

DETERMINAÇÃO PERMANGANOMÉTRICA DE SULFÓXIDOS: MAIS UMA ARMADILHA NO USO DE NORMALIDADES

Viktoria K. L. Osorio

Instituto de Química, USP, CP 20780, CEP 01498 - São Paulo - SP

Recebido em 9/10/91; cópia revisada em 9/12/91

The terms "equivalent" and "normality" have been widely employed, in spite of the ambiguity to which they often lead. A chronology of the usage of these terms since the beginning of the nineteenth century to recent recommendations given by IUPAC is presented. The permanganometric analysis of sulfoxides is discussed, as an example where calculations based on normalities are completely inadequate.

Keywords: sulfoxides permanganometric analysis; criticism to equivalents.

INTRODUÇÃO

A literatura sobre ensino de Química é rica em advertências quanto ao uso dos conceitos de equivalente e normalidade¹⁻³. Apesar da tendência atual em se abolirem estes termos⁴, eles ainda aparecem em livros-textos e em recomendações da IUPAC⁵.

O conceito de equivalência entre as quantidades de substâncias reagentes desempenhou, inegavelmente, um papel fundamental no desenvolvimento da química quantitativa². O uso de normalidade, N , levou à expressão $NV = N'V'$, das mais conhecidas e utilizadas em laboratórios de análise.

A aplicação desta expressão exige, porém, cautela e o conhecimento das reações envolvidas. Isto porque o equivalente é definido para uma reação particular e terá um valor diferente se os produtos mudarem⁶. É justamente nessa variabilidade de valores que reside o risco do seu emprego. Há exceções mesmo para regras usualmente aceitas, como aquela que atribui ao permanganato, em meio ácido, um equivalente-grama igual a um quinto da massa molar^{5,7} e, em meio alcalino, um terço da massa molar⁷.

O presente artigo relata uma destas exceções, reforçando as advertências citadas, e aproveita para recordar alguns fatos históricos relacionados com a evolução das idéias sobre equivalentes químicos. Estes fatos remontam à virada do século XIX, quando os cientistas se empenhavam na busca de regularidades sobre as combinações químicas e no estabelecimento das leis ponderais^{8,9}.

UM POUCO DE HISTÓRIA

O conceito de "pesos equivalentes" dos elementos confundiu-se, nos primórdios de sua utilização, com o próprio conceito de "pesos atômicos"¹⁰.

A hipótese atômica formulada por John Dalton (1766-1844), cientista inglês¹¹, trouxe um novo objetivo para os pesquisadores: o estabelecimento de uma escala de pesos relativos dos átomos¹². Dalton publicou os primeiros valores, em 1805, sob o título "Table of the relative weights of the ultimate particles of gaseous and other bodies" compreendendo 6 elementos e 15 compostos¹³ e considerando o hidrogênio como referência, com peso unitário. Os valores foram deduzidos a partir das proporções ponderais dos elementos nos compostos e de suposições arbitrárias a respeito de suas fórmulas (por exemplo, Dalton propôs para a água e a amônia fórmulas com proporção 1:1 dos átomos constituintes)^{2,9}.

A arbitrariedade da atribuição das fórmulas, somada à imprecisão dos dados ponderais usados por Dalton, prejudicou

a aceitação da hipótese atômica. Em 1812, Humphry Davy (1778-1829), o químico mais influente da Inglaterra, evitava o uso da palavra "átomos", preferindo falar somente de "proporções"¹⁴.

Em 1814, William Hyde Wollaston (1766-1828), secretário da Royal Society of London, propôs o uso do termo "pesos equivalentes" em contraposição a "pesos atômicos". Seus pesos equivalentes eram obtidos diretamente da combinação dos elementos com oxigênio, fixando, como padrão, 10 g deste elemento. Wollaston procurava se basear em fatos experimentais, independentemente de qualquer suposição de ordem teórica^{2,13,15}. Esta postura teve vários adeptos.

Jons Jacob Berzelius (1779-1848), o grande químico sueco^{13,16}, reconheceu, porém, o valor da hipótese atômica e tornou-se seu defensor. Percebendo que faltava exatidão aos números de Dalton e estando já envolvido em determinações de pesos de combinação, dedicou-se a ampliar seus resultados. Em 1814, apresentou a sua primeira tabela de pesos atômicos contendo 43 elementos¹⁷. O padrão de referência adotado foi o oxigênio (com peso atômico 100), em vez do hidrogênio, sob a alegação de que a maioria das substâncias de interesse para os químicos eram óxidos e compostos oxigenados¹².

