

Potenciais de Junção Líquida

Maria José Ferreira Rebelo ^a

Introdução

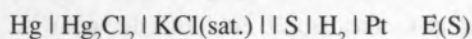
O uso de eléctrodos selectivos de iões envolve dois eléctrodos de referência. O eléctrodo de referência interno e o externo. Os e.s.i. comerciais trazem o eléctrodo de referência incorporado que é, na maior parte dos casos, um eléctrodo de prata-cloreto de prata que mergulha na solução interna contendo iões cloreto e a espécie iónica para a qual o e.s.i. é primariamente sensível. Nalguns eléctrodos selectivos de iões este eléctrodo de referência interno é substituído por um filme de cloreto de prata ou outro material apropriado para estabelecer o contacto eléctrico.

O eléctrodo de referência externo, nalguns casos, (eléctrodos de combinação), é incorporado na haste que envolve também o e.s.i. – é o caso de grande parte dos eléctrodos de vidro de combinação – mas, geralmente constitui um eléctrodo separado do outro. Os eléctrodos de referência externos mais utilizados são, sem dúvida, o eléctrodo de calomelanos e o de prata-cloreto de prata geralmente contendo cloreto de potássio saturado ou 3,5 mol dm⁻³ e, se o cloreto de potássio é incompatível com a solução teste, contendo, adicionalmente, uma ponte salina.

Células com junção líquida

Eléctrodos de referência de potencial (idealmente) constante

Por o eléctrodo de calomelanos ser de larga aplicação consideremos um exemplo concreto - o da célula de pH operacional



onde S é uma solução padrão a que foi atribuído um valor de pH(S). A f.e.m. da célula é dada, em termos de pH(S) por [1]:

$$(RT/F) \ln 10 \text{ pH}(\text{S}) = E(\text{S}) - |E^\circ + E_j(\text{S})| \quad (1)$$

onde $E_j(\text{S})$ é o potencial de junção líquida e E° inclui, além do E° do eléctrodo de calomelanos, um termo contendo a actividade do ião cloreto no cloreto de potássio. O valor de $|E^\circ + E_j(\text{S})|$ é muitas vezes considerado como constante mas, uma vez que $E_j(\text{S})$ depende da solução S, irá variar com a escolha dessa solução. (Esta variação pode ser desprezável em muitas aplicações práticas mas nalguns casos é

uma contribuição apreciável). As medidas de pH operacional e, analogamente, as de plão, são comparativas e, a célula efectivamente envolvida é



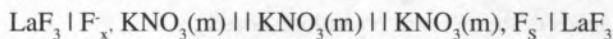
onde X é uma solução de pH desconhecido e

$$\text{pH}(\text{X}) = \text{pH}(\text{S}) + |E(\text{S}) - E(\text{X})| F/RT \ln 10 \quad (2)$$

Se o potencial de junção residual $E_j = E_j(\text{X}) - E_j(\text{S})$ for $\neq 0$ o erro será incorporado em pH(X). (ou plão).

Uso dum e.s.i. de referência semelhante ao de medida

Este é um caso que se pode considerar uma célula de concentração. Como exemplo pode-se citar o trabalho de Durst [2] em que a célula



onde o eléctrodo da direita se mantém constante com uma solução de fluoreto de concentração baixa e é tomado como referência, foi usada para titulação potenciométrica.

Tipos de Junção Líquida

Junções de mistura contínua (Figura 1a)

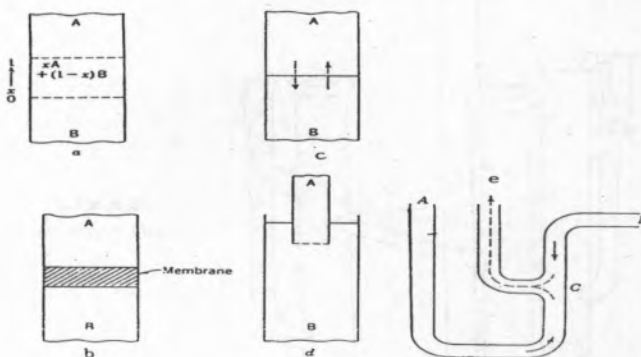


FIGURA 1

Tipos de junção líquida a) de mistura contínua; b) de difusão forçada; c) de difusão livre; d) de tipo indefinido; e) em fluxo

