resist. Megohms		Erro inicial em N/10 NaOH—m. v.
		SiO ₂	CaO	Li O 2	Na O 2	1.º dia	2.º dia	1.º dia	2.º dia	
1	Pyrex							Muito	alta	
2	Potassio	72	6		K ₂ O 22	— 52,0			alta	Rapido aumento
3	Jena (p/termom.)					— 47,0	— 42,7	400		Idem
4	Comercial mole					— 27,9	— 6,0	72	16	Aumenta
5	Sodio-calcico	72	8		2)	— 4,1	— 6,1	47	42	Aumento lento
6	" " (ótimo) .	72	6		22	— 3,8	0,6	12	8	— 32 (constante)
7	" "	72	4		24	— 2,5		5		Aumenta
8	" "	70	6		24	— 7,5	— 1,6	7,5	5,8	— 32 Augt muito lento
9	" "	72	6		20	— 14,8	— 4,3	20,3	20,7	Aumento lento
10	" "	72	4		22	— 3,3	0	5,4	2,4	" "
11	" "	70	8		22	— 1,6	— 0,9	19,9	22,0	" "
12	Litio	72	6	12		— 0	— 1,1	1,5	0,1	" rapido
13	" sodio	72	6	2	20			60		" "
14	" "	72	6	4	18			Alta	700	" "
15	" potassio	72	6	11	K ₂ O 11			3000	3000	" "
16	Magnesio	64,5	MgO 10		25,5	— 12,0	— 7,5	45	75	" "

BIBLIOGRAFIA

1. *Helmholtz, H. v.* — J. Chem. Soc. 39:392.1881.
2. *Cremer, M.* — Zeitschr. f. Biologie 47:1.1906.
3. *Haber, & Klemensiewicz,* — Zeitschr. Physik. Chem. 67:395.1908/09.
4. *Nernst W.* — Zeitschr. Physik. Chem. 9:137.1892.
5. *Michaelis, L.* — "Die Wasserstoffionenkonzentration" — J. Springer, Ber. 1914.
6. *Freundlich, H. & Rona, P.* — Sitzungsber. d. Preuss. Akad. d. Wissensch.:39.1920.
7. *Hughes, W. S.* — J. Amer. Chem. Soc. 44:2860.1922.
8. *Hughes, W. S.* — J. Chem. Soc. :941.1928.
9. *von Steiger, Z.* Elektrochem. 30.259. 1924.
10. *Horovitz, K.* — Z. Physik 15:369.1923.
11. *Schiller,* — Ann. Physik 4:74-105.1924.
12. *Horovitz, K.; Horn, Zimmermann, & Scheider* — Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien IIa :134.135.1925.
13. *Horovitz, J. & Zimmermann* — loc. cit. :355.1925.
14. *Kerridge, P. M. T.* — Bioch. Journal 19.1925.
15. *Kerridge, P. M. T.* — J. Sc. Instruments 3:404.1926.
16. *MacInnes, & Dole, M.* — Ind. Eng. Chem. An. Ed. An. E. 2:1.1929.
17. *MacInnes, & Dole, M.* — J. Amer. Chem. Soc. 52:29.1929.
18. *Gross, P. & Halpern, O.* — Zeitschr. Physik Chem. 67:385.1909.
19. *Lengyel, Bella v.* — Zeitschr. Physik. Abt. A 153:425.1931.
20. *Quittner, F.* — Ann. Physik 4:35-745.1928.
21. *Quincke,* — Ann. Phys. n. Chem. 113:513.186.
22. *Helmoltz, H. v.* — Ann. Chem. 7:337.1879.
23. *MacInnes, & Belcher,* — J. Amer. Chem. Soc. 53:33217.1931.
24. *Haber, & Klemensiewicz,* — Ann. Physik. 4:26-927.908.
25. *Horovitz, K.* — Zeitschr. Physik Chem. 115:424.1925.
26. *Horovitz, K. & Lark,* — Nature 127:440.1931.
27. *Dole, M.* — J. Amer. Chem. Soc. 53:620.1931.
28. *Michaelis, L.* — "Hydrogen Ion Concentration" :197.1926.
29. *Donnan, F. G.* — Chem. Rev. v:73.1924.
30. *Meyer, J.* — Beitrage zur Physiologie 4:129.1930.
31. *Kahler, & De Eds* — J. Amer. Chem. Soc. 53:2998.1931.
32. *Thompson,* — U. S. Bureau Stand. J. Research 9:833.1932.
33. *Elder, J. W.* — J. Amer. Chem. Soc. 51:3266.1929.
34. *Harrison,* — J. Chem. Soc. 1930.
35. *Morton,* — J. Sc. Instruments 7:187.1930.
36. *MacInnes, & Belcher,* — Rockefeller Inst. Med. Res. 85:305.1933.
37. *Sendroy,; Shedlovsky, & Belcher,* — J. Biol. Chemistry 115:529.1936.
38. *Borelius, G.* — Ann. Physik, 50:447.1916.
39. *Britton, H. T. S.* — "Hydrogen Ion" Van Nostrand Co. N. Y. 1932.
40. *Elder, L. W. & Wright, W. H.* — Proc. Nat. Acad. Sc. 14:936.1928.
41. *Morton, C.* — Trans. Faraday Soc. 24:14.1928.
42. *Morton, C.* — J. Sc. Instruments 7:187.1930.
43. *Morton, C.* — J. Chem. Soc. :2983.1931.
44. *Morton, C.* — J. Chem. Soc. :2977.1931.