Apesar da elevada exatidão dos valores experimentais de Berzelius, não havia métodos, na época, para determinar se eles representavam realmente os pesos atômicos ou múltiplos destes. Isto porque não se conheciam precisamente as fórmulas das substâncias. Os próprios conceitos de átomos, moléculas e atomicidade não estavam ainda estabelecidos claramente. Dalton designava por "átomos" e por "átomos compostos" as partículas últimas constituintes, respectivamente, das substâncias simples e dos compostos. Tanto Dalton como Berzelius admitiam que as substâncias simples eram todas monoatômicas, baseados na crença de que átomos iguais se repeliam^{2,18}. Assim, as partículas, que hoje denominamos moléculas, de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, cloro, etc., diatômicas, eram consideradas monoatômicas. Tomando o oxigênio como referência para as combinações, algumas fórmulas propostas por Berzelius eram corretas (H_2O para a água) e outras incorretas (N_2H_6 para amônia, H_2Cl_2 para cloridreto). Outras ainda, como FeO_2 e FeO_3 , ele próprio modificou para FeO e Fe_2O_3 , após as estimativas de pesos atômicos dos metais feitas com base na lei da constância dos calores atômicos, lei formulada em 1819 por Pierre Louis Dulong (1785-1838) e Alexis Thérèse Petit (1791-1820)¹³.

A dificuldade em se conhecer, com segurança, o número de "átomos simples" dos quais são formados os "átomos compostos" levou a um descrédito progressivo do sistema de pesos atômicos de Berzelius. O quarto decênio marca o retorno

aos equivalentes, numa tentativa de substituir os pesos atômicos por valores realmente empíricos⁹. Nas décadas seguintes, estabeleceu-se uma grande confusão nos conceitos fundamentais. Diversos autores empregavam sem distinção as palavras peso atômico ou equivalente⁹. Cada escola ou autor usava pesos atômicos ou equivalentes diferentes ou uma mistura deles¹³.

Os equivalentes mais usados em toda a Europa eram os de Leopold Gmelin (1788-1853), professor de Química da Universidade de Heidelberg. Tratava-se de uma mistura de pesos atômicos com equivalentes, para os quais, em caso de dúvida, fora geralmente escolhido o valor menor¹³. A base era o oxigênio valendo 8.

É curioso observar que o caminho para o esclarecimento do problema já havia sido apontado, desde 1811, pelo cientista italiano, conde Lorenzo Romano Amadeo Carlo Avogadro di Quaregna e di Cerreto (1776-1856)^{9,19}. Em 1808, Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) observou que havia uma relação simples de números inteiros entre os volumes de combinação do gases¹⁹. Avogadro interpretou essa lei volumétrica concluindo haver o mesmo número de moléculas em iguais volumes de gases, nas mesmas condições. Considerando a reação de formação da água, Avogadro deduziu que "a molécula de água era composta por uma meia-molécula de oxigênio com uma molécula ou, o que é a mesma coisa, duas meias-moléculas de hidrogênio"²⁰. Isto significava admitir que um elemento podia formar moléculas diatômicas e que tais moléculas eram divisíveis, o que, como vimos, não era aceito.

As idéias de Avogadro foram resgatadas, em 1858, pelo químico italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910), professor da Universidade Real de Gênova^{2,21}. Cannizzaro mostrou ser possível deduzir as massas relativas das moléculas, mesmo sem conhecer sua composição, partindo das densidades dos gases. A distinção entre átomos e moléculas eliminava todas as contradições dos dados acumulados nos decênios precedentes¹⁸.

Em 1860, realizou-se o primeiro Congresso Internacional de Química, reunindo 140 cientistas europeus, o Congresso de Karlsruhe, convocado por Kekulé e outros, para tentar resolver a confusão reinante nos conceitos de equivalentes, átomos e moléculas²². O congresso não teve resultados decisivos imediatos, principalmente devido à opinião prevalecente de que se devia deixar a cada pesquisador sua plena liberdade¹³.

Cannizzaro expôs suas idéias nesse congresso e parece ter convertido muito poucos, porém foram distribuídas cópias do seu ensaio de 1858 aos delegados^{19,22}. Elas abriram o caminho para o reconhecimento da existência de um conjunto único de pesos atômicos⁸. O exame das relações existentes entre estes pesos atômicos levou Lothar Meyer (1830-1895), em 1868, e, independentemente, Dmitri Ivanovich Mendeleeff (1834-1907), em 1869, ao sistema periódico dos elementos químicos^{9,23}.

Em 1905, no seu livro "Princípios de Química", Mendeleeff relegava os equivalentes a um segundo plano, alegando que "a teoria dos equivalentes seria simples e precisa se cada metal formasse apenas um óxido e apenas um sal"².