^a Prof. Auxiliar de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Neste tipo de junção a concentração da solução que a constitui é uma combinação linear das soluções extremas. Este processo de formar a junção foi inicialmente realizado por Guggenheim [3] por adição, com uma pipeta capilar, de porções sucessivas de $x\text{C mol. dm}^{-3}$ HCl e $(1-x)\text{C mol. dm}^{-3}$ KCl, num tubo vertical que estabelecia o contacto entre as duas soluções de HCl e KCl extremas.

Este tipo de junção é o de mais fácil tratamento matemático, sendo a equação de Henderson, que adiante se deduz, uma das mais usadas para fazer uma estimativa do valor dos potenciais de junção líquida. No entanto por ser pouco prática de se estabelecer é muito pouco usada.

Junções de difusão forçada (Figura 1b)

A junção é feita numa membrana que é banhada em ambos os lados por uma corrente da respectiva solução que flui em direcção à membrana por um tubo interno e sai por um tubo externo. O tratamento matemático deste tipo de junção conduz à equação de Planck, mais complicada que a de Henderson.

Junção de difusão livre (Figura 1c)

Neste caso as duas soluções formam uma fronteira inicialmente bem definida e difundem-se depois livremente. Guggenheim preparou esta junção por adição simples duma das soluções com uma pipeta capilar à extremidade da outra que fez subir até meio dum tubo de 2 mm de diâmetro interno. Numa determinação experimental análoga usou uma ponte salina contendo KCl em agar-agar. A diferença entre a situação com e sem agar-agar foi de 0,7 mV. Diferentes variações deste método têm sido usadas.

Muito bons resultados – reprodutíveis, estáveis são obtidos quando a junção se faz num tubo capilar de simetria cilíndrica. Alner, Greczek e Smetth [4] usaram este tipo de junção para determinar pH operacional de soluções de referência. Uma modificação da célula de Alner et al. foi recentemente desenvolvida [5 a) b)] (Figura 2), tendo

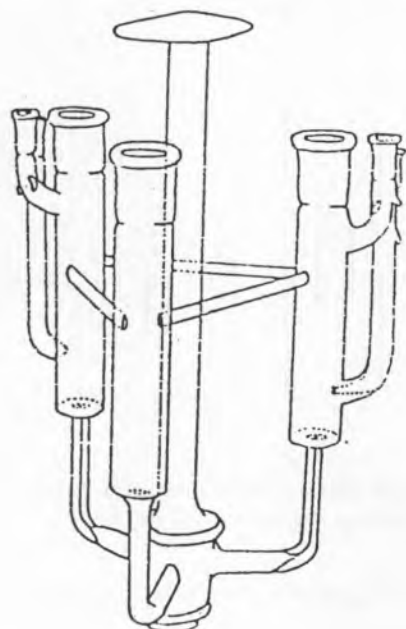


FIGURA 2
Célula operacional

a vantagem de fazer a determinação do pH operacional numa só operação, prescindindo do eléctrodo de referência de calomelanos. Com esta célula foram determinados valores de pH operacional de várias soluções tampão de referência originando uma nova escala de pH proposta pela BSI [6] e recentemente unificada à do NBS [7].

A equação de Henderson tem sido empiricamente aplicada a esta junção, mas não há ainda um tratamento teórico adequado.