45. Morton, C. — J. Chem. Soc. :256.1934.
46. Partridge, H. M. — J. Amer. Chem. Soc. 51:1.1929.
47. Partridge, H. M. — Mikrochemie 11:337.1932. W
48. Partridge, H. M. & Bowles, J. A. C. — Mikrochemie 11:326.1932.
49. Stadie W. C. — J. Biol. Chemistry 83:477.1929.
50. Stadie, W. C.; O'Brien, & Lang, — J. Biol. Chemistry 91:243.1931.
51. De Eds, F. — Science 78:556.1933.
52. Elder, L. W. — Trans. Amer. Electr. Chem. Soc. 57:383.1930.
53. MacInnes, & Belcher, — J. Amer. Chem. Soc. 57:383.1930.
54. Gravack, J. M. & Rumbold, I. S. — Ind. Eng. Chem. An. Ed. 3:94.1931.
55. Voigtman, E. H. & Ritwland, — Paper Trade J. 95:36.1931.
56. Quick, L. — General Chem. 11:313.1934.
57. Ellis, & Kiehl, — Rev. Sc. Instruments 4:131.1933.
58. Burton, J. O.; Matheson, H. & Acree, S. F. — U. S. Bureau Stand. J. Research 12:67.1934.
59. Idem, idem — Ind. Eng. Chem. An. Ed. 6:79.1934.
60. Burton, J. O. & Robertshaw, G. F. — J. Intr. Soc. Leather Trades Chem. 18:19.1934.
61. Wallace, F. L. — Bureau Stand. J. Research (Paper 805-1935) 15:5.1935.
62. Highberger, J. H. & Thayer, F. D. — J. Amer. Leather Chem. Assoc. 30:339.1935.
63. Naftel, J.; Schollemberg, C. J. & Bradfield, — Soil Research 3:222.1933.
64. Deon, H. L. & Walker R. H. — Iow Acad. Sc. 41:127.1934.
65. Heintze, S. G. — J. Agric. Ss. 24:41.1934.
66. Dole, M. — J. Amer. Soc. 53:620.1931.
67. Grinnel, & Kaplan, — J. Am. Chem. — Soc. 50:1853.1928.
68. Haugaard, G. & Lundsteen — C. R. Lab. Carlsberg 21:85.1936.
69. Haugaard, G. — C. R. Lab. Carlsberg 20:1.1934.
70. Partridge, H. H.; Bowles J. A. C. & Goldfeder, A. — J. Lab. Clin. Med. 19:1100.1934.
71. Thiel, A. & Gemsa, H. — Bioch. Zeitschr. 228:146.1935.
72. MacInnes, & Dole, — J. Gen. Physiol. 12:805.1929.
73. Taylor, R. I. & Birnie, J. H. — Science 78:172.1933.
74. Bayliss,; Kerridge, & Verney, — J. Physiol. 61:448.1926.
75. Voegtlin,; De Eds, & Kahler, — U. S. Publ. Health Report 45:2223.1930
76. Harris,; Rubin, & Shutt, — J. Physiol. 81:147.1934.
77. MacInnes, & Dole, — J. Gen. Physiol. 12:805.1929.
78. Logsworth, & MacInnes, — J. Bact. 29:595.1934.
79. Whitnah, — Ind. Eng. Chem. An. Ed. 5:352.1933.
80. Kolthoff, — Potenciometric Titrations, John Wiley, 1931.
81. Kolthoff, — The Colorimetric & Potenciometric Determination of pH. John Wiley 1931.
82. Clark, — The Determination of Hydrogen Ions — 3.a ed. 1928 Wm. & Wilkins.
- 36a. Borelius, — Ann. Physik — 42:1129.1913.
- 37a. Borelius, — Ann. Physik — 45:929.1914.

(Trabalho da Secção de Físico-Química Experimental do Instituto Butantan. Publicado in 3º Congr. Sul-Amer. Química, R. de Jan.º e S. Paulo, 8 a 15 de julho de 1937, Vol. II, pag. 516 e apresentado como palestra no Instituto Butantan em Novembro, 1936).



Impresso na
E. G. "Revista dos Tribunais"