Neste mesmo ano, na seção denominada "Vantagens de pesos atômicos sobre os equivalentes" de um texto de Química Geral, aparece a expressão: "peso atômico = peso equivalente x valência"². Ela foi útil nas determinações mais rigorosas de pesos atômicos.

Paralelamente aos acontecimentos acima descritos, o conceito de equivalentes químicos dos compostos também se implantava. A tabela de Wollaston, publicada em 1814, incluía, além dos pesos equivalentes de vários elementos, os de ácidos, bases e sais¹⁵. Entretanto, embora o termo "peso equivalente" tenha sido introduzido por Wollaston, outros pesquisadores, antes dele, publicaram resultados que apontavam para a idéia de equivalência química.

Destaque especial merecem as investigações de Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), no período de 1792 a 1800, sobre reações entre ácidos e bases, formando sais neutros. Richter preparou um grande número de tabelas mostrando as quantidades de diferentes bases que neutralizam 1000 partes de um ácido-padrão e as quantidades de diferentes ácidos que neutralizam 1000 partes de uma base-padrão¹³. Comparando as tabelas de diferentes ácidos-padrões verificou que as quantidades das bases mantinham a mesma proporcionalidade. O mesmo ocorria com os ácidos nas tabelas das bases-padrões⁸.

Em 1802, Ernst Gottfried Fischer (1754-1831) coletou os dados esparsos de Richter e organizou uma tabela única, contendo as quantidades de diferentes bases que neutralizam 1000 partes de ácido sulfúrico e as quantidades de diferentes ácidos que tem o mesmo poder de neutralização que 1000 partes de ácido sulfúrico. Esta tabela, contendo 13 ácidos e 8 bases, é a primeira tabela de pesos equivalentes, ou pesos de combinação, de uma classe de compostos¹³. Richter reconheceu a sua importância e ampliou-a, no ano seguinte, para 18 ácidos e 30 bases²⁴. Os valores, porém, não eram muito corretos, devido a erros experimentais²⁵. Richter, o pai da estequiometria química²⁶, se dispunha a estender os seus estudos a compostos de toda espécie (por exemplo metais reagindo com ácidos, metais precipitando outros metais)⁸, quando foi vitimado pela tuberculose¹³.

Em 1806, Berzelius, ao efetuar a revisão bibliográfica para a redação do seu "Tratado de Química", inteirou-se dos trabalhos de Richter, que, embora executados havia poucos anos, já estavam esquecidos, prejudicados pela linguagem arcaica e o estilo pesado do autor^{8,27}. Berzelius deu continuidade aos estudos sobre as proporções de combinação, enfocando-os, como vimos, pelo prisma da teoria atômica.

Nem Richter, nem Fischer, empregaram a palavra "equivalência", porém as suas tabelas eram verdadeiras tabelas de equivalentes-grama (massas de reagentes que substituem ou representam outras nas reações químicas). Elas derivaram de um estudo sobre fenômenos de neutralização, sem qualquer uso do conceito de átomos e sem qualquer hipótese a respeito da constituição da matéria. Já os "pesos equivalentes" de Wollaston designavam quantidades fixas (e únicas para cada elemento), que se poderiam definir como "pesos de combinação mais simples praticáveis", utilizando, como critério para a seleção dos valores, a máxima simplicidade da formulação. Isto deixava uma liberdade de escolha que gerou muita confusão entre os valores numéricos (por exemplo N = 7 ou 14? C = 6 ou 12?) e entre os próprios conceitos de átomos e equivalentes^{2,8}.

O sistema de normalidades foi introduzido em 1860, por John J. Griffin, para designar a composição de soluções com propósitos analíticos². O termo "soluções normais" indicava que tais soluções continham quantidades equivalentes de solutos (por exemplo 0,0113g NH₃/0,042g HNO₃/0,046g K₂CO₃). Foi um conceito útil para a época, visto que os pesos atômicos e moleculares corretos disponíveis não eram aceitos de modo geral.

Nos anos seguintes, este termo também se tornou ambíguo. Em 1912, uma norma internacional recomendava usar solução "normal" como abreviação para "normal molecular", significando "uma solução com concentração tal que o peso molecular em gramas do soluto está presente em um litro de solução" e "solução normal equivalente", significando que "o peso equivalente em gramas do soluto está presente em um litro de solução"². Apesar da linguagem ultrapassada, nota-se que a primeira designação corresponde à concentração em quantidade de matéria, comumente denominada molaridade (um termo que atualmente se recomenda evitar²⁸) e a segunda, à normalidade que se popularizou nos laboratórios de Química Analítica, através de equação NV = N'V'.