Junção do tipo indefinido (Figura 1d)

Por simples imersão do tubo que contém uma das soluções, no recipiente que contém a outra, forma-se assim a junção quer directamente quer em rolhas que permitam o contacto das soluções impedindo a mistura por convecção. Essas rolhas podem ser simples pedaços de algodão em rama, papel de filtro ou – no caso de maioria dos eléctrodos comerciais – placas de cerâmica. Os gradientes de concentração não estão uniformemente distribuídos na mesma direcção dos gradientes de potencial (i.e. não têm simetria cilíndrica) o que torna o tratamento teórico muito complicado. Além disso são muito irreprodutíveis.

Junção em fluxo (Figura 1e)

Duas soluções fluem em sentidos diferentes encontram-se num ponto prosseguindo o fluxo em conjunto. Embora tenham sido iniciadas por Lamb e Larson [8] pode-se dizer que MacInnes e Yeh [9] foram os grandes impulsionadores deste modo de formar a junção. Os seus estudos das junções do tipo $\text{MC1} || \text{M}'\text{C1}$ com M e $\text{M}' = \text{H}$ ou um dos metais alcalinos vêm referenciados em praticamente todos os livros de texto de Electroquímica.

Junções usadas em eléctrodos de referência comerciais (Figura 3)

Os produtores de eléctrodos de referência comerciais procuram obter eléctrodos que além de apresentarem estabilidade e reprodutibilidade de f.e.m. sejam robustos. Como já foi referido, o uso de rolhas de cerâmica é bastante generalizado. Estas são introduzidas na zona de contacto do eléctrodo de referência com a solução em estudo que é feita geralmente na extremidade dum tubo vertical, embora também seja bastante usada a junção em forma de J como se indica na Figura 3.

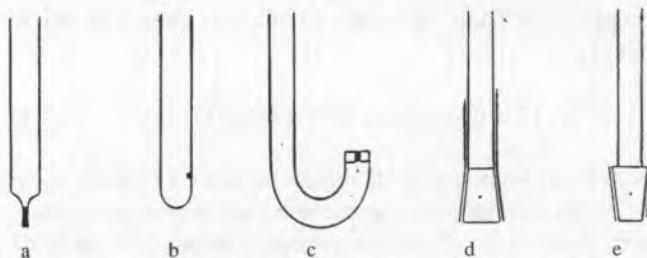


FIGURA 3

Junções usadas em eléctrodos de referência comerciais a) placa de cerâmica; b) placa de cerâmica lateral c) cerâmica em junção J; d), e) mangas

Nos eléctrodos de vidro de combinação a junção líquida entre o eléctrodo de referência externo e a solução em estudo é feita, geralmente, numa rolha de cerâmica colocada lateralmente (Figura 4).

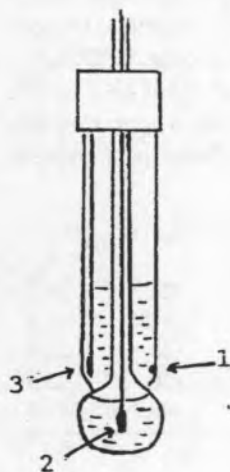


FIGURA 4

Eléctrodo de vidro de combinação
1. junção líquida em rolha de cerâmica;
2. eléctrodo de referência interna Ag/AgCl;
3. eléctrodo de referência externo Ag/AgCl

A utilização de fibras de linho, amianto, ligações de metal a vidro mal ajustadas de modo a permitir um filme de soluções condutoras, placas de vidro poroso ou prensado também tem sido feita. Mais utilizadas que as anteriores são as junções feitas em manga de vidro esmerilado.

No entanto tem-se verificado que as rolhas de cerâmica são uma contribuição importante para a origem de erros observados em medidas de pH [5 a), 10].

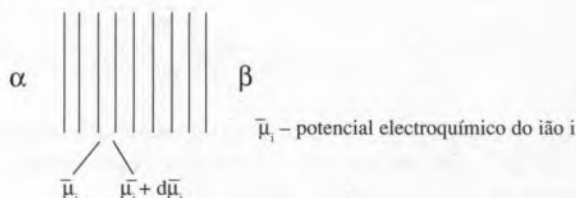
Numa tentativa de melhorar o funcionamento e a robustez dos eléctrodos, novas formas de junção se têm experimentado. Brezinski [11] da Corning Glass Works fez um estudo exaustivo de vários eléctrodos de referência comerciais. Ele observou que, por exemplo, eléctrodos de referência que têm o electrólito «gelificado» que se têm tornado «populares» devido, principalmente, ao facto de eliminarem o fluxo de electrólito apresentam erros bastante elevados principalmente depois de serem transferidos de HCl 1M para 10^{-4} M (o erro corresponde a uma variação de cerca de 2 unidades de pH). Também para eliminar o fluxo de electrólito foi experimentada uma junção em forma de anel de cerâmica que, no entanto, apresenta de modo análogo, resultados erróneos. O objectivo de tornar mais rápida a resposta levou à formação da junção em membranas de pequena espessura feitas de PTFE e polipropileno microporosos. As respostas foram de facto rápidas mas os eléctrodos revelaram-se pouco práticos devido a não se humidificarem de forma consistente e darem resultados disparatados em contacto com substâncias orgânicas. Brezinski alerta assim para o facto de uma resposta rápida não ser garantia de medidas rigorosas. As determinações em soluções de força iónica baixa estão sujeitas a erros muito grandes e a prática comum de condicionar o eléctrodo de referência mergulhando-o algum tempo antes da medida na dita solução de força iónica baixa aumenta o erro em vez de diminuir porque se estabelece uma nova zona entre o electrólito de referência e a solução, que geralmente contribui para aumentar o potencial de junção. No caso do electrólito de referência ser KCl concentrado há uma troca entre este e a solução por interdifusão, sendo preferível que eléctrodo de referência seja condicionado numa solução de

KCl concentrada. Brezinski reconhecendo que a «verdadeira» origem dos potenciais de junção líquida é consideravelmente mais complexa do que tem sido geralmente reconhecido, e, mais ainda, que a tecnologia e a prática correntes se baseiam na maior parte dos casos num conhecimento inadequado dos requisitos para um bom funcionamento da junção»; aconselha a utilização duma placa de cerâmica porosa de 15% de porosidade, 1 mm de diâmetro e 5 mm de comprimento usada com KCl 4M.

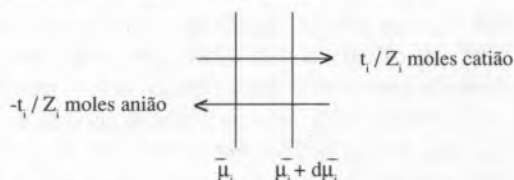
Tratamento Teórico

O potencial de junção líquida

Consideremos duas soluções de eléctrodos α e β que entram em contacto estabelecendo-se uma região de composição que varia de modo contínuo entre elas, devido à sua interdifusão. Nesse caso podemos dividir a região em camadas de espessura infinitesimal



Se fixarmos a nossa atenção numa dessas camadas, temos que o potencial electroquímico de cada ião varia de $\bar{\mu}_i$ para $\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i$. A passagem de um fluxo de um Faraday de carga positiva da esquerda para a direita é feita parte por um fluxo de cationes da esquerda para a direita e parte por um fluxo de anions da direita para a esquerda. Então se for t_i o número de transporte do ião i e Z_i a sua carga, temos:



para o catião observa-se

$$t_i / Z_i (\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i) - t_i / Z_i \bar{\mu}_i = t_i / Z_i d\bar{\mu}_i \quad (3)$$

para o anião

$$t_i / |Z_i| \bar{\mu}_i - t_i / |Z_i| (\bar{\mu}_i + d\bar{\mu}_i) = t_i / |Z_i| (-d\bar{\mu}_i) = -t_i / |Z_i| d\bar{\mu}_i \quad (4)$$

$$\text{ou seja } DG = \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d\bar{\mu}_i \quad (5)$$