Esta expressão foi utilizada exaustivamente, apesar das advertências contra ela. Um livro texto sobre análise quantitativa

va²⁹, de 1925, já recomendava o seu abandono, alegando, com muita propriedade, que a massa de reagente necessária para preparar uma solução normal depende do propósito a que ela se destina.

Os termos "equivalente" e "normal" encontravam-se, porém, tão arraigados que a IUPAC publicou, em 1978, recomendações sobre o seu emprego⁵, apresentadas a seguir.

RECOMENDAÇÕES DA IUPAC

Com base num documento elaborado por H.M.N.H. Irving e pelos membros da Comissão de Nomenclatura Analítica, da Divisão de Química Analítica da IUPAC, T.S. West⁵ publicou o artigo "Recommendations on the usage of the terms 'equivalent' and 'normal'". Segundo este documento, o conceito de equivalência e o uso do termo "equivalente" estão bem sedimentados nos estudos de fenômenos de troca iônica e em química eletroanalítica, especialmente em eletrogravimetria e condutimetria.

Para reações ácido-base e redox em solução aquosa, onde os termos em questão são também amplamente utilizados, a IUPAC definiu os equivalentes de ácidos e bases³⁰ e de agentes oxidantes e redutores³¹ e recomendou a especificação das normalidades, nos rótulos dos frascos, acompanhadas de um "fator de equivalência" para a reação considerada³².

Isto, entretanto, a nosso ver, não resolve a problema. Se o fator de equivalência for baseado na reação de padronização, a normalidade rotulada não serve para as aplicações analíticas em que os produtos forem diferentes. O operador deve estar atento às reações ocorridas, tanto quanto estaria se o rótulo especificasse a concentração em quantidade de matéria, expressa em mol L⁻¹ (a velha molaridade).

Para complicar ainda mais, no documento citado⁵, conceituou-se solução 1 normal de uma espécie X, N X, como a solução contendo, em um litro, um "mol do equivalente" de X e atribuiu-se à mesma as unidades mol L⁻¹. Assim, uma solução 1 N de H₂SO₄, contendo 49 g L⁻¹, apresentaria concentração c(1/2 H₂SO₄) = 1 mol L⁻¹ e uma solução 1 N de KMnO₄, contendo 31,6 g L⁻¹, concentração c(1/5 KMnO₄) = 1 mol L⁻¹.

Infelizmente, a IUPAC considerou os conceitos de equivalência e normalidade "tradicionais e tecnicamente convenientes". Consola pouco saber que as sugestões acima descritas não implicam em recomendação para esses termos continuarem em uso⁵.

Melhor seria mesmo se eles fossem abolidos em definitivo. Na seção seguinte, é discutido um exemplo onde o uso de normalidades leva a um planejamento completamente inadequado dos ensaios analíticos.

ANÁLISE DE SULFÓXIDOS

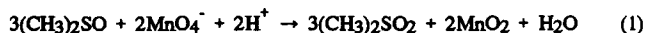
Sulfóxidos são compostos de fórmula geral R-S(O)-R', onde R e R' são dois grupos alifáticos ou arílicos ou um anel alifático. Quando R = R' = metila, temos o sulfóxido mais simples, o sulfóxido dimetilico, dmsO, um sub-produto da fabricação de papel a partir da madeira³³.

Os estudos sobre sulfóxido foram iniciados no Brasil, em 1946, com os trabalhos de Rheinboldt e Giesbrecht a respeito da sua configuração, investigada através da formação de cristais mistos de sulfóxidos com sulfonas³⁴ e selenóxidos³⁵. Atualmente, a química dos sulfóxidos, envolvendo diversos aspectos, é pesquisada em várias universidades do país.

Os sulfóxidos apresentam diversas propriedades que servem como base para métodos analíticos, por exemplo: podem ser titulados, como bases, por ácidos; absorvem radiações de vários comprimentos de onda, em forma livre ou combinada; podem ser reduzidos a sulfetos ou oxidados a sulfonas³⁶⁻³⁸.

Um oxidante clássico bastante utilizado para a oxidação a sulfonas é o permanganato de potássio.

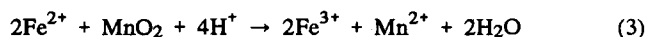
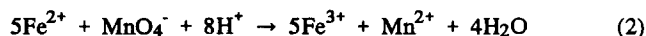
A determinação permanganométrica de sulfóxidos foi sugerida por Douglas³⁹, em 1946, num artigo sobre entalpias de formação do sulfóxido dimetilico e da sulfona correspondente. Neste estudo calorimétrico, o sulfóxido foi oxidado com excesso de permanganato de potássio em presença de ácido sulfúrico, ocorrendo a seguinte reação:



Após 5 minutos, a mistura reacional foi tratada com ácido iodídrico formando iodo, cuja titulação indicou que a oxidação do sulfóxido a sulfona foi quantitativa.

A sugestão para o método analítico vinha numa nota de rodapé, com os seguintes dizeres: "Adicionando solução padronizada de sulfato ferroso, no lugar do ácido iodídrico, e titulando o excesso com permanganato, encontrou-se um método indireto, porém muito preciso, para a determinação de sulfóxido dimetilico, na ausência de outros redutores".

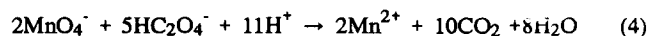
O sulfato ferroso reduz tanto o excesso de permanganato quanto o dióxido de manganês formado, conforme as equações:



Douglas³⁹ não especificou, porém, detalhes operacionais para a aplicação do método, o que foi feito posteriormente por vários autores. Alguns se mantiveram fiéis à sugestão original (adição de excesso de sal ferroso e titulação de retorno do mesmo com permanganato)^{38,40,41} enquanto outros optaram pela titulação direta da mistura de permanganato e dióxido de manganês com a solução de sal ferroso^{37,41,42}. Note-se que a última alternativa não é muito conveniente, pois envolve um ponto final de difícil visualização.

A reação de oxidação do sulfóxido a sulfona é relativamente lenta⁴³ e deve ser efetuada com excesso de permanganato. O uso inadvertido da expressão NV = N'V' pode, entretanto, sugerir condições totalmente inadequadas. Sejam os ensaios da Tabela 1, planejados para diferentes níveis de excesso de oxidante.

As soluções de permanganato são comumente padronizadas⁷ pelo processo clássico baseado na reação com oxalato de sódio em meio ácido:



Nesta reação, o íon permanganato é reduzido a Mn(II), portanto o equivalente-grama é 1/5 da massa molar, enquanto na reação com o sulfóxido (equação 1), embora o meio seja também ácido, o produto final da redução é o dióxido de manganês^{39,43,44}, dando um equivalente-grama igual a 1/3 da massa molar.

Isto significa que o rótulo da solução de permanganato padronizada pela reação (4) indica uma normalidade inadequada para a reação com o sulfóxido. Por exemplo, uma solução de KMnO₄ de concentração 0,02 mol L⁻¹ será padronizada como 0,1 N, porém na reação analítica (equação 1) ela é apenas 0,06 N. A quantidade estequiométrica necessária de KMnO₄ para os ensaios da Tabela 1 é 0,667 mmol, o que corresponde a 33,4 mL desta solução, ao invés dos 20 mL indicados na tabela. Os ensaios 1 e 2 estão, portanto, com falta e não com excesso de oxidante.

Os ensaios da Tabela 1 foram efetuados pelo seguinte procedimento³⁸: a 10 mL de solução aquosa contendo 1,000 mmol de dmsO, adicionam-se 25 mL de solução de ácido sulfúrico ca. 1 mol L⁻¹ e o volume de solução de KMnO₄ 0,0200 mol L⁻¹ indicado na tabela. Após 5 minutos de agitação, adicionam-se 25,0 mL de solução padronizada de sulfato ferroso ca. 0,08 mol L⁻¹ e 1 mL de ácido fosfórico xaroposo. Prossegue-se a adição de solução de permanganato, até o ponto

TABELA 1 - Volumes de solução 0,100 N de KMnO_4 para a oxidação de 1,000 mmol de dmsO.

Ensaio	Nº de equivalentes-grama de dmsO	Volumes de KMnO_4/mL		% de KMnO_4 em excesso
		Estequiométrico	Utilizado	
1	$2,000 \times 10^{-3}$	20,0	24,0	20
2	$2,000 \times 10^{-3}$	20,0	31,0	55
3	$2,000 \times 10^{-3}$	20,0	38,0	90

de viragem e mede-se o volume total utilizado. Os resultados obtidos constam da Tabela 2. Observa-se no ensaio 3, o único efetivamente com excesso de KMnO_4 (excesso de ca. 14%), uma boa concordância com o valor esperado, enquanto nos demais, os resultados tendem a ser tanto mais baixos quanto menor a quantidade de permanganato adicionada.

TABELA 2 - Resultados experimentais típicos para os ensaios da Tabela 1, usando solução de KMnO_4 0,0200 mol L^{-1} .

Ensaio	Quantidade de dmsO/mmol		Diferença %
	Adicionada	Encontrada	
1	1,000	0,958	-4,2
2	1,000	0,994	-0,6
3	1,000	0,997	-0,3

Pelas razões acima expostas, alguns procedimentos indicados na literatura dão na realidade informação errônea quanto às quantidades de amostra e oxidante a serem utilizadas (veja, por exemplo, a referência 41).