Porque se estabelece um estado estacionário vem $\int^\beta dG = 0$

$$\int^\beta \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d\bar{\mu}_i = \int^\beta \sum_i \frac{t_i}{Z_i} RT d \ln a_i + \int^\beta \sum_i t_i F d\phi \quad (6)$$

como $\sum t_i = 1$ e, se as soluções α e β tiverem no mesmo solvente ($\mu^{\alpha\alpha} = \mu^{\beta\beta}$) vem:

$$E_j = \phi^\beta - \phi^\alpha = -\frac{RT}{F} \sum_i \frac{t_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (7)$$

A equação de Henderson

Henderson [12] considerando que a concentração do ião i num dado ponto da zona de transição é uma combinação linear das concentrações das soluções extremas (caso da mistura contínua) e, portanto,

$$C_i = x C_i^{(\beta)} + (1-x)C_i^{(\alpha)} = x(C_i^{(\beta)} - C_i^{(\alpha)}) + C_i^{(\alpha)} \quad (8)$$

e a definição de n^0 de transporte

$$t_i = \frac{u_i C_i | Z_i |}{\sum_i u_i C_i | Z_i |} \quad (9)$$

u_i – mobilidade dum ião (velocidade por unidade do gradiente de potencial) no mesmo ponto

obteve

$$-E_D = \frac{RT}{F} \sum_i \frac{\frac{|Z_i| u_i}{Z_i} (C_i^\beta - C_i^\alpha)}{\sum_i u_i |Z_i| (C_i^\beta - C_i^\alpha)} \ln \frac{\sum_i C_i^\beta |Z_i| u_i}{\sum_i C_i^\alpha |Z_i| u_i} \quad (10)$$

uma vez que $u_i = \lambda_i/F$, vem, para o caso de dois electrolitos 1:1 com um ião comum e a mesma concentração - por exemplo a junção HCl || KCl

$$-ED = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\lambda_+ + \lambda_-)^\beta}{(\lambda_+ + \lambda_-)^\alpha} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\lambda^\beta}{\lambda^\alpha} \quad (11)$$

que é conhecida como equação de Lewis e Sargent.

A equação de Planck

O segundo tipo de junção líquida que pode ter tratamento matemático é de difusão constrangida que, no entanto, tem pouco interesse prático e é mais complicada – equação de Planck [13]. A introdução de mobilidades médias características de cada classe de iões feita recentemente por Morf [14] simplificou a dedução da equação neste caso. A equação de Planck também se reduz à de Lewis e Sargent no caso simples de duas soluções 1:1 de concentrações iguais e com um ião comum.

A equação de Harper [15]

Henderson utilizou coeficientes de actividade e mobilidades a diluição infinita para o cálculo dos potenciais de junção líquida.

Harper considerou a variação dos mesmos com a concentração. Usando a relação de condutividade molar λ e do logaritmo do coeficiente de actividade com a raiz cúbica da força iónica, e mantendo a dependência de concentração de cada ião na zona de junção com a combinação linear das concentrações extremas obteve:

$$\lambda_i = \lambda_i^\alpha + \left| \frac{I^\alpha + x(I^\beta - I^\alpha) |^{1/3} - I^{\alpha/3}}{I^{\beta/3} - I^{\alpha/3}} \right| (\lambda_i^\beta - \lambda_i^\alpha) \quad (12)$$

e uma expressão semelhante para $\ln \lambda_i$. Usando estes valores na equação geral que define o potencial de junção

líquida chegou a equações mais elaboradas que a de Henderson. Desenvolveu depois um programa de computador que permite o cálculo.