É curioso, entretanto, observar que os cálculos estequiométricos do resultado da análise dão o mesmo resultado, quer sejam efetuados em termos de números de equivalentes-grama, quer em quantidade de matéria. Assim, a diferença

$$V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{FeSO}_4} \cdot N_{\text{FeSO}_4} \quad (5)$$

onde V_{KMnO_4} é o volume total de KMnO_4 utilizado, fornece o número de equivalentes-grama de dmsO (que é o dobro da quantidade de matéria, pois o equivalente-grama do dmsO na reação (1) é a metade da massa molar).

Os cálculos em quantidade de matéria n levam em consideração as reações (1) a (3), dando

$$\begin{aligned} n_{\text{dmsO}} &= (3/2) n_{\text{MnO}_2} \\ n_{\text{KMnO}_4 \text{ total}} &= n_{\text{MnO}_2} + n_{\text{KMnO}_4 \text{ excesso}} \\ n_{\text{FeSO}_4} &= 2 n_{\text{MnO}_2} + 5 n_{\text{KMnO}_4 \text{ excesso}} \end{aligned}$$

Resolvendo, vem

$$\begin{aligned} n_{\text{dmsO}} &= (5 n_{\text{KMnO}_4 \text{ total}} - n_{\text{FeSO}_4})/2 \\ n_{\text{dmsO}} &= (5 V_{\text{KMnO}_4} M_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{FeSO}_4} M_{\text{FeSO}_4})/2 \quad (6) \end{aligned}$$

A expressão entre parênteses em (6) equivale à subtração (5), para $N_{\text{KMnO}_4} = 5 M_{\text{KMnO}_4}$ e $N_{\text{FeSO}_4} = M_{\text{FeSO}_4}$.

Isto explica o fato de ter passado despercebida a inadequação de condições experimentais propostas para a execução das análises.

CONCLUSÕES

A expressão matemática mais utilizada em volumetria é $NV = N'V'$. A razão do seu sucesso é a praticidade e rapidez de uso, pois titulante e titulado reagem entre si equivalente a equivalente. Já quando se efetuam os cálculos em termos de

quantidade de matéria, é preciso escrever e balancear as equações das reações envolvidas, o que *aparentemente* torna o cálculo menos simples e mais demorado.

Em ambos os casos, porém, as equações das reações devem ser conhecidas previamente. Para a expressão $NV = N'V'$ ser aplicável, é *imprescindível* que o titulante apresente o mesmo valor de equivalente-grama na reação de padronização e na reação analítica. Isto, frequentemente, é exigir demais de um reagente químico. Quando se trata de ácidos monopróticos e bases monohidroxílicas em reações ácido-base, não há problema. Entretanto, em reações de transferência de elétrons, onde oxidante e/ou redutor contém elementos que apresentam uma gama variada de estados de oxidação estáveis, a exceção pode se tornar tão comum quanto a regra.

Um caso concreto onde o uso indiscriminado de $NV = N'V'$ gera problemas é a determinação permanganométrica de sulfóxidos, discutida neste artigo. Há muitos outros exemplos.

A IUPAC não recomenda o uso dos termos equivalente-grama e normalidade, porém, contraditoriamente, publicou, em 1978, recomendações sobre como usá-los. Ao invés de, como Berlin⁴⁵, lamentar o fato de tais recomendações ainda não estarem incorporadas nas novas edições dos livros-textos, a comunidade de químicos fará melhor se se empenhar em abolir de vez a malfadada fórmula $NV = N'V'$. Estará prestando um grande serviço aos estudantes de química. É notória a dificuldade que estes encontram em lidar com estes conceitos e efetuam conversões de unidades de concentração (mol L^{-1} , g L^{-1}) para normalidade. Até a aparente vantagem da simplicidade matemática da fórmula $NV = N'V'$ perdeu-se na evolução dos métodos de cálculo, desde as tabelas de logaritmos até as modernas calculadoras.

AGRADECIMENTOS.

Agradecemos aos assessores da Editoria pelas correções apresentadas e pelas valiosas sugestões, que enriqueceram a versão final deste trabalho.