Este método conduz ao valor 28.2 mV para a junção mais estudada (0.1M)HCl || (0.1M) KCl que concorda com o cálculo de MacInnes a Longworth [16]. O método foi aplicado aos valores experimentais de Chloupeck, Danes e Danesova [17] que usaram o sistema cal || 0.1M KCl || ponte salina || 0.1M HCl || cal. A tabela compara a soma dos dois potenciais de junção com valores calculados pela equação de Harper e pela de Henderson

	I	E_j (obs)	eq. 16	Hend.
NaCl	0.1	-29.7	-28.2	-26.9
K ₂ SO ₄	0.03	-51.1	-51.4	-48.9
	0.3	-29.7	-28.9	-22.8
Na ₂ SO ₄	0.3	-28.7	-28.3	-22.3
ZnSO ₄	0.2	-37.4	-40.2	-27.4

Outros métodos de cálculo

a) MacInnes e Longworth [16] calcularam o potencial duma junção heteroiónica de três iões por um método gráfico.

A partir de:

$$-E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl}^{-(II)}}{a_{Cl}^{-(I)}} + \frac{RT}{F} \left| \int_1^{II} t_{H^+} d \ln a_{H^+} + \int_1^{II} t_{K^+} d \ln a_{K^+} - \int_1^{II} t_{Cl^-} d \ln a_{Cl^-} \right|$$

usando

$$a_{H^+} a_{Cl^-} = m_1^2 \gamma_{HCl}^2; a_{K^+} a_{Cl^-} = m_2^2 \gamma_{KCl}^2; t_{Cl^-} = 1 - t_{H^+} - t_{K^+}$$

chegaram a:

$$-E = \frac{RT}{F} \left| \int_1^{II} \frac{t_{H^+}}{m_1^2 \gamma_{HCl}^2} d(m_1^2 \gamma_{HCl}^2) + \int_1^{II} \frac{t_{K^+}}{m_2^2 \gamma_{KCl}^2} d(m_2^2 \gamma_{KCl}^2) \right| \quad (13)$$

Por representação gráfica de $t_{H^+} / m_1^2 \gamma_{HCl}^2$ em função de $m_1^2 \gamma_{HCl}^2$ obtiveram a área. De modo análogo foi obtido o 2º integral. Usaram os dados dos números de transporte em misturas de HCl e KCl obtidos por Longworth [18] e os coeficientes de actividade destas misturas obtidos por Güntelberg [19].

b) Simulação computacional

Hafeman [20] calculou os potenciais de junção líquida por um método de simulação computacional usando um modelo de célula digital e a termodinâmica dos processos irreversíveis, para a junção entre duas soluções de NaCl a diferentes concentrações.

Goldberg e Frank [21] fundamentando-se no mesmo método estudaram junções heteroiónicas de 3 iões. Os cálculos requerem coeficientes de actividade de iões simples (portanto têm que recorrer a hipóteses de separação dos coeficientes de actividade médios) e coeficientes de Ons-

ger 1_{ij}. A falta de dados para soluções mais complicadas impede a sua utilização nesses casos.

Métodos para reduzir os potenciais de junção líquida

Pontes salinas equitransferentes

O potencial de junção líquida será reduzido se uma ponte salina concentrada dum sal cujos iões têm números de transferência aproximadamente iguais a 0,5 for usada. Por exemplo a partir da equação de Henderson vemos que, para a junção HCl(c) | KCl(sat.)

-E_D = \frac{RT}{F} \left| \frac{4,2 (\lambda_K - \lambda_{Cl}) - c (\lambda_H - \lambda_{Cl})}{4,2 (\lambda_K + \lambda_{Cl}) - c (\lambda_H + \lambda_{Cl})} \ln \frac{4,2 (\lambda_K + \lambda_{Cl})}{c (\lambda_H + \lambda_{Cl})} \right|

4,2 = molaridade da solução saturada de KCl.
Se c « 4,2, então o termo prelogarítmico reduzir-se-á a:

\frac{\lambda_K - \lambda_{Cl}}{\lambda_K + \lambda_{Cl}}

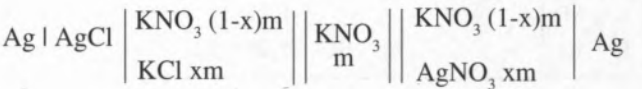
e, uma vez que λ_K ≡ λ_{Cl}, este termo será pequeno. Outras soluções têm sido propostas como pontes salinas por serem consideradas equitransferentes. É o caso da mistura 3 mol dm⁻³ KCl + 1 mol dm⁻³ KNO₃; 2 mol dm⁻³ RbCl. A Orion Research Inc. fornece uma ponte salina constituída por 1,70 mol dm⁻³ KNO₃ + 0,64 mol dm⁻³ KCl + 0,06 mol dm⁻³ NaCl + 1 ml/l de formaldeído a 37%.

Uso de concentrações «Swamping» de electrólitos inertes

Este método, inicialmente proposto por Nernst consiste na adição de electrólito indiferente a ambas as soluções de eléctrodo. O uso deste método tem sido retomado recentemente por químicos que estudam iões complexos. Se as duas soluções são compostas de tal modo que têm força iónica igual e apenas diferem numa espécie que está em concentração pequena, nesse caso é de esperar que E_j seja pequeno.

Métodos de extrapolação

Esta é uma forma sofisticada do método anterior em que se preparam uma série de células contendo soluções de composição variáveis mas de força iónica constante por adição dum electrólito inerte. Faz-se uma extrapolação inicial à concentração 0 dos iões diferentes para eliminar o E_j. O efeito do electrólito inerte (efeito do meio) é depois eliminado por extrapolação até à força iónica 0. Como exemplo consideramos o caso da célula usada por Owen [22] para determinar o produto de solubilidade termodinâmico K_{so} do cloreto de prata



de força iónica total m,

E - \frac{RT}{F} \ln \frac{(xm)^2}{K_{so}} + E_D + E_S

Faz-se uma primeira extrapolação para x = 0, o que faz

E_D \rightarrow 0 \text{ e } E_S \rightarrow \frac{2RT}{F} \ln \lambda_{AgCl(KNO_3)}

(AgCl presente como vestígio em KNO₃).

Resultados de células com junção líquida

A célula mais estudada para determinar potenciais de junção líquida é



Outros metais alcalinos também foram utilizados como se pode observar.

TABELA 1
Potenciais das células Ag | AgCl | RCl | R'Cl | AgCl | Ag/mV

RCl mol dm-3	R'Cl mol dm-3	Guggenheim [23]		Lewis et al. [24]	MacInnes Yeh [25]	Grahams Cummings [26]
0.1 HCl	0.1 KCl	28.25	28.10	27.8	26.78	28.3
0.1 HCl	0.1 LiCl	34.85	34.85	—	34.85	—
0.1 KCl	0.1 LiCl	7.00	—	—	8.79	7.04
0.1 HCl	0.1 NaCl	—	—	—	33.09	—
0.1 KCl	0.1 NaCl	—	—	—	6.42	4.55

Recentemente foram obtidos valores para solução de brometos [27]:

TABELA 2
Potenciais (mV) das células (298 K)

R	R'	Ag AgBr (0,1 mol kg ⁻¹)	RBr (0,1 mol kg ⁻¹)	R'Br (0,1 mol kg ⁻¹)	AgBr Ag	Ag AgBr (0,1 mol kg ⁻¹)	RBr (0,1 mol kg ⁻¹)	KBr (3,5 mol kg ⁻¹)	R'Br (0,1 mol kg ⁻¹)	AgBr Ag
H	Li			34,30				3,90		
H	Na			32,50				2,19		
H	K			28,27				2,35		
H	Mg			12,70				-11,12		
H	Ba			10,75				-17,15		
K	Li			6,90						
K	Na			4,50						
K	Mg			-1,45						
K	Ba			-7,60						

Como se pode observar as junções contendo o íão H⁺ têm valores elevados o que é devido à grande mobilidade desse íão. A interposição duma ponte salina KBr 3,5 mol kg⁻¹ reduz o potencial de junção líquida relativamente à correspondente junção directa.

Referências

[1] R.G. Bates, Crit. Rev. Anal. Chem., **11**, 247 (1981).