REFERÊNCIAS E NOTAS

1. Wauchope, R.D.; *J. Chem Educ.* (1971), 48, 420.
2. Brescia, F.; *J. Chem. Educ.* (1976), 53, 362.
3. Os títulos das referências acima, muito sugestivos e apropriados, são, respectivamente, "Equivalent-weights: unnecessary confusion" e "Equivalents - a winner or a dead horse".
4. Tomy, A.; *Quim. Nova* (1986), 9, 68.
5. West, T.S.; *Pure Appl. Chem.* (1978), 50, 325.
6. Sienko, M.J.; Plane, R.A.; "Química", Cia. Editora Nacional, São Paulo, p. 109; tradução da 5ª edição de "Chemistry", McGraw-Hill, New York (1976).
7. Vogel, A.I.; "Análise Inorgânica Quantitativa", Editora Guanabara, Rio de Janeiro (1986) p. 260; tradução da 4ª edição de "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", edição revista por Bassett, J.; Denney, R.C.; Jeffery, G.H. e Mendham, J.; Longman, Londres (1978).
8. Moore, F.J.; "A History of Chemistry", edição revista por Hall, W.T.; McGraw-Hill, New York (1939).
9. Mellor, D.P.; "The Evolution of the Atomic Theory", Elsevier, Amsterdam (1971).
10. O termo mais adequado é "massas atômicas", porém empregamos "pesos atômicos" por ser o utilizado na época.
11. Dalton, um auto-didata, foi professor de matemática e filosofia natural no New College, em Manchester, no período de 1793 a 1800. Foi nesta época que ele começou a lecionar química, utilizando os livros "Elementos de Química" de Lavoisier e "Química" de Chaptal (referência 9, p. 47). Para um relato das primeiras investigações científicas