[2] R.A. Durst, Anal. Chem., **40**, 931 (1968).

[3] E.A. Guggenheim, J. Phys. Chem., **36**, 1758 (1930).

[4] D.J. Alner, J.J. Greczek and A.G. Smeeth, J. Chem. Soc., (A), 1205 (1967).

[5] a) M.J.F. Rebelo, Ph. D. Thesis, Newcastle-upon-Tyne (1981).

[5] b) A.K. Covington and M.J.F. Rebelo, Anal. Chim. Acta, **200**(1), 245 (1987).

[6] A.K. Covington, Anal. Chim. Acta, **27**, 1 (1981).

[7] A.K. Covington, R.G. Bates and R.A. Durst, Pure Appl. Chem., **57**, 531 (1985).

[8] A.B. Lamb and A.T. Larson, J. Amer. Chem. Soc., **42**, 229 (1920).

[9] D.A. MacInnes and Y.L. Yeh, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 2563, (1921).

[10] J.A. Illingworth, Biochem. J., **195**, 259 (1981).

[11] D.P. Brezinski, The Analyst, **108**, 425 (1983).

[12] P. Henderson, Z. Phys. Chem., **59**, 118 (1907); **63**, 325 (1908).

[13] M. Planck, Ann. Phys., **39**, 161 (1890); **40**, 561 (1890).

[14] W.E. Morf, Anal. Chem., **49**, 810 (1977).

[15] H.W. Harper, J. Phys. Chem., **89**, 1659 (1985).

[16] D.A. MacInnes and L.G. Longworth, Proc. Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol., **4**, 18 (1936).

[17] J.B. Chloupek, V.L.Z. Danes and B.A. Danesova, Collect. Czech. Chem. Commun., **5**, 469, 527 (1933).

[18] D.A. MacInnes and L.G. Longworth, Chem. Rev., **11**, 171 (1932).

[19] E. Gutelberg, Z. Phys. Chem., **123**, 199 (1926).

[20] D.R. Hafeman, J. Phys. Chem., **69**, 4226 (1965).

[21] R.N. Goldberg and H.S. Frank, J. Phys. Chem., **76**, 1758 (1972).

[22] B.B. Owen, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 2229 (1938).

[23] E.A. Guggenheim, J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1315 (1930).

[24] G.N. Lewis, T.B. Brighton and R.L. Sebastian, J. Amer. Chem. Soc., **11**, 2245 (1917).

[25] D.A. MacInnes and Y.L. Yeh, J. Amer. Chem. Soc., **43**, 2563, (1921).

[26] D.C. Grahame and J.I. Cummings, O.N.R. Techn. Rept. nº 5 (1950).

[27] M.J.F. Rebelo, Electrochim. Acta (em publicação).

21

Sc

44,956

ESCÂNDIO, de **Escandinávia**; descoberto em 1879. Pouco utilizado, tem, porém, grandes potencialidades, pois é quase tão pouco denso como o alumínio e tem ponto de fusão muito superior.

22

Ti

47,90

TITÂNIO, de **Titans**, o super-homem mítico da Grécia; descoberto em 1971. É o nono elemento mais abundante, porém, pouco utilizado. O metal é usado na construção de aviões supersónicos, como, por exemplo, no Concorde, e o seu dióxido, branco, em tintas brilhantes.

23

V

50,942

VANÁDIO, de **Anadis**, nome de uma deusa escandinava; descoberto em 1830. Adicionado ao aço confere-lhe grande dureza, o que se usa no fabrico de chapas de blindagem e em eixos de pistões e de manivelas; em muito pequena percentagem, torna o aço resistente ao choque e a vibrações.

24

Cr

51,996

CRÓMIO, de **chroma**, ou cor; descoberto em 1797. É um metal cinzento com muito brilho. Forma compostos que se usam como pigmentos para tintas verdes, amarelas, vermelhas e cor de laranja. A cor do rubi é devida ao crómio. Entra em muitas ligas e é utilizado em aços particularmente resistentes.