- de Dalton, que versaram sobre observações meteorológicas feitas com instrumentos por ele próprio construídos, veja: referência 8 e Hopwood, A.; *J. Chem. Educ.* (1926), 3, 485. Dalton manteve um registro diário dessas observações, desde 1787 até a véspera de sua morte, com cerca de 200.000 dados.
12. A exposição dos motivos que levaram Dalton a tal propósito encontram-se nas referências 8 e 9 e em Coward, H.F.; *J. Chem. Educ.* (1927), 4, 23. Dalton, em seus estudos sobre a atmosfera, interessou-se pela constituição dos gases e pela solubilidade dos gases em líquidos. Para explicá-las, desejava determinar os tamanhos relativos das partículas dos gases e, para isso, tinha que, primeiro, obter os seus pesos relativos. Acreditava poder, com estes pesos e as densidades dos gases, calcular os diâmetros das partículas dos gases (os átomos e suas "atmosfera de calor"), as quais, no seu modelo estático, se tocavam.
 13. Rheinboldt, H.; *Cienc. Cult.* (1984), 36, 1974; reimpressão da 2ª parte de material elaborado para a conferência "Berzelius e nós", proferida na Biblioteca Mário de Andrade, São Paulo, em 30/08/1948. Este material, organizado em duas partes, a saber, a vida (p.1-43) e a obra (p. 44-142) de Berzelius, foi publicado originalmente em *Sel. Chim.* (1950), 9, 3 e (1951), 10, 25. A primeira parte foi republicada em *Cienc. Cult.* (1983), 35, 1347. Mais recentemente, as duas partes foram incluídas no livro "História da Balança; A Vida de J.J. Berzelius", de H. Rheinboldt, lançado pelas editoras Nova Stella/EDUSP, em 1988. Uma consulta a este livro ou aos originais da *Sel. Chim.* vale pelas ilustrações, que não constam das reimpressões na *Cienc. Cult.* e que incluem curiosidades tais como a planta do laboratório de Berzelius.
 14. Mallet, J.W.; *J. Chem. Soc. London* (1893), 63, 1.
 15. Para dados biográficos de Wollaston, que trocou a medicina pela química aos 34 anos e foi considerado o primeiro grande químico analítico da Inglaterra, veja: Ferguson, E.G.; *J. Chem. Educ.* (1941), 18, 3.
 16. Ferreira, R.; *Cienc. Cult.* (1980), 32, 413.
 17. Esta tabela foi ampliada para 45 elementos, em 1818, com um anexo da composição porcentual e do "peso-fórmula" (frequentemente com múltiplos) de cerca de 2 mil compostos, fruto de um trabalho de 10 anos desenvolvido por Berzelius (referência 13, p. 1989).
 18. Parravano, N.; *J. Chem. Educ.* (1927), 4, 836.
 19. Masterton, W.L.; Slowinski, E.J.; "Química Geral Superior", Interamericana, Rio de Janeiro (1978) p. 30; tradução da 4ª edição de "Chemical Principles", W.B. Saunders, Filadélfia (1977).
 20. Tilden, W.A.; *J. Chem. Soc. London* (1912), 101, 1677.
 21. Cannizzaro, no seu "Sunto di un Corso di Filosofia Chimica", de 1858, procurou simplificar, para seus alunos, o estudo das teorias químicas, dificultado pelo estado caótico em que se encontravam as idéias sobre pesos atômicos e fórmulas. Era um objetivo modesto, digno de um professor consciencioso, que, entretanto, o levou muito mais longe do que imaginava. Ele estabeleceu, corretamente, tabelas de pesos atômicos e moleculares e as fórmulas de muitas substâncias, incluindo o H₂ (veja as referências 2, 18 e 20 e também Newell, L.C.; *J. Chem. Educ.* (1926), 3, 1361).
 22. Ihde, A.J.; *J. Chem. Educ.* (1961), 38, 83.
 23. Melo Filho, J.M.; Faria, R.B.; *Quim. Nova* (1990), 13, 53.
 24. Darmstadter, L.; Oesper, R.E.; *J. Chem. Educ.* (1928), 5, 785.
 25. Richter admitia não ser um bom analista: "Eu não sou um operador habilidoso. Não consigo terminar uma análise, sem perder alguma coisa antes de completar todas as operações" (referência 24, p. 786).
 26. Richter reconheceu o fenômeno das proporções ponderais recíprocas e sua utilidade no cálculo teórico da composição de sais neutros, tendo assim inaugurado o que chamou de "estequiometria" (referência 13, p. 1980). Este termo foi derivado do grego "stoicheion" = partes fundamentais, indivisíveis e "metrein" = medida das proporções relativas. Richter confessou-se, entretanto, insatisfeito, por não ter conseguido sugerir uma palavra melhor e mais curta, para expressar essas relações quantitativas (referência 24, p. 788, nota 2).
 27. Berzelius atribuiu as conclusões oriundas destes trabalhos a Carl Friedrich Wenzel (1740-1793), predecessor de Richter. A retificação foi feita em 1940, por G.H. Hess, que restituiu o crédito do estabelecimento das fundações do conceito de equivalência química a Richter (referência 24, p. 785).
 28. Rocha-Filho, R.C.; *Cienc. Cult.* (1986), 38, 1061; veja também cartas ao editor em *Quim. Nova* (1987), 10, 38.
 29. Fales, H.; "Inorganic Quantitative Analysis", Century Co.; New York (1925) p. 154. Todos os cálculos estequiométricos neste texto foram baseados em concentrações em mol L⁻¹ (referência 2, p. 364).
 30. O *equivalente* de um ácido (ou uma base) é aquela entidade que, numa determinada reação, fornece (ou se combina com) ou é, de algum outro modo, equivalente a uma entidade de íons de hidrogênio tituláveis (referência 5, p. 332).
 31. O *equivalente* de um agente oxidante (ou redutor) é aquela entidade que, numa única reação específica, pode aceitar, fornecer ou ser, de algum outro modo, equivalente a uma entidade de elétrons (referência 5, p. 333).
 32. Uma tabela de reações titrimétricas selecionadas e os fatores de equivalência, f_{eq} , correspondentes acompanha a referência 5. Por exemplo, para a reação entre 3 mols de KOH e 1 mol de H₃PO₄, f_{eq} da base é 1 e do ácido é 1/3; para a reação entre 2 mols de KMnO₄, 5 mols de H₂C₂O₄ e 3 mols de H₂SO₄, f_{eq} do KMnO₄ é 1/5 e do H₂C₂O₄ é 1/2 (referência 5, p. 336).
 33. Osorio, V.K.L.; Vanin, A.; *Quim. Nova* (1983), 6, 90.
 34. Rheinboldt, H.; Giesbrecht, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1946), 68, 973.
 35. Rheinboldt, H.; Giesbrecht, E.; *J. Am. Chem. Soc.* (1946), 68, 2671.
 36. Baldinus, J.G.; "Other Sulfur-based Functions", in Koltzoff, I.M.; Elving, P.J. (eds.), "Treatise on Analytical Chemistry", Parte II, vol. 15, Wiley Interscience, New York (1976) seção B-2, p. 36.
 37. Ciesielski, W.; Jedrzejewski, W.; Kudzin, Z.H.; Skowronski, R.; Drabowicz, J.; *Talanta* (1988), 35, 969.
 38. Osorio, V.K.L.; *Eletica Quim.* (1990), 15, 1.
 39. Douglas, T.B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1946), 68, 1072.
 40. Rosin, J.; "Reagents Chemicals and Standards", Van Nostrand, Princeton, 5ª edição (1967), p. 178.
 41. Krull, L.H.; Friedman, M.; *J. Chromatog.* (1967), 26, 336.
 42. Krishnan, V.; Patel, C.C.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1964), 26, 2201.
 43. Oliveira, L.A.A.; Toma, H.E.; Giesbrecht, E.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* (1976), 12, 195.
 44. Reynolds, W.L.; *Inorg. Chem.* (1975), 14, 680.
 45. Berlin, A.A.; *J. Anal. Chem. USSR* (1989), 44, 